

## 水源与饮用水保障

杨连东, 曾昭瑾, 吴乾元, 等. 城市景观湖溶解性有机物特征及臭氧去除效能: 以金海湖为例[J]. 净水技术, 2024, 43(11): 56-62, 115.

YANG L D, ZENG Z J, WU Q Y, et al. Characteristics of DOM in urban landscape water and removal effectiveness by ozonation: Case of Jinhai Lake [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(11): 56-62, 115.

## 城市景观湖溶解性有机物特征及臭氧去除效能: 以金海湖为例

杨连东<sup>1</sup>, 曾昭瑾<sup>2,3</sup>, 吴乾元<sup>2,3</sup>, 战树岩<sup>4</sup>, 胡洪营<sup>5</sup>, 王文龙<sup>2,3,\*</sup>

(1. 天津滨海高新技术产业开发区城市管理和生态环境局, 天津 300462; 2. 清华大学深圳国际研究生院, 国家环境保护环境微生物利用与安全控制重点实验室, 广东深圳 518055; 3. 广东省城市水循环与环境安全工程中心, 广东深圳 518055; 4. 天津万峰环保科技有限公司, 天津 300308; 5. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 环境前沿技术北京实验室, 北京 100084)

**摘要** 分析城市景观湖溶解性有机物(DOM)的特征和可处理特性,有助于提高城市水环境质量,提出合理的有机污染控制策略。文章以金海湖水样为研究对象,通过紫外光谱、三维荧光光谱、液相色谱技术等分析方法探究其DOM特点,发现DOM具有强自生源、较低腐殖化程度、偏小有有机物分子量的特征。随后对金海湖水样进行臭氧氧化处理,60 min后溶解性有机碳(DOC)、COD<sub>Mn</sub>、UV<sub>254</sub>、荧光强度(FI)、供电子官能团(EDM)的平均去除率分别为5.8%、13.1%、60.1%、70.0%、18.2%。结果表明,臭氧可以高效降解多种有机污染物,对金海湖DOM的紫外生色团、荧光团及大分子组分供电子官能团均有较强的去除能力,但对有机物的矿化能力和对小分子组分供电子官能团的去除能力较弱。臭氧通过将大分子有机物分解成小分子有机物,而非直接矿化,来实现对DOM的降解。

**关键词** 溶解性有机物 臭氧氧化 城市景观水 分析方法 供电子官能团

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)11-0056-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.11.007

## Characteristics of DOM in Urban Landscape Water and Removal Effectiveness by Ozonation: Case of Jinhai Lake

YANG Liandong<sup>1</sup>, ZENG Zhaojin<sup>2,3</sup>, WU Qianyuan<sup>2,3</sup>, ZHAN Shuyan<sup>4</sup>, HU Hongying<sup>5</sup>, WANG Wenlong<sup>2,3,\*</sup>

(1. Tianjin Binhai Hi-tech Industrial Development Area Urban Administration and Ecological Environment Bureau, Tianjin 300462, China;

2. Key Laboratory of Microorganism Application and Risk Control of Shenzhen, Institute of Environment and Ecology, Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China;

3. Guangdong Provincial Engineering Research Center for Urban Water Recycling and Environmental Safety, Shenzhen 518055, China;

4. Tianjin Wanfeng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Tianjin 300308, China;

5. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Beijing Laboratory for Environmental Frontier Technologies, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The analysis of dissolved organic matter (DOM) characteristics and treatable characteristics of urban landscape lake is helpful to improve the quality of urban water environment and put forward a reasonable organic pollution control strategy. Characteristics of the water samples of Jinhai Lake were analyzed by ultraviolet, visible spectroscopy, three-dimensional fluorescence spectroscopy, liquid chromatography and so on. It was found that the DOM exhibited characteristics of highly autochthony, low humification, and

[收稿日期] 2023-09-11

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52000115)

[作者简介] 杨连东(1986—),男,主要从事水处理技术和水环境保护的工作,E-mail: yangld@tth.gov.cn。

[通信作者] 王文龙,男,副教授,主要从事水污染控制、污水深度处理、水资源循环利用领域的工作,E-mail: wwl20@sz.tsinghua.edu.cn。

small molecular weight. After 60 min of ozonation, the removal rates of dissolved organic carbon(DOC),  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{UV}_{254}$ , fluorescence index (FI), electron donating moieties (EDM) was 5.8%, 13.1%, 60.1%, 70.0%, 18.2%, respectively. These results indicated ozonation was an effective method for degrading a wide range of organic compounds in urban landscape water, particularly in the removal of ultraviolet chromophores, fluorophores, and electron donating moieties in high molecular weight fractions of DOM, while it was difficult to mineralize DOM and remove electron donating moieties in low molecular weight fractions. Thus, ozonation can degrade DOM by fragmenting higher molecular weight fractions leading to the formation of smaller molecular weight fractions, rather than by direct mineralization.

