



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202305112 中图分类号 X703 文献标识码 A

孙念念, 何航, 李岚峰, 等. 义乌市分质供水系统水质变化分析[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3291-3302. [SUN Niannian, HE Hang, LI Lanfeng, et al. Analysis of water quality changes in dual water supply system in Yiwu city[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(10): 3291-3302.]

## 义乌市分质供水系统水质变化分析

孙念念<sup>1</sup>, 何航<sup>2</sup>, 李岚峰<sup>2</sup>, 杨晓胤<sup>2,3</sup>, 杨晓芳<sup>3,4</sup>, 廖桂英<sup>1</sup>, 王东升<sup>2,5</sup>, 张伟军<sup>2,4</sup>✉

1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 3. 长三角(义乌)生态环境研究中心, 义乌 422000; 4. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 5. 浙江大学资源与环境学院, 杭州 310000

**摘要** 为探究义乌市分质供水系统中水质及有机物的变化特征, 分季度调研了 3 个水厂沿程水质的变化, 并采用光谱技术与高分辨率质谱分析了处理工艺对溶解性有机质的去除效果。水质调研结果表明, 传统工艺(混凝沉淀-砂滤)对总磷和氨氮的去除率分别达到 80% 与 50% 以上, 但对水体中的总氮与总溶解性有机碳的去除效果差。双膜法(超滤-反渗透)全面优于传统工艺, 可以将营养盐和有机物的浓度降至极低的水平(去除率>90%)。三维荧光结合平行因子分析结果表明, 混凝沉淀仅对地表水中陆源腐殖质组分有明显的去除, 对类蛋白质组分的去除效果较差。高分辨率质谱的检测结果表明, 混凝对木质素、单宁及稠环芳烃等物质有较好的去除效果。在混凝前增设曝气生物滤池并在混凝过程中添加粉末活性炭, 能强化工艺对类蛋白质组分和腐殖质组分的去除效果。本研究结果可为水处理工艺优化提供理论依据。  
**关键词** 分质供水; 水质; 紫外光谱; 荧光光谱; 溶解性有机质

义乌市是世界最大的小商品集散中心, 经济高速发达且人口密集<sup>[1]</sup>。城市化的高速发展不可避免地造成了环境污染, 义乌市内的水体污染严重。义乌市年平均水资源总量为  $8.25 \times 10^9 \text{ m}^3$ , 但人均水资源量却不到  $700 \text{ m}^3$ , 远低于全国平均水平, 因此水资源短缺已严重制约义乌经济社会的可持续发展<sup>[2-4]</sup>。分质供水能够开发非常规水资源, 优化水资源配置, 满足城市用水端和水质多样化的需求, 是实现水资源可持续发展的有效措施<sup>[5-6]</sup>。当从市外调水困难时, 分质供水是解决义乌市水资源与水环境问题的有效方案。

义乌市将被污染的义乌江江水和生活污水厂尾水分别作为城市杂用水和工业用水的水源。然而, 产出的低品质水不能维持管网生物稳定性, 造成水体出现黄色絮状物, 用水企业膜污染加重等问题, 这可能是水源水质差和处理工艺效能不足等因素的结果。江水和污水厂尾水的水质易受自然因素与人为因素的影响<sup>[7-9]</sup>, 这可能会导致后续混凝沉淀、介质过滤和消毒等工艺的处理效能下降<sup>[10-11]</sup>。义乌市分质供水采用传统工艺(混凝沉淀、过滤、消毒)处理义乌江水, 双膜(超滤-反渗透)工艺处理污水厂尾水。双膜法的水质净化效果优良, 出水较稳定, 但传统工艺在处理水质多变的受污染江水的过程中是否能保障水质稳定性还有待商榷。传统工艺中只有混凝沉淀能去除一部分有机质<sup>[12-13]</sup>, 剩余的生物可利用性有机质可能会促进管网异养菌大量繁殖, 导致管网末端水质恶化。此外, 混凝沉淀还极易受到其他因素的影响, 例如, 低温会影响 Al 离子的水解和絮体的形成从而降低混凝效果<sup>[14]</sup>, 降雨带来的浊度激增也会影响混凝的效果<sup>[15]</sup>。为解决水质不稳定的问题, 调研分质供水系统中水质的变化特征, 以及探究处理工艺对溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)的去除效果十分重要。

本研究选取义乌市分质供水系统中的 A 水厂、B 水厂、C 水厂 3 个水厂为研究对象, 使用基本水质分析方法和光谱学技术探究了水处理过程中原水水质参数和 DOM 组成的变化, 并使用高分辨率质谱(fourier

收稿日期: 2023-05-28; 录用日期: 2023-09-22

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52030003); 优秀青年科学基金项目(52122010)

第一作者: 孙念念(1998—), 男, 硕士研究生, [sunnian2019@cug.edu.cn](mailto:sunnian2019@cug.edu.cn); ✉通信作者: 张伟军(1986—), 男, 博士, 教授, [zhwj\\_1986@126.com](mailto:zhwj_1986@126.com)

transform ion cyclotron resonance mass, FT-ICR MS) 深入分析了混凝过程中的 DOM 分子变化情况, 为优化水处理工艺和保障水质安全提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

于 2021 年 11 月—2022 年 9 月, 在 A、B、C 3 个水厂中分季度取样, 水厂各工艺段均设有采样点, 处理工艺及采样点如图 1 所示。2022 年之前, A 和 B 水厂以义乌江江水为水源进行生产, 采用传统工艺, 使用聚合氯化铝 (PACl,  $12.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 进行混凝。采集 A、B 水厂的原水、沉淀池出水、滤池出水及出厂水。由于 A、B 水厂出水到达用户端时出现水质不稳定的问题, A 水厂在 2022 年 3 月优化工艺, 原水先经过曝气生物滤池 (BAF) 处理, 加一定量  $\text{NaClO}$  后再进行混凝沉淀 (PACl,  $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 并加入粉末活性炭 (PAC,  $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 做助凝剂。C 水厂使用污水处理厂尾水为原水, 采用双膜处理工艺, 采集原水、超滤出水、反渗滤出水和水厂出水。使用 2021 年 11 月采取的 B 水厂原水与沉后水进行 FT-ICR-MS 分析。

### 1.2 水质分析方法

水样的基础理化参数 (pH、总溶解性固体 (TDS)、电导率、浊度等) 采用便携式水质仪 (YSI ProDSS, USA) 测定 (使用前已校正)。氨氮、总氮、总磷分别采用《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)、《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012) 及《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893-89) 测定。水样过  $0.45 \mu\text{m}$  醋酸纤维脂滤膜后, 使用岛津 TOC-L 总有机碳分析仪测定水样的总溶解性有机碳 (DOC)。

### 1.3 有机质光谱分析

1) 紫外吸收光谱分析。采用北京普析公司的 TU-1810PC 紫外分光光度计测定 DOM 在 200~600 nm 内的吸光度, 扫描间隔为 1 nm。分别计算  $a(355)$  (355 nm 处的吸收系数)、 $\text{SUV}_{254}$  (254 nm 处吸收系数  $a$  与 DOC 浓度的比值)、 $\text{SUV}_{260}$  (260 nm 处吸收系数  $a$  与 DOC 浓度的比值)、 $E_2/E_3$  (250 nm 和 365 nm 处吸光度之比)。吸收系数根据式 (1) 和式 (2)<sup>[16]</sup> 进行计算。

$$a'(\lambda) = 2.303D(\lambda)/L \quad (1)$$

$$a(\lambda) = a'(\lambda) - a'(700)\lambda/700 \quad (2)$$

式中:  $a(\lambda)$  为波长  $\lambda$  下的吸收系数,  $\text{m}^{-1}$ ;  $a'(\lambda)$  为波长  $\lambda$  下的未校正吸收系数,  $\text{m}^{-1}$ ;  $\lambda$  为波长, nm;  $D(\lambda)$  为波长  $\lambda$  下的吸光度;  $L$  为光程路径, cm。

