

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.07.005

预臭氧氧化对混凝沉淀过程中有机物去除的影响

姚昊^{1,2}, 许航^{1,2}, 温昕^{1,2}, 王月婷^{1,2}, 陈佳佩^{1,2}, 张茜^{1,2}

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 考察了臭氧强化混凝沉淀对溶解性有机物(DOM)去除的影响, 针对长荡湖原水、直接沉后水、预臭氧出水 and 臭氧沉后水四种水样, 利用液相色谱-有机碳检测仪(LC-OCD)和傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS)等从不同层面探究DOM的演变。经试验确定, 预臭氧和聚合氯化铝(PAC)的最佳投加量分别为1.0、30 mg/L, 并在此工况下进行研究。原水中主要存在类色氨酸和类富里酸两种有机物, 臭氧强化混凝沉淀对有机物的去除效果最好, 对类色氨酸、类富里酸和类腐殖酸类物质的去除率分别为80.75%、77.39%、80.28%。经LC-OCD分析, 原水中亲水性有机物总浓度最高为3 776.74 $\mu\text{g/L}$ 。臭氧沉后水中腐殖质降解产物增多, 其他几类有机物均减少。在小分子DOM中, CHOSP-DOM占比最大, CHOP-DOM占比最小。臭氧强化混凝沉淀对各类分子相对丰度的分布影响最大, 峰值出现在 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (177.06 u)、 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (269.10 u)和 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$ (311.11 u), 且质荷比>680的分子分布明显减少。原水经不同工艺处理后, 小分子DOM分布范围均变广, 并逐渐向高H/C、低O/C转移, 各水样中碳水化合物类、不饱和碳氢化合物、单宁酸类和稠环化合物类占比很少, 总占比为10.90%~18.25%。四种水样中小分子DOM的DBE平均值分别为6.6、6.5、6.3和6.1, 可以看出臭氧对芳香性或不饱和度的降低起关键作用。总体来看, 臭氧强化混凝沉淀工艺的处理效果最好, 可以降低水厂后续工艺对有机物的处理难度。

关键词: 溶解性有机物; 预臭氧氧化; 混凝沉淀; 液相色谱-有机碳检测仪; 傅里叶变换离子回旋共振质谱仪

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)07-0033-10

Effect of Pre-ozonation on Removal of Organic Matter during Coagulation and Sedimentation

YAO Hao^{1,2}, XU Hang^{1,2}, WEN Xin^{1,2}, WANG Yue-ting^{1,2}, CHEN Jia-pei^{1,2},
ZHANG Qian^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The effects of ozonation-enhanced coagulation and sedimentation on the removal of dissolved organic matter (DOM) were investigated, and the evolution of DOM was explored from different levels by using LC-OCD and FT-ICR MS techniques for four water samples of raw water from Changdang

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(519037011)

通信作者: 许航 E-mail: xuhang810826@hhu.edu.cn

Lake, coagulation and sedimentation effluent, pre-ozonation effluent and ozonation-enhanced coagulation and sedimentation effluent. The optimal dosage of ozone and polyaluminum chloride (PAC) was determined to be 1.0 mg/L and 30 mg/L, respectively, and the following experiment was carried out under this optimal condition. There were mainly two kinds of organic compounds in the raw water, namely tryptophan-like and fulvic acid-like. The removal effect of organic compounds by the ozonation-enhanced coagulation and sedimentation was the best, and the removal rates of tryptophan, fulvic and humic acids were 80.75%, 77.39% and 80.28%, respectively. LC-OCD analysis indicated that the highest total concentration of hydrophilic organic compounds in the raw water was 3 776.74 $\mu\text{g/L}$. The concentration of building blocks in the effluent of ozonation-enhanced coagulation and sedimentation increased, whereas the concentrations of other organic substances decreased. Among small molecular DOM, the proportion of CHOSP-DOM was the largest, and the proportion of CHOP-DOM was the smallest. Ozonation-enhanced coagulation and sedimentation had the greatest effect on the distribution of relative abundance of various molecules. The peaks appeared in $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (177.06 u), $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (269.10 u) and $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$ (311.11 u), and the distribution of molecules with mass-to-charge ratio greater than 680 decreased significantly. The distribution range of small molecular DOM in raw water treated by different processes became wider, and gradually transferred to high H/C and low O/C substances. Carbohydrates, unsaturated hydrocarbons, tannins and thick cyclic compounds accounted for a small proportion in each water sample, and the total proportion was 10.90%–18.25%. The DBE average values of small molecular DOM in four water samples were 6.6, 6.5, 6.3 and 6.1, respectively, indicating that ozone played a key role in reducing aromatics or unsaturation. In general, the treatment performance of ozonation-enhanced coagulation and sedimentation process was the best, which could reduce the difficulty of organic matter treatment in the subsequent process of waterworks.

Key words: dissolved organic matter; pre-ozonation; coagulation and sedimentation; LC-OCD; FT-ICR MS

近年来水体中有机物种类和数量激增以及藻类大量繁殖,现有水厂常规处理工艺已不能有效保证有机物去除效果,无法满足人们对饮用水安全性的需要。溶解性有机物(DOM)是水中溶解态有机化合物的混合物,来源于生产、生活污水及动植物和微生物代谢产物等^[1],其组成和结构复杂,会对水处理过程造成各种不利影响^[2]。混凝作为水处理工艺中最基本的环节之一,可去除多数颗粒物及大分子有机物,而若要使混凝工艺对水中有机物达到更高的去除效果,则需要辅以不同手段对其进行强化。综合考虑经济和技术等因素,认为化学预氧化技术能够使常规混凝技术更好地发挥作用,并减轻后续工艺的负担,提高出水水质。其中臭氧预氧化技术正逐渐引起人们的关注。研究证明,臭氧预氧化对微污染水中的有机污染物、色度、浊度和藻类都有良好的去除效果,还能有效控制消毒副产物的

