黄慧婷,陆瑞,邹放,等. 基于 EEMs 和 UV-Vis 法相结合的北方某城市原水三氯甲烷生成预测[J]. 净水技术, 2024, 43(8): 135-139,174. HUANG H T, LU R, ZOU F, et al. Chloroform formation prediction in raw water of a northern city based on the combined EEMs and UV-Vis methods [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(8): 135-139,174.

基于 EEMs 和 UV-Vis 法相结合的北方某城市原水三氯甲烷生 成预测

黄慧婷*,陆 瑞,邹 放,汪 洋,李春暖 (北京市自来水集团有限责任公司,北京 100192)

摘 要 以北方城市某水厂采集的原水作为研究对象,利用三维荧光光谱进行测定,通过计算荧光指数(FI)判断原水中溶解 性有机物(DOM)的来源,并考察加氯后的三氯甲烷生成情况与水中 DOM 紫外-可见分光光谱特性之间的联系。结果表明,当 水厂的原水中 DOM 主要为微生物的代谢产物时,加氯后三氯甲烷的生成量可通过测定溶解性有机物在 280 nm 处吸光度,进 行负对数计算得到-lnA₂₈₀ 来反映三氯甲烷生成量,由此提供了一种更加操作简单、成本较低的预测三氯甲烷质量浓度的 方法。

关键词 饮用水 溶解性有机物(DOM) 氯消毒 三氯甲烷 紫外吸收光谱
中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)08-0135-06
DOI: 10.15890/j. cnki. jsjs. 2024. 08. 018

Chloroform Formation Prediction in Raw Water of a Northern City Based on the Combined EEMs and UV-Vis Methods

HUANG Huiting * , LU Rui, ZOU Fang, WANG Yang, LI Chunnuan

(Beijing Waterworks Group Co., Ltd., Beijing 100192, China)

Abstract The three-dimensional fluorescence spectra were used to determine the origin of dissolved organic matter (DOM) in raw water by calculating the fluorescence index (FI) and to investigate the relationship between the production of trichloromethane after chlorination and the UV-Vis spectral properties of DOM in water. The results showed that when the DOM in the raw water was mainly metabolites of microorganisms, the amount of trichloromethane produced after chlorination could be calculated by measuring the absorbance of the dissolved organic matter at 280 nm and calculating the negative logarithm $-\ln A_{280}$. This provides a simpler and less costly method of predicting the mass concentration of trichloromethane.

Keywords drinking water dissolved organic matter (DOM) chlorine disinfection trichloromethane UV absorption spectroscopy

溶解性有机物(DOM)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,主要包含羧 基、苯酚、烯醇、羰基、胺、羟基、硫醇等官能团^[1]。 DOM 作为生物群中碳和能量的重要来源,是驱动大 部分生物地球化学作用的底物,也是水体水质变化 的重要环境因子^[2]。DOM 广泛分布于地表原水中, 其组分含量和结构特征与污染来源之间有非常紧密 的联系,研究^[3-5]证实水体中 DOM 的来源主要包括 自养型藻类与生物等残体凋零破碎等内源性代谢产 物和经表面径流与大气沉降进入水体的陆源有 机质。

消毒是指杀灭或清除外环境中的病原微生物及 其他有害微生物,但通常它并不要求杀灭和清除所 有的微生物,只要求使致病微生物下降至不能再引 起疾病的程度。通常水厂是通过化学或物理手段来 达到消毒的目的,目前在水厂中应用的消毒工艺主 要包括氯消毒工艺、氯胺消毒工艺和 UV 消毒工艺 等。据统计,我国有 99.5%的水厂采用氯消毒工

[[]收稿日期] 2023-04-25

[[]基金项目] 国家重点研发计划项目(2021YFC3200904)

[[]通信作者] 黄慧婷(1984—),女,硕士,高级工程师,研究方向 为饮用水安全技术,E-mail:angel8026@ aliyun.com。

艺^[6]。在饮用水消毒过程中,DOM 会与含氯消毒剂 (如 NaClO、ClO₂、氯胺等)发生反应,生成一系列的 消毒 副 产 物 (DBPs)^[7],其 中 三 卤 甲 烷 (trihalomethanes,THMs)是饮用水处理过程中与含 氯消毒剂发生反应生成的最为典型 DBPs,三氯甲烷 是最主要的成分^[8]。因而,DOM 被认为是加氯消毒 过程中生成 THMs 的主要前体物质。