2) 三维荧光光谱分析。DOM 的三维荧光光谱分析是在上海天美 FL970 Plus 型荧光光谱分析仪上进行的。仪器激发光源为 150 W 氙弧灯, PMT 电压 700 V, 狭缝宽度为 2.5 nm, 扫描速度设为  $12\ 000 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , 间隔为 5.0 nm。样品扫描波长范围为: 激发波长  $E_x$  为 200~400 nm, 发射波长  $E_m$  为 220~550 nm, 使用 1 cm 石英比色皿, 响应时间为自动。扫描光谱进行仪器自动校正, 以纯水作为空白。

使用 Matlab (2022b) 中的 drEEM0.6、DomFluor 工具箱进行 PARAFAC 分析, 其基本原理是将一个三维矩阵分解为因子数为  $N$  的三线性组份矩阵和对应的残差项<sup>[17]</sup>, 再基于最小二乘法使残差项最小, 其数学表达式如式 (3) 所示。

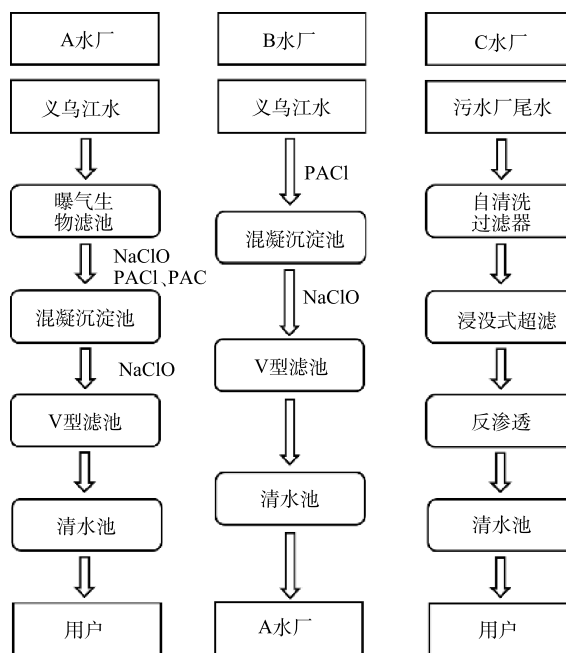


图 1 三水厂处理工艺流程图及取水点

Fig. 1 Process flow chart and sampling points of three water plants

$$X_{i,j,k} = \sum_{f=1}^F a_{i,f} b_{j,f} c_{k,f} + e_{i,j,k} \quad (3)$$

式中： $X_{i,j,k}$  是第  $i$  个样品的第  $j$  个发射波长和第  $k$  个激发波长处的荧光强度； $a_{i,f}$  是第  $i$  个样品中  $f$  组分所占的浓度比例； $b_{j,f}$  和  $c_{k,f}$  分别代表第  $f$  个组分在第  $j$  个发射波长和第  $k$  个激发波长上的估算数值； $F$  为组分数目； $e_{i,j,k}$  为模型残差，代表模型未计算的变异性。

扣除空白并去除瑞利散射和拉曼散射，然后建立平行因子分解 (parallel factors, PARAFAC) 模型，利用残差分析和拆半分析验证模型有效性并确定荧光组分个数，输出荧光组分图<sup>[18]</sup>。随后计算水厂各工艺段样品 DOM 的荧光指数 (fluorescence index, FI)、自生源指数 (autochthonous index, BIX)、腐殖化指数 (the humification index, HIX)。

3) 固相萃取和 FT-ICR MS 分析。使用 PPL 固相萃取柱提取水样中的 DOM。首先将固相萃取小柱放置于多孔真空装置上，使用 18 mL 甲醇 (LC-MS 级) 活化柱子，随后使用 18 mL 酸化超纯水 (pH=2) 淋洗柱子。利用负压吸入酸化过的水样 (pH=2)，使水样在压力的作用下流经柱子，保持流速为  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  左右，萃取出 DOM。然后使用少量酸化超纯水淋洗萃取柱以去除杂质，用氮吹方式使萃取柱内完全干燥，最后使用 6 mL 甲醇洗脱。将萃取后的 DOM 在  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  下避光保存。

萃取后的样品使用 Bruker 公司 Solarix 型 FT-ICR MS 检测，其磁场强度为 15.0 T。离子源为电喷雾离子源 (ESI)，负离子模式。主要检测参数：进样方式为连续进样，进样速度为  $120 \mu\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ ，毛细管入口电压为  $-3.8 \text{ kV}$ ，离子累积时间为 0.2 s，采集质量为 100~1 600 Da。样品检测前用  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  甲酸钠对仪器进行校正，样品检测完成后用 50% 异丙醇进行内标校正。经校正后，检测的质量误差均小于  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。使用 Bruker 数据分析软件鉴定质谱峰的分子式。

## 2 原水水质变化

如图 2 所示，12 月 (冬季)，A 水厂的原水水质较差，原水中总氮与氨氮的含量分别为  $6.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和

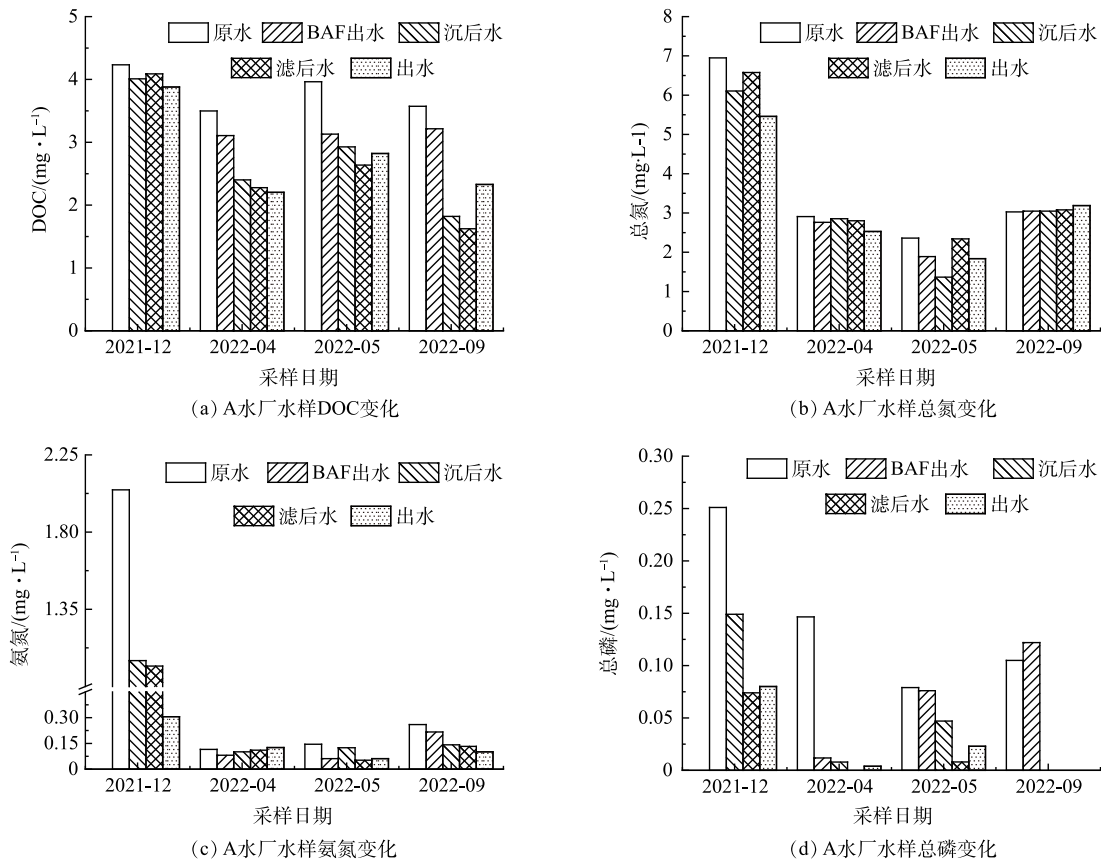


图 2 A 水厂全年水质变化

Fig. 2 Annual change in water quality of water plant A

2.05 mg·L<sup>-1</sup>, 分别是其他季节的 2 倍和 8 倍, 其中总磷的含量也明显高于其他季节。而 4 月(春)、5 月(夏)和 9 月(秋), 3 次原水水质较好的原因可能是雨季大量增加了河流流量, 从而降低了总氮和氨氮等营养物质的浓度<sup>[19]</sup>。12 月, A 水厂对水中 DOC 和总氮的去除效果较差, 对 DOC 的去除率仅为 8%, 但对水体中总磷和氨氮的去除率分别达到 96% 和 85%。2022 年 3 月, 优化工艺后, A 水厂对 DOC 的去除效果明显提升, 去除率达到 27%~37%。这可能是因为 BAF 中的生物膜矿化了一部分可生物降解有机物<sup>[20]</sup>。此外, 4 个季度水厂出水均满足《城市污水再生利用 城市杂用水水质》(GB/T 18920-2020) 的要求。

