

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018040906

柳婷, 杨海燕, 董慧峪, 等. 饮用水处理过程中溶解性有机物表征方法的研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(2): 263-273.

LIU Ting, YANG Haiyan, DONG Huiyu, et al. Characterization methods of dissolved organic matter in drinking water treatment[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(2): 263-273.

饮用水处理过程中溶解性有机物表征方法的研究进展*

柳婷¹ 杨海燕^{1**} 董慧峪^{2**} 强志民² 李翼¹

(1. 北京建筑大学城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 中-荷未来污水处理技术研发中心, 北京, 100044;
2. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京, 100085)

摘要 溶解性有机物(DOM)结构、组分复杂,传统水处理工艺(混凝、沉淀、过滤、消毒)、深度处理工艺等对DOM去除有限,在消毒过程中可能生成消毒副产物。DOM的结构、组分影响其在饮用水处理过程中的去除效果。为了深入了解DOM在饮用水处理过程中的结构、形态变化,需采用多种检测方法对其变化进行表征。本文围绕DOM在不同饮用水处理工艺中的分子量、馏分、芳香性及荧光组分等性质的变化,综述了当前饮用水研究较为广泛的预处理分级(物理分级-超滤膜过滤、化学分级-树脂吸附)、紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱等表征方法的研究进展,对不同表征方法的优点及局限性进行了详细探讨,以期为准评估水处理过程中DOM的变化提供科学依据。

关键词 溶解性有机物(DOM), 表征方法, 饮用水, 水处理。

Characterization methods of dissolved organic matter in drinking water treatment

LIU Ting¹ YANG Haiyan^{1**} DONG Huiyu^{2**} QIANG Zhimin² LI Yi¹

(1. Key Laboratory of Urban Storm water System and Water Environment<Ministry of Education>/Sino Dutch R&D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, 100044, China;
2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: The structure and components of dissolved organic matter (DOM) are complex. Traditional drinking water treatment processes (coagulation, sedimentation, filtration, disinfection) and advanced treatment processes have limited removal of DOM and many generate disinfection by-products during the disinfection process. The structure and composition of DOM influence its removal effect during drinking water treatment. In order to gain a deeper understanding of the structure and morphological changes of DOM during drinking water treatment, various detection methods are needed to characterize the changes. This article focuses on the changes in the molecular weight, fractions, aromaticity and fluorescence components of DOM in different drinking water treatment processes, and summarizes the research progress on the characterization methods for drinking water

2018年4月9日收稿(Received: April 9, 2018).

* 国家自然科学基金(51525806), 水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07207-004), 十三五国家重点研发计划(2017YFF0211703)和北京建筑大学研究生创新项目(PG2018044)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China(51525806), Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment(2017ZX07207-004), 13 National Key R&D Projects(2017YFF0211703) and the BUCEA Post Graduate Innovation Project(PG2018044).

** 通讯联系人, Tel:15010335382, E-mail:hydong@rcees.ac.cn; Tel:13718350598, E-mail:yanghaiyan@bucea.edu.cn

Corresponding author, Tel:15010335382, E-mail:hydong@rcees.ac.cn; Tel:13718350598, E-mail:yanghaiyan@bucea.edu.cn

research, including pretreatment classification (physical grading-Ultrafiltration membrane filtration, chemical fractionation-resin adsorption), ultraviolet-visible absorption spectroscopy, three-dimensional fluorescence spectroscopy, etc. The advantages and limitations of different characterization methods were discussed in detail in order to provide a scientific basis for the accurate assessment of DOM changes during water treatment.

Keywords: dissolved organic matter, characterization method, drinking water, water treatment.

溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)在水环境中来源广泛,是不同分子量的芳香族和脂肪族构成的多项混合有机化合物.包含氨、氮、硫、羧基、苯酚、烯醇、羰基、胺、羟基、硫醇等官能团^[1].饮用水传统处理工艺包括混凝、沉淀、过滤、消毒,为了进一步提高出水水质,在水处理前端加上预氧化工艺,过滤后进行高级氧化等深度处理,现在饮用水处理工艺流程如下:



饮用水处理过程中 DOM 不仅可以导致水体的感官问题,如颜色,味道和气味,而且对混凝、过滤等水处理工艺的性能产生负面影响,可能促进配水管网的生物生长.此外,它可以降低氧化剂和消毒剂的有效性,也能与多种物质结合反应导致无机和有机污染物的产生,甚至能产生消毒副产物(disinfection by-products, DBPs).因此,了解 DOM 的性质一直是水质控制最重要的研究课题之一.DOM 的结构、组分影响它在自然环境中的反应性和工程水系统中的去除效率,为了设计和运行饮用水处理过程以获得最佳的 DOM 去除效果,需要更好地了解其特性,对其进行表征.通过预处理分级、紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱表征,了解 DOM 在不同饮用水处理工艺中的分子量、馏分、芳香性及荧光组分等性质的变化特征(图 1).