**Keywords** dissolved organic matter (DOM) ozonation urban landscape water analysis method electron donating moiety (EDM)

随着居民生活品质的提升和对城市滨水空间需求的增大,城市景观湖泊已成为城市生态建设的热点和重要的水体形态,是城市景观的重要组成部分。城中湖泊具有美化居住环境、维护城市生态多样性、防洪防涝、提高居民幸福感等功能,与人类生活息息相关。然而,湖水中通常含有来源广泛的溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM),如油脂、类腐植酸、表面活性剂及药品、护理品残留物等<sup>[1]</sup>。DOM的存在可能消耗水中溶解氧,在动植物体内蓄积,促进病原微生物扩散,并可作为其他污染物载体形成毒性更强的物质。城市景观湖泊通常水域封闭,生态环境脆弱,补水来源有限且多为生活污水再生水,水循环功能和自净能力较差,易受到人为和非人为污染<sup>[2]</sup>。根据污染因素来源不同,主要分为内源和外源污染两类:外源污染包括天然降雨、地表径流、大气扬尘和人为活动等,是城市景观湖主要的污染来源;内源污染主要由沉积在底泥中的污染物导致。如果水体中的DOM浓度过高,会恶化水体环境和影响感官,破坏水域功能,威胁生态安全,其潜在风险不容忽视。当前,居民对城市亲水空间提出了更高的要求,管理部门对城市地表水环境制定了更高的标准,城市景观湖泊水质提升和水体修复成为迫切需求,其DOM深度处理正是其中难点所在。

目前,针对景观湖水质改善主要有物理、化学、生物3种方法。其中,物理法工程量较大,二次污染严重,难以实现深度处理;生物法效果稳定、应用广泛,但处理效率低、周期长、工艺复杂;化学法因其处理能力强、周期短、操作简便、可去除难降解污染物而得到关注。臭氧氧化是目前应用最广的化学氧化技术之一,包括臭氧单独氧化和协同氧化两类。一方面,臭氧分子及产生的羟

基自由基( $\cdot\text{OH}$ )可快速氧化DOM供电子官能团或结构(如酚羟基、共轭不饱和键等),并深度去除脂肪类和烷烃类结构,降低水体色度、浑浊度和臭味<sup>[3]</sup>;另一方面,臭氧具有明显杀菌消毒作用,能有效消除水中病原体,保证水体安全。臭氧法可应用于进水为回用水的人工景观湖<sup>[4]</sup>,或对污染程度较深的水体进行紧急修复,并辅助生态修复技术进行应用<sup>[5]</sup>。

基于以上特点,研究采用化学指标检测、光谱分析、色谱分析等技术对天津市金海湖湖水进行水质检测,以掌握城市人工湖DOM紫外生色团、荧光团和供电子官能团等水质特征。随后,对水样进行臭氧氧化处理,以分析DOM的臭氧氧化去除特性,揭示DOM的可处理特性及优先去除组分,为城市景观湖水体修复提供理论支撑。

## 1 研究区概况与研究方法

### 1.1 研究区概况与水样采集

金海湖(117.62°E, 39.08°N)位于天津市滨海新区,是滨海核心区最大的人工湖泊和休闲场所,水体较为清澈,呈浅绿色、弱碱性。湖水多源自收集区内的生活污水回用水和雨水,水深约为8 m,蓄水量约为300万 $\text{m}^3$ 。

根据金海湖湖面形态,在全湖共设1#~5#5个具有代表性且均匀分布的采样点,以完全覆盖水域范围(图1)。每个采样点采集2组水样,每组水样共采集1 L,互为平行样。现场采集的水样装在聚丙烯材质的采样瓶中低温运输至实验室,随后用0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤,并将滤后水样置于4 °C冰箱冷藏储存,尽快进行后续分析。

### 1.2 臭氧氧化处理

本研究通过实验室小试形式,对金海湖各组水样分别进行臭氧氧化处理。首先,将臭氧发生



图1 金海湖采样点布设

Fig. 1 Layout of Sampling Points in Jinhai Lake

机(同林,北京)产生的臭氧-氧气混合气体注入置于冰浴装置的超纯水中,制备出饱和臭氧水,并通过臭氧浓度检测仪确定臭氧水有效浓度。随后,按臭氧与溶解性有机碳(DOC)比例为1:1向金海湖水样加入已制备的饱和臭氧水,充分混合,待完全反应(60 min)后,收集氧化处理出水进行后续分析。

### 1.3 数值指标

#### 1.3.1 紫外生色团指标

水体中生色团特征可以通过特定波长吸光度进行分析,也可以通过2种不同波长之间的比值进行分析。 $UV_{254}$ 表示有机物在254 nm紫外光下的吸光

度,其值越大表明有机物芳香性越强,生色团中芳香结构越多<sup>[6]</sup>。 $UV_{250}/UV_{365}$ 和 $UV_{300}/UV_{400}$ 分别是250、365 nm紫外吸收比值和300、400 nm紫外吸收比值,可指示DOM的芳香性、腐殖化程度和相对分子质量大小等。 $UV_{250}/UV_{365}$ 值越小,DOM的相对分子质量越大,腐殖化程度越大<sup>[7]</sup>。 $UV_{300}/UV_{400}<3.5$ 时,说明湖泊DOM中腐植酸多于富里酸,反之则以富里酸为主<sup>[8]</sup>。 $SUVA_{254}$ 为 $UV_{254}$ 和DOC的比值,可指示芳香族有机物在总有机物中的比重。 $SUVA_{254}$ 值越大,表明水体中DOM结构含有更多不饱和键<sup>[9]</sup>,反之说明非饱和结构占比较少,可生化降解性较高。