江钆泓等^[9]选取了以南方某市具有代表性的7 个水厂为研究对象,以原水和出厂水的常规水质指 标(温度、pH、溶解氧、余氯、氨氮、硝酸盐氮、总氮、 DOC、UV₃₅₄)作为自变量,出厂水 THMs 浓度为因变 量,采用 IBM SPSS Statistics 20 作多元线性回归,得 到原水和出厂水水质与 THMs 生成量的预测回归方 程,由此对 THMs 质量浓度进行预测。另外,蔡力童 等^[10]利用三维荧光-区域积分法(3D-EEMs-FRI)和 DAX-8 树脂富集分离技术,考察南方某3个水库中 DOM 的组成,研究各组分的荧光光谱特征,确定 THMs 的生成潜能及主要前体物,从而揭示 DBPs 生 成势与前体物的联系。林英姿等[11]提出了一种基 于多元线性回归法预测饮用水 DBPs 的方法,通过 获取待预测饮用水的水龄预测数据和待预测饮用水 的水质数据,将水龄预测数据和水质数据输入预测 饮用水 DBPs 的线性回归方程,得到饮用水 DBPs 预 测值。目前对于 DBPs 的检测方法也主要集中在气 相色谱(GC),或与液相萃取等前处理手段相结合进 行检测,操作复杂,成本较高。因此,需要探寻一种 更简便的方法比较准确地预测 DBPs 的生成量。本 文利用三维荧光光谱测定原水中 DOM 的来源,而 后考察原水加氯后的三氯甲烷生成情况与水中 DOM 紫外-可见分光光谱特性之间的联系,根据测 定加氯后水中某特定吸光度下的值而快速预测三氯 甲烷的浓度。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本研究以 1#和 2#两个水厂的原水作为研究对 象,次氯酸钠作为消毒剂加入到原水中,模拟水厂的 预氯化情况。次氯酸钠的投加质量浓度为 2 mg/L。 样品的次氯酸钠浓度利用 Hach Pocket Colorimeter II进行测定,样品的三氯甲烷由 Thermo Scientific 气 相色谱仪测定,紫外 - 可见光谱由 analytikjena SPECORD2000紫外可见分光光度计测定。

1.2 试验方法

将同一天采集的水厂1#和水厂2#的原水各 500 mL置于棕色瓶中,分别向瓶中投加质量浓度为 2 mg/L次氯酸钠溶液,加氯后立即开始取样,进行 三氯甲烷浓度、余氯及紫外-可见分光光谱的检测, 取样间隔30 min 以内为每10 min进行一次采样,时 间为0.5~1.0 h,每15 min进行一次采样,1~6 h 为 每1h采样一次,经过24 h 后进行最后一次采样,考 察采样期间余氯浓度、三氯甲烷浓度和紫外-可见 分光光谱吸光度的变化情况。

1.3 试验测试及分析方法

1.3.1 三维荧光测定及荧光指数(FI)计算

将从 1#水厂和 2#水厂采集的原水经 0.45 μm 的滤膜过滤后,通过日立公司的 F-700 荧光分光光 度计测定,激发和发射夹缝宽度为 5 nm,激发波长 为 200~400 nm,间隔为 5 nm,发射波长为 280~ 500 nm,以 5 nm 间隔得到荧光光谱,以 Milliq 超纯 水作为空白以校正水的拉曼散射。FI 是指激发波 长为 370 nm 时,发射波长 450 nm 与 500 nm 处荧光 强度的比值^[12]。

1.3.2 DBPs 中三氯甲烷的测定方法

不同反应周期内,取10 mL加入到Thermo Scie. 45ntific 20 mL气相瓶中并向待测水样中加入 硫代硫酸钠终止反应,待样品准备好后通过Thermo Scientific气相色谱仪进行三氯甲烷的测定。

