ABS 废水处理过程中芳香类有机污染物三维 荧光特性的变化规律

赖 波¹ 周岳溪¹ 窦连峰¹ 秦红科¹ 孙力东² 程家运²
 (¹中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心,北京 100012)
 ²中国石油吉林石化公司安全环保部,吉林 吉林 132021

摘要 采用生物活性炭序批式反应器(BAC-SBR)处理 ABS 树脂生产废水,检测分析了废水在处理过程中的三维 荧光、化学需氧量(COD)及总有机碳(TOC)的变化。对比研究了 ABS 树脂废水的荧光指纹特征和典型城市污水 的差异,并重点研究了 ABS 废水在处理过程中总荧光强度去除率与 COD 和 TOC 去除率的相关性。结果表明, ABS 废水的荧光指纹特征(Peak A/Peak B 值)为 0.124,远低于典型城市污水(1.6 左右)。在废水处理过程中,废 水总荧光强度去除率与 COD 和 TOC 去除率均呈很好的线性关系,其相关系数分别为 0.98 和 0.99,即通过监测废 水荧光强度的变化能够快速高效地分析废水中芳香类有机污染物的降解效率。

关键词 光谱学;ABS 废水;三维荧光光谱;激光-发射矩阵;荧光指纹

中图分类号 X783.2 doi: 10.3788/AOS201131.0130001 文献标识码 A

Variation Trend of Three-Dimensional Fluorescence Characteristics of Aromatic Organic Pollutants in the ABS Wastewater Treatment Process

Lai Bo¹ Zhou Yuexi¹ Dou Lianfeng¹ Qin Hongke¹ Sun Lidong² Cheng Jiayun² ¹Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environment Sciences,

Beijing 100012, China

² Department of Environment Protection and Safety of Jilin Petrochemical Company, Ltd., PetroChina, Jilin, Jilin 132021, China

Abstract The ABS resin wastewater was treated by biological activated carbon and sequencing batch reactor (BAC-SBR), and the variation trend of three-dimensional fluorescence spectra, chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon of (TOC) for ABS resin wastewater was detected in the treatment process. The difference of fluorescence fingerprint for ABS resin wastewater and typical municipal wastewater was studied comparatively. The correlation of total fluorescence intensity removal ratio with the removal ratio of COD and TOC for ABS wastewater was studied intensively in the treatment process. The results show that the fluorescence fingerprint (the ratio of Peak A/Peak B) of ABS wastewater is 0.124, which is much lower than that of typical municipal wastewater (about 1.6). In the whole treatmet process, the total fluorescence intensity removal ratio has good linear relation with the removal ratio of COD and TOC, and their corelation coefficient were 0.98 and 0.99, respectively. Therefore the removal ratio of the aromatic organic pollutants in wastwater could be analysed by the determination of the change of fluorescence intensity.

Key words spectroscopy; ABS waste water; three-dimeneional fluorescence spectra; excitation-emission matrix; fluorescence fingerprint

OCIS codes 300.2530; 170.6280; 260.2510

收稿日期: 2010-04-22; 收到修改稿日期: 2010-05-06

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07207-004)资助课题。

作者简介: 赖 波(1981—), 男, 博士研究生, 主要从事水污染控制技术方面的研究。E-mail: lingy un 012@163. com 导师简介:周岳溪(1963—),男,博士,研究员,主要从事水污染控制技术方面的研究。E-mail: zhouyuexi@263.net

1 引 言

国内 ABS 树脂生产企业主要采用乳液接枝本 体 SAN 掺混生产工艺,其产生的废水主要来源于 三个方面^[1]:1)丁二烯聚合工段(B 区)间歇性排放 的高浓度清胶废水;2)乳液接枝工段(C 区)间歇性 排放的高浓度清胶废水;3)ABS 凝聚工段(E 区)连 续性排放的酸洗废水,水量大,占该厂总废水排放量 的 80%以上。ABS 废水中含有苯乙烯、苯酚、苯乙 酮、二苯异丙醇、3-羟基丙腈、二缩(3-羟基丙腈)及 二缩(3-巯基丙腈)等有毒难降解的苯系物和丙烯基 衍生物^[2],其中具有共轭双键的芳香类有机污染物 的含量相对较高,是 ABS 废水的标志性污染物,在 治理的过程中需要重点监测和研究。