#### 1.3.2 荧光指标

特征波长荧光强度比值可以表征荧光有机组分的不同来源和贡献情况,各指标描述如表1所示。

此外,采用区域积分法<sup>[10-11]</sup>对三维荧光光谱(EEM)各荧光区域进行定量分析:将三维荧光分为5个区域,区域I和区域II( $200\text{ nm}<E_m<380\text{ nm}$ ,  $200\text{ nm}<E_x<250\text{ nm}$ )与简单的芳香族蛋白质有关,区域III( $380\text{ nm}<E_m<500\text{ nm}$ ,  $200\text{ nm}<E_x<250\text{ nm}$ )通常代表富里酸类物质,区域IV( $380\text{ nm}<E_m<500\text{ nm}$ ,  $200\text{ nm}<E_x<250\text{ nm}$ )与溶解性微生物代谢产物有关,区域V( $380\text{ nm}<E_m<500\text{ nm}$ ,  $250\text{ nm}<E_x<400\text{ nm}$ )则主要代表腐植酸类有机物,可表征荧光团的种类和含量。

表1 荧光光谱相关参数描述

Tab. 1 Description of Fluorescence Spectrum Indices

指数	计算方法	相关参数及含义
荧光指数(FI) <sup>[9]</sup>	$E_x=370\text{ nm}$ 时, $E_m=450、500\text{ nm}$ 处荧光强度的比值	$FI>1.9$ ,腐殖质以内源污染物主; $FI<1.4$ ,腐殖质以陆源输入为主
生物源指数(BIX) <sup>[12]</sup>	$E_x=310\text{ nm}$ 时, $E_m=380\text{ nm}$ 和 $E_m=430\text{ nm}$ 处荧光强度的比值	$BIX<1$ ,DOM以陆源输入为主; $BIX>1$ ,具有自生源特征,主要为水生生物或细菌
腐殖化指数(HIX) <sup>[12-13]</sup>	$E_x$ 为254 nm时,为435~480 nm与300~345 nm的平均值的比值	$HIX>6$ ,水体腐殖化程度较高; $HIX<4$ ,水体腐殖化程度低,具有自生源特征
新鲜度指数( $\beta:\alpha$ ) <sup>[14]</sup>	$E_x=310\text{ nm}$ 时, $E_m=380\text{ nm}$ 的荧光强度和 $E_x$ 位于420~435 nm最大荧光强度的比值	$\beta$ 代表新生成DOM, $\alpha$ 代表降解程度较高的DOM,可反映自生源DOM在整体DOM的占比

注: $E_m$ 是指荧光发射波长, $E_x$ 是指荧光激发波长。

#### 1.3.3 供电子官能团(electron donating moiety, EDM)含量

EDM指DOM在化学氧化中可作为电子供体的基团<sup>[15-16]</sup>。在有机物氧化降解的过程中,EDM与

氧化剂需求量、化学可处理性直接相关,被认为是一种评估DOM去除效能和分析结构变化的有效参数<sup>[17]</sup>。通常认为,苯酚等芳香类有机物是EDM的主要贡献者。因此,EDM也可指示DOM含量和结

构的变化。研究利用 DOM 不同相对分子质量组分对过氧化剂 (ABTS<sup>+</sup>) 的消耗量来实现对 EDM 含量的定量,其结果表示为每升水样能提供的电子数。

1.4 检测方法

各水质指标如表 2 所示。其中,高锰酸盐指数 (COD<sub>Mn</sub>) 测定方法参考《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB/T 11892—1989)。紫外吸光度采用全波长扫描,扫描范围为 200~400 nm,石英比色皿光程为 1 cm。三维荧光光谱的测定条件为: $E_x$  为 200~550 nm, $E_m$  为 200~600 nm,狭缝宽度为 5 nm,扫描速度 12 000 nm/min。用超纯水进行空白校正,以消除拉曼散射的影响。将  $E_m$  小于 1 倍  $E_x$ 、大于 2 倍  $E_x$  及邻近区域 ( $\pm 20$  nm) 内的结果置零,以消除瑞利散射的影响<sup>[18]</sup>。

EDM 利用高效凝胶色谱-柱后衍生反应法进行测定<sup>[19]</sup>,将待测水样经高效凝胶排阻色谱柱分离出不同分子量组分,再与衍生化溶液 (0.2 g/L ABTS<sup>+</sup>) 在反应环中充分反应,并测定其在 415 nm 下的吸光度,以实现有机物供电子官能团的量化。流动相为磷酸盐缓冲溶液,流速为 0.5 mL/min,进样体积为 200  $\mu$ L。