产生^[3],并且由于微絮凝作用,臭氧预氧化还对后续混凝工艺具有助凝作用^[4]。

由于水中DOM的复杂性,常规指标难以全面详细地反映此类物质的组成结构^[5]。三维荧光光谱(EEM)可以为具有荧光性质的DOM提供详细的分析,但它受限于缺乏分子水平的信息^[6]。近年来,液相色谱-有机碳检测仪(LC-OCD)作为一种可快速对水中不同分子质量(MW)、不同化学性质有机物进行分离定量的仪器,被用于不同水处理工艺前后成分变化的分析,其检测器的灵敏度可达到 10^{-9} 数量级,为工艺表征和改进提供了理论基础^[7]。傅里叶变换离子回旋共振质谱法(FT-ICR MS)是分子水平上分析小分子DOM($\text{MW}<1\text{ ku}$)特性的强有力技术^[8],具有超高分辨率和质量精度,能够测定DOM样品中上千个分子的准确质量,并为每个组分明确指定一个分子式^[9]。根据DOM分子式提供的氮、氧

及杂原子数量信息可以深入分析水处理工艺对特定DOM的去除和生成特性^[10]。

鉴于此,笔者针对长荡湖原水,探究不同预臭氧及混凝剂聚合氯化铝(PAC)投加量对混凝沉淀去除有机物的影响,基于EEM、LC-OCD和FT-ICR MS技术,从不同层面揭示混凝沉淀工艺中DOM的高效迁移转化规律,以期为DOM的高效去除提供数据支持,更好地保障饮用水安全。

1 试验材料和方法

1.1 试验装置

试验装置采用XT-JBY-6F六联搅拌机,搅拌程序设定如下:快速(240 r/min)搅拌5 s,中速 I (150 r/min)搅拌5 min,中速 II (100 r/min)搅拌5 min,慢速(50 r/min)搅拌10 min,混凝后静置沉淀20 min。以上参数设定与水厂小试搅拌程序一致。

1.2 试验水质

试验原水来自长荡湖水源地,长荡湖位于太湖流域上游,是江苏省十大淡水湖之一,属于城市浅水型湖泊。原水浊度高,全年平均浊度为80.75 NTU,呈现出夏季高、冬季低的显著特点,水厂实际运行中沉后水浊度难以稳定达到1 NTU。原水有机物浓度高,COD_{Mn}全年平均浓度为5.19 mg/L,夏季平均浓度略高于冬季。根据《江苏省城市自来水厂关键水质指标控制标准》(DB 32/T 3701—2019)的要求,上向流活性炭工艺沉后水浊度宜控制在1 NTU以下,否则容易造成炭床堵塞,缩短吸附周期;当原水COD_{Mn}在6~7 mg/L时,应采用预处理+常规处理+深度处理组合工艺。因此需针对长荡湖原水,探索适合的预处理方式以强化混凝效果。长荡湖原水其余水质指标基本满足我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中地表水Ⅲ类水质标准,溶解氧充足,pH值波动范围小,氨氮浓度水平低。试验期间原水水质指标具体如下:水温为18.8~28.3℃,pH值为7.7~8.0,DO为7.53~9.65 mg/L,浊度为60.9~164 NTU,COD_{Mn}、DOC、氨氮、总氮浓度分别为4.88~6.57、4.26~5.97、0.04~0.33、0.94~1.72 mg/L,UV₂₅₄为0.052~0.069 cm⁻¹,菌落总数为840~1 880 CFU/mL。

1.3 分析方法

1.3.1 常规指标检测方法

UV₂₅₄:水样经0.45 μm 乙酸纤维膜过滤后,采

用分光光度计测定;COD_{Mn}:国家标准检测方法;DOM:水样经0.45 μm 滤膜过滤后,采用三维荧光光度计测定,其激发波长和发射波长扫描范围分别为200~400、250~500 nm,波长扫描间隔为5 nm,扫描速率为12 000 nm/min。Chen 等人^[11]提出了区域荧光积分法(FRI),将一定激发波长和发射波长范围内形成的区域划分为5个部分,分别代表类酪氨酸、类色氨酸、类富里酸、溶解性微生物代谢产物(SMPs)及类腐殖酸这5类有机物。

1.3.2 液相色谱-有机碳检测法

水样测定前先通过0.45 μm 有机尼龙滤膜过滤,并调节pH值在5~9之间,同时要将检测样品的DOC浓度保持在1~5 mg/L范围,超过此范围则进行稀释。避光向测样瓶中加入10 mL样品进行测定,然后通过专用数据软件ChromCALC进行分峰和数据处理,对不同取样点的DOM进行定性和定量分析。LC-OCD可将水中DOC分为疏水性有机物(HOC)和亲水性有机物(CDOC)。根据分子质量和化学性质的不同,CDOC又被分为:MW>20 ku的生物聚合物(BP),MW>1 ku的腐殖质(HS),0.3 ku<MW<0.5 ku的腐殖质降解产物(BB),MW≤0.3 ku的小分子中性物质(NEU)和有机酸(OA),并分别进行定量分析,以此来获得一些有意义的信息^[12]。

1.3.3 傅里叶变换离子回旋共振质谱法

在进行检测之前,水样需要先通过0.22 μm 纤维素酯混合膜过滤,将滤液pH值调至2~3,通过固相萃取小柱富集。超纯水淋洗对固相萃取小柱进行除盐处理,用含有不同浓度梯度的甲醇进行逐级洗脱,收集洗脱液,将洗脱液进行除甲醇浓缩,然后定容,即得到可用于FT-ICR MS分析的样品^[13]。FT-ICR MS质量校准、数据获取及处理的步骤参照Lv 等人的方法^[14],仪器内部校准后,水样中质荷比(*m/z*)范围为200~700,将信噪比(S/N)>6的负离子质量信息和峰值强度导出至表格中。分子式计算器根据元素的组合生成相匹配的公式,当一个*m/z*值出现多个赋值时,根据元素规则、官能团关系和同源序列的模式来确定正确的分子式。