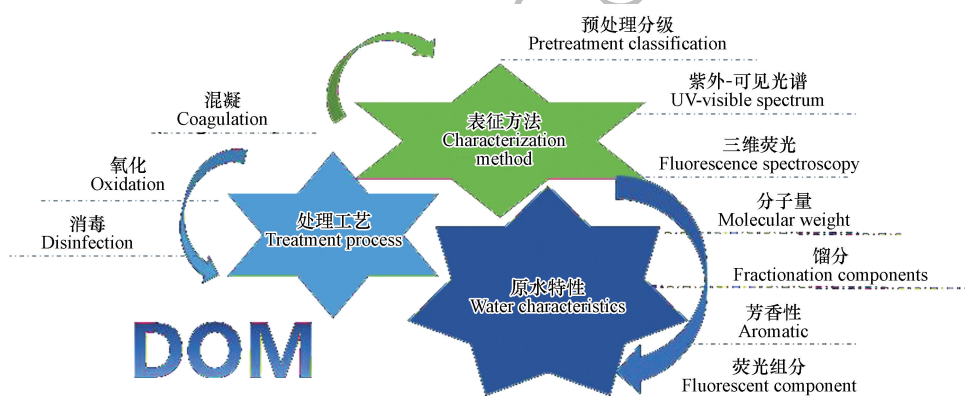


图 1 DOM 在水处理工艺中的表征方法

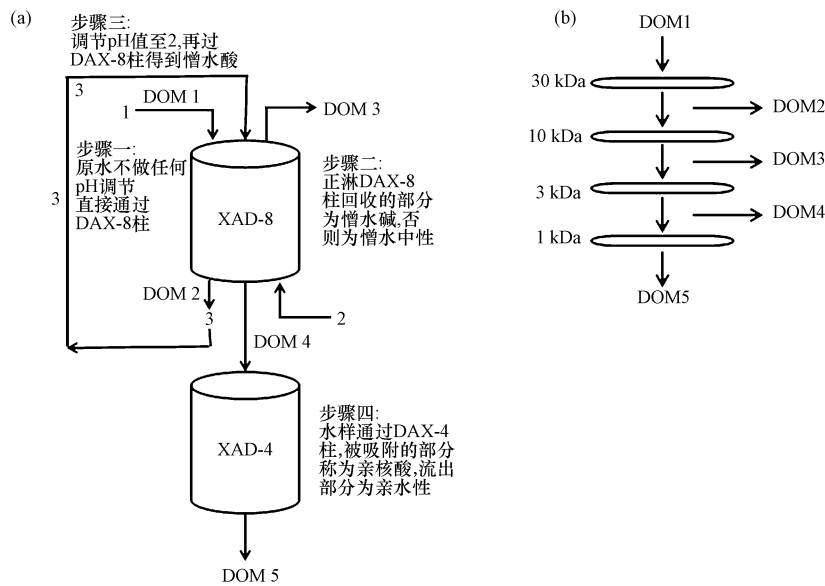
Fig.1 Characterization methods of DOM in the water treatment process

1 预处理分级表征(Pretreatment classification characterization)

DOM 是由成分复杂的非均质混合物组成,无法定性定量的被检测.其在水环境中无处不在,稳定难生物降解,且在水处理过程中能形成 DBPs.结构及组分的复杂性导致总体的 DOM 难以有效反应饮用水处理过程中污染物和水质的变化特征.DOM 的分级组分则对水质变化及污染具有较好的反应特性^[2].通常对 DOM 进行预处理分级表征,预处理分级表征方法包括物理分级法和化学分级法.了解饮用水处理过程中 DOM 的化学和物理特性也是改善水处理的关键.

1.1 物理分级法

物理分级法采用超滤膜对水样进行分子量分布测定,水样中 DOM 经不同孔径超滤膜后根据相对分子量分成不同的梯度范围.通常膜截留的相对分子量为 1、3、10、30 kDa.将 DOM 分为 <1 kDa、1—3 kDa、3—10 kDa、10—30 kDa、>30 kDa 的 5 个梯度范围(图 2).饮用水处理过程中物理分级法表征 DOM 常用于氧化、混凝、氯化消毒等工艺.

图2 DOM 分级流程的示意图^[2](a) 通过树脂吸附分馏 DOM, (b) 通过超滤分级 DOM^[2]**Fig.2** Schematic diagrams of the procedures for DOM fractionation^[2](a) Fractionation of DOM by resin adsorption, (b) Grade DOM by ultrafiltration^[2]

张朝晖等^[3]研究了 O_3 、 $KMnO_4$ 、 O_3+KMnO_4 的 3 种不同预氧化工艺对天津市某水体各分子量范围内 DOM 去除的影响. 结果表明, 3 种预氧化工艺均可有效地减少大分子有机物(表 1). O_3 预氧化与 $KMnO_4$ 预氧化工艺对 >30 kDa 范围 DOM 的去除效果较好, 而 O_3+KMnO_4 预氧化则对 1—3 kDa 范围内 DOM 有最好去除效果. 梁远等^[4]对中国北方典型饮用水滦河水体进行 DOM 物理分级表征. 选用工业聚合铝(PAC)研究此 DOM 的基本混凝特征, 结果表明, 3—10 kDa 及 >30 kDa 范围内的 DOM 去除率较高, 而 10—30 kDa 范围的 DOM(主要是疏水酸性有机物)较难被去除. Wei 等^[5]通过加氯消毒测定华南东部水库 DOM 物理分级后各个组分的 DBPs 生成势, 3—10 kDa 范围内的 DOM 在大部分时间内 DBPs 的生成势高于其它范围. Wei 等^[6]对中国四大典型的水源地水样进行物理分级研究, 发现南方水域中分子量 <1 kDa 和 10—30 kDa 范围的有机物比其他范围的有机物含量多, 分子量 <1 kDa 范围内的 DOM 具有最高的三卤甲烷(trihalomethane, THM)生成量, 说明分子量 <1 kDa 范围内的有机物是 DOM 中重要的 THM 前体.

物理分级法需要超滤膜筛分对水样进行前处理, 处理后不同分子量梯度范围内的有机物能根据不同的饮用水处理工艺反应其变化特征. 虽然操作简便但有机物的变化特征仅是通过 DOC、 $SUVA_{254}$ 进行分子量梯度范围内的整体量化. 该方法不能反应 DOM 官能团及其活性位点的变化, 不能进行瞬时监测还需要对样品进行前处理导致适用性较差.

1.2 化学分级法

化学分级法通过不同化学性质的水体有机物在不同树脂上的专属吸附, 将化学性质相似的有机物进行分类分级或分离. 常选择非离子树脂(Amberlite XAD-8 和 XAD-4)将水样中的 DOM 分离得到疏水酸性有机物(hydrophobic acids, HOA)、疏水中性有机物(Hydrophobic neutral, HON)、疏水碱性有机物(hydrophobic bases, HOB)、弱疏水酸性有机物(weakly hydrophobic acids, WHOA)和亲水性有机物(hydrophilic matter, HIM)^[5]. Qi 等^[7]研究发现疏水性有机物有较高的相对分子质量, 常包含 $C=C$ 、脂肪族 $C-H$ 等官能团, 亲水性有机物的相对分子质量较小, 含有 $C=O$ 、 $C-O$ 等官能团. 饮用水处理过程中化学分级法表征 DOM 也用于氧化、混凝、氯化消毒等工艺.