如图 3 所示, B 水厂 12 月的进水水质同样是全年中最差的, 与之对应的出水水质也是全年最差。该水厂混凝-砂滤工艺对总氮基本没有去除效果, 对水体 DOC 的去除率在 21%~27%, 不及优化工艺后的 A 水厂。此外, B 水厂对氨氮的去除效果不稳定。4 次取样中, 水厂对氨氮的去除率分别为 86%(12 月)、52%(4 月)、88%(5 月)、56%(9 月)。4 月原水氨氮浓度较高, 水厂出水氨氮质量浓度 (0.42 mg·L<sup>-1</sup>) 也比较高, 接近于《城市污水再生利用 城市杂用水水质》推荐的氨氮质量浓度 (0.5 mg·L<sup>-1</sup>)。所以当原水氨氮浓度较高时, B 水厂出水氨氮含量可能存在超标的风险。虽然 B 水厂出水也满足《城市污水再生利用 城市杂用水水质》的要求, 但 B 水厂的传统工艺对总氮和 DOC 的去除效果较差, 对氨氮的去除也不稳定。由此可见, 在处理复杂多变的受污染河水时, B 水厂难以保障出水水质的稳定, 需要对工艺进行优化。

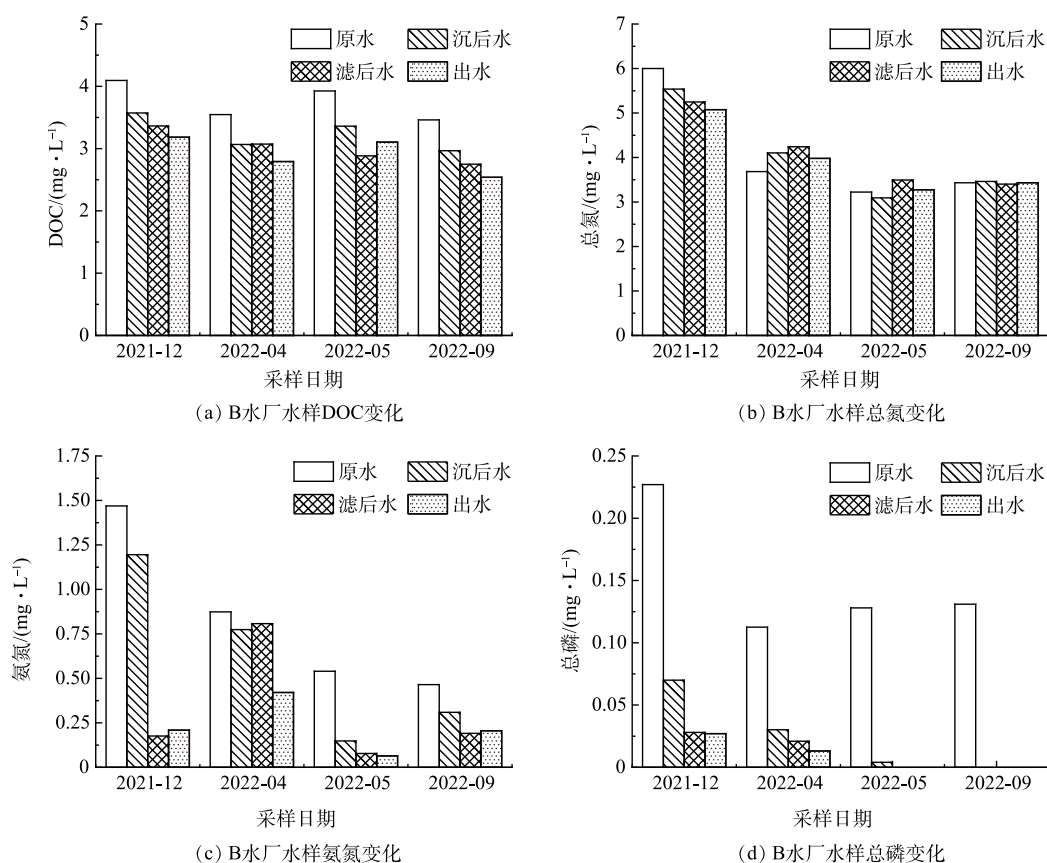


图 3 B 水厂全年水质变化

Fig. 3 Annual change in water quality of water plant B

C 水厂水源为生活污水厂尾水, 其 12 月的水质同样是全年中最差的, 但由于双膜法的优良效果, 出水的各项水质指标一直较为稳定。如图 4 所示, 双膜工艺不仅能够有效去除水体中的总氮、总磷和氨氮 (去除率 > 95%), 而且对 DOC 的去除效果也明显优于混凝工艺, 去除率高达 78%~95%。

3 个水厂对浊度均有较好的去除效果 (表 1), 去除率均在 80% 以上。但 A、B 水厂不能降低水体的总溶解性固体 (total dissolved solids, TDS) 和电导率。C 水厂则能近乎完全去除水中的各种离子。由此可见, 双膜工艺全面优于混凝工艺, 能实现污染水源的净化。

