

文章编号: 0253-2239(2008)10-2022-04

城市污水的三维荧光指纹特征比较

吴 静 陈庆俊 陈茂福 律严励

(清华大学环境科学与工程系 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要 监控污水偷排以及诊断污染类型是当前水质预警研究的重点问题。由于污染物种类和含量各异, 污水的荧光光谱与水样一一对应, 被称为污水的“荧光指纹”。以两种城市污水为例, 探索了利用荧光指纹参数区分污水的可行性。两种城市污水荧光指纹特征的主要差异在于: A 厂污水最强荧光峰强度($I_{280/340}$)平均为 8308 ± 1560 , 次强荧光峰强度($I_{225/340}$)平均为 6350 ± 1173 ; B 厂污水 $I_{280/340}$ 平均为 5929 ± 400 , $I_{225/340}$ 平均为 4224 ± 90 ; 平均最强和次强荧光峰强度之比分别为 1.31 和 1.41。荧光指纹特征可以区分这两种城市污水的差异。

关键词 水质预警; 荧光指纹; 荧光指纹参数; 城市污水

中图分类号 O433 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20082810.2022

Comparison of Three-Dimensional Fluorescence Fingerprint Characteristics of Municipal Wastewater

Wu Jing Chen Qingjun Chen Maofu Lü Yanli

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Monitoring of wastewater discharge and diagnosis of pollution pattern are key problems in water quality prewarning. Because of differences of pollutants and their concentration, fluorescence spectrum is unique for each sample, named “fluorescence fingerprint”. The possibility to identify wastewater by fluorescence fingerprint parameters was investigated in the case of municipal wastewater from two plants. The major differences of municipal wastewater from two plants included that average fluorescence intensities of the highest peak ($I_{280/340}$) and the secondarily highest peak ($I_{225/340}$) of wastewater from A plant were 8308 ± 1560 and 6350 ± 1173 ; average $I_{280/340}$ and average $I_{225/340}$ of wastewater from B plant were 5929 ± 400 and 4224 ± 90 ; the average ratios of the highest peak intensity and secondarily highest peak intensity were 1.31 and 1.41, respectively. The fluorescence characteristics could be used to distinguish pollution pattern.

Key words water quality prewarning; fluorescence fingerprint; fluorescence fingerprint parameter; municipal wastewater

1 引 言

我国目前仍然存在较严重的污水偷排以及事故性污染排放, 对水环境质量影响十分严重。如何监控偷排以及诊断污染类型是当前水质预警研究的重点和难点问题。

荧光分光光度法利用分子在特定波长的激发光照射下发出特征发射光的原理来检测待测物质的含

量^[1]。荧光法测量简便, 灵敏度比紫外-可见光吸光度法高 2~3 个数量级, 目前已广泛用于各种化学物质的定性和定量分析。三维荧光光谱(Excitation-emission matrix, EEM)是将荧光强度以等高线方式投影在以激发光波长和发射光波长为横纵坐标的平面上获得的谱图, 图像直观, 所含信息丰富。该技术已广泛用于水体有机物的研究^[2~4]。

收稿日期: 2007-12-27; 收到修改稿日期: 2008-06-03

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(107004)、清华大学基础研究基金(JCqn2005009)和高等学科创新引智计划(B07002)资助课题。

作者简介: 吴 静(1974—), 女, 侗族, 博士, 副研究员, 主要从事水质预警与废水处理等方面的研究。

E-mail: wu_jing@mail.tsinghua.edu.cn

污水含有大量荧光物质,如油脂、蛋白质、表面活性剂、腐殖酸、维生素、酚类等芳香族化合物、药品残余及其代谢产物等等^[5,6]。由于污染物种类和含量各异,污水的荧光光谱与水样一一对应,就像人的指纹一样具有唯一性,所以被称为污水的“荧光指纹”^[5]。

城市污水已经成为我国最主要的污水,其排放的水量、化学需氧量(Chemical oxygen demand, COD)及氨氮均已超过同期工业废水,2005 年全国生活污水排放量为 281.4 亿吨,占废水排放总量的 53.7%,排放 COD 为 859.4 万吨,占总量的 60.8%,排放氨氮 97.3 万吨,占总量的 65.0%^[7]。本文研究了不同来源的城市污水的三维荧光指纹特征,并探索了荧光指纹识别污水来源的可行性。