目前,对废水中芳香类污染物的检测分析主要 是采用高效液相色谱、气相色谱及气质联用色谱 等^[3],但是这些检测方法的前处理步骤繁琐,并且很 难保证前处理的过程中不造成样品中有效成分的流 失。对于具有π^{*} -π共轭双键的芳香类污染物,具 有很强的荧光反应,因此可以采用三维荧光光谱技 术进行检测分析^[4]。荧光光谱技术具有灵敏度高、 不需要繁琐的预处理且不破坏样品结构的优 点^[5~7],很适合用于芳香类污染物的检测分析^[8]。

本文采用生物活性炭序批式反应器(BAC-SBR)处理 ABS 树脂生产废水,利用三维荧光光谱 技术对 ABS 废水处理过程中芳香类有机污染物的 三维荧光特性的变化规律进行了研究,并考察分析 了废水荧光强度的变化与其化学需氧量(COD)及 总有机碳(TOC)去除率的相关性。

2 材料与方法

2.1 ABS 废水的水质特征

实验用水为某石化厂 ABS 树脂生产车间的气 浮处理后废水,其常规水质指标如表1 所示。

表 1 ABS 树脂生产废水的水质指标

Table 1 Water-quality specification of wastewater in ABS resin production

Items	Mean value
$\mathrm{COD}_{\mathrm{Cr}}$	1100 mg/L
BOD_5	400 mg/L
TOC	320 mg/L
pH value	2.6

2.2 实验方法

采用 BAC-SBR 系统处理 ABS 树脂生产废水。 反应装置如图 1 所示,其尺寸为 10.0 cm× 5.0 cm×15.0 cm,内部填充 10 cm 高的煤质柱状活 性炭(Φ 4 mm×10 mm),活性炭表面负载了经过驯 化处理的微生物,反应器底部安装一个布气板,反应 器间歇式运行。每次的进水量为 300 ml,曝气量为 1 L/min,每次运行时间为 4 h,温度为 25 °C(水浴 加热)。分别取反应器进水及 5,10,20,30,60,90, 120,150,180,210 和 240 min 的处理出水,采用 0.45 μ m的膜过滤后进行三维荧光检测分析及 COD 和 TOC 测试。



图 1 BAC-SBR 反应器结构示意图



2.3 分析方法

实验的主要仪器为 FL-7000 三维荧光分光光度 计(日立公司)。测试条件为:激发波长为 200~ 305 nm,发射波长为 200~420 nm,狭缝宽度为5 nm, 响应时间为 0.5 s,扫描速率为 1500 nm/min。因为所 测废水浓度高,且废水中芳香类有机物的荧光相应很 强,所以所有的样品均稀释 600 倍之后再进行三维荧 光测试。COD_{cr}测定采用重铬酸钾法;TOC 的测定采 用 TOC-V_{CPH}测定仪(岛津公司)。

3 结果与分析

3.1 ABS 废水的三维荧光特性

ABS 树脂生产废水中溶解性有机物(DOM)的 三维荧光光谱如图 2 所示。由图 2 可知该废水的荧 光分布和典型的城市污水相一致,主要是在 $\lambda_{Ex/Em}$ = 225/340 nm 和 $\lambda_{Ex/Em}$ = 275/340 nm 附近出现两个 荧光峰,其他区域无明显的荧光峰^[9]。ABS 树脂生 产废水和城市污水的最大不同点是它们的主要荧光 指纹特征差别很大:该工业废水的荧光中心在 $\lambda_{Ex/Em}$ = 225/340 nm 处(Peak B 为主峰), $\lambda_{Ex/Em}$ = 275/340 nm 处荧光峰为次强峰(Peak A),且荧光峰 比值(Peak A/Peak B)为 0.124;而典型城市污水的 荧光中心的位置正好相反,且荧光峰比值(Peak A/ Peak B)约为 1.6^[9]。产生该现象的原因是城市污 水中的溶解性污染物主要是蛋白质类污染物,这类 蛋白质污染物具有能产生荧光的色氨酸、酪氨酸及 苯丙氨酸,其荧光中心在 $\lambda_{Ex/Em} = 275/340$ nm 附近 区域,常被称为类蛋白质(Protein-like)荧光;而 ABS树脂生产废水的荧光峰主要是由于该废水中 含有大量的苯乙烯、二苯异丙醇及苯乙酮等[2]具有 $\pi^* - \pi$ 共轭双键的单环芳香类污染物,有研究表明 简单芳香类化合物的荧光中心通常在激发波长小于 250 nm 或者发射波长小于 350 nm 处^[10]。陈茂福 等「約」对城市污水和混合由工业废水的城市污水分别 进行了大量的荧光研究分析,发现混合工业废水的 城市污水的荧光峰比值(Peak A/Peak B)比单纯的 城市废水小。这也证明了富含蛋白类污染物的城市 污水的荧光指纹特征(Peak A/Peak B)比富含简单 芳香族化合物的工业废水的荧光指纹特征高。因 此,荧光指纹特征可以区分该类工业废水与典型城 市污水的差异。