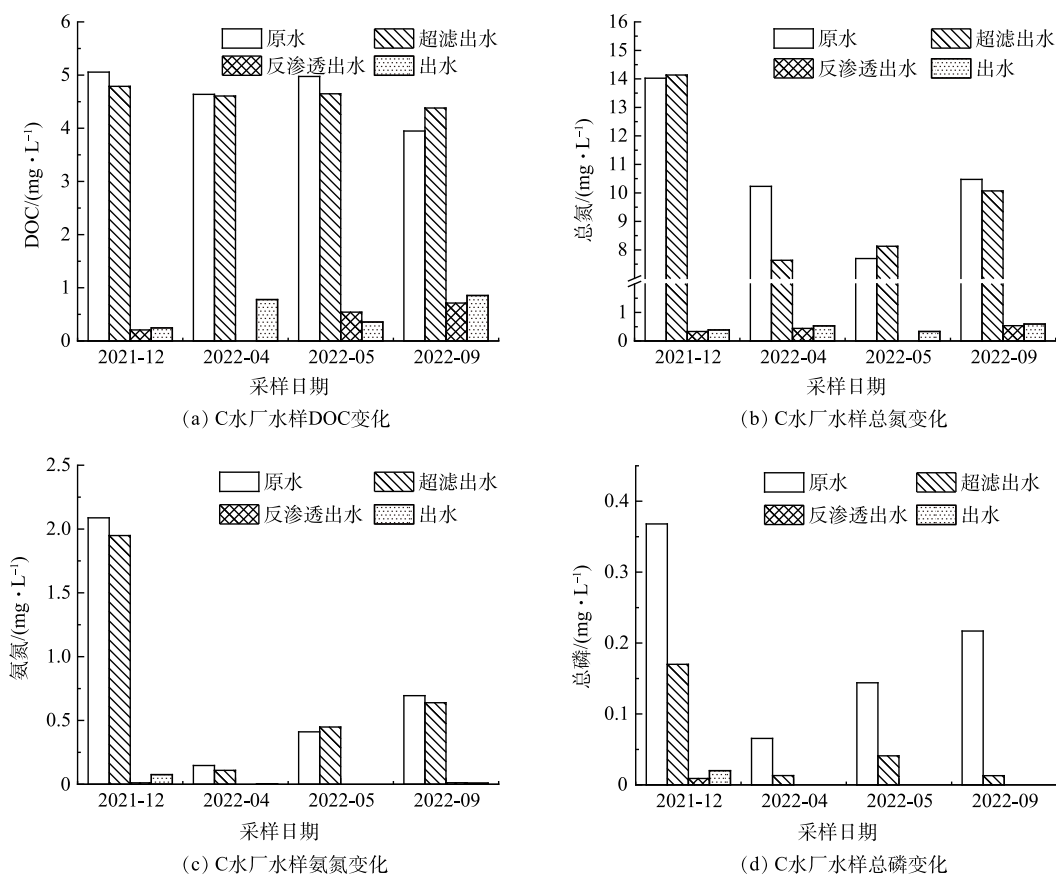


图 4 C 水厂全年水质变化

Fig. 4 Annual change in water quality of water plant C

综上所述，混凝工艺不能有效去除水体中的营养物质 (DOC、总氮)，对水体的离子组成 (TDS、电导率) 也无明显改善，同时受原水水质的影响较大。优化后的工艺能够提高工艺对营养物质的消减，能够提供较为稳定的水源。而双膜工艺能同步去除各种污染物，得到优质水资源。DOM 作为水体微生物可直接利用的碳源，与水体生物稳定性密切相关。混凝工艺残留了大量 DOM，是威胁水体稳定性的潜在因素，所以探究不同工艺对 DOM 的影响是十分必要的。

### 3 不同工艺对水体 DOM 的影响

#### 3.1 水样紫外光谱的变化

发色 DOM(chromophoric dissolved organic matter, CDOM) 具有吸光特性，其紫外-可见吸收光谱能在一定程度上表征其特性<sup>[16]</sup>。具有双键或羟基共轭系统的有机物在 254 nm 处具有很强的吸收，所以可以用  $SUVA_{254}$  来表示 DOM 的芳香性<sup>[16]</sup>， $SUVA_{260}$  来表示 DOM 的疏水性<sup>[21]</sup>。除此之外，355 nm 处的吸收系数  $a(355)$  能表示 CDOM 的相对浓度<sup>[22]</sup>，250 nm 和 365 nm 处吸收系数之比 ( $E_2/E_3$ ) 与 DOM 分子量呈负相关<sup>[23]</sup>。对不同水厂水样 DOM 的光谱数据分析结果见表 2。

A 水厂水样的  $a(355)$  随工艺的运行而下降，BAF 处理后，水样的  $a(355)$  值从 3.68 降至在 2.42。混凝后， $a(355)$  再次大幅度下降至 0.81，这说明 BAF 和混凝有效降低了水体中的 CDOM。氯化消毒可以破坏 DOM 的芳香性结构，混凝沉淀能够有效去除水体中疏水性 DOM<sup>[24]</sup>，两者致使 A 水厂沉后水和滤后水的

表 1 不同水厂对浊度、TDS 和电导率的去除率

Table 1 The removal rates of turbidity, TDS and conductivity in different water treatment plants

水厂	浊度去除率%	TDS去除率%	电导率去除率%
A	80~97	<0.01	<0.01
B	81~97	<0.05	<0.04
C	81~97	96~97	96~98

SUVA<sub>254</sub> 和 SUVA<sub>260</sub> 明显下降。BAF 和砂滤池能过滤掉大分子物质,水样  $E_2/E_3$  值有所上升。混凝倾向于去除相对分子量较大的 DOM<sup>[25-26]</sup>,所以混凝沉淀过后,水样  $E_2/E_3$  值大幅度上升。

B 水厂沉后水的  $a(355)$  值从 4.26 降到 1.26, SUVA<sub>254</sub> 值从 5.08 降至 3.96, SUVA<sub>260</sub> 值从 4.79 降至 3.68。这说明 B 水厂也能够有效降低水体中 CDOM 和芳香性 DOM 含量。值得注意的是, B 水厂在消毒过滤后, SUVA<sub>254</sub> 与 SUVA<sub>260</sub> 值升高。已有研究表明消毒剂会导致藻类释放有机质进入水体<sup>[27]</sup>,因此推测消毒破坏了水中藻类和微生物的细胞膜,导致其释放一部分芳香类物质进入水体,随着消毒剂的持续作用,这部分物质的芳香性结构最终被破坏,使最后出水的 SUVA<sub>254</sub> 与 SUVA<sub>260</sub> 值降低。

C 水厂超滤处理后,水样的紫外光谱特征值并无明显变化,表明超滤并未有效截留水中的 DOM。反渗透处理后,  $a(355)$  从 2.54 降到 0.12,水中 CDOM 几乎被完全去除。SUVA<sub>260</sub> 从 3.46 降至 2.71,说明反渗透对疏水性 DOM 的去除效果更好。反渗透能过滤掉所有大分子 DOM,对比  $E_2/E_3$  值时,365 nm 处的紫外光谱无吸收。

对比 3 水厂水样的紫外光谱特征值发现,在去除 CDOM 的过程,双膜工艺明显占优,优化工艺与传统工艺相比并无明显优劣。

### 3.2 水样三维荧光特征分析

3D-EEM 可以方便、快速地表征 DOM 中的荧光成分。本研究采用 3D-EEM 分析水厂水样,以探究 DOM 在水厂各工艺段的变化。为探究 DOM 来源,计算了水样的荧光特征参数(表 3)。

自身源性指数 BIX(Ex=310 nm 时,Em 在 380 nm 与 430 nm 处的荧光强度的比值)反映了 DOM 中自身源组分的大小。3 个水厂原水水样 BIX 值均大于 1,说明水体中的 DOM 主要由水生植物及浮游微生物代谢产生,水体有强烈的自身源特征<sup>[27]</sup>。荧光指数 FI(Ex=370 nm,Em 在 450 nm 与 500 nm 处荧光强度的比值)可以表征 DOM 中类腐殖质组分的来源情况<sup>[28]</sup>,3 个水厂原水的 FI 值均小于 1.3,表明 DOM 中的腐殖质组分多为陆地和土壤输入。腐殖化因子 HIX(Ex=254 nm

时,Em 在 435~480 nm 区域积分值与 300~345 nm 区域积分值之比)表征 DOM 的腐殖化程度<sup>[18]</sup>。有研究<sup>[28]</sup>表明,当 HIX>0.9 时,表明 DOM 有显著腐殖质特征;当 HIX<0.8 时 DOM 为弱腐殖质特征。各水厂原水 HIX 值均低于 0.8,水样 DOM 腐殖化程度较低。荧光光谱特征参数共同说明了 3 水厂原水的 DOM 主要由微生物活动产生,腐殖化程度较低,含有的少量腐殖质主要由陆地和土壤输入。

此外,观察到 A 和 B 水厂沉后水与滤后水的 HIX 值都有明显下降,这说明混凝沉淀与消毒过滤能够去

表 2 5 月各水样的 DOM 的紫外光谱特征参数

Table 2 UV characteristic parameters of DOM in water samples in May

水样	$a(355)$	SUVA <sub>254</sub>	SUVA <sub>260</sub>	$E_2/E_3$
A原水	3.68	4.82	4.53	6.69
A BAF出水	2.42	4.88	4.59	9.35
A沉后水	0.81	3.25	2.94	17.99
A滤后水	0.23	2.47	2.21	32.69
A出水	0.46	2.63	2.39	36.87
B原水	4.26	5.08	4.79	6.26
B沉后水	1.62	3.96	3.68	15.27
B滤后水	1.39	4.13	3.81	18.31
B出水	1.04	3.66	3.37	21.16
C原水	2.54	3.55	3.23	10.53
C UF水	2.54	3.80	3.46	12.03
C RO水	0.12	3.13	2.71	—
C出水	0	2.82	2.18	—