2 实验材料与方法

2.1 水样

城市污水取自北京的两个污水处理厂。A 厂:处理能力 4×10^5 t/d,服务区内有旅游区、科教文化区、科技园区和工业区,故而水中含有部分工业废水,水质成份比较复杂;B 厂:处理能力 2×10^5 t/d,以生活污水为主。水样用自动取样器(Sigma 990P, 哈希公司,美国)取自沉砂池出水,取样间隔为 0.5 h 或 1 h。

1.2 实验方法

水样用普通定性滤纸过滤后采用 FL-2500 荧光分光光度计(日立公司,日本)测量。实验条件为:激发波长 220~650 nm,发射波长 250~650 nm,狭缝宽度 5 nm,响应时间 0.001 ns, PMT 电压 700 V,扫描速度 1500 nm/min,最后用 Matlab 软件将测得数据合成 EEM 谱图。总 COD(记作 TCOD)和溶解性 COD(DCOD)采用快速 COD 测定法(TL-1A 型污水 COD 速测仪,承德华通公司)。氨氮采用纳氏标准比色法测定^[8]。254 nm 处的吸光度(记作 A254)采用 UV-2401PC 型紫外分光光度计(岛津公司,日本)测量。浊度采用 680 nm 下比色法测定^[9]。

3 实验结果与分析

3.1 实验结果

城市污水的荧光主要分布在四个区域。1 区,荧光中心在激发波长/发射波长(记作 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$)为 280 nm/340 nm 附近,其荧光强度(记作 $I_{280/340}$)最强;2 区,荧光中心在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 225$ nm/340 nm 附

近,其荧光强度(记作 $I_{225/340}$)次强;3、4 区无明显的荧光中心,但各有一个狭长的荧光峰带,荧光强度相对较弱^[10]。在 EEM 图中右下方有一条颜色较深的谱带,是由水的倍频峰产生的。

3.1.1 A 厂城市污水的荧光指纹特征

A 厂是大型的城市污水处理厂,其城市污水的 $I_{280/340}$ 为 7053~9872,平均 8308 ± 1560 , $I_{225/340}$ 为 5230~7523,平均为 6350 ± 1173 。 $I_{280/340}$ 与 $I_{225/340}$ 的线性相关系数达到 0.87,两荧光强度之比(记作为 $I_{280/340}/I_{225/340}$)为 1.22~1.41,平均为 1.31。

3.1.2 B 厂的城市污水荧光特征

B 厂日处理能力为 2×10^5 t/d,主要是生活污水,其连续水样的 EEM 图如图 1 所示。

图 1 表明 B 厂城市污水的三维荧光指纹的形状和荧光峰的位置与 A 厂^[10]大致相同,但 B 厂的 $I_{280/340}$ 为 5528~6281,平均为 5929 ± 400 ; $I_{225/340}$ 为 4135~4315,平均 4224 ± 90 ,这表明荧光强度相对较弱,在取样的时间区间内,荧光强度波动较小。 $I_{280/340}/I_{225/340}$ 为 1.33~1.53,平均为 1.41。

3.2 分析与讨论

荧光峰的波长与强度($I_{280/340}$ 、 $I_{225/340}$)可以作为荧光指纹参数描述荧光指纹特征。两城市污水的荧光峰波长十分接近,但 A 厂的 $I_{280/340}$ 和 $I_{225/340}$ 显著高于 B 厂,且荧光强度波动范围较大。 $I_{280/340}$ 和 $I_{225/340}$ 具有明显相关性,表明平均 $I_{280/340}/I_{225/340}$ 也可以作为污水的特征荧光参数之一。A 厂平均 $I_{280/340}/I_{225/340}$ 为 1.31, B 厂污水为 1.41。

由表 1 可知, A、B 两厂污水的 DCOD、氨氮和 A254 十分接近,不足以区别两种污水,而荧光强度和 TCOD、浊度的规律相似, A 厂污水的较高,波动也较大, B 厂污水较低,且波动较小。 $I_{280/340}$ 和 $I_{225/340}$ 有显著差异,可以区分两厂水质。

荧光信号来源于有机污染物, $I_{280/340}$ 和 $I_{225/340}$ 与氨基酸、蛋白质等密切相关^[10],而且 $I_{280/340}$ 与 COD、氨氮和 A254 等传统水质参数表现出明显正相关(如图 2 所示),表明荧光指纹可以反映有机污染的情况。从拟合情况来看, A 厂污水的 $I_{280/340}$ 与 TCOD、A254 以及氨氮有明显正相关,但 B 厂污水的 $I_{280/340}$ 仅与氨氮和 A254 正相关;线性拟合的斜率明显不同,以 $I_{280/340}$ 与 A254 的拟合斜率为例, A 厂为 0.0001 ($R^2 = 0.734$), B 厂为 0.0002 ($R^2 = 0.707$)。线性拟合情况也与文献[11, 12]有所不同。上述差异充分反映两污水水质的明显差异: A 厂污水含有生活和工业废水, B 厂污水以生活污水为主。