有研究表明, O_3 、 $KMnO_4$ 、 O_3+KMnO_4 等 3 种不同预氧化工艺均可有效地减少疏水性有机物, 对 HON 去除效果最显著(表 1). O_3 预氧化对疏水性有机物有很好的去除效果, 对 WHOA 去除效果不好, HIM 含量却有所增加. O_3 氧化后疏水性有机物部分转化为 HIM. 与 Qi^[7]等的研究结果一致.

表 1 物理及化学分级在饮用水处理过程中的应用及处理效果分析
 Table 1 Application of physical and chemical grading in drinking water treatment and analysis of treatment effect

物理分级-超滤膜过滤 Physical grading-ultrafiltration membrane filtration		<1 kDa	1—3 kDa	3—10 kDa	10—30 kDa	>30 kDa	化学分级-树脂吸附 Chemical fractionation-resin adsorption						
原水特性	水质一	43.45%	14.78%	20.28%	1.52%	19.97%	原水特性	水质一	25.99%	8.09%	22.47%	32.28%	11.17%
预氧化处理效果	O ₃	-9.15%	3.45%	45.19%	—	91.87%	预氧化处理效果	DOC	-12.04%	-6.36%	75.63%	-26.04%	-41.26%
分析(去除率)	UV ₂₅₄	0	23.53%	16.67%	—	60%	分析(去除率)	UV ₂₅₄	-4.32%	62.54%	30%	45.62%	-75%
	DOC	12.23%	47.92%	29.41%	—	84.60%		DOC	17.32%	-23.34%	63.90%	8.62%	-7.44%
	UV ₂₅₄	-26.67%	41.20%	25%	—	90%		UV ₂₅₄	50%	-35.04%	70%	-5.56%	-150%
	DOC	11.40%	54.30%	28.50%	—	19.90%		DOC	-28.74%	-28.74%	92.93%	-16.57%	48.22%
	UV ₂₅₄	-23.30%	35.30%	37.50%	—	90%		UV ₂₅₄	23.17%	-28.74%	90%	-27.78%	12.50%
原水特性	水质二	45.00%	13.00%	22.00%	11.00%	9.00%	原水特性	水质二	29.00%	4.00%	9.00%	40.00%	18.00%
混凝处理效果分析	工业 PAC	13.00%	6.00%	59.00%	4.00%	79.00%	混凝处理效果分析	工业 PAC	48.00%	17.00%	43.00%	4.00%	8.00%
原水特性	水质三	46.00%	10.00%	13.00%	22.00%	9.00%	原水特性	水质三	10.00%	5.00%	13.00%	31.00%	41.00%
消毒处理效果分析	氯消毒	21.00%	18.00%	27.00%	13.00%	21.00%	消毒处理效果分析	氯消毒	31.00%	7.00%	15.00%	21.00%	26.00%
原水特性	水质四	35.00%	18.00%	27.00%	9.00%	11.00%	原水特性	水质四	24.00%	9.00%	3.00%	38.00%	26.00%
消毒处理效果分析	氯消毒	40.00%	22.00%	28.00%	1.00%	9.00%	消毒处理效果分析	氯消毒	25.00%	7.00%	11.00%	37.00%	20.00%
原水特性	水质五	37.00%	13.00%	15.00%	25.00%	10.00%	原水特性	水质五	39.00%	3.00%	19.00%	22.00%	17.00%
消毒处理效果分析	氯消毒	34.00%	18.00%	31.00%	16.00%	1.00%	消毒处理效果分析	氯消毒	36.00%	2.00%	18.00%	21.00%	23.00%
原水特性	水质六	36.00%	15.00%	12.00%	30.00%	7.00%	原水特性	水质六	40.00%	4.00%	18.00%	24.00%	14.00%
消毒处理效果分析	氯消毒	30.00%	14.00%	23.00%	31.00%	2.00%	消毒处理效果分析	氯消毒	51.00%	3.00%	20.00%	10.00%	16.00%
原水特性	水质七	24.00%	24.00%	31.00%	8.00%	13.00%	原水特性	水质七	30.00%	2.00%	15.00%	3.00%	22.00%
消毒处理效果分析	氯消毒	38.00%	34.00%	21.00%	2.00%	5.00%	消毒处理效果分析	氯消毒	34.00%	4.00%	14.00%	29.00%	22.00%

注: STHMFP, 三卤甲烷生成势,STHMFP, Trihalomethane formation potentials.

KMnO_4 预氧化工艺同样对疏水性有机物去除效果很好, HIM 也有一定的去除效果, WHOA 去除效果不好。 $\text{O}_3 + \text{KMnO}_4$ 预氧化对疏水性有机物和 WHOA 的去除效果很好, 其中 HON 去除效果最为突出, 对 HIM 去除效果不好^[3]。中国北方典型饮用水源的 DOM 基本化学分级特征是 HOA、HIM 含量较高, 具有季节稳定性。混凝工艺处理后化学组分中 HOA、HON 有明显的去除, 而 HIM、WHOA 去除率较低, HOB 虽然也有去除, 但其含量非常小^[4]。Wei 等^[5] 对华南东部水库的 DOM 进行化学分级表征, DOM 中的 HOA、HIM 占主导地位。通过加氯消毒处理后 THM 生成量最高的部分是 WHOA, 与前人报道了一致的结果。中国四大典型的水源地水样化学分级研究后表明, 南方水域的主要成分是 HOA, 占 DOC 含量的 40% 左右, 也是主要的 THM 前体, 相对于总 THM 生成量的贡献约为 40%。在南方水域(深圳的东湖水库和广州的珠江流域) DOM 中主要的 THM 前体物质也是 HOA^[6]。HOA 及 WHOA 是主要 DBPs 的前体物^[8]。研究表明, HOA 可能为腐殖酸和富里酸, 受污染水体中 HOA、HOB 可能为生物代谢类蛋白质, WHOA 为小分子量含共轭结构的富里酸类物质^[2,4]。