2 结果和讨论

2.1 预臭氧及PAC投加量对有机物去除的影响

不同预臭氧及PAC投加量对有机物去除效果的影响如图1所示。可以看出,除PAC投加量为25

mg/L条件下外, COD_{Mn} 浓度均随预臭氧投加量的增加而呈下降趋势, 而且在预臭氧投加量为 0.2 mg/L 时下降最明显, 之后下降幅度渐缓, COD_{Mn} 最终降至 1.8 mg/L 左右。在不同 PAC 投加量下, UV_{254} 都随预臭氧投加量的增加而呈下降趋势, 其中当 PAC 投加量为 30 和 40 mg/L 时, UV_{254} 的去除效果最好, UV_{254} 最终稳定在 0.01 cm^{-1} 左右。综合来看, 预臭氧强化混凝沉淀对有机物有较好的去除效果, 在水厂中, 沉淀后为上向流臭氧活性炭工艺, 要求沉后水的浊度 < 1 NTU, 当预臭氧投加量 < 1.0 mg/L 时不能达到此要求, 故确定预臭氧及 PAC 的最佳投加量分别为 1.0、30 mg/L, 并选用此工况开展后续试验研究。

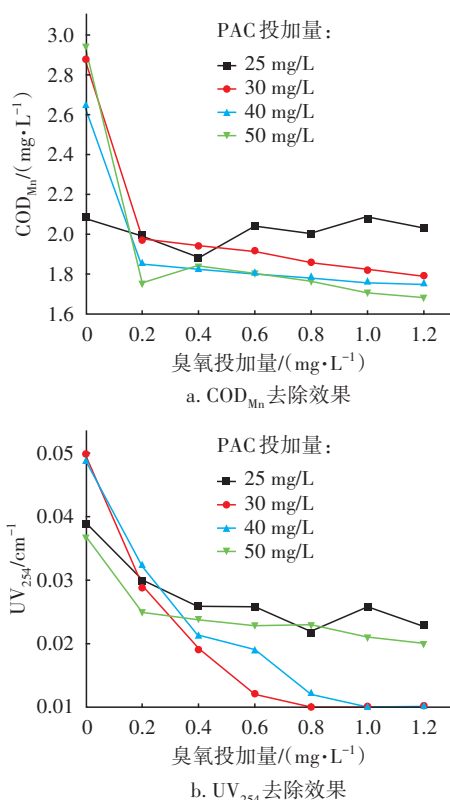


图1 不同预臭氧及 PAC 投加量下 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的变化
Fig.1 Variation of COD_{Mn} and UV_{254} under different pre-ozone and PAC dosages

2.2 有机物的三维荧光特性分析

分别对原水、预臭氧出水、直接沉后水和臭氧沉后水进行三维荧光特性分析, 结果如图 2 所示。可知, 不同处理工艺对各区域荧光类有机物均有不同程度的去除效果。原水中类酪氨酸、类色氨酸、类富里酸、SMPs 和类腐殖酸的占比分别为 19.32%、34.02%、22.63%、9.21% 和 14.81%, 主要存在两种

有机物, 分别位于类色氨酸区和类富里酸区。直接混凝沉淀对有机物的去除效果较差, 其中对类酪氨酸类有机物的去除率最高, 为 21.15%。预臭氧氧化对 5 类有机物均有较好的去除效果, 其中对类色氨酸、类富里酸及类腐殖酸类有机物的去除率分别达到了 76.11%、72.96% 和 74.06%, 与直接混凝沉淀相比, 去除率分别提高了 68.19%、62.81 和 57.62 个百分点, 可见预臭氧氧化对荧光类有机物的去除效果较为理想。预臭氧强化混凝沉淀对类色氨酸、类富里酸及类腐殖酸类有机物的去除率分别为 80.75%、77.39% 和 80.28%, 相比预臭氧处理, 分别提升了 4.64%、4.43% 和 6.23 个百分点。从图 2 中可以看出, 经臭氧强化混凝沉淀处理后, 除两个峰以外的其他荧光类有机物基本得到去除, 该工艺对荧光性有机物的去除效果最好, 可为水厂工艺提标改造提供参考。

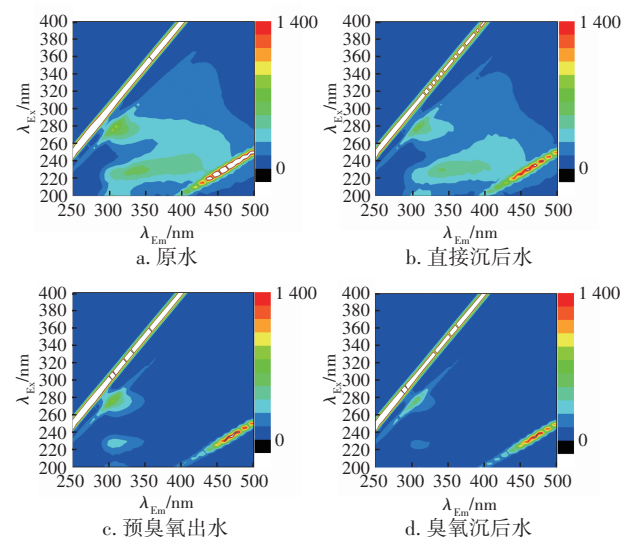


图2 各水样的三维荧光光谱

Fig.2 EEM of each water sample

2.3 有机物的 LC-OCD 分析

经过 DOC-LABOR 处理后的数据可直接用来计算 DOM 各组分浓度, 并表示不同水体中有机物的丰度等特征。将 LC-OCD 测得的不同分子质量有机物浓度乘以对应稀释倍数, 得到各水样中有机物的浓度水平, 结果如图 3 所示。原水水样中亲水性有机物浓度最高, 5 类物质总浓度达到 3 776.74 $\mu\text{g/L}$, 直接沉后水的有机物浓度最低, 为 2 563.99 $\mu\text{g/L}$ 。相较于原水, 直接沉后水中各类有机物均有不同程度地减少, 其中有机酸(OA)彻底被去除; 预臭氧氧化后, 有机酸(OA)和小分子中性物质(NEU)显著减