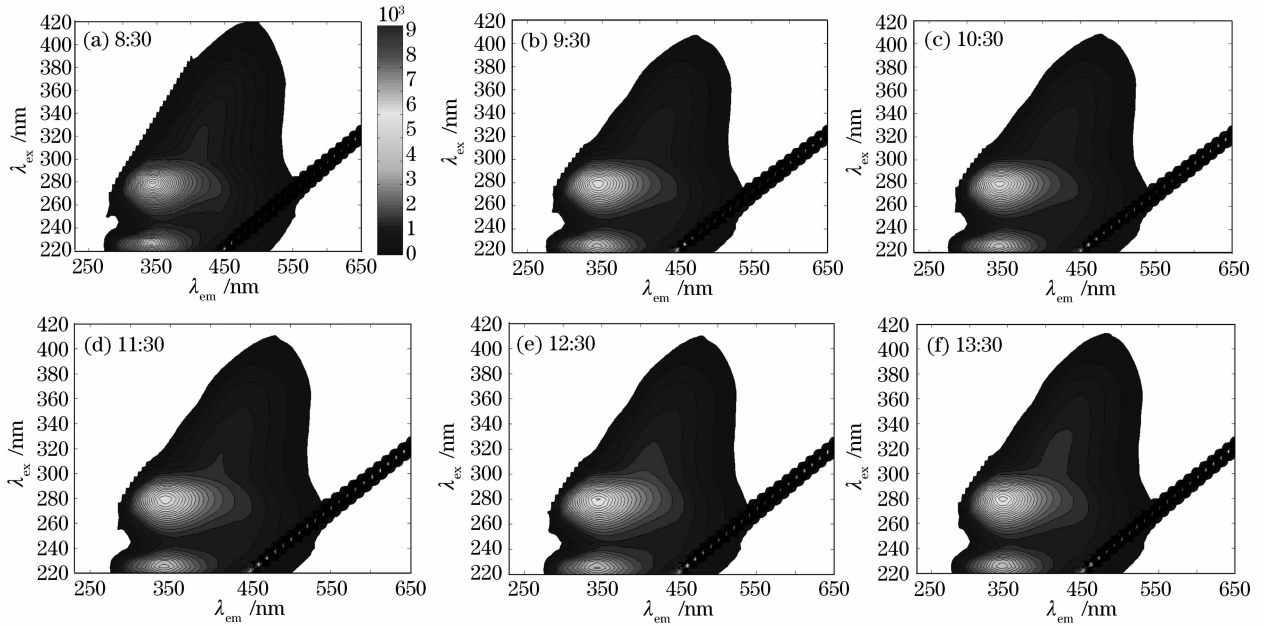


图 1 连续取样的 B 厂城市污水 EEM 图

Fig. 1 EEMs of samples collected continuously from B municipal wastewater treatment plant (MWTP)

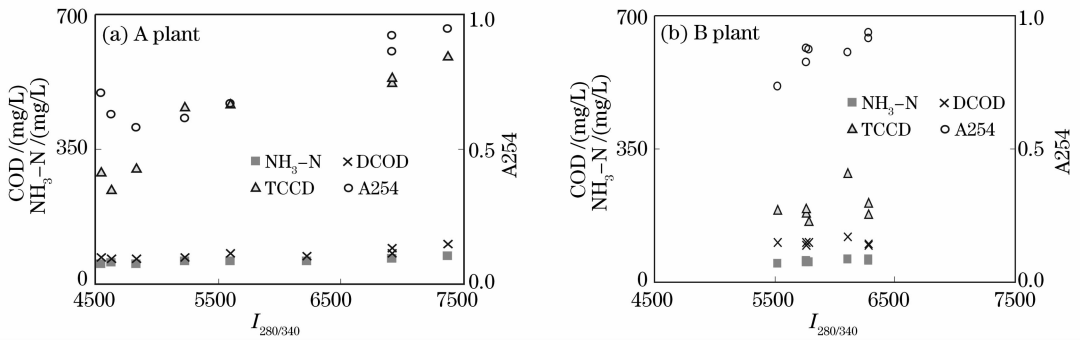
图 2 $I_{280/340}$ 与传统水质参数的相关性Fig. 2 Correlations between $I_{280/340}$ and traditional wastewater quality parameters