化学分级法可对不同化学性质的组分作深入研究, 从而更详细地了解水体有机物的内在特性。结合 FTIR 分析, 还能了解通过饮用水处理工艺后 DOM 官能团的变化。但采用不同的树脂及方法会得到不同的组分, 树脂的净化、水样树脂体积比及过柱流速都会影响分级组分的含量, 且操作过程复杂。而分级组分的变化特征也是通过 DOC、SUVA₂₅₄ 进行整体量化, 适用于实验室范围内的运行操作, 不能较好的与实际运行的饮用水厂处理工艺相结合。

2 紫外-可见吸收光谱表征 (UV-visible absorption spectroscopy)

DOM 的性质复杂, 通常运用简便易测的参数表征 DOM 的反应性。254 nm 处的吸光度值 UV₂₅₄、溶解性有机碳浓度 DOC 是比较典型且具有代表性的测量参数, 能很好的体现 DOM 的芳香性, 测定其中的有机成分。但是 UV₂₅₄、DOC 仅简单的量化水样中 DOM, 无法有效反应生成 DBPs 的 DOM 的性质及数量。代替 UV₂₅₄、DOC 表征 DOM 的瞬时监测方法也逐渐被探索发现。最近有研究发现, 利用单波长或者多波长测量的吸光度值加以转换可以用来作为 DOM 的反应指标, 尤其是加氯消毒后 DBPs 生成势的有效指标, 例如特征紫外吸光度 SUVA₂₅₄、对数转换吸收光谱斜率 $S_{\lambda_1-\lambda_2}$ 、吸光度值比率、紫外吸光度值差分 ΔA 等。

2.1 特征紫外吸光度 SUVA₂₅₄

特征紫外吸光度 SUVA₂₅₄ 能很好的体现 DOM 的芳香性, 是 254 nm 处的吸光度值 UV₂₅₄ 与溶解性有机碳浓度 DOC 的比值, 比 UV₂₅₄、DOC 更具代表性。其测量值通常可作为加氯消毒后 DBPs 生成势的有效指标。但有研究表明, 对于 DOM 的分离组分 SUVA₂₅₄ 和三卤甲烷生成势 (trihalomethane formation potentials, STHMFP) 之间的相关性很弱。广州水厂的 HOA 和天津水厂的 HiM 均具有较低的 SUVA₂₅₄ 值, 而相应的 STHMFP 则相对较高。另外, 来自北京水域的 WHOA 的 SUVA₂₅₄ 比其他组分更高, 但显示最低的 THMs 生成量。最近关于 HON 组分和水生腐殖质物质的研究中也发现了 SUVA₂₅₄ 和 STHMFP 之间的相关性数据也出现了显著的分散性。SUVA₂₅₄ 和 STHMFP 对于分级组分之间的弱相关性, 表明 SUVA₂₅₄ 是否可用作 THM 形成反应性的指标高度依赖于有机物质的性质^[2]。而 UV₂₅₄ 和 DOC 无法同时测量也会导致 SUVA₂₅₄ 存在偏差, 所以仅利用 SUVA₂₅₄ 指示 DOM 的反应性及 DBPs 生成势并不是很准确^[9]。

2.2 对数转换吸收光谱斜率

实验表明对数转换吸收光谱的斜率与通常监测的水质参数 (SUVA₂₅₄) 有很好的一致性。相关出版物

定义对数转换吸收光谱斜率的公式为 $S_{\lambda_1-\lambda_2} = \left| \frac{d \ln A(\lambda)}{d \lambda} \right|_{\lambda_1-\lambda_2}$, 其中, $\ln A(\lambda)$ 是 DOM 在特定波长下吸光度值的自然对数, $\lambda_1-\lambda_2$ 被定义为波长范围^[10]。Helms 等^[11] 通过研究不同类型的水源发现波长范围 275—295 nm 或 350—385 nm 对数转换吸收光谱的斜率随着 DOM 表观分子量的增加而降低。Wenk 等^[12] 利用不同的消毒剂, 对 DOM 模型化合物腐殖酸、富里酸等进行氧化, 发现波长范围 275—295 nm 或 350—385 nm 对数转换吸收光谱的斜率随着 DOM 的抗氧化能力下降而降低, 即 DOM 被氧化的程度越高, 斜率下降越大。Roccaro 等^[10] 通过对两座饮用水厂的进水、沉淀池出水、滤后水进行研究, 发现波长范围 280—350 nm 处对数转换吸收光谱的斜率与 THMs 和卤乙酸 (haloacetic acid, HAAs) 的产率有很好

的相关性(图3).不同范围内对数转换吸收光谱的斜率可以从不同的层面对 DOM 进行表征,表观分子量大小、抗氧化性、生成 DBPs 的潜力等.虽然操作简便,成本少,但研究仅限于实验室范围,不能针对所有水样给出统一的波长范围标准,有待进一步研究定论.

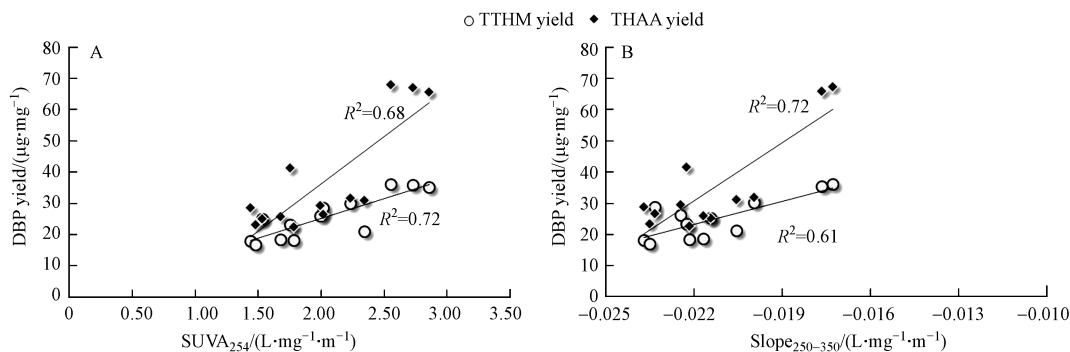


图3 WTP A和B产生的氯化进水,沉淀和过滤水中基于吸光度的参数与TTHM和THAA产量的相关性^[10]
(a)特定吸光度 $SUVA_{254}$ 的相关性和(b)光谱斜率 $S_{280-350}$ 的相关性