2 试验结果与讨论

2.1 基本水质特征

金海湖基本水质特征如表 3 所示。COD<sub>Mn</sub> 质量

表 3 金海湖水样基本水质特征

Tab. 3 Basic Water Quality Parameters of Jinhai Lake Water Samples

水样编号	COD <sub>Mn</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	DOC/ (mg·L <sup>-1</sup> )	氨氮/ (mg·L <sup>-1</sup> )	UV <sub>254</sub> / (m <sup>-1</sup> )	UV <sub>250</sub> / UV <sub>365</sub>	UV <sub>300</sub> / UV <sub>400</sub>	SUVA <sub>254</sub> / (L·mg C <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup> )
1#	16.9	14.3	0.4	10.9	12.8	9.5	0.8
2#	17.5	12.7	0.4	11.1	13.1	9.5	0.9
3#	17.2	12.9	0.7	12.8	8.4	5.4	1.0
4#	16.6	14.2	0.5	13.1	7.7	4.3	0.9
5#	17.2	16.5	0.5	10.9	14.5	12.3	0.7

的 FI 平均值为 2.0,接近内外源临界值 1.9;BIX 约为 1.3,大于 1。该结果表明,金海湖腐殖质以内源污染为主,并受到一定程度的外源污染。水体 DOM 具有显著的自生源特征,水生浮游生物及细菌的代谢活动较强。各水样 HIX 平均值为 1.27,远小于 4,水体腐殖化程度低,DOM 相对分子质量偏小。 $\beta : \alpha$  的平均值为 1.2,说明水体中新生成 DOM 所占比例较大,有机质多为新近产生,水生植物及浮游生物

表 2 试验采用的水质指标

Tab. 2 Water Quality Indices of the Experiment Samples

项目	检测方法	检测仪器
COD <sub>Mn</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	高锰酸盐指数法	滴定装置
DOC/ (mg·L <sup>-1</sup> )	燃烧法	TOC-L 总有机碳分析仪
氨氮/ (mg·L <sup>-1</sup> )	纳氏试剂比色法	HI96711 快速氨氮检测仪
紫外吸光度	仪器测定	UV-2600 紫外可见分光光度计
EEM	仪器测定	F-7000 荧光分光光度计
EDM/ ( $\mu$ mol e <sup>-</sup> ·L <sup>-1</sup> )	仪器测定	LC-20AT 高效液相色谱、衍生化反应器、SPD-20A 紫外检测器

浓度为 16.6~17.5 mg/L,DOC 质量浓度为 12.7~16.5 mg/L,氨氮质量浓度为 0.4~0.7 mg/L,UV<sub>254</sub> 为 10.9~13.1 m<sup>-1</sup>,各取样点基本水质参数差异不大,金海湖各处污染程度接近。金海湖各采样点平均 UV<sub>254</sub> 为 11.8 m<sup>-1</sup>,属于常见淡水湖 UV<sub>254</sub> 范围<sup>[20]</sup>。经计算,金海湖水样 UV<sub>250</sub>/UV<sub>365</sub> 均值为 11.3,UV<sub>300</sub>/UV<sub>400</sub> 均大于 3.5,说明金海湖原水的腐殖化程度轻,腐殖质以富里酸为主,且相对分子质量较小,芳香性较低。

由于单一指标无法准确反映水体荧光特征,本研究选择 FI、BIX、HIX 和  $\beta : \alpha$  指标共同分析,金海湖水样的荧光特征参数如表 4 所示。各采样点水样

表 4 金海湖水样荧光特征参数

Tab. 4 Fluorescence Characteristics of Water Samples from Jinhai Lake

水样编号	FI	BIX	HIX	$\beta : \alpha$
1#	2.2	1.3	1.21	1.2
2#	2.0	1.3	1.37	1.2
3#	1.9	1.3	1.20	1.2
4#	2.0	1.3	1.17	1.2
5#	2.1	1.3	1.39	1.2

的生物活性强,水体内源特征较强,与其他荧光指标所得结论一致。

各采样点水样的 EEM 如图 2 所示。采用荧光区域指数法<sup>[16]</sup>将三维荧光分为 5 个区域,区域 I 和区域 II ( $200\text{ nm} < E_m < 380\text{ nm}$ ,  $200\text{ nm} < E_x < 250\text{ nm}$ ) 与简单的芳香族蛋白质有关,区域 III ( $380\text{ nm} < E_m < 500\text{ nm}$ ,  $200\text{ nm} < E_x < 250\text{ nm}$ ) 通常代表富里酸类物质,区域 IV ( $380\text{ nm} < E_m < 500\text{ nm}$ ,  $200\text{ nm} < E_x <$

$250\text{ nm}$ ) 与溶解性微生物代谢产物有关,区域 V ( $380\text{ nm} < E_m < 500\text{ nm}$ ,  $250\text{ nm} < E_x < 400\text{ nm}$ ) 则主要代表腐植酸类有机物。各水样在 5 个区域均有明显荧光强度,其中区域 I、区域 II 荧光强度最大,说明金海湖 DOM 组成复杂,以芳香类氨基酸或蛋白质类组分为主,具有显著自生源特征,DOM 腐殖化程度较低,参考相关研究<sup>[21-22]</sup>和金海湖周边状况,推测可能受到了降雨、人类活动、水生动植物及微生物代谢活动的影响。