1.3.3 紫外光谱处理

将水样扫描得到的紫外可见光谱(200~400 nm)作平滑处理后进行光谱分析,对各波长处的吸光度作负自然对数处理得到负对数光谱数据。

2 试验结果与分析

2.1 原水中 DOM 的来源判定

根据荧光指数(fluorescence Index,FI)可以区分 水体中 DOM 的来源,根据相关研究,当 FI 在 1.9 左 右时,DOM 主要来自于由微生物分解的内源性代谢 产物;当 FI 在 1.4 左右时,DOM 主要以陆源有机质 经径流进入水体为主^[2]。依照 FI 的计算如式(1), 得出 1#水厂和 2#水厂的 FI 值及水质的指标,如表 1 所示。

$$F = f_{450,370} / f_{500,370} \tag{1}$$

— 136 —

August 25th, 2024

长 450 nm 的荧光强度:

f500.370----激发波长为 370 nm 时,发射波

表1 两个水厂原水的水质指标及 FI 值

Tab. 1	Water Quality	and FI Valu	es for Raw	Water from	ı Two	WTPs
--------	---------------	-------------	------------	------------	-------	------

水厂	$f_{450,370}$	$f_{500,370}$	FI 指数	水温/℃	pH 值	浑浊度/NTU	$TOC/(mg \cdot L^{-1})$
1#水厂	32. 22	16. 59	1.94	23.8	8. 59	1.83	2.09
2#水厂	31.25	15.65	1.99	23.0	8.51	1.16	2.04

注:保留小数点后两位有效数字。

由表1可知,两水厂的FI值均高于1.9,说明两水厂原水中的DOM主要以微生物分解的内源性代谢产物为主。微生物的代谢产物通常包括初级代谢产物和次级代谢产物。初级代谢产物主要包括单糖、氨基酸、脂肪酸等单体以及它们组成的各种大分子聚合物,而次级代谢产物多为分子结构比较复杂

的化合物。

2.2 原水加氯后三氯甲烷生成与余氯衰减情况 分析

长为 500 nm 的荧光强度。

将采集的1#水厂的原水加氯后进行试验,依照 上述的试验及测试方法得到反应24h 三氯甲烷的 变化情况和余氯衰减情况,如图1所示。



图 1 原水加氯后三氯甲烷的变化及余氯衰减变化(1#水厂)

Fig. 1 Changes of Trichloromethane and Decay of Residual Chlorine after Chlorination in Raw Water (1# WTP)

由图1可知,当原水与氯消毒剂反应立即进行 检测,三氯甲烷质量浓度为5.40 μg/L。反应10 min后,测得的三氯甲烷质量浓度为14.16 μg/L;当 原水与氯消毒反应达1h后,三氯甲烷质量浓度增 至21.66 μg/L;当接触时间达到2h,三氯甲烷质量 浓度继续增加到24.56 μg/L;继续反应6h后,三氯 甲烷质量浓度增至35.88 μg/L;当持续反应24 h 后,三氯甲烷质量浓度升高到45.21 μg/L。对比余 氯的衰减情况可知,原水加氯消毒剂后在10 min 内,由初始余氯质量浓度为 2.07 mg/L 降低到 1.83 mg/L,降低幅度明显;余氯继续衰减,当反应时间达 到 3 h,余氯质量浓度降到 1.33 mg/L,而后余氯继 续衰减;当反应时间达到 6 h 后,余氯质量浓度降至 1.07 mg/L。与三氯甲烷生成情况对照分析,发现余 氯衰减最快阶段即三氯甲烷生成最快阶段。

而后对 2#水厂采集的原水进行了同样的加氯 试验,反应 24 h 内三氯甲烷的变化和余氯衰减情况 如图 2 所示。



图2 原水加氯后三氯甲烷的变化及余氯衰减(2#水厂)

Fig. 2 Changes of Trichloromethane and Decay of Residual Chlorine after Chlorination in Raw Water (2# WTP) 由图 2 可知,当原水与氯消毒剂接触 10 min 后,测得的三氯甲烷质量浓度为 13.66 μg/L;当原