表 3 5 月、9 月各水样的 FI、BIX、HIX

Table 3 Fluorescence index, autochthonous index and the humification index of water samples in May and September

水样	5月			9月		
	FI	BIX	HIX	FI	BIX	HIX
原水	1.12	1.19	0.27	1.05	1.09	0.41
A BAF出水	1.13	1.20	0.26	1.03	1.07	0.40
A沉后水	1.13	1.22	0.22	1.01	1.09	0.13
A滤后水	1.26	1.40	0.10	1.00	1.10	0.13
A出水	1.21	1.33	0.14	1.30	1.44	0.11
B原水	1.09	1.16	0.31	1.03	1.08	0.41
B沉后水	1.15	1.25	0.27	1.13	1.20	0.36
B滤后水	1.21	1.32	0.23	1.11	1.17	0.35
B出水	1.22	1.34	0.23	1.15	1.26	0.30
C原水	0.96	1.03	0.67	0.95	1.01	0.66
C UF水	0.97	1.05	0.67	0.95	1.01	0.66
C RO水	1.93	2.85	0.04	1.41	1.75	0.27
C出水	1.28	1.73	0.13	1.66	1.69	0.28

除部分腐殖质<sup>[29]</sup>，使得水样的腐殖化程度降低。由于水体腐殖化程度较低，A 和 B 水厂未能改变水体 DOM 的主要成分。C 水厂 RO 处理后，FI 值上升至 1.41~1.93，腐殖质中内源微生物输入部分的占比扩大，成为腐殖质中的主要组分。BIX 大幅度上升，与之对应的 HIX 大幅下降，说明 DOM 的腐殖化程度进一步下降，自身源性增强。结合紫外光谱特征值的结论，可以推测，陆地输入的腐殖质多为大分子物质且具有一定的芳香性，而 C 水厂水体中残留的小分子物质主要是水生植物与微生物产生类蛋白质类物质。

双膜工艺对 DOC 的去除率极高 (78%~90%)，这是因为反渗透膜截留了大分子物质，保障了出水安全。但混凝对 DOC 的去除效果差，出水残留了大量 DOM，还需探究 A 和 B 水厂水体 DOM 的组成与变化。故使用 PARAFAC 算法分析 2 水厂水样 DOM 的荧光光谱，得到 3 组类蛋白质组分和 1 组类腐殖质组分 (图 5)。

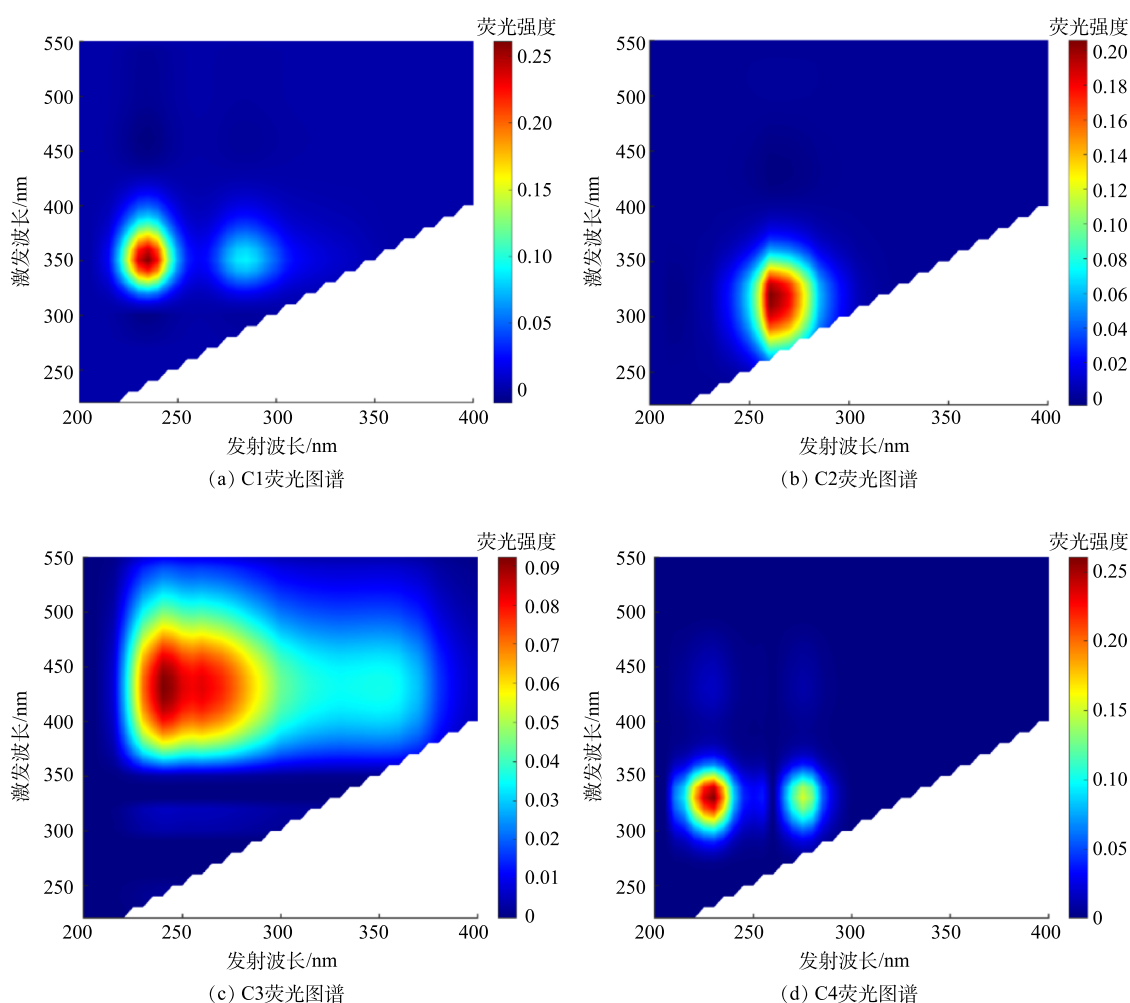


图 5 A/B 水厂水样中的荧光成分

Fig. 5 Fluorescent components in water samples from water treatment plant A/B

将各组分的光谱信号与 OpenFluor 数据库<sup>[30]</sup>进行比对，C1、C2、C3 的 Tucker 收敛系数 (TCC) 均高于 0.97，表明这 3 种荧光成分是环境中常见的物质。其中，C1(Ex/Em=240(280)/350 nm) 为类色氨酸组分，属于生物降解的类蛋白质物质<sup>[31-32]</sup>。C2(Ex/Em=265/315 nm) 是类蛋白质类组分，与芳香族氨基酸极为相似，在已有的研究中被认为是易被生物降解的物质<sup>[31, 33-34]</sup>。组分 C3(Ex/Em<260(320)/440 nm) 传统上被称为陆地来源的腐殖质类组分，通常具有较高的分子量与芳香性<sup>[34-37]</sup>。而 C4(Ex/Em<230(276)/340 nm) 未匹配到相似度较高的组分，但在相关研究中 (0.93<TCC<0.95)，该组分被识别为类色氨酸组分<sup>[18, 38-39]</sup>。如图 6(a) 所示，A、B 水厂各工艺段水体的 DOM 中，类色氨酸组分 C1 和 C4 占主要地位 (54%~67%)，类蛋白质组分 C2(22%~39%) 次之，类腐殖质组分 C3(4%~13%) 占比最小。这一结果与荧光光谱特征参数的结果一致。因为