少,而生物聚合物(BP)、腐殖质(HS)和腐殖质降解产物(BB)有所增多,推测是臭氧将水中的疏水性有机物转化为了亲水性有机物。臭氧沉后水中BB类物质增多,其他几类有机物均减少。综上,直接混凝沉淀工艺对亲水性有机物的去除效果最好,预臭氧氧化后有机物总浓度与原水中有机物总浓度相当,有去除的部分,也有生成新的有机物,这可能是由于臭氧的强氧化作用将大分子有机物降解为小分子有机物。总体来看,臭氧强化混凝沉淀工艺对有机物的降解及去除有较好的效果。

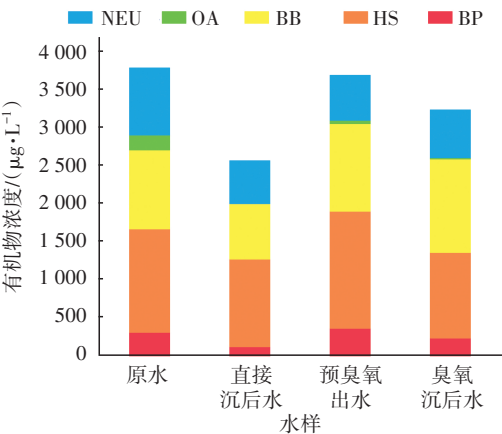


图3 各水样中不同分子质量有机物的浓度分布
Fig.3 Concentration distribution of organic matter with different molecular weights in each water sample

2.4 有机物的FT-ICR MS分析

2.4.1 小分子DOM的分子组成与分类

按照原子构成,小分子DOM可划分为含C、H、O的CHO-DOM,以及CHON-DOM、CHOS-DOM、CHOP-DOM、CHONP-DOM、CHONS-DOM、CHOSP-DOM和CHONSP-DOM代表含不同元素的小分子有机物。本试验各水样中DOM的分子组成如表1所示(四种水样中DOM的平均分子质量分别为435.23、403.76、396.58、363.45 u)。在各水样检测到的小分子DOM中,CHOSP-DOM占比最大,除在臭氧沉后水中的占比为15.99%外,其余水样中的占比在20.98%~25.99%之间;CHONS-DOM占比次之,除在臭氧沉后水中的占比为8.48%外,其余水样中的占比在19.22%~21.16%之间;CHOS-DOM和CHON-DOM的占比分居第3位和第4位,分别为16.73%~20.65%和10.40%~16.18%;CHOP-DOM的占比最小,为2.72%~4.49%;其余三种即CHO-DOM、CHONP-DOM和CHONSP-DOM的占比

为22.08%~35.99%。

表1 各水样中小分子DOM分子组成
Tab.1 Small molecular DOM composition in each water sample

项 目	原 水	预臭氧出水	直接沉后水	臭氧沉后水
DOM 总数	2 486	3 741	3 475	2 170
CHO-DOM	184	328	367	541
CHON-DOM	280	389	468	351
CHOS-DOM	416	641	640	448
CHOP-DOM	69	145	156	59
CHONP-DOM	169	186	176	126
CHONS-DOM	526	767	668	184
CHOSP-DOM	646	923	729	347
CHONSP-DOM	196	362	271	114
脂质类	1 102	1 250	1 171	571
类蛋白类	341	730	532	394
碳水化合物类	38	179	209	144
不饱和碳氢化合物	134	162	179	101
木质素/CRAM类	772	1 237	1 232	809
单宁酸类	74	130	115	101
稠环化合物类	25	53	37	50

不同处理工艺对水中DOM分子组成的影响均较大,其中预臭氧氧化和直接混凝沉淀后DOM分子种类增加显著,分别增加了50.48%和39.78%;臭氧沉后水中的DOM分子种类较原水减少了12.71%。预臭氧氧化后8类DOM分子数量全部增加,其中CHOP-DOM增加最多,增加了110.14%,这可能是臭氧的强氧化能力将原水中的DOM氧化成新的小分子有机物。直接混凝沉淀后各类DOM分子数量也同样增加,增加最多的也是CHOP-DOM,为126.09%,可以看出混凝沉淀工艺对小分子有机物无去除效果,甚至有所增加。臭氧强化混凝沉淀工艺对小分子有机物的去除效果良好,分子种类较原水减少了12.71%,其中CHO-DOM、CHON-DOM、CHOS-DOM有所增加,其余小分子DOM种类均有明显的降低。总体来看,直接混凝沉淀和单独臭氧氧化工艺对小分子有机物没有去除作用,而臭氧强化混凝沉淀有较好的处理效果,经这三种工艺处理后CHO-DOM、CHON-DOM、CHOS-DOM全部增加,其余5类小分子DOM经臭氧氧化和直接混凝沉淀处理后增加,而经臭氧强化混凝沉淀处理后全部减少。

DOM的分子组成可以用Van Krevelen图表示,

实现庞大数据的可视化, Van Krevelen图以有机物分子的氧碳物质的量之比(O/C)为横坐标、氢碳物质的量之比(H/C)为纵坐标,将每个小分子DOM排列在特定位置^[15]。依据特定的O/C、H/C区域范围,可将DOM划分为七类化合物,分别为脂质类(①)、类蛋白类(②)、碳水化合物类(③)、不饱和碳氢化合物(④)、木质素/CRAM类(⑤)、单宁酸类(⑥)和稠环化合物类(⑦)。本试验各水样中小分子DOM的Van Krevelen图见图4,脂质类和木质素/CRAM类有机物占显著优势,两者占比之和达到63.59%~75.38%。