图 2 ABS 废水中 DOM 的三维荧光光谱图 Fig. 2 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM in ABS resin wastewater

3.2 降解过程中芳香类有机污染物三维荧光特性 变化规律

BAC-SBR 反应器进水及不同时间点处理出水中DOM的三维荧光光谱如图3所示,减弱。如表2 所示,列出了反应器进水及不同处理时间点反应器



图 3 BAC-SBR 进水及不同时间点出水中 DOM 的三维荧光光谱图

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectra of the DOM in the influx and efflux with different treatment time in BAC-SBR

出水中 DOM 的荧光峰位置、荧光峰强度、主峰与次 强峰的荧光强度比值(Peak A/Peak B)以及总荧光 峰强度[$\Sigma I_{f(Ex/Em)} = I_{f(225/340)} + I_{f(275/340)}$]等三维荧光 光谱参数。随着 BAC-SBR 系统运行处理时间的增 加,荧光峰 A 和 B 的荧光强度快速降低,并且荧光 峰的位置在发射波长或者激发波长方向发生了红移 现象。在240 min的 BAC-SBR 运行处理废水的过 程中,不同时间点处理出水的荧光峰 A 的位置在激 发波长和发射波长方向分别红移了1~3 nm 和1~ 4 nm; 而荧光峰 B 的位置仅在发射波长方向红移了 1~4 nm。在整个降解过程中,荧光峰 A 和 B 均未 发生蓝移。Chen 等^[11]的研究表明红移主要是由含 烷氧基的羰基、羟基、取代基、氨基及羧基等官能团 的出现引起的;而蓝移主要是由大分子有机物分解 为小分子有机物或者分解破坏了稠环芳烃的多环结 构等原因引起的,例如芳香环数量的减少、p电子系 统的还原、线性环系统向非线性环系统的转变、链结 构中共轭键的还原或者包含羰基、羧基及氨基的官 能团的降解均能够导致蓝移现象的发生[12~14]。因 此,荧光峰 A 和 B 位置的红移可能是由废水中的苯 乙烯、二苯异丙醇和苯乙酮在生物降解过程中产生 了苯甲酸之类的中间产物引起的;而未出现荧光峰 位置蓝移主要是因为废水中的苯系物均为单环结 构,不会由于苯环数量的减少而出现荧光峰位置的 蓝移。由表2可知,随着处理时间的增加,荧光峰A 与 B 的荧光强度比值由初始的 0.124 逐渐提高至 0.159,这主要是因为生成了中间产物或者芳香化合 物结构发生了变化。经过 240 min 的处理之后,废 水的总荧光强度由 6489.10 降低至 874.80,这说明 BAC-SBR 系统能够高效地分解转化废水中的芳香 类化合物;处理 240 min 后出水中的 DOM 仍然具 有一定的荧光强度,但是其荧光峰的位置发生了红 移,则说明 BAC-SBR 系统最后处理出水中可能包 含具有 C=C-C=C 或 C=C-C=O π* - π 共轭 双键的不饱和脂肪酸或苯甲酸类中间产物[15]。

表 2 BAC-SBR 进水及不同时间点出水中 DOM 的三维荧光参数

Table 2 Fluorescence spectral parameters of the DOM in the influx and efflux with different treatment time in BAC-SBR

Time /min	Peak B		Peak A		Peak intensity	Total fluorescence
	$\mathbf{E}\mathbf{x}/\mathbf{E}\mathbf{m}$	Intensity	$E\mathbf{x}/Em$	Intensity	ratio (A/B)	intensity
0	225/340	5773.00	275/340	716.10	0.124	6489.10
5	225/340	4051.00	275/340	498.50	0.123	4549.50
10	225/340	3778.00	275/340	475.30	0.126	4253.30
20	225/340	3169.00	275/340	405.90	0.128	3574.90
30	225/340	2917.00	275/340	384.80	0.132	3301.80
60	225/340	2460.00	275/342	342.90	0.139	2802.90
90	227/341	1800.00	275/342	255.40	0.142	2055.40
120	227/342	1337.00	275/343	191.50	0.143	1528.50
150	228/342	1235.00	275/341	179.10	0.145	1414.10
180	228/342	1045.00	275/341	151.00	0.144	1196.00
210	228/342	868.00	275/344	120.10	0.138	988.10
240	228/342	755.00	275/344	119.80	0.159	874.80