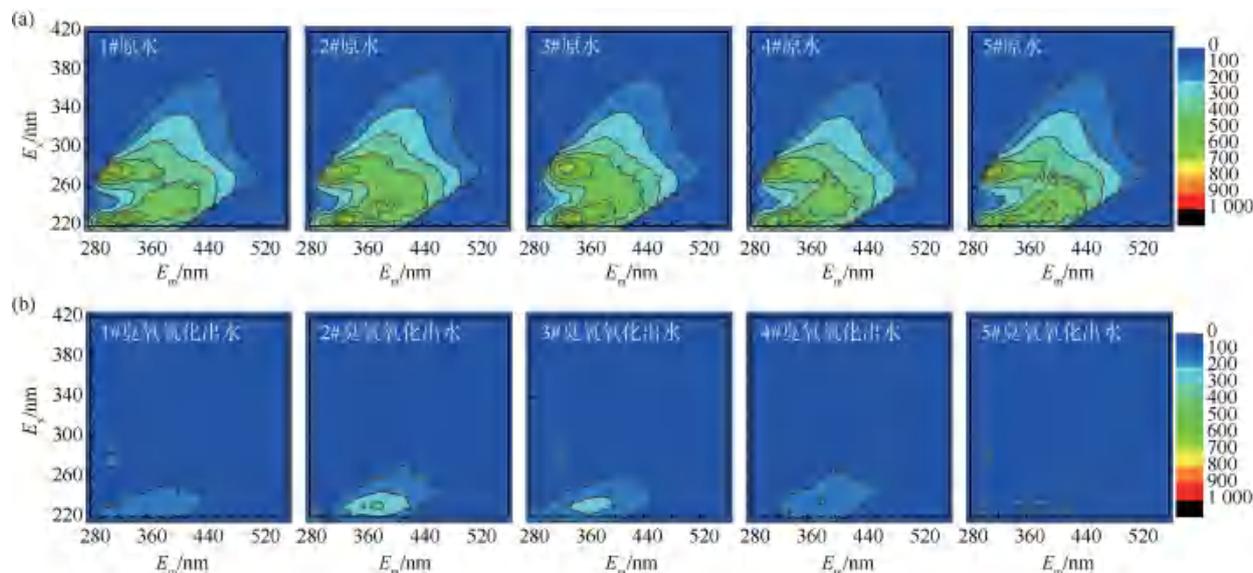


图 2 金海湖水样臭氧氧化前后 EEM

Fig. 2 EEM of Water Samples from Jinhai Lake before and after Ozonation Treatment

## 2.2 臭氧对 DOM 的氧化去除特性

### 2.2.1 基本水质特征的去除特性

臭氧具有较强氧化性,对金海湖水样  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、DOC、 $\text{UV}_{254}$  等指标的去除效果较好(图 3)。经臭氧氧化后, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的去除率为 7.7%~18.6%, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的平均去除率为 13.1%。DOC 的去除率为 4.5%~7.8%,DOC 的平均去除率为 5.8%。氧化后 DOC 变化率不大,远低于  $\text{UV}_{254}$  变化率,表明臭氧对紫外生色团有较强的去除能力,能优先分解芳香族有机物,并将其转化为小分子有机物,但对有机物的矿化能力弱,无法实现 DOM 的完全降解。此外,臭氧法可去除 53.9%~65.4% 的  $\text{UV}_{254}$ , $\text{UV}_{254}$  的平均去除率为 60.1% 和 33.8%~48.0% 的  $\text{SUVA}_{254}$ ,提高了有机物可生化降解性。

对臭氧氧化处理后的水样进行三维荧光检测,EEM 结果如图 2 所示。显然,臭氧处理对 5 个区域的荧光强度都有明显降低,表明臭氧对荧光有机组

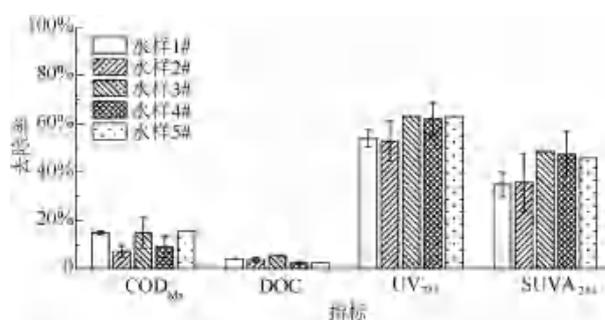


图 3 金海湖水样氧化后  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、DOC、 $\text{UV}_{254}$ 、 $\text{SUVA}_{254}$  去除率

Fig. 3  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , DOC,  $\text{UV}_{254}$ ,  $\text{SUVA}_{254}$  Removal Rates of Water Samples from Jinhai Lake after Oxidation Treatment