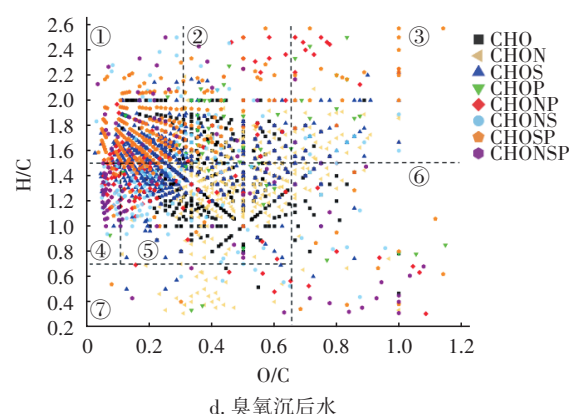
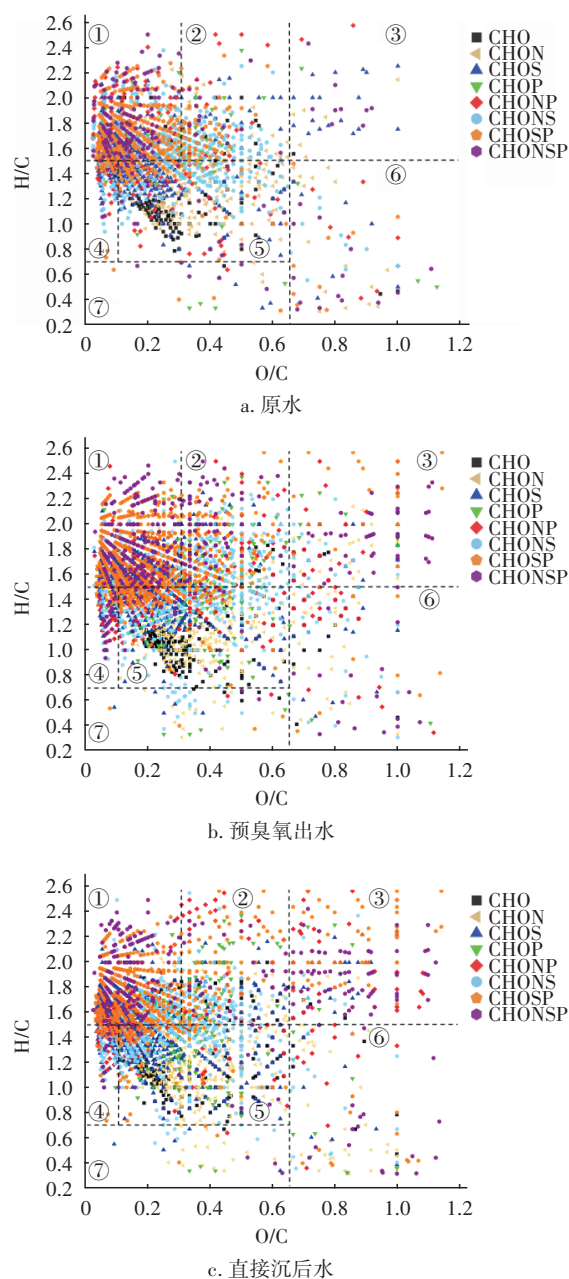


图4 各水样小分子DOM的Van Krevelen图

Fig.4 Van Krevelen diagram of small molecular DOM in each water sample

由图4可以看出,大多数CHO-DOM集中在木质素/CRAM类,其余分散在脂质类、类蛋白类、碳水化合物类和单宁酸类。CHON-DOM的分布与CHO-DOM大致相同,另外有一部分分布在稠环化合物类。CHOS-DOM在七个区域都有分布,但大部分集中在高H/C和低O/C区域,主要为脂质类和木质素/CRAM类,其中直接沉后水和臭氧沉后水中的碳水化合物类有所增加。CHOP-DOM含量最少,主要为类蛋白类和木质素/CRAM类,其余区域分布较少。CHONP-DOM主要为脂质类、类蛋白类、碳水化合物类和木质素/CRAM类,臭氧及混凝沉淀处理后碳水化合物类及单宁酸类有所增加。CHONS-DOM表现为高H/C和低O/C,反映其不饱和的分子特性,主要由脂质类、类蛋白类、碳水化合物类和木质素/CRAM类组成,经预臭氧强化混凝沉淀处理后,对CHONS-DOM总体有明显的去除效果。CHOSP-DOM表现为更高的H/C,主要由脂质类和类蛋白类构成,经臭氧及混凝沉淀处理后碳水化合物类有所增加。除臭氧沉后水外,其他水样中的CHONSP-DOM主要分布在脂质类、类蛋白类和碳水化合物类,预臭氧强化混凝沉淀工艺对CHONSP-DOM有很好的去除效果。

总体来看,各处理工艺出水中的小分子DOM分布范围变广,并逐渐向高H/C、低O/C转移,各水样中碳水化合物类、不饱和碳氢化合物、单宁酸类和稠环化合物类占比很少,总占比为10.90%~18.25%。经预臭氧氧化和直接混凝沉淀工艺单独处理后,各类物质均有不同程度的增加,其中碳水化合物类增加最为显著,分别增加了371.05%和

450.00%。预臭氧强化混凝沉淀处理工艺对小分子DOM分布变化的影响最大,七类物质的总量较原水减少了12.71%,其中脂质类与不饱和碳氢化合物有明显的降低,分别减少了48.19%和24.63%。

2.4.2 小分子DOM的质荷比

通过质谱分析对小分子DOM的相对丰度进行了细化,如图5所示,水处理过程中小分子DOM的质谱组成十分复杂,小范围的质核比区域中存在大量不同分子构成的有机化合物。其中CHON-DOM的质荷比范围最广,CHONP-DOM的质荷比分布最集中。