3.3 废水常规水质指标与特征荧光强度综合指标 的相关性

根据表 2 中不同处理时间出水及进水的总荧光 强度值,可以利用(1)式计算废水处理后的总荧光强 度去除率^[15,16],表示为

$$\sum_{t} I_{f(Ex/Em)} \% = \frac{\sum_{t} I_{f(Ex/Em)}}{\sum_{0} I_{f(Ex/Em)}} = \frac{I_{f(225/340)}^{t} + I_{f(275/340)}^{t}}{I_{f(225/340)}^{0} + I_{f(275/340)}^{0}} \times 100\%, \qquad (1)$$

式中 $\sum_{t} I_{f(E_x/E_m)} \%$ 为反应器第 t min 出水的总荧光

强度去除率; $\sum_{t} I_{f(Ex/Em)}$ 为反应器第 t min 出水的总 荧光强度; $\sum_{o} I_{f(Ex/Em)}$ 为反应器进水的总荧光强度; t 为 BAC-SBR 反应器处理时间; $I_{f(225/340)}^{t}$ 和 $I_{f(275/340)}^{t}$ 为反应器第 t min 出水分别在 $\lambda_{Ex/Em} = 225/340$ nm, $\lambda_{Ex/Em} = 275/340$ nm 处的荧光峰强度; $I_{f(225/340)}^{o}$ 和 $I_{f(275/340)}^{o}$ 为反应器进水分别在 $\lambda_{Ex/Em} = 225/340$ nm, $\lambda_{Ex/Em} = 275/340$ nm 处的荧光峰强度;

图 4 为废水生物处理过程中总荧光强度去除率 [采用(1)式计算]、COD 去除率及 TOC 去除率的变 化趋势。发现废水处理过程中,总荧光强度、COD 及 TOC 去除率的变化趋势基本一致。在最初的 30 min中,BAC-SBR 系统中以活性炭的物理吸附作 用去除污染物为主,废水的总荧光强度、COD 及 TOC 去除率均快速的增加到 40%以上;在 30~ 180 min的过程中,污染物的去除速度明显降低,其 去除率逐渐增加到 80%以上;最后,达到平衡状态, 废水的总荧光强度、COD 及 TOC 去除率均达到 85%以上,即 BAC-SBR 系统生物降解了废水中的 大部分污染物。



图 4 生物处理过程中总荧光强度,COD 及 TOC 去除率的变化趋势

Fig. 4 Variation trend of removal ratio of toal peak fluorescence intensity, COD and TOC during bio-treatment process

若以废水中所有荧光峰的总荧光峰强度的去除 率表征废水中芳香类有机污染物综合含量的去除率 (用 y 表示)^[16,17],则总荧光强度去除率与 COD 及 TOC 去除率(用 x 表示)均具有显著的线性相关性: 如图 5 所示,为该废水总荧光强度去除率与 COD 去 除率的线性拟合曲线,其相关方程如(2)式,相关系 数r=0.98;该废水总荧光强度去除率与 TOC 去除 率的线性拟合曲线如图 6 所示,其相关方程如(3) 式,相关系数 r=0.99。废水的总荧光强度去除率 和 COD 及 TOC 去除率均具有很好的线性相关性, 则说明废水荧光峰的荧光强度与废水中 DOM 的浓





度是呈线性关系,这一点在前人研究中已经得到证 实^[4],即通过监测废水荧光强度的变化就能够快速 高效地研究分析废水中有机污染物的生物降解 效率。

$$y = 0.91277x + 5.84648,$$

$$r = 0.98,$$
(2)

$$\begin{cases} y = 0.91398x + 7.46026\\ r = 0.99 \end{cases},$$
(3)



图 6 总荧光强度去除率与 TOC 去除率的拟合曲线 Fig. 6 Fitting curve of total fluorescence intensity removal ratio and TOC removal ratio