分的去除效果显著且具有广泛性,可高效去除荧光类蛋白质、腐植酸、富里酸、微生物代谢产物等多种 DOM。为进一步确定臭氧氧化对荧光特征的去除特性,对氧化前后 EEM 各荧光区域强度进行定量分析(图 4),臭氧氧化对 1#~5# 水样的总 FI 去除率为

60.5%~76.7%,FI 的平均去除率为 70.0%,即对不同采样点水样的荧光组分都有较强去除效果。臭氧氧化对 I~V 荧光区域的平均去除率分别为 68.3%、68.6%、60.3%、82.2%、74.2%,说明臭氧对各类荧光团的去除能力较强,可广泛去除不同种类的荧光组分。

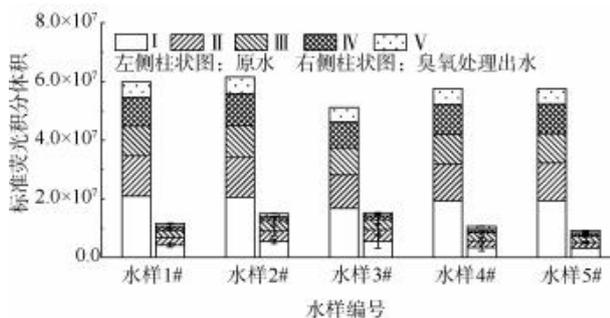


图4 金海湖水样经臭氧处理前后标准荧光积分体积  
Fig. 4 Normalized Fluorescence Integral Volume of Water Samples from Jinhai Lake before and after Ozonation Treatment

### 2.2.2 供电子官能团的去除特征

各水样经臭氧氧化后总 EDM 含量的变化如图 5 所示,1#~5#水样 EDM 的去除率分别为 9.7%、16.0%、14.7%、25.7%、24.7%,明显小于  $UV_{254}$  的去除率。显然, $UV_{254}$  的去除(即共轭不饱和键和芳香环的去除)不代表 DOM 组分已被完全氧化,其中仍有部分组分具备与氧化剂反应的能力。

将各水样 DOM 按相对分子质量大小,分为 3 类组分:大分子组分 F1 (>1 kDa)、中分子组分 F2 (0.5~1 kDa)、小分子组分 F3 (<0.5 kDa),并对各组分 EDM 进行定量计算,结果如图 6 所示。金海湖

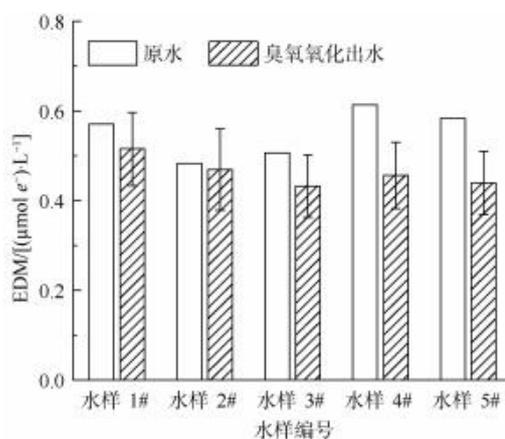


图5 臭氧氧化处理后水样总 EDM 含量  
Fig. 5 Quantification of Total EDM of Water Samples from Jinhai Lake after Ozonation Treatment

原水中,各水样的小相对分子质量组分(F3,<0.5 kDa)EDM 显著高于中相对分子质量组分(F2,0.5~1 kDa)和大相对分子质量组分(F1,>1 kDa)的 EDM。结果表明,金海湖 DOM 中消耗氧化剂的主要组分是小相对分子质量组分,占总 EDM 的 44.4%~48.5%,说明金海湖 DOM 分子量偏小,与前述结论一致。根据金海湖水源调研结果,该现象可能是由于金海湖将回用水作为补水来源导致。

臭氧氧化对 F1 和 F2 (>0.5 kDa)的 EDM 有一定的去除效果,各采样点水样 F1 和 F2 中 EDM 的平均去除率分别为 32.9%和 23.0%,但几乎没有去除 F3 (<0.5 kDa)中的 EDM,平均去除率仅有 2.5%,甚至部分试验组出现负去除率。该结果说明,臭氧氧化技术对大分子组分 EDM 的去除较为显著,对小分子组分去除效果较差。这可能是因为大分子组分