Fig.3 Correlations of absorbance-based parameters and TTHM and THAA yields in chlorinated inlet, settled and filtered water produced by WTP A and B. Data for three different sampling rounds^[10]
(a) Correlation for specific absorbance $SUVA_{254}$ and (b) Correlation for spectral slopes $S_{280-350}$

2.3 吸光度值比率

Korshin等^[13]早在1996年就发现波长在251—256和202—205 nm范围内的两个吸光度值的比率与 $A_{0. Fr}/A_{0. Bz}$ 的值有着很好的相关关系.而 $A_{0. Fr}/A_{0. Bz}$ 的值是DOM中活化性芳香环存在的良好指标.Korshin等^[13]后续发现280 nm处吸光度值与350 nm处吸光度值的比率可以用来评估DOM的芳香性和反应性,同样在203 nm处吸光度值与253 nm处吸光度值的比率也能反映这一现象.Helms等^[11]利用250 nm及365 nm处吸光度值的比率来追踪DOM分子大小相对变化,随着分子大小的增加,比值会降低,由于大分子量的DOM在较大波长处有较高的吸光度值.Summers、Piccolo、Chin等^[14-16]发现465 nm与665 nm处吸光度的比率与DOM的芳香性强烈相关.而Chen和Senesi等^[17-18]发现,相对于芳香性,465 nm到665 nm处吸光度的比率能更好的反映出分子量, O:C和C:N的原子比,羟基含量和总酸度.也有研究者用465 nm的吸光度与254 nm或者280 nm处的吸光度比值来替代腐殖质或芳香性的指标^[16].吸光度值的比率也能反映出DOM的相关特性,但与斜率一样,并不能确定是否能适用于所有水样,缺乏标准化的定论,仅停留在研究探讨层面.

2.4 吸光度值比率

紫外吸光度差值 ΔA 由Korshin等^[19]提出,可以定义为氯化之前和给定的接触时间之后测量的紫外吸光度值之差.在实验室条件下,两次测量之间波长为272 nm的 ΔA 与多种DBP的浓度呈线性比例关系,包括THMs和HAAs.Beauchamp等^[20]通过测量氯化消毒前和氯化后在272 nm吸光度的差值和DBPs的生成量,发现 ΔA 和DBPs浓度之间的线性关系很好 ($0.62 \leq R^2 \leq 0.99$) (图4). ΔA 已被证明是测量水样中DBPs的良好参数,可以取代 $SUVA_{254}$.实验结果显示DBPs浓度与272 nm处 ΔA 的相关性比254 nm处相关性更好,虽然在波长254 nm处的紫外吸光度更广泛地被应用^[21].在饮用水处理过程中利用瞬时监测参数表征DOM和作为DBPs生成量的有效指标,既能减少操作成本,又缩短运转时间,同时提高数据的准确性.但是,在同行评议文献中没有报道 ΔA 的全面应用.

紫外-可见吸收光谱表征不需要对样品进行前处理,若根据不同的水样给出统一的吸光度值表征标准,则该方法不仅仅局限于实验室的研究,水处理工艺的结合,对于任意水样均能通过简单的吸光度值表征其中DOM的特性.同时这种瞬时监测既能减少操作成本还能提高数据的准确性.

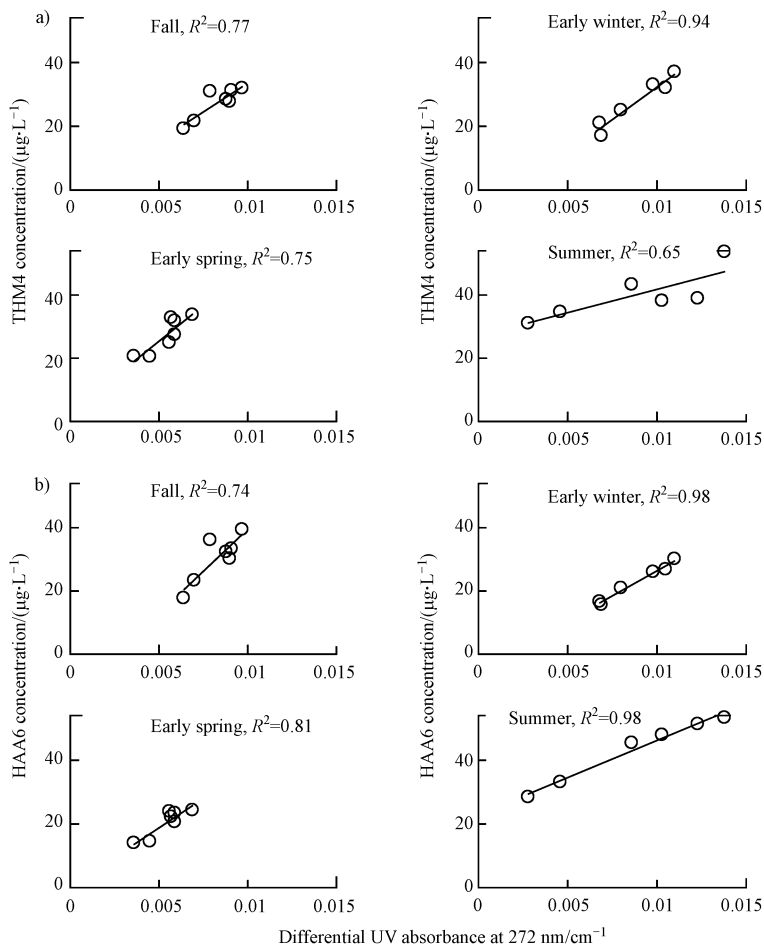


图 4 (a) THM4- ΔA 关系, 以及 (b) 四个活动的 HAA6- ΔA 关系^[23]

Fig. 4 THM4- ΔA relationships, and (b) HAA6- ΔA relationships for the four campaigns^[23]

3 三维荧光光谱表征 (Fluorescence spectral characterization)

DOM 表征中三维荧光光谱由于相对简单和灵敏受到关注. 荧光光谱能提供 DOM 的分子结构功能和分子内与分子间的反应构象, 因此可用于提取大量有关 DOM 化学特征的信息. 从激发发射矩阵 (excitation emission matrix, EEM) 的等高线图中挑选荧光强度峰, 并用它们对应的激发和发射波长范围来表征 DOM 荧光所对应的物质^[22]. 表 2 总结了文献中不同的激发发射波长段荧光对应的 DOM.