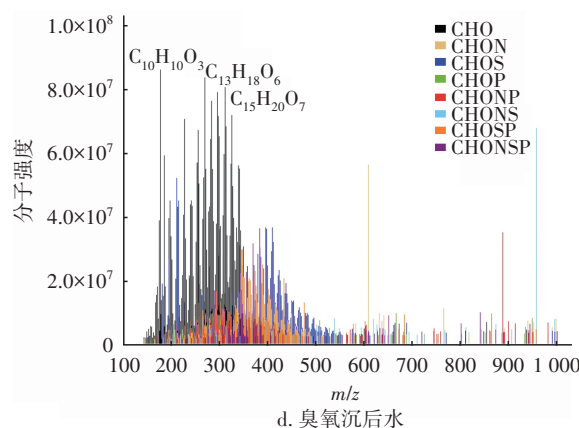
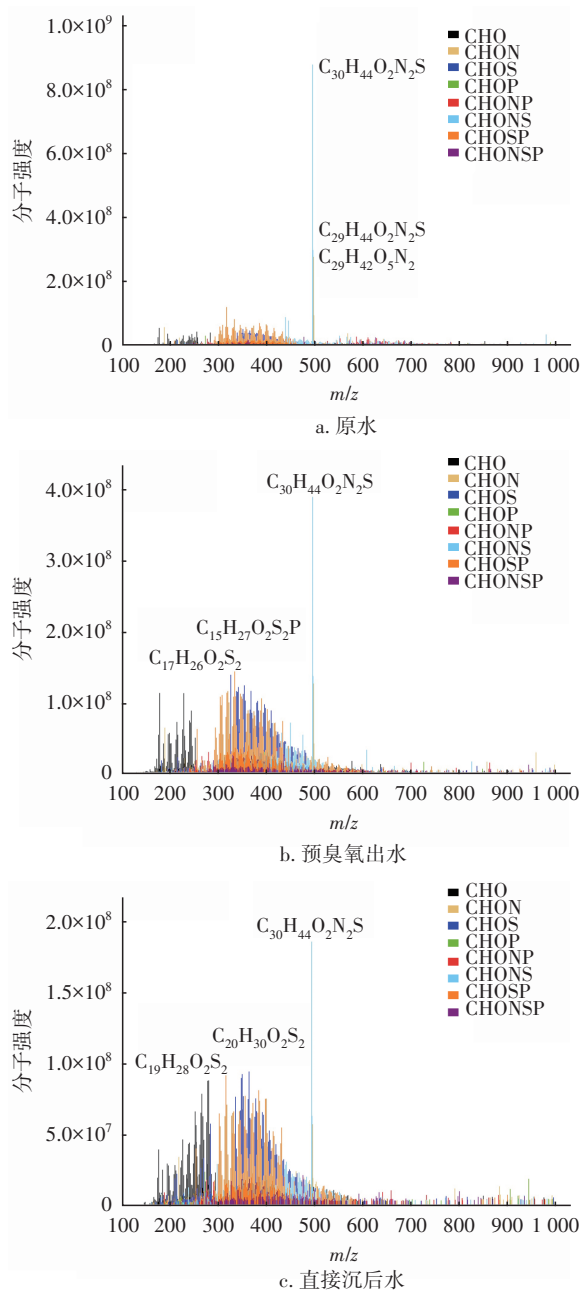


图5 各水样的小分子DOM质谱图

Fig.5 Mass spectrogram of small molecular DOM in each water sample

除臭氧沉后水中相对丰度较高的为CHO-DOM、CHOS-DOM和CHON-DOM,其他3种水样中相对丰度较高的均为CHOSP-DOM、CHONS-DOM和CHOS-DOM。在原水中峰值出现在 $C_{30}H_{44}O_2N_2S$ (495.30 u)、 $C_{29}H_{44}O_2N_2S$ (496.31 u)和 $C_{29}H_{42}O_5N_2$ (497.30 u),各类物质分布较均匀,但质荷比在800~1000范围内分布较少。预臭氧单独处理后,峰值出现在 $C_{30}H_{44}O_2N_2S$ (495.30 u)、 $C_{15}H_{27}O_2S_2P$ (333.11 u)和 $C_{17}H_{26}O_2S_2$ (325.13 u),但总体的分子强度较原水降低了近一半,质荷比在180~500范围内的各分子相对丰度明显增高,这与臭氧的强氧化作用将大分子有机物降解成新的小分子有机物有关。直接沉后水的峰值出现在 $C_{30}H_{44}O_2N_2S$ (495.30 u)、 $C_{20}H_{30}O_2S_2$ (365.16 u)和 $C_{19}H_{28}O_2S_2$ (351.15 u),其分子强度比预臭氧出水更低,与臭氧单独处理相同的是质荷比在180~500范围内的各分子相对丰度也有相应的提高,这说明直接混凝沉淀也能降解有机物并生成新的物质。臭氧强化混凝沉淀处理工艺对各类分子相对丰度的分布影响最大,其出水中的峰值出现在 $C_{10}H_{10}O_3$ (177.06 u)、 $C_{13}H_{18}O_6$ (269.10 u)和 $C_{15}H_{20}O_7$ (311.11 u),全部为CHO-DOM的峰,这与经预臭氧强化混凝沉淀处理后CHO-DOM含量最高相对应,且质荷比>680的分子分布明显减少,总体分子强度较原水降低了一个数量级。总体来看,原水、预臭氧出水和直接沉后水的最高峰均为CHONS-DOM的峰,且经处理后均较原水有不同程度的降低,结合小分子DOM的Van Krevelen图可以推断,有机物在向更加饱和的方向转化。以上分析也证明,臭氧强化混凝沉淀工艺对小分子DOM的处

理效果最好。

2.4.3 小分子DOM的分子动态变化

依次分析各处理工艺对每类小分子DOM去除和生成的影响,结果如图6所示。预臭氧氧化工艺去除了1 160个小分子DOM,生成了2 415个新的小分子DOM,这两者之差刚好是预臭氧出水较原水增加的分子数,与之前的结果相对应;从各类小分子DOM占比来看,预臭氧氧化去除和生成的各类物质占比基本一致,去除和生成最多的物质都是CHONS-DOM。直接混凝沉淀对小分子DOM的去除量与预臭氧氧化的去除量相当,但其生成的小分子DOM的量低于预臭氧氧化工艺;直接混凝沉淀去除和生成最多的物质同样也是CHONS-DOM,CHONP-DOM去除得最为彻底,然后又生成全新的CHONP-DOM。臭氧强化混凝沉淀工艺去除的分子数量最多,其去除了1 891个小分子DOM,生成了1 575个新的小分子DOM,其去除的量大于生成的量,这就是臭氧沉后水中小分子有机物浓度降低的原因。臭氧沉后水中不变的小分子DOM最少,这同样说明臭氧强化混凝沉淀对小分子DOM的分布影响最大,其去除最多的物质为CHONS-DOM,但其生成最多的为CHO-DOM。