表 1 A 和 B 厂城市污水的主要水质

Table 1 Wastewater quality of A and B MWTPs

	A plant		B plant	
	Range	Average value	Range	Average value
DCOD / (mg/L)	58~130	85	78~103	85
TCCD / (mg/L)	291~592	428	170~194	180
Turbidity / FTU	226~284	267	140~181	167
NH ₃ -N / (mg/L)	50~72	59	47~55	53
A254	0.58~0.95	0.73	0.73~0.88	0.82
$I_{280/340}$	7053~9872	8308	5528~6281	5929
$I_{225/340}$	5230~7523	6350	4135~4315	4224
$I_{280/340}/I_{225/340}$	1.22~1.41	1.31	1.33~1.53	1.41

3 结 论

城市污水的三维荧光指纹具有典型特征,可以用 $I_{280/340}$ 、 $I_{225/340}$ 、荧光峰波长及平均 $I_{280/340}/I_{225/340}$

来描述。两城市污水的三维荧光指纹特征接近,主要区别在于 A 厂污水 $I_{280/340}$ 平均为 8308 ± 1560 , $I_{225/340}$ 平均为 6350 ± 1173 ; B 厂污水 $I_{280/340}$ 平均为

5929±400, $I_{225/340}$ 平均为 4224±90, A 厂的 $I_{280/340}$ 和 $I_{225/340}$ 明显高于 B 厂, 且荧光强度波动范围较大, A 厂平均 $I_{280/340}/I_{225/340}$ 为 1.31, B 厂污水为 1.41。荧光指纹特征不仅可以反映有机污染的情况, 还可以区分不同来源的城市污水。

参 考 文 献

- Xu Jingou, Wang Zunben. *Analysis Method of Fluorescence* [M]. Beijing: Science Press, 2006. 10~16
许金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 2006. 10~16
- Coble P G, Green S A, Blough N V *et al.*. Black sea by fluorescence spectroscopy[J]. *Nature*, 1990, **348**(6300): 432~435
- Zhao Nanjing, Liu Wenqing, Liu Jianguo *et al.*. Study on characteristics of fluorescence spectra of dissolved organic matter with different water quality [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(7): 1077~1079
赵南京, 刘文清, 刘建国 等. 不同水体中溶解有机物的荧光光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(7): 1077~1079
- Lu Lu, Su Rongguo, Hu Xupeng *et al.*. Research on phytoplankton chlorophyll fluorescence excitation spectra by Gaussian decomposition[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(8): 1115~1119
卢 璐, 苏荣国, 胡序朋 等. 高斯分解法研究浮游植物荧光激发光谱[J]. *中国激光*, 2007, **34**(8): 1115~1119
- Wu J., Pons M. N., Potier O. *Water Science & Technology*, 2006, **53**(4/5): 449~456
- Wang Zhongdong, Wu Jinling, Li Dongming *et al.*. Fiber-optic measurement system for pesticides residua based on fluorescence mechanism[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(7): 1003~1008
王忠东, 武金玲, 李东明 等. 基于荧光机制的光纤式农药残留测量系统[J]. *中国激光*, 2006, **33**(7): 1003~1008
- State Environmental Protection Administration of China. Report on the State of Environment in China [R]. Beijing: State Environmental Protection Administration of China, 2005
国家环境保护总局. 中国环境状况公报[R]. 北京: 国家环境保护总局, 2005
- The editorial board of "methods of monitoring and analyzing water and wastewater", State Environmental Protection Administration. *Methods of Monitoring and Analyzing Water and Wastewater* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. 279~281
国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会. *水和废水监测分析方法*[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 279~281
- The editorial board of "methods of monitoring and analyzing water and wastewater", State Environmental Protection Administration. *Methods of Monitoring and Analyzing Water and Wastewater* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. 96~97
国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会. *水和废水监测分析方法*[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 96~97
- Chen Maofu, Wu Jing, Lü Yanli *et al.*. Fluorescence properties of municipal wastewater[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(3): 578~582
陈茂福, 吴 静, 律严励 等. 城市污水的三维荧光指纹特征[J]. *光学学报*, 2008, **28**(3): 578~582
- Reynold D M, Ahmad S R. Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique[J]. *Water Research*, 1997, **31**(8): 2012~2018
- Ahmad S R, Reynold D M. Monitoring of water quality using fluorescence technique: Prospect of on-line process control[J]. *Water Research*, 1999, **33**(9): 2069~2074
- Pons M. N., Wu J., Potier O. Chemometric estimation of wastewater composition for the on-line control of treatment plants [C]. in *16th IFAC World Congress*, 2005, Prague, Czech