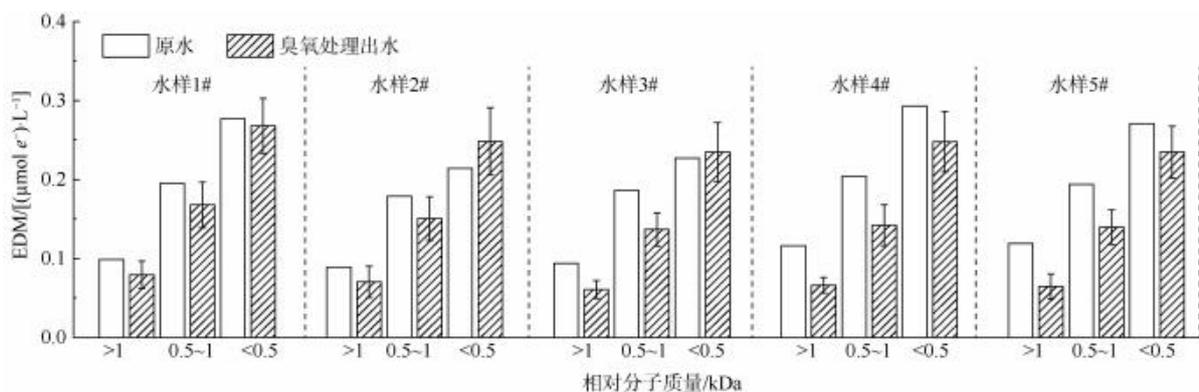


图6 臭氧氧化处理后水样不同组分区间 EDM 含量  
Fig. 6 Quantification of EDM in Different Molecular Weight Fractions of Water Samples from Jinhai Lake after Ozonation Treatment

有更高的相对分子质量和更复杂的结构,通常具有更多、更暴露的反应位点和化学键,这使得大分子组分更易与臭氧接触发生化学反应,进而被氧化降解。而小分子组分反应位点有限,且容易受到其他基团的遮挡,与臭氧的反应能力弱。小分子组分 EDM 的增加证明,臭氧作为一种强氧化剂可以将大分子组分氧化分解为小分子组分,从而达到去除大分子有机物 EDM 的作用,而对小分子有机物去除效果较差。相关研究<sup>[23]</sup>证明,臭氧分子倾向于与芳香族有机物的不饱和键发生反应,通过将酚类物质氧化成醌类物质,或通过亲电加成使环裂解形成脂肪型基团,使 EDM 得到去除,而难实现对有机物的彻底氧化。

### 3 结论

(1)金海湖平均  $UV_{254}$  值为  $11.8 \text{ m}^{-1}$ ,与地表湖水常见吸光度值相当,DOM 荧光组分以芳香类氨基酸和蛋白质类组分为主。光学指标分析表明,该湖水 DOM 主要为内源污染,并受到一定程度的外源污染。它具有强自生源特征,腐殖化程度较低,有机物分子量偏小,受降雨、人类活动和水生生物代谢活动的影响。

(2)臭氧氧化能够去除 53.9%~65.4% 的  $UV_{254}$ ,60.5%~76.7% 的荧光强度,对地表水 DOM 的紫外生色团和各类荧光团均有较强的去除能力,去除范围广且效率高。臭氧优先氧化芳香族化合物,但对有机物矿化能力较差,臭氧氧化对 DOC 的去除率仅为 4.5%~7.8%。

(3)金海湖 DOM 相对分子质量总体较小,小相对分子质量组分 EDM 占总 EDM 的 44.4%~48.5%,小相对分子质量组分 (<0.5 kDa) 是金海湖 DOM 主要消耗氧化剂的组分。臭氧通过将大分子组分分解为小分子组分实现对 DOM 的去除,对大分子组分 EDM (>1 kDa) 具有更强的去除能力,去除率可达 32.9%,而对于小分子组分 EDM 去除效果较差,仅为 2.5%。

(4)臭氧氧化是一种有效的化学修复技术,可以快速、高效地降低城市景观湖泊中的有机质。当城市景观湖的主要水源为回用水,或景观湖泊需要及时修复和深度处理时,可以考虑采用臭氧法结合生态修复法等其他方法的工艺技术,以确保水环境安全。

### 参考文献

- [ 1 ] 吴丰昌,王立英,黎文,等.天然有机质及其在地表环境中的重要性[J].湖泊科学,2008,20(1):1-12.  
WU F C, WANG L Y, LI W, et al. Natural organic matter and its significance in terrestrial surface environment[J]. Journal of Lake Sciences, 2008, 20(1): 1-12.
- [ 2 ] 李瑾.城市景观水污染现状及处理技术[J].黑龙江科学,2021,12(18):157-159.  
LI J. Current situation and treatment technology of urban landscape water pollution[J]. Heilongjiang Science, 2021, 12(18): 157-159.
- [ 3 ] 王树涛,马军,田海,等.臭氧预氧化/曝气生物滤池污水深度处理特性研究[J].现代化工,2006,26(11):32-36.  
WANG S T, MA J, TIAN H, et al. Advanced treatment of sewage secondary effluent by preozonation/biological aerated filter (BAF)[J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(11): 32-36.
- [ 4 ] 于鲲.臭氧气浮用于人工景观水体循环处理技术研究[D].西安:西安建筑科技大学,2009.  
YU K. Research of dispersed-ozone floatation (DOF) for artificial landscape water circulation processing technology[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2009.
- [ 5 ] 刘洋,林武,王小江.人工湿地与臭氧联合处理技术用于以再生水为补水水源的景观湖净化[J].环境工程,2017,35(5):16-19.  
LIU Y, LIN W, WANG X J. Combined treatment of constructed wetland and ozone system for purifying landscape lake water with reclaimed water as water source[J]. Environmental Engineering, 2017, 35(5): 16-19.
- [ 6 ] KORSHIN G, CHOW C W K, FABRIS R, et al. Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights[J]. Water Research, 2009, 43(6): 1541-1548.
- [ 7 ] DE H H, DE B T. Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic Lake Tjeukemeer[J]. Water Research, 1987, 21(6): 731-734.
- [ 8 ] ARTINGER R, BUCKAU G, GEYER S, et al. Characterization of groundwater humic substances: Influence of sedimentary organic carbon[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(1): 97-116.
- [ 9 ] 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 and Oceanography, 2001, 46(1): 38-48.
- [ 10 ] 金乌吉斯古楞,薛爽,王智,等.城市污水处理过程中溶解性有机物及荧光物质的变化规律[J].环境科学学报,2014,34(9):2298-2305.