表 2 不同的激发发射波长段对应的 DOM

Table 2 Different excitation emission wavelength corresponding to the material

类别 Category	EEM 峰位 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$	组分 Components	相关描述 Related description	参考文献 References
陆生腐殖质	(230, 330) nm/420nm	Component 1	羧酸类和酚类发色团组成	[1]
	(250, 350) nm/450nm	Component 2	主要由羧酸类发色团组成	[1]
	(240, 340) nm/460nm	Component 3	主要由酚类发色团组成	[1]
	<250(360)/489	C3		[23]
	260(360)/480	C1		[22]
	250(340)/440	C5		[22]
	260(370)/490	C3		[24]
	250(380)/416	C8		[24]
	<250/448	1		[25]
250(305)/412	3		[25]	

续表2

类别 Category	EEM 峰位 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$	组分 Components	相关描述 Related description	参考文献 References
人造腐殖质	<250(320)/400	6		[25]
	280/344	7		[25]
	275/304	8		[25]
陆生/人造腐殖质	250(320)/410	C2		[22]
	<250(385)/504	2		[25]
	<250(360)/440	4		[25]
海洋和陆生腐殖质	<250(330)/420	C3		[22]
	<250(300)/406	C6		[22]
	315/418	C2		[24]
海洋腐殖质	290—310/370—410	M		[26]
	312/380—420	M		[27]
	300—330/384—425	M		[28]
微生物腐殖质	(270,400) nm/490nm	Component 5	绝大多数由酚类荧光团构成	[1]
	<250(320)/414	C1		[23]
腐殖质	<250(360)/434	C2		[23]
	260/380—460	A		[27]
	350/420—480	C		[27]
	350-365/446—465	C		[28]
UV 腐殖质	230/430			[26]
	260/380—460	A		[26]
可见腐殖质	320—360/420—460	C		[26]
土壤富里酸	390/509	D		[26]
	455/521	E		[26]
类蛋白质(色氨酸类)	<250(280)/357	C4		[23]
	275/340	T		[26]
	275/340	T		[27]
	275-285/336—351	T		[31]
	280/342—346			[31]
类蛋白质(酪氨酸类)	275/310	B		[30]
	265—280/293—313	B		[28]
	270—275/300—302			[28]
苯丙氨酸	255—265/284—285			[28]
蛋白质中游离或结合的氨基酸	250(290)/360	C4		[22]
	270/306	C7		[22]
	280/328	C6		[24]
	240(300)/338	C7		[24]

EEM 已经被用于自动化测定水处理工程中的 DOM 去除效率^[29]. 为了评价饮用水处理工艺对用 DOM 荧光特性的影响, 可通过计算处理过程中最大荧光强度 (F_{max}) 降低的平均百分比. 通常水处理过程中可通过两种方式降低 F_{max} : 通过例如混凝和过滤完全除去荧光化合物或通过例如臭氧氧化转化荧光化合物.

Baghoth 等^[22] 对水厂各处理单元水样进行三维荧光测量, 发现臭氧氧化和过滤降低了 50% 以上 F_{max} , 而混凝只降低了 5% 到 50%. 慢砂过滤不会降低 F_{max} , 而快速砂滤则降低不到 10%. 过滤的情况下, 荧光的平均百分比减少量与 DOC 相当 (荧光 50%—70% 和 DOC40%), 在臭氧氧化的情况下平均百分比减少量比 DOC 高得多 (荧光 50%—70%, DOC5%). Swietlik 等^[30] 认为这是由臭氧氧化将大分子量 DOM 转化为较小分子量和较少芳香族的有机化合物, 其具有较低的荧光吸收率. 混凝工艺处理后显著降低了所有腐殖质组分以及酪氨酸组分的 F_{max} , 但色氨酸组分的 F_{max} 没有降低. 腐殖质类 DOM 的减

少与以前的研究一致, 混凝能有效去除较大分子量的疏水性腐殖质类 DOM^[31]. Qiang 等^[32] 通过采用 EEM 荧光光谱法对臭氧单独处理或催化臭氧处理后 DOM 的结构变化进行了表征. 水样主要含有富里酸类(IV 类)和(II 类)物质, 臭氧氧化后, 富里酸类物质明显分解(图 5), 因为相应的荧光强度明显减弱. 催化臭氧氧化作用对富里酸类物质的分解产生更显著的影响, 因为荧光峰几乎消失.

三维荧光法用于研究 DOM 组成、来源. EEM 提供了 DOM 荧光性质, 在饮用水处理过程中荧光组分的类型及其强度变化可同时定性及定量地揭示 DOM 的性质及含量变化. 但是荧光特征不能够提供 DOM 明确的化学结构或有机物组分的实际浓度, 并且不是所有的 DOM 能够贡献荧光, 荧光特性可能会随着温度、氧浓度、极端 pH 条件而变化, 样品吸光度过高也会影响其荧光强度. 不需要对样品进行前处理, 能快速有效的揭示 DOM 的变化导致该方法有较强的适用性.