— 137 —

水与氯消毒接触达 1 h 后,三氯甲烷质量浓度增至 22.12 μg/L;当接触时间达到 2 h,三氯甲烷质量浓 度继续增加到 25.88 μg/L;继续反应 6 h 后,三氯甲 烷质量浓度升高到 33.51 μg/L;当持续反应 24 h 后,三氯甲烷质量浓度达到 39.70 μg/L。对比余氯 的衰减情况可知,原水加氯消毒剂后的 10 min 内, 初始余氯质量浓度由 1.96 mg/L 降低到 1.71 mg/L,降低幅度明显;余氯继续衰减,当反应时间达 到 3 h,余氯质量浓度降低到 1.2 mg/L,而后余氯继 续衰减;当反应时间达到 6 h 后,余氯质量浓度降至 0.93 mg/L。与三氯甲烷生成情况对照分析,发现余 氯衰减最快阶段即三氯甲烷生成最快阶段。由此可 知,预氯化时消毒剂的投加量会直接影响主加氯前 各工艺单元出水的三氯甲烷的生成情况。

 2.3 原水加氯后生成的三氯甲烷与水中 DOM 紫 外−可见分光光谱特性

根据 FI 对原水的 DOM 来源进行判断,确定它

主要来自于微生物的代谢产物,这些代谢产物的主 要成分为氨基酸等。研究^[13]指出,氨基酸中仅芳香 族氨基酸残基如色氨酸(Trp)、酪氨酸(Tyr)和苯丙 氨酸(Phe)可以吸收紫外光。Trp 的特征吸收光谱 在 292 nm,在此波长下 Tyr 和 Phe 不吸光,在 280 nm 处 Trp 和 Tyr 吸光而 Phe 不吸光,在 254 nm 处所有芳香族氨基酸残基都吸光^[13]。另外研究^[14] 表明,水中 DBPs 的浓度与 DOM 在 350 nm 处吸光 度的对数值(lnA₃₅₀)有关。因此,试验中选取 254、 280、292 nm 和 350 nm 作为紫外-可见分光光谱的 特征值。在 24 h 反应时间内,依照不同时间下的三 氯甲烷生成量与水中 DOM 在不同吸光度下的值作 负自然对数得到-lnA,两者关联进行分析,得出结果 如图 3 和图 4 所示。

由图 3 可知,1#水厂的原水加氯后反应不同时 间下的三氯甲烷生成量与水中 DOM 254、280 nm 和 292 nm 有较好的线性关系, R² 均可达到 0.8 左右,



图 3 三氯甲烷生成量与水中 DOM 在不同吸光度下-lnA 的关系(1#水厂)

Fig. 3 Relationship between Trichloromethane Production and DOM in Water at Different Absorbances -lnA (1# WTP)

其中-lnA₂₈₀ 与三氯甲烷生成线性关系最好,可认为 三氯甲烷的生成与水中 DOM 中 DOM 中的色氨酸 和酪氨酸等蛋白质分子氨基酸中芳香族氨基酸残基 关系较密切。

由图 4 可知,2#水厂的原水加氯后反应不同时 间下的三氯甲烷生成量与水中 DOM 254、280 nm 和 292 nm 有较好的线性关系,*R*² 均可达到 0.9 左右, 其中-lnA₂₈₀ 与三氯甲烷生成线性关系最好,可认为 三氯甲烷的生成与水中 DOM 中的色氨酸和酪氨酸 等蛋白质分子氨基酸中芳香族氨基酸残基关系 密切。 因此,当原水中 DOM 主要为微生物代谢产物时,加氯后三氯甲烷的生成量可通过测定紫外-可见分光光谱在280 nm 处吸光度值,进行负对数计算得到-lnA₂₈₀,以此来比较准确地预测三氯甲烷的生成量。

3 结论

(1)由于余氯衰减最快的阶段是加氯后反应的 最初 10 min 内,此时的三氯甲烷的生成量最快,因 而预氯化时消毒剂的投加量会直接影响主加氯前各 工艺单元出水的三氯甲烷的生成情况。