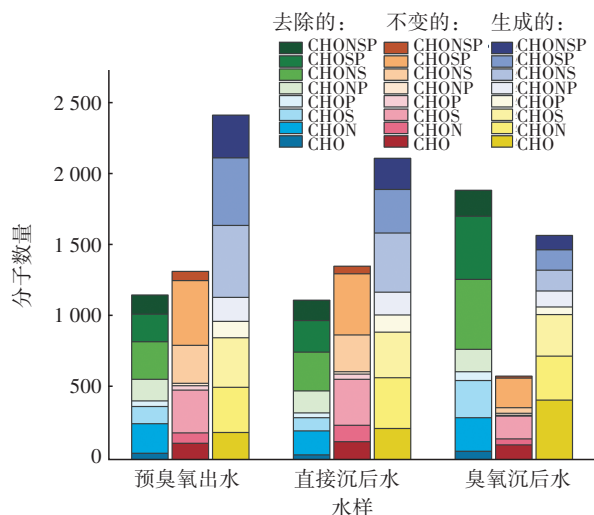


图6 各水样中小分子DOM的动态变化

Fig.6 Dynamic changes of small molecular DOM in each water sample

2.4.4 小分子DOM的芳香性与不饱和度

DBE值反映分子中双键和环烷的总数,其数值越高说明分子中存在的双键和环烷总数越高,通常用作分子不饱和度的指示值^[16]。另外,DBE/C值也

被广泛应用于评价小分子DOM中双键的密度和有机物的芳香性。各水样中小分子DOM的DBE值分布如图7所示。

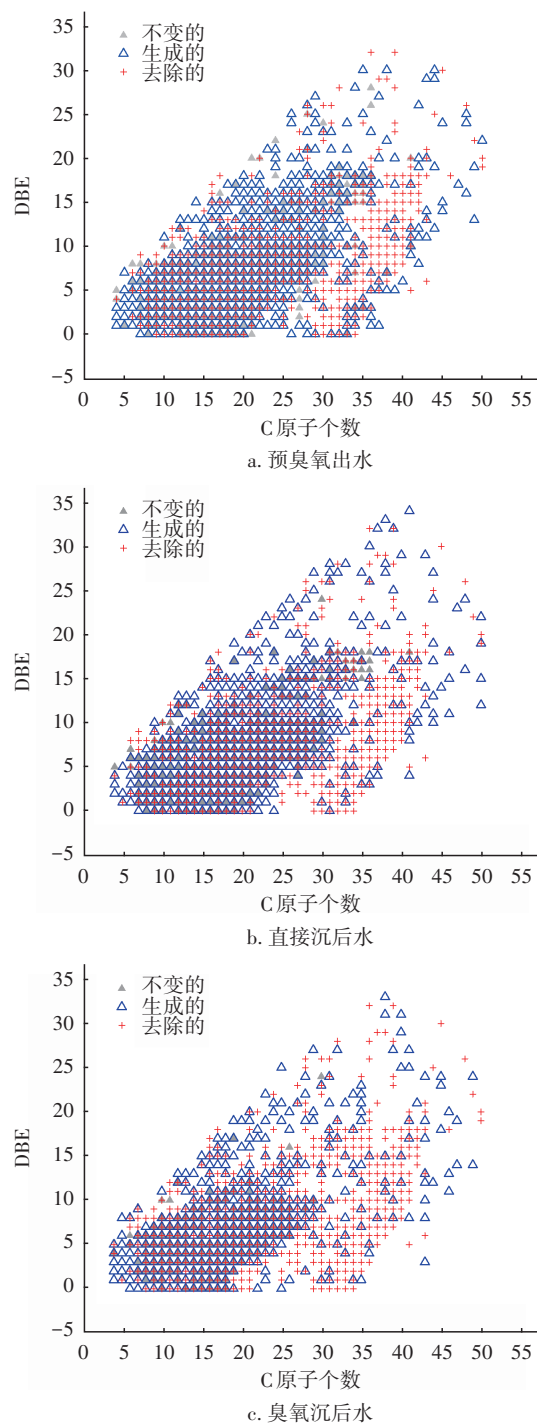


图7 各水样中小分子DOM的DBE值分布

Fig.7 DBE distribution diagram of small molecular DOM in each water sample

由图7可知,试验水样中小分子DOM的DBE值

分布范围较广,说明水中的小分子 DOM 普遍存在双键和/或环烷结构,DBE 值主要集中在 5~8,这表明水厂水中的小分子 DOM 主要含有单、二硝基取代酚和苯甲酸。各处理工艺去除和新生成的小分子 DOM 的 DBE 值分布较广。预臭氧氧化工艺去除的小分子 DOM 的 DBE 值集中在 7~8,生成的小分子 DOM 的 DBE 值集中在 6~7,表明预臭氧工艺降低了小分子 DOM 的芳香性或不饱和度。直接混凝沉淀工艺去除的小分子 DOM 的 DBE 平均值高于新生成的小分子 DOM 的 DBE 平均值,整体向低芳香性或不饱和度演变。臭氧强化混凝沉淀工艺去除的小分子 DOM 的 DBE 平均值为 7.1,高于生成的 DOM 的 DBE 平均值 6.4,表明臭氧强化混凝沉淀工艺主要去除水中芳香性/不饱和度较高的 DOM。原水、预臭氧出水、直接沉后水和臭氧沉后水中小分子 DOM 的 DBE 平均值分别为 6.6、6.3、6.5 和 6.1,可以看出臭氧对芳香性或不饱和度的降低起关键作用,臭氧强化混凝沉淀工艺的处理效果最好,可以降低水厂后续工艺的处理难度。