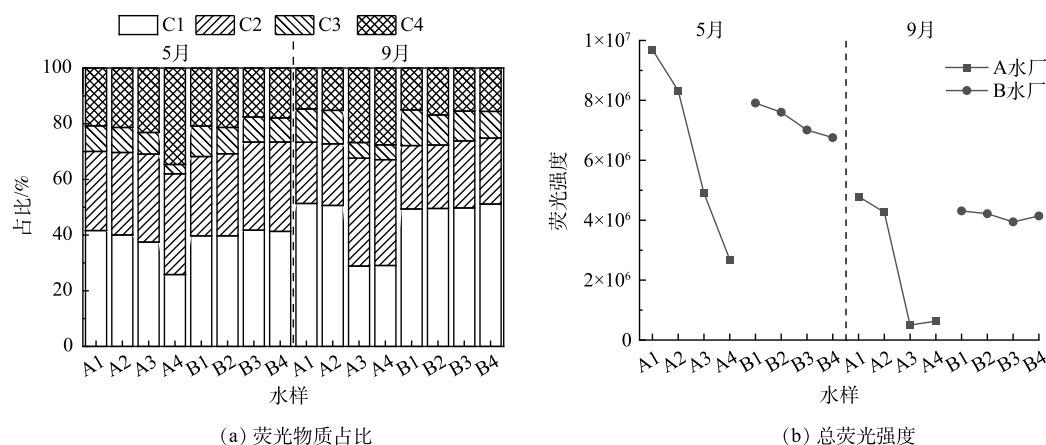


图 6 A/B 水厂水样中的荧光物质的占比和总荧光强度

Fig. 6 Fluorescence proportion and total fluorescence intensity of fluorescent components in water samples from water treatment plant A/B

夏(5月)、秋(9月)两季河水中水生植物与浮游微生物生长代谢迅速,产生了大量类蛋白质类的 DOM,而混凝对蛋白质类脂肪族物质以及分子质量较小的 DOM 的去除效果较差<sup>[40]</sup>。这 2 个因素能在一定程度上解释 2 水厂各工艺段水体 DOM 荧光组成的变化。

在 B 水厂水样 DOM 的荧光组分中,只有 C3 与水样 DOC 含量呈正相关( $P < 0.05$ ),而 DOC 含量随工艺进行而降低,这说明传统工艺优先去除水中类腐殖质物质。而 C3 组分占比太小,混凝沉淀和过滤消毒对类蛋白质组分的去除效果差,所以水厂各阶段出水的总荧光峰强度下降幅度低,水厂出水中残留了大量类蛋白质类有机物。其中 C2 组分易被生物降解,C1 与 C3 为色氨酸类组分,波长较短的部分( $< 250\text{nm}$ )优先被微生物利用<sup>[41]</sup>。这表明 B 水厂出水的生物稳定性可能较差,微生物风险较大。

从图 6(b)中可以看出,A 水厂出水 DOM 的总荧光强度大幅度降低,说明 A 水厂能有效降低原水中的荧光溶解性有机质(fluorescent dissolved organic matter, FDOM)的含量。A 水厂在混凝过程中添加了活性炭,活性炭能够增大混凝过程中形成的絮体,提高混凝效果<sup>[42-43]</sup>,并且活性炭的吸附作用也能去除一些芳香类蛋白质。所以 A 水厂混凝的效果远优于 B 水厂。滤后水中 C1 与 C3 占比出现明显下降,C2 与 C4 的占比升高,说明优化工艺优先去除 C1 和 C3 组分,对 C2 和 C4 组分的去除效果较差。C1、C3 与 DOC 含量显著正相关( $P < 0.01$ ),C2 与 DOC 含量正相关( $P < 0.05$ ),C4 与 DOC 含量无相关性,4 组分物质与 DOC 的相关性也证明了优化工艺对 C1 和 C3 组分的去除效果较好。消毒过程表现出对 DOM 的选择性去除,其原因可能在于 C1 与 C3 组分中含有较多的芳环和烯键等不饱和碳键,优先与消毒剂反应,而 C2 与 C4 所含的不饱和键较少,还原性比 C1 与 C3 弱,与消毒剂的反应活性较低。有研究表明,加氯量较少时,消毒剂优先参与微生物灭活,当加氯量超过一定剂量,消毒过滤才对 DOM 有明显的去除<sup>[44]</sup>。所以,可能是消毒剂的用量较低,导致 B 水厂滤后水和 A 水厂沉后水(混凝前加氯)的荧光组成未出现较大变化。A 水厂出水残留的荧光组分同样为 C1、C2 和 C3,生物可利用性强,但其总荧光峰强度降低了 70%,降低了出水的微生物风险。

综上所述,传统工艺能去除部分大分子陆源腐殖质,但不能有效去除水体中的类蛋白质类 DOM,这类易降解的物质残留在水体中会增加水体的微生物风险。优化工艺能极大的提高水厂对 FDOM 的去除,实现类腐殖质与类蛋白质 DOM 的有效去除。双膜工艺可以有效的去除水体中大部分 DOM。

### 3.3 混凝沉淀过程中 DOM 的高分辨率质谱的分析

为了探究混凝过程中 DOM 分子组成的详细变化,取 B 水厂原水与沉后水进行了高分辨率质谱的分析。将原水 DOM 样品的分子组成用 Van Krevelen(VK)图(图 7(a))来表示,为了清晰对比混凝后 DOM 分子组成的变化,将沉后水中未变化的分子(resistant),被去除的分子(removed)和新产生的分子(produced)绘制成 VK 图(图 7(b))。按照 O/C 和 H/C 分别为横、纵坐标把 VK 图分为 7 个区域,包括木质素、单宁、含氮饱和类物质、不饱和碳氢化合物、氨基糖、碳水化合物、稠环芳烃及其他物质,各区域代表的化合物占比如图 7(d)所示。

如图 7(a)和图 7(d)所示,木质素是 B 水厂原水中的主要成分,其占比达到 75%。沉淀过程后,木质素



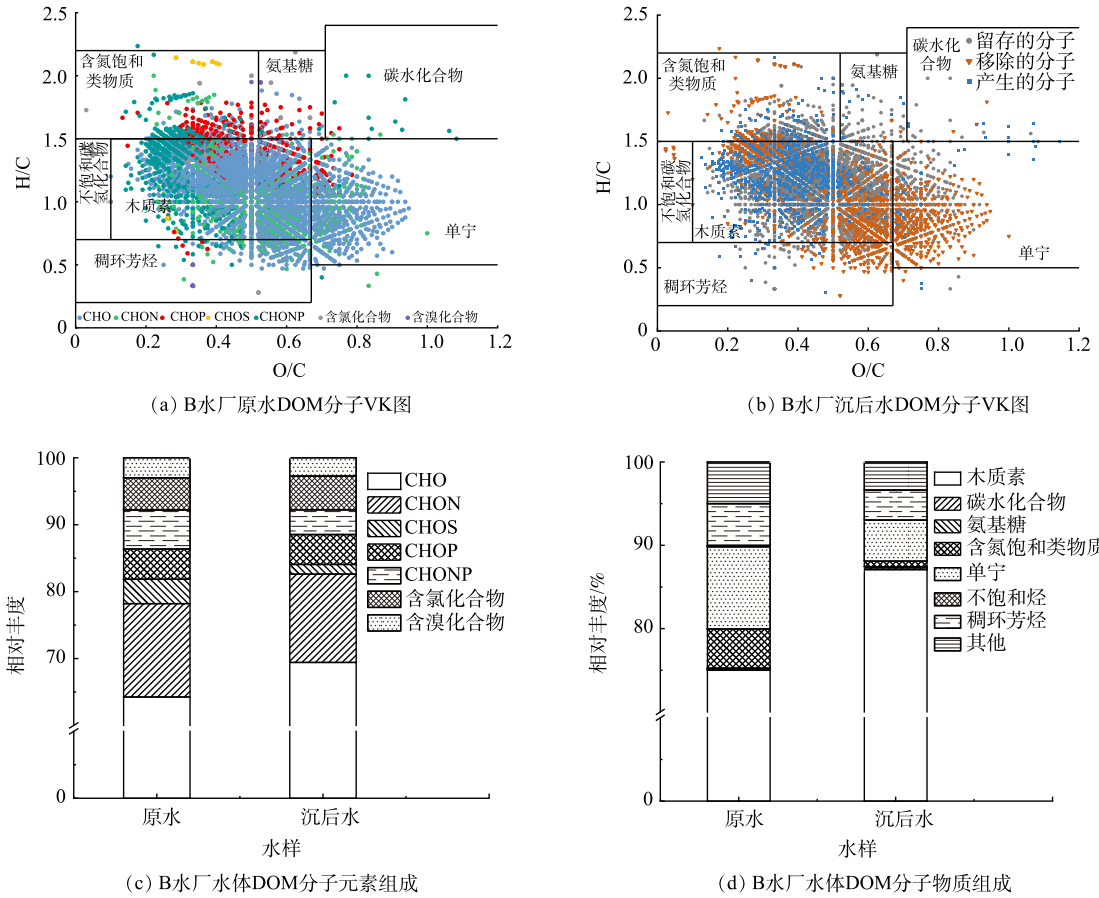


图 7 B 水厂原水和沉后水中 DOM 的 VK 图及其基于元素组成和物质组成分类的 DOM 分子组成的相对丰度

Fig. 7 VK plots of DOM in raw water and settled water of water treatment plant B and the relative abundance of DOM molecular composition based on the elemental composition and material composition classification