(2)通过计算水厂原水的 FI,计算出的 FI 值均

— 138 —



图 4 三氯甲烷生成量与水中 DOM 在不同吸光度下-lnA 的关系(2#水厂)



高于 1.9,说明两水厂原水中的 DOM 主要以微生物 分解的内源性代谢产物为主。

(3) 当水厂的原水中 DOM 主要为微生物的代谢产物时,加氯后三氯甲烷的生成量可通过测定紫外-可见分光光谱在 280 nm 处吸光度,进行负对数计算得到-lnA₂₈₀ 来预测三氯甲烷的生成量。

参考文献

- YAN M Q, FU Q W, LI D C, et al. Study of the pH influence on the optical properties of dissolved organic matter using fluorescence excitationemission matrix and parallel factor analysis
 J. Journal of Luminescence, 2013, 142: 103 - 109. DOI: 10.1016/j.jlumin. 2013. 02. 052.
- [2] 都诚, 王超, 郝智能, 等. 南水北调中线工程水体溶解性有 机质分子组成特征[J]. 人民长江, 2023, 54(3): 56-62.
 DU C, WANG C, HAO Z N, et al. Molecular composition characteristics of dissolved organic matter in water of Middle Route of South-to-North Water Diversion Project [J]. Yangtze River, 2023, 54(3): 56-62.
- [3] JOHNSON M S, COUTO E G, ABDO M, et al. Fluorescence index as an indicator of dissolved organic carbon quality in hydrologic flowpaths of forested tropical watersheds [J]. Biogeochemistry, 2011, 105 (1/2/3): 149 - 157. DOI: 10. 1007/s10533-011-9595-x.
- [4] JAFFÉ R, MCKNIGHT D, MAIE N, et al. Spatial and temporal variations in DOM composition in ecosystems: The importance of long-term monitoring of optical properties [J]. Journal of Geophysical Research-Biogeosciences, 2008, 113(G4): 1-15.
- [5] FINDLAY S,SINSABAUGH R. Aquatic ecosystems: Interactivity of dissolved organic matter [J]. Journal of the North American Benthological Society, 2003, 293(1): 125-126.
- [6] 王占生, 刘文君. 我国给水深度处理应用状况与发展趋势

[J]. 中国给水排水, 2005, 21(9): 29-33.

WANG Z S, LIU W J. Application of advanced treatment of drinking water and its perspective [J]. China Water & Wastewater, 2005, 21(9): 29-33.

- [7] LI A Z, XU Z, RAN M, et al. Characterization of dissolved organic matter from surface waters with low to high dissolved organic carbon and the related disinfection byproduct formation potential[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 271(1): 228-235.
- UZUN H, DAHLGREN R A, OLIVARES C, et al. Two years of post-wildfire impacts on dissolved organic matter, nitrogen, and precursors of disinfection by-products in California stream waters
 [J]. Water Research, 2020, 181: 115891. DOI: 10.1016/j. watres. 2020. 115891.
- [9] 江钆泓,毕然,杜家豫,等.基于不同水厂水质调查的消毒 副产物生成趋势及模型预测[J].环境工程学报,2022,16 (2):515-523.
 JIANG G H, BI R, DU J Y, et al. Disinfection by-products formation and model predition based on water quality surveys of

different drinking water treatment plants[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(2): 515-523.

- [10] 蔡力童,李青松,马晓燕,等. 基于 EEMs 和 DOM 分离的荧光特征及 DBPsFP 研究-以南方某市水源水为例[J]. 中国环境科学, 2022, 42(4): 1745-1753.
 CAILT,LIQS, MAXY, et al. Study on the fluorescence characteristics and DBPsFP based on EEMs and fraction of DOM——A case of source water in a southern city[J]. China Environmental Science, 2022, 42(4): 1745-1753.
- [11] 林英姿,刘根,王高琪,等.基于多元线性回归法预测饮用水 消毒副产物的方法: CN202010702787.1[P]. 2020-07-21.
 LIN Y Z, LIU G, WANG G Q, et al. Prediction of drinking water disinfection byproducts based on multiple linear regression method: CN202010702787.1[P]. 2020-07-21.