3 结论

① 经三维荧光光谱分析可知,原水中主要存在类色氨酸和类富里酸两种有机物。直接混凝沉淀对有机物的去除效果较差。预臭氧氧化对类色氨酸、类富里酸及类腐殖酸类物质去除效果最好,再经混凝沉淀处理后,有机物被进一步去除。经 LC-OCD 分析,原水中的亲水性有机物总浓度最高,为 3 776.74 $\mu\text{g/L}$,直接沉后水中的有机物浓度最低,为 2 563.99 $\mu\text{g/L}$ 。经臭氧强化混凝沉淀处理后,水中腐殖质降解产物增多,其他几类有机物均减少。

② 对各水样中小分子 DOM 的分子式进行检测分析发现,CHOSP-DOM 占比最大,除臭氧沉后水外,其他水样中的占比均在 20.98%~25.99% 之间;CHOP-DOM 占比最小,为 2.72%~4.49%。臭氧强化混凝沉淀工艺对各类分子相对丰度的分布影响最大,其出水中的峰值出现在 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (177.06 u)、 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (269.10 u) 和 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$ (311.11 u),全部为 CHO-DOM 的峰,这与该工艺出水中 CHO-DOM 的含量最高相对应,且质荷比 >680 的分子分布明显减少。

③ 经不同工艺处理后,水样中小分子 DOM 的

分布范围均变广,并逐渐向高 H/C、低 O/C 转移,各水样中碳水化合物类、不饱和碳氢化合物、单宁酸类和稠环化合物类占比很少,总占比为 10.90%~18.25%。臭氧强化混凝沉淀工艺对小分子 DOM 分布变化的影响最大,出水中七类物质的总量较原水减少了 12.71%,其中脂质类与不饱和碳氢化合物类有明显的降低,分别减少了 48.19% 和 24.63%。

④ 臭氧强化混凝沉淀工艺去除的小分子 DOM 的 DBE 平均值为 7.1,高于生成的 DOM 的 DBE 平均值(6.4),表明该工艺主要去除水中芳香性/不饱和度较高的 DOM。原水、预臭氧出水、直接沉后水和臭氧沉后水中小分子 DOM 的 DBE 平均值分别为 6.6、6.3、6.5 和 6.1,可以看出臭氧对芳香性或不饱和度的降低起关键作用,臭氧强化混凝沉淀工艺的处理效果最好,可以降低水厂后续工艺的处理难度。

参考文献:

- [1] 万巧玲,王良超,贾海舰,等. 原水中 DOM 的分子量分布及深度处理去除特性[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(S1): 205-210.
WAN Qiaoling, WANG Liangchao, JIA Haijian, *et al.* Molecular weight distribution and removal of DOM by advanced treatment in drinking water sources [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(S1): 205-210 (in Chinese).
- [2] PHUNGSAI P, KURISU F, KASUGA I, *et al.* Changes in dissolved organic matter composition and disinfection byproduct precursors in advanced drinking water treatment processes [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(6): 3392-3401.
- [3] 许子丽,陈卫,陶辉,等. O_3/BAC 工艺中臭氧作用条件优化研究[J]. 中国给水排水, 2020, 36(11): 33-38.
XU Zili, CHEN Wei, TAO Hui, *et al.* Optimization of ozone action conditions in O_3/BAC process [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(11): 33-38 (in Chinese).
- [4] 袁波祥,陈莎,杨圣杰. 臭氧化技术在饮用水处理中的应用[J]. 北方交通大学学报, 2001, 25(6): 54-56, 72.
YUAN Boxiang, CHEN Sha, YANG Shengjie. Application of ozonation in drinking water treatment [J]. Journal of Northern Jiaotong University, 2001, 25(6): 54-56, 72 (in Chinese).

- [5] LAVONEN E E, KOTHAWALA D N, TRANVIK L J, *et al.* Tracking changes in the optical properties and molecular composition of dissolved organic matter during drinking water production [J]. *Water Research*, 2015, 85: 286–294.
- [6] FAN Z, YANG H, LI S, *et al.* Tracking and analysis of DBP precursors' properties by fluorescence spectrometry of dissolved organic matter [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124790.
- [7] 栗则, 张宇曦, 吴百春, 等. 分子量分级法在水处理工艺表征中的应用[J]. *油气田环境保护*, 2018, 28(4): 7–10, 60.
- LI Ze, ZHANG Yuxi, WU Baichun, *et al.* Application of molecular weight classification method in characterization of water treatment process [J]. *Environmental Protection of Oil and Gas Fields*, 2018, 28(4): 7–10, 60 (in Chinese).
- [8] YU Z, LIU X, CHEN C, *et al.* Molecular insights into the transformation of dissolved organic matter during hyperthermophilic composting using ESI FT-ICR MS [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 122007.
- [9] YUAN Z, HE C, SHI Q, *et al.* Molecular insights into the transformation of dissolved organic matter in landfill leachate concentrate during biodegradation and coagulation processes using ESI FT-ICR MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 8110–8118.
- [10] ANDERSSON A, LAVONEN E, HARIR M, *et al.* Selective removal of natural organic matter during drinking water production changes the composition of disinfection by-products [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(3): 779–794.
- [11] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701–5710.
- [12] HUBER S A, BALZ A, ABERT M, *et al.* Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 879–885.
- [13] DITTMAR T, KOCH B, HERTKORN N, *et al.* A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater [J]. *Limnology and Oceanography Methods*, 2008, 6(6): 230–235.
- [14] LV J, ZHANG S, WANG S, *et al.* Molecular-scale investigation with ESI-FT-ICR-MS on fractionation of dissolved organic matter induced by adsorption on iron oxyhydroxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2328–2336.
- [15] MAZZOLENI L R, SARANJAMPOUR P, DALBEC M M, *et al.* Identification of water-soluble organic carbon in non-urban aerosols using ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry: organic anions [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 9(3): 285–297.
- [16] GENG C X, CAO N, XU W, *et al.* Molecular characterization of organics removed by a covalently bound inorganic-organic hybrid coagulant for advanced treatment of municipal sewage [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12642–12648.

作者简介:姚昊(1996–),男,山东日照人,硕士研究生,研究方向为原水管道中藻类变迁及水质变化。

E-mail: 1061782663@qq.com

收稿日期:2021-03-11

修回日期:2021-03-19

(编辑:刘贵春)