的占比进一步增加至 87%，而单宁的占比由 9.9% 下降至 4.9%，含氮饱和和类物质的占比由 4.7% 下降至 0.65%。从图 7(b) 可以看出，混凝倾向于去除 O/C 较高且 H/C 较低的物质。这类物质主要为单宁，还包括部分稠环芳烃与木质素，这些物质通常具有较高的芳香性和疏水性。这也是混凝后  $SUVA_{254}$  及  $SUVA_{260}$  降低的直接原因。从元素组成 (图 7(c)) 来看，混凝后 CHON 分子占比无较大的变化，说明混凝难以去除 DOM 中的类色氨酸组分和类酪氨酸组分。CHOS 和 CHONP 分子的占比降低，说明混凝能有效去除水体中的溶解性有机磷与溶解性有机硫。

通过 B 水厂混凝前后的等效双键 (double bond equivalent, DBE) 与碳原子数之间的关系 (图 8) 也能够

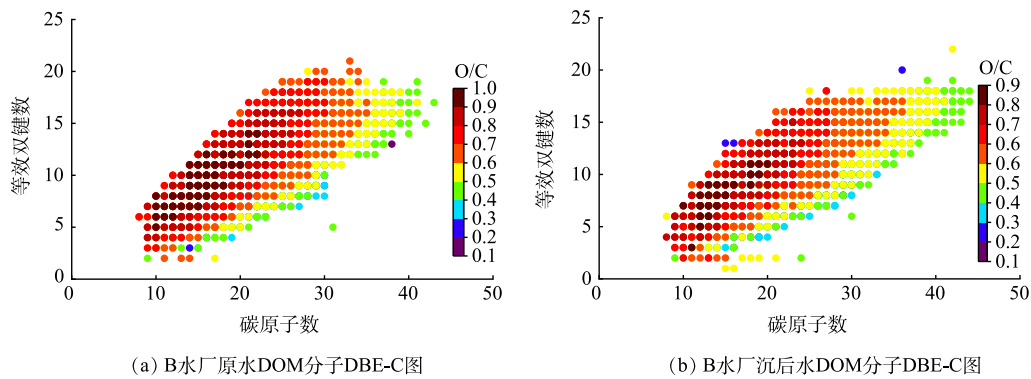


图 8 B 水厂原水和沉后水 DOM 分子的 DBE-C 图

Fig. 8 DBE vs C number plots of DOM in raw water and settled water of water treatment plant B

看出, 混凝过后含有高 O/C 比和高 DBE/C 比的物质被去除, C 原子数大于 15 的分子明显减少, 这些大分子高芳香性物质的去除也与前文混凝倾向于去除疏水性较高的陆源腐殖质的结论一致。

#### 4 结论

1) 混凝工艺不能有效去除 DOC 与总氮, 且对氨氮的去除效果不稳定。优化工艺 (BAF、预氯化、活性炭助凝) 能维持水厂出水的稳定。双膜工艺可以提供最优质的水资源。

2) A 和 B 水厂水体 FDOM 包含 3 个类蛋白质组份 (C1、C2 和 C4) 和 1 个类腐殖质组份 C3。其类蛋白质组份的含量占绝对优势, 达到总荧光强度的 87% 以上。

3) 混凝工艺 (B 水厂) 只能去除部分陆源腐殖质, 而优化工艺能大幅度消减水体 FDOM。双膜法能够去除绝大部分 DOM。为保障 B 水厂出水安全, 可以通过加入 BAF、添加预氧化阶段和加入助凝剂等手段来优化水处理工艺。

4) FT-ICR-MS 的检测结果表明, 混凝对高芳香性的木质素和单宁类物质的去除效果较好。

#### 参考文献

- [1] 张洪刚, 焦茹媛, 王聪, 等. 义乌市水库型水源地保护与水质提升策略研究——以岩口水库为例[J]. *环境保护科学*, 2021, 47(2): 9-14.
- [2] 鲍倩倩, 谢磊, 周杨军, 等. 水资源紧缺约束下义乌市人口承载力研究[J]. *水利规划与设计*, 2020, 30(9): 47-51.
- [3] 邵志平, 徐圣君, 秦玉, 等. 基于水资源可持续发展与水生态文明建设的义乌“五水共治”新模式[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(4): 1149-1156.
- [4] 邵志平, 朱红斌. 义乌市全域分质供水工作机制探索与实践[J]. *中国水利*, 2020, 37(21): 51-52.
- [5] 白昊阳. 分质供水水资源优化配置研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [6] 田林莉. 城市分质供水系统研究[D]. 四川: 重庆大学, 2007.
- [7] SCHEILI A, DELPLA I, SADIQ R, et al. Impact of raw water quality and climate factors on the variability of drinking water quality in small systems[J]. *Water Resources Management*. 2016, 30(8): 2703-2718.
- [8] RODRIGUES V, ESTRANY J, RANZINI M, et al. Effects of land use and seasonality on stream water quality in a small tropical catchment: The headwater of corrego agua limpa, sao paulo (brazil) [J]. *Science of the Total Environment*. 2018, 622(25): 1553-1561.
- [9] SHAFIQUZZAMAN M, HAIDER H, BHUIYAN M A, et al. Spatiotemporal variations of DOM components in the kushiro river impacted by a wetland[J]. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, 27(15): 18287-18302.
- [10] DELPLA I, BOUCHARD C, DOREA C, et al. Assessment of rain event effects on source water quality degradation and subsequent water treatment operations[J]. *Science of the Total Environment*. 2022, 866(3): 161085-161085.
- [11] PRICE J I, HEBERLING M T. The effects of source water quality on drinking water treatment costs: a review and synthesis of empirical literature[J]. *Ecological Economics*. 2018, 151: 195-209.
- [12] NA S H, KIM M J, KIM J T, et al. Microplastic removal in conventional drinking water treatment processes: Performance, mechanism, and potential risk[J]. *Water Research*. 2021, 202(13): 117417-117417.
- [13] LI M, YANG Q, FANG G, et al. Refractory fluorescent dissolved organic matter in conventional and membrane-based drinking water treatment processes[J]. *Chemosphere*. 2022(4): 293-293.
- [14] ZHANG Z, JING R, HE S, et al. Coagulation of low temperature and low turbidity water: Adjusting basicity of polyaluminum chloride (PAC) and using chitosan as coagulant aid[J]. *Separation and Purification Technology*. 2018, 206(29): 131-139.
- [15] HURST A M, EDWARDS M J, CHIPPS M, et al. The impact of rainstorm events on coagulation and clarifier performance in potable water treatment[J]. *Science of the Total Environment*. 2004, 321(13): 219-230.
- [16] ZHANG F, ZHANG W, WU S, et al. Analysis of UV-Vis spectral characteristics and content estimation of soil DOM under mulching practices[J]. *Ecological Indicators*. 2022, 138(1): 108869-108878.
- [17] 李惠平. 纳滤膜在高品质饮用水处理中的应用研究[D]: 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- [18] DU Y, ZHANG Y, CHEN F, et al. Photochemical reactivities of dissolved organic matter (DOM) in a sub-alpine lake revealed by EEM-PARAFAC: An insight into the fate of allochthonous DOM in alpine lakes affected by climate change[J]. *Science of the Total Environment*. 2016, 568(15): 216-225.
- [19] YANG J, GAO C, ZHANG X. The impacts of precipitation on fluorescent dissolved organic matter (FDOM) in an urban river system[J]. *Water*. 2022, 14(15): 2323.
- [20] XIANG S, HAN Y, JIANG C, et al. Composite biologically active filter (BAF) with zeolite, granular activated carbon, and suspended biological carrier for treating algae-laden raw water[J]. *Journal of Water Process Engineering*. 2021, 42(1): 102188-102196.
- [21] WANG X W, LIU Z Q, XIONG K N, et al. Characteristics and controlling factors of soil dissolved organic matter in the rainy season after vegetation restoration in a karst drainage area, South China[J]. *Catena*. 2022, 217(1): 106483-106487.
- [22] JIANG T, WANG D Y, MENG B, et al. The concentrations and characteristics of dissolved organic matter in high-latitude lakes determine its ambient reducing capacity[J]. *Water Research*. 2020, 169(1): 115217-115217.
- [23] WANG J J, DAHLGREN R A, CHOW A T. Controlled burning of forest detritus altering spectroscopic characteristics and chlorine reactivity of dissolved organic matter: effects of temperature and oxygen availability[J]. *Environmental Science & Technology*. 2015, 49(24): 14019-14027.
- [24] ZHOU Y, XIE Y, WANG M, et al. In-situ characterization of dissolved organic matter removal by coagulation using differential UV-Visible absorbance spectroscopy[J]. *Chemosphere*. 2019, 242(1): 125062-125068.