(下转第174页)

— 139 —

洗后管网压力及流量变化对小区浑浊度影响程度大 大减轻,同时冲洗后余氯较冲洗前略有上升。借助 便携式在线监测系统现场监测水质指标,不仅可以 实时掌握管网冲洗全过程水质变化,对冲洗水量精 细化把控,而且可直观评价冲洗效果,从而进一步降 低老旧管网的水头损耗,改善用户末梢水水质情况。

3 结论

面对供水管网复杂内环境、施工频繁等影响水 质管控的多种因素,提出了基于 Modbus TCP 的临 时在线监测系统,并打造多台临时水质在线监测车, 改变管网水质在线仪表固定安装模式,突破传统水 质监测范围的局限,实现在不同场景下的应用。

(1)应用于供水管网余氯衰减试验,能够连续 监测供水管网中余氯变化,并为供水管网水质安全 保障提供了科学依据,为搭建基于供水管网下余氯 衰减模型提供数据支撑与试验论证。

(2)应用于供水管网勾点工程下水质监测试 验,配合供水调度,在停、送水期间采用"缓开阀,紧 排气",通过可视化水质平台,时刻关注高风险管段 水质,避免因压力波动较大对供水管网内壁的冲击 而引发水质投诉。

(3)应用于小区管网冲洗水质监测试验中,面 对用户对水质的需求,既能掌握管网冲洗全过程水 质变化,对冲洗水量精细化把控,又可直观评价冲洗 效果,从而进一步降低老旧管网的水头损耗,改善用 户末梢水水质情况。

参考文献

[1] 张晓维. 基于余氯衰减规律的供水管网日常水质维护研究
 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013.
 ZHANG X W. Research on water supply system daily quality

maintain based on chlorine decay[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.

- [2] 钱勇,王子炜. 基于衰减模型的小口径供水管道余氯衰减分析[J]. 净水技术,2023,42(8):180-189.
 QIAN Y, WANG Z Y. Analysis of residual chlorine attenuation in small-diameter pipelines based on attenuation model [J].
 Water Purification Technology, 2023, 42(8):180-189.
- [3] FISHER I, KASTL G, SATHASIVAN A. New model of chlorinewall reaction for simulating chlorine concentration in drinking water distribution systems [J]. Water Research, 2017, 125: 427-437. DOI: 10.1016/j. watres. 2017. 08.066.
- [4] 冯炜南.余氯衰减单参数变反应速率模型研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.
 FENG W N. Research on a single parameter mathematical model for variable chlorine decay rates in water distribution systems
 [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [5] 陈国光.加强管网水质管理,进一步提高供水水质[J]. 给水排水, 2020, 56(8): 11-14.
 CHEN G G. Strengthen water quality management of pipe network and improve water quality [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 56(8): 11-14.
- [6] 刘东坡. 基于生产数据的供水管网"黄水"控制技术研究
 [D]. 广州: 广州大学, 2018.
 LIU D P. Research on water supply pipeline "red water" control technology based on production data [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2018.
- [7] 钟丹. 给水管网余氯衰减规律及影响因素研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010.
 ZHONG D. Chlorine decay variation and influential factors in water distribution network [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [8] 任瑛,石宏志,王峰慧,等.城市供水管网冲洗水水质变化 特征与控制[J].供水技术,2012,6(2):30-33.
 REN Y, SHI H Z, WANG F H, et al. Control of washing water quality and variation characteristics of water supply network[J].
 Water Technology, 2012, 6(2): 30-33.

(上接第139页)

- [12] MCKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. Limnology & OceanograpHy, 2001, 46(1): 38-48.
- [13] 陈国亮,李蓉,李华儒.利用尺寸排阻色谱法研究蛋白质的 变性[J].高等学校化学学报,1997,18(5):701-705.
 CHEN G L, LI R, LI H R. Studies on protein denaturation by

sizc-exclusion chromatography[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1997, 18(5): 701-705.

[14] YAN M Q, KORSHIN G V, CHANG H S. Examination of disinfection by-product (DBP) formation in source waters: A study using log-transformed differential spectra [J]. Water Research, 2014, 50: 179–188. DOI: 10.1016/j. watres. 2013. 11.028.