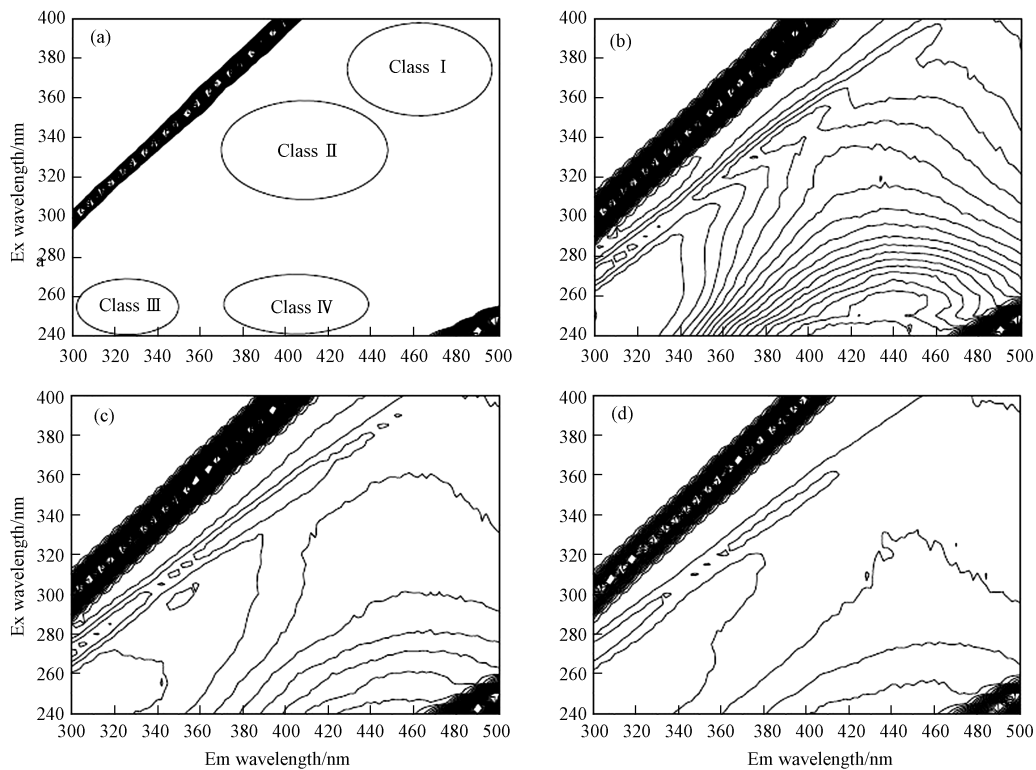


图 5 荧光激发-发射矩阵的等高线图^[32]

(a) 荧光峰的分布, (b) 原水谱, (c) 频谱单独使用臭氧处理的水, (d) 通过催化臭氧处理的水的谱图

Fig.5 Contour graphs of fluorescence excitation-emission matrix^[32]

(a) Distribution of fluorescent peaks, (b) Spectrum of raw water, (c) Spectrum of water treated by ozonation alone, (d) Spectrum of water treated by catalytic ozonation

4 结论 (Conclusion)

通过预处理分级、紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱表征, 了解 DOM 在不同水处理过程中的分子量、馏分、芳香性及荧光强度等物理化学性质的变化特征(表 3). 预处理分级法运用较多, 但需要对水样进行前处理, 物理分级法通过超滤膜筛分, 虽然操作较为简便但不能了解处理过程中 DOM 官能团, 活性位点的变化. 而化学分级法处理过程复杂, 分级组分的变化特征仅是通过 DOC、SUVA₂₅₄ 进行整体量化. 紫外-可见吸收光谱近年来才逐渐被开发, 尚不成熟, 仅适用于实验室条件, 运用较少, 常针对水处理过程中的氯化消毒后 DBPs 的表征和重金属络合过程, 但处理方法简单有效, 值得进一步研究. 三维荧光光谱表征法研究比较成熟, 操作简单灵敏, 能反映 DOM 在水处理过程中的物质变化, 但是荧光特征不能够提供 DOM 明确的化学结构或有机物组分的实际浓度.

表 3 不同表征方法的特点

Table 3 Characteristics of different characterization methods

表征方法 Characterization method	表征的 DOM 特征 Characterized DOM Features	优点 Advantages	缺点 Disadvantages	适用性评估 Applicability assessment
物理分级	不同分子量范围内 DOM 的 TOC、UV ₂₅₄ 变化	操作简便,对分子量梯度范围内的有机物变换能进行整体量化	不能反应 DOM 官能团及其活性位点的变化	适用性较差,操作过程需要前处理,分级组分在水处理过程中的变化特征仅是通过 DOC、SUV _A ₂₅₄ 进行整体量化
化学分级	不同分馏组分的 TOC、UV ₂₅₄ 变化	为水样不同化学性质组分的深入研究提供可行性,更详细地展现水体有机物的内在特性	操作过程复杂,得到的馏分受多种操作因素影响大	
特征紫外吸光度 SUVA ₂₅₄	芳香性的变化,指示 DBPs 生成量	能很好的体现 DOM 的芳香性,测量值通常可作为加氯消毒后 DBPs 生成势的有效指标	对有机物质的高度依赖导致无法成为所有水体的有效指标,测量结果往往存在偏差	适用性强,不需要对样品进行前处理,作为一种瞬时检测参数,操作简单且数据准确性高。仅用物质对光的吸收导致的特征吸收值反应水质变化
紫外-可见吸收光谱	对数转换吸收光谱斜率	操作简便,成本少,不同的波段能从不同的层面如表观分子量大小、抗氧化性、生成 DBPs 的潜力等对 DOM 进行表征	仅限于实验室范围,不能针对所有水样给出统一的波长范围标准,有待进一步研究论证	
吸光度比值	芳香性、分子量大小变化、反应分子量分子比、表征腐殖质	能成为腐殖质或芳香性的替代指标	并不能确定是否适用于所有水样,缺乏标准化的定论,仅停留在研究探讨层面	
紫外吸光度差值	作为 DBPs 生成量的有效指标	作为瞬时监测参数能表征 DOM 和作为 DBPs 生成量的有效指标,既能减少操作成本,又缩短运转时间,同时提高数据的准确性	在同行评议文献中没有报道 ΔA 的全面应用,缺乏全面应用实例	
三维荧光光谱表征	DOM 对应的具腐殖物质、氨基酸等	相对简单和灵敏,提供 DOM 的分子结构和分子内与分子间的反应信息,可用于提取大量有关 DOM 化学特征的信息,荧光组分的类型及其强度变化可同时定性及定量地揭示 DOM 的性质及含量变化	适用性较强,不需要对样品进行前处理,能快速有效的揭示 DOM 的变化	