(下转第 115 页)

- pumps[D]. Oklahoma: Oklahoma State University, 2002.
- [14] 刘洋, 刘金祥, 丁高. 水源热泵机组变工况运行的数学模型研究[J]. 暖通空调, 2007, 37(3): 21-24.  
LIU Y, LIU J X, DING G. Mathematical model of water source heat pump units under variant working conditions[J]. Heating Ventilating & Air Conditioning, 2007, 37(3): 21-24.
- [15] SHEN C, JIANG Y, YAO Y, et al. An experimental comparison of two heat exchangers used in wastewater source heat pump: A novel dry-expansion shell-and-tube evaporator versus a conventional immersed evaporator[J]. Energy, 2012, 47(1): 600-608.
- 
- (上接第 62 页)
- JIN W J S G L, XUE S, WANG Z, et al. Changes of dissolved organic matter and fluorescent materials in municipal sewage treatment processes[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(9): 2298-2305.
- [11] 高连敬, 杜尔登, 崔旭峰, 等. 三维荧光结合荧光区域积分法评估净水厂有机物去除效果[J]. 给水排水, 2012, 38(10): 51-56.  
GAO L J, DU E D, CUI X F, et al. Three-dimensional fluorescence combined with fluorescence area integration method to evaluate the removal effect of organic matter in water treatment plant[J]. Water & Wastewater Engineering, 2012, 38(10): 51-56.
- [12] 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.
- [13] ZSOLNAY A, BAIGAR E, JIMENEZ M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying[J]. Chemosphere, 1999, 38(1): 45-50.
- [14] HANSEN A M, KRAUS T E C, PELLERIN B A, et al. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation [J]. Limnology and Oceanography, 2016, 61(3): 1015-1032.
- [15] AESCHBACHER M, GRAF C, SCHWARZENBACH R P, et al. Antioxidant properties of humic substances [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(9): 4916-4925.
- [16] ÖNNBY L, WALPEN N, SALHI E, et al. Two analytical approaches quantifying the electron donating capacities of dissolved organic matter to monitor its oxidation during chlorination and ozonation[J]. Water Research, 2018, 144: 677-689. DOI: 10.1016/j.watres.2018.06.060.
- [17] WANG W L, LEE M Y, DU Y, et al. Understanding the influence of pre-ozonation on the formation of disinfection byproducts and cytotoxicity during post-chlorination of natural organic matter: UV absorbance and electron-donating-moiety of molecular weight fractions[J]. Environment International, 2021, 157: 106793. DOI: 10.1016/j.envint.2021.106793.
- [18] 肖雪, 张玉钧, 王志刚, 等. 矿物油-乙醇溶液三维荧光光谱的实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(6): 1549-1554.  
XIAO X, ZHANG Y J, WANG Z G, et al. Experimental studies on three-dimensional fluorescence spectral of mineral oil in ethanol[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(6): 1549-1554.
- [19] WU Q Y, ZHOU T H, DU Y, et al. Characterizing the molecular weight distribution of dissolved organic matter by measuring the contents of electron-donating moieties, UV absorbance, and fluorescence intensity [J]. Environment International, 2020, 137: 105570. DOI: 10.1016/j.envint.2020.105570.
- [20] SONG K, SHANG Y, WEN Z, et al. Characterization of CDOM in saline and freshwater lakes across China using spectroscopic analysis[J]. Water Research, 2019, 150: 403-417. DOI: 10.1016/j.watres.2018.12.004.
- [21] 隋志男, 郅二铨, 姚杰, 等. 三维荧光光谱区域积分法解析辽河七星湿地水体 DOM 组成及来源[J]. 环境工程技术学报, 2015, 5(2): 114-120.  
SUI Z N, ZHI E Q, YAO J, et al. Characterization of DOM composition and origin using three-dimensional fluorescence spectroscopy coupled with region integration method in Qixing Wetland[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(2): 114-12.
- [22] 胡琼丹. 太湖沉积物中 DOM 的分子量组成和光谱学特征 [D]. 成都: 四川师范大学, 2014.  
HU Q D. Composition and spectroscopy characteristics of molecular weight fractions of dissolved organic matters in the sediment from Taihu Lake, China [D]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2014.
- [23] ROUGÉ V, VON G U, ALLARD S. Efficiency of pre-oxidation of natural organic matter for the mitigation of disinfection byproducts: Electron donating capacity and UV absorbance as surrogate parameters[J]. Water Research, 2020, 187: 116418. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116418.