- [25] WANG D S, ZHAO Y M, YAN M Q, et al. Removal of DBP precursors in micro-polluted source waters: A comparative study on the enhanced coagulation behavior[J]. *Separation and Purification Technology*. 2013, 118(30): 271-278.
- [26] HE H, XU H, LI L F, et al. Molecular transformation of dissolved organic matter and the formation of disinfection byproducts in full-scale surface water treatment processes[J]. *Science of the Total Environment*. 2022, 838(P4): 156547-156547.
- [27] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary[J]. *Organic Geochemistry*. 2009, 40(6): 706-719.
- [28] MAIE N, PARISH K J, WATANABE A, et al. Chemical characteristics of dissolved organic nitrogen in an oligotrophic subtropical coastal ecosystem[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006, 70(17): 4491-4506.
- [29] VITHARUCH Y, CHATYAPHA T, PHANWATT P. Changes in optical properties and molecular composition of dissolved organic matter and formation of disinfection by-products during conventional water treatment processes[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2022, 9(1): 161-175.
- [30] MURPHY K R, STEDMON C A, WENIG P, et al. OpenFluor— an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment[J]. *Analytical Methods*. 2014, 6(3): 658-661.
- [31] MURPHY K R, HAMBLY A, SINGH S, et al. Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: toward a unified PARAFAC model[J]. *Environmental Science & Technology*. 2011, 45(7): 2909-2916.
- [32] YANG L, CHENG Q, ZHUANG W E, et al. Seasonal changes in the chemical composition and reactivity of dissolved organic matter at the land-ocean interface of a subtropical river[J]. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019, 26(24): 24595-24608.
- [33] BRÜNJES J, SEIDEL M, DITTMAR T, et al. Natural asphalt seeps are potential sources for recalcitrant oceanic dissolved organic sulfur and dissolved black carbon[J]. *Environmental Science & Technology*. 2022, 56(12): 9092-9102.
- [34] PODGORSKI D C, ZITO P, MCGUIRE J T, et al. Examining natural attenuation and acute toxicity of petroleum-derived dissolved organic matter with optical spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*. 2018, 52(11): 6157-6166.
- [35] CHEN M, KIM S-H, JUNG H-J, et al. Dynamics of dissolved organic matter in riverine sediments affected by weir impoundments: Production, benthic flux, and environmental implications[J]. *Water Research*. 2017, 121(1): 150-161.
- [36] PAINTER S C, LAPWORTH D J, WOODWARD E M S, et al. Terrestrial dissolved organic matter distribution in the North Sea[J]. *Science of the Total Environment*. 2018, 630(15): 630-647.
- [37] AMARAL V, ROMERA-CASTILLO C, FORJA J. Submarine mud volcanoes as a source of chromophoric dissolved organic matter to the deep waters of the Gulf of Cádiz[J]. *Scientific Reports*. 2021, 11(1): 3200-3211.
- [38] SHENG Y, YAN C, NIE M, et al. The partitioning behavior of PAHs between settled dust and its extracted water phase: Coefficients and effects of the fluorescent organic matter[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2021, 223(15): 112573-112580.
- [39] LEE D, KWON M, AHN Y, et al. Characteristics of intracellular algogenic organic matter and its reactivity with hydroxyl radicals[J]. *Water Research*, 2018 (1), 144: 13-25.
- [40] WILLIAMS C J, CONRAD D, KOTHAWALA D N, et al. Selective removal of dissolved organic matter affects the production and speciation of disinfection byproducts[J]. *Science of the Total Environment*. 2019, 652(20): 75-84.
- [41] SHI J, ZHAO Y, WEI D, et al. Insight into transformation of dissolved organic matter in the Heilongjiang River[J]. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018, 26(4): 3340-3349.
- [42] AGUILAR M I, SAEZ J, LLORENS M, et al. Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process[J]. *Water Research*. 2002, 36(11): 2910-2919.
- [43] SZLACHTA M, ADAMSKI W. Effect of powdered activated carbon on the settleability and adsorptive properties of coagulation sludge[J]. *Ochrona Srodowiska*. 2009, 31(1): 37-40.
- [44] 李璐瑶. 次氯酸钠深度处理城市污水厂二级出水的试验研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2012.

(责任编辑: 曲娜)

## Analysis of water quality changes in dual water supply system in Yiwu city

SUN Niannian<sup>1</sup>, HE Hang<sup>2</sup>, LI Lanfeng<sup>2</sup>, YANG Xiaoyin<sup>2,3</sup>, YANG Xiaofang<sup>3,4</sup>, LIAO Guiying<sup>1</sup>,  
WANG Dongsheng<sup>2,5</sup>, ZHANG Weijun<sup>2,4,\*</sup>

1. School of Materials and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. Yangtze River Delta (Yiwu) Ecological Environment Research Center, Yiwu 422000, China; 4. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 5. College of Resources and Environment, Zhejiang University, Hangzhou 310000, China

\*Corresponding author, E-mail: [zhwj\\_1986@126.com](mailto:zhwj_1986@126.com)

**Abstract** To explore the changes in water quality and organic matter in the dual water supply system of Yiwu city, the water quality changes along the process in three water treatment plants were investigated in the four quarters, and the removal effects of dissolved organic matter (DOM) by the treatment process were analyzed by spectroscopy technology and high-resolution mass spectrometry. The results showed that the removal rates of total phosphorus and ammonia nitrogen by the traditional process (coagulation/sedimentation-sand filtration) could reach over 80% and 50%, respectively, while the removal effects of total nitrogen and total dissolved organic carbon (DOC) were poor. The ultrafiltration (UF)-reverse osmosis (RO) process was superior to the traditional process, and it could reduce the concentrations of nutrients and organic matter to extremely low levels (removal rate > 90%). EEMs-PARAFAC showed that the coagulation-sedimentation only significantly removed the fractions of terrestrial humic from surface water, but was less effective in removing protein-like fractions. The data of high-resolution mass spectrometry also showed that coagulation had a good effect on the removal of lignin, tannin and condensed aromatic hydrocarbons. By adding a biological aerated filter before coagulation and dosing powdered activated carbon during the coagulation process, the removal effects of protein-like fractions and humic fractions (70% reduction in total fluorescence peak intensity) could be greatly improved. This study can provide a theoretical basis for water treatment process optimization.

**Keywords** dual water supply; water quality; UV spectrum; fluorescence spectrum; dissolved organic matter