参考文献 (References)

- [1] YAN M, FU Q, LI D, et al. Study of the pH influence on the optical properties of dissolved organic matter using fluorescence excitation-emission matrix and parallel factor analysis[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 142: 103-109.
- [2] 魏群山, 罗专溪, 陈强, 等. 天然水体溶解性有机物 (DOM) 分级组分对典型城市源污染的荧光响应[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(10): 1229-1235.
- [3] WEI Q S, LUO Z X, CHEN Q, et al. Fluorescence response of DOM fractionated components to typical urban source pollution[J]. *Environmental Sciences Research*, 2010, 23(10): 1229-1235 (in Chinese).
- [3] 张朝晖, 李想乐, 赵赫, 等. 微污染地表水中天然有机物预氧化后各组分去除规律[J]. *给水排水*, 2015, 41(11): 115-121.
- [4] Zhang Z H, LI X L, ZHAO H, et al. Removal of components after pre-oxidation of natural organics in micro-polluted surface water[J]. *Water & Wastewater*, 2015, 41(11): 115-121 (in Chinese).
- [4] 梁远, 魏群山, 王东升, 等. 滦河水体溶解性有机物的综合分级表征及其混凝去除过程[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(11): 17-22.
- [5] LIANG Y, WEI Q S, WANG D S, et al. Comprehensive graded characterization of dissolved organics in the water of the Luanhe River and its removal process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(11): 17-22 (in Chinese).
- [5] WEI Q, FENG C, WANG D, et al. Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: A case study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(2): 257-264.
- [6] WEI Q, WANG D, WEI Q, et al. Size and resin fractionations of dissolved organic matter and trihalomethane precursors from four typical source waters in China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 141(1): 347-357.
- [7] QI W, ZHANG H, HU C, et al. Effect of ozonation on the characteristics of effluent organic matter fractions and subsequent associations with disinfection by-products formation[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610: 1057-1064.
- [8] 乔春光, 魏群山, 王东升, 等. 南方天然水体 DOM 的化学分级, 变化特征及三卤甲烷生成势 (THMFP) 特性研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(6): 944-948.
- [9] QIAO C.G, WEI Q S, WANG D S, et al. Study on the chemical grading, change characteristics and trihalomethane generation potential (THMFP) characteristics of natural DOM in southern China[J]. *Journal of Environmental Science*, 2006, 26(6): 944-948. (in Chinese).
- [9] WEISHAAR J L, AIKEN G R, BERGAMASCHI B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4702-4708.
- [10] ROCCARO P, YAN M, KORSHIN G V. Use of log-transformed absorbance spectra for online monitoring of the reactivity of natural organic matter[J]. *Water Research*, 2015, 84: 136-143.
- [11] HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(3): 955-969.
- [12] WENK J, AESCHBACHER M, SALHI E, et al. Chemical oxidation of dissolved organic matter by chlorine dioxide, chlorine, and ozone: effects on its optical and antioxidant properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19): 11147-11156.
- [13] KORSHIN G V, LI C W, BENJAMIN M M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory[J]. *Water Research*, 1997, 31(7): 1787-1795.
- [14] SUMMERS R S, CORNEL P K, ROBERTS P V. Molecular size distribution and spectroscopic characterization of humic substances[J]. *Science of the Total Environment*, 1987, 62: 27-37.
- [15] PICCOLO A, ZACCHEO P, GENEVINI P G. Chemical characterization of humic substances extracted from organic-waste-amended soils [J]. *Bioresource Technology*, 1992, 40(3): 275-282.
- [16] CHIN Y P, AIKEN G, O'LOUGHLIN E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(11): 1853-1858.
- [17] CHEN Y, SENESI N, SCHNITZER M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1977, 41(2): 352-358.
- [18] SENESI N, MIANO T M, PROVENZANO M R, et al. Spectroscopic and compositional comparative characterization of IHSS reference and standard fulvic and humic acids of various origin[J]. *Science of the Total Environment*, 1989, 81: 143-156.
- [19] KORSHIN G V. Development of differential UV spectroscopy for DBP monitoring[M]. *American Water Works Association*, 2002.
- [20] BEAUCHAMP N, TAFLAMME O, SIMARD S, et al. Relationships between DBP concentrations and differential UV absorbance in full-scale conditions[J]. *Water Research*, 2018, 131: 110-121.
- [21] KORSHIN G V, CHANG H S. Spectroscopic studies of the roles of distinct chromophores in NOM chlorination and DBP formation[M]. *American Water Works Association*, 2008, 158-171.
- [22] BAGHOTH S A, SHARMA S K, AMY G L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC[J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 797-809.
- [23] LYON B A, CORY R M, WEINBERG H S. Changes in dissolved organic matter fluorescence and disinfection byproduct formation from UV and subsequent chlorination/chloramination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 411-419.
- [24] MURPHY K R, STEDMON C A, WAITE T D, et al. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 108(1): 40-58.
- [25] STEDMON C A, MARKAGER S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(2): 686-697.
- [26] STEDMON C A, MARKAGER S, BRO R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3): 239-254.
- [27] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346.
- [28] YAMASHITA Y, TANOUE E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3): 255-271.
- [29] PEIRIS R H, HALLE C, BUDMAN H, et al. Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices[J]. *Water Research*, 2010, 44(1): 185-194.
- [30] ŚWIETLIK J, DABROWSKA A, RACZYK S U, et al. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone[J]. *Water Research*, 2004, 38(3): 547-558.
- [31] ALLPIKE B P, HEITZ A, JOLL C A, et al. Size exclusion chromatography to characterize DOC removal in drinking water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2334-2342.
- [32] QIANG Z, CAO F, LING W, et al. Effective inhibition of bromate formation with a granular molecular sieve catalyst Ce-MCM-48 during ozonation: Pilot-scale study[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2012, 139(2): 235-240.