4 结 论

采用三维荧光技术研究了 ABS 树脂生产废水 的荧光指纹特征及其在 BAC-SBR 系统处理过程中 的变化规律。ABS 废水的荧光中心在 $\lambda_{Ex/Em} = 225/$ 340 nm 处,其荧光强度最强为主峰(Peak B); $\lambda_{Fx/Fm} = 275/340 \text{ nm}$ 处荧光强度次强,为次强峰 (Peak A),且荧光指纹特征(Peak A/Peak B 值)为 0.124。ABS 废水的荧光中心位置正好与城市污水 相反,其荧光指纹特征远低于城市污水(在1.6左 右)。因此,荧光指纹特征能够区分该类工业废水与 典型城市污水的差异。该废水在 BAC-SBR 系统 240 min 处理过程中,其总荧光强度由 64891.00 降 低至 874.80,并且荧光指纹特征由 0.124 提高至 0.159,则说明废水中的芳香类有机物污染物被生物 降解,并可能产生了具有 C=C-C=C 或 C=C-C=O π* - π 共轭双键体系的不饱和脂肪酸或苯甲 酸类中间产物。在废水生物处理过程中,废水的总 荧光强度去除率与 COD 和 TOC 去除率均呈很好 的线性关系,其相关系数分别为 0.98 和 0.99。即 通过监测废水荧光强度的变化就能够快速高效地研 究分析废水中有机污染物的生物降解效率。

参考文献

production process[J]. *Refining and Chemical Industry*, 2008, **19**(2): 11~14

王 彬. ABS 树脂生产工艺现状及发展趋势[J]. 炼油与化工, 2008, **19**(2): 11~14

- 2 Xue Huifeng, Zhao Jialin, Zhao Xuetao. Qualitative analysis of organic matter from ABS resin wastewater//chemical chromatography professional committee of Gansu province[C]. Guangzhou: Journal of Instrumental Analysis, 2006. 63~67 薛慧峰,赵家林,赵旭涛. ABS树脂生产中废水里的有机物的定 性分析//甘肃省化学学术委员会[C]. 广州: 仪器分析, 2006. 63~67
- 3 A. Serra, X. Domènech, C. Arias *et al.*. Oxidation of amethylphenylglycine under Fenton and electro-Fenton conditions in the dark and in the presence of solar light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 89(1~2): 12~21
- 4 Jin Dan, Zhang Yujun, Li Guogang *et al.*. Study on threedimensional fluorescence spectra of phenanthrene [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(5): 1319~1322
 金 丹,张玉钧,李国刚 等. 菲的三维荧光光谱特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **29**(5): 1319~1322
- 5 Liu Zhouyi, Zhu Tuo, Gu Endong et al.. Acid orange [] detection by fluorescence spectra [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(6): 1106~1110

刘周忆,朱 拓,顾恩东等.荧光光谱检测的酸性橙Ⅱ的研究 [J].光学学报,2008,**28**(6):1106~1110

6 Liu Hailong, Wu Xijun, Tian Guangjun. Three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis as a complementary technique for green tea characterization[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 685~689

刘海龙,吴希军,田广军.三维荧光光谱技术及平行因子分析方法在绿茶分析及种类鉴别中的应用[J].中国激光,2008,**35**(5):685~689

7 Zhang Fang, Su Rongguo, Wang Xiulin *et al.*. Fluorescence characteristics extraction and differentiation of phytoplankton[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12): 2052~2059

张 芳,苏荣国,王修林 等.浮游植物荧光特征提取及识别测定 技术[J]. 中国激光,2008,**35**(12):2052~2059

8 Zhong Runsheng, Zhang Xihui, Guan Yuntao et al.. Threedimensional fluorescence fingerprint for source determination of dissolved organic matters in polluted river[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(2): 347~351

钟润生,张锡辉,管运涛等.三维荧光指纹光谱用于污染河流溶

解性有机物来源示踪研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(2): 347~351

9 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

- 10 S. R. Ahmad, D. M. Reynolds. Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control [J]. Water Research, 1999, 33(9): 2069~2074
- 11 J. Chen, B. Gu, E. J. Le Boeuf *et al.*. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(1): 59~68
- 12 P. G. Coble. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Marine Chemistry, 1996, 51(4): 325~346
- 13 G. V. Korshin, M. U. Kumke, C. W. Li *et al.*. Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(8): 1207~1212
- 14 J. S' wietlik, D. Browska, J. Nawrocki. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone [J]. *Water Research*, 2004, **38**(3): 547~558
- 15 Wu Hao, Zhu Tuo, Kong Yan *et al.*. Study on the absorption and fluorescence spectra of lactobacillus platarum[J]. Acta Optica Sinica, 2010, **30**(1): 262~266 武浩,朱拓,孔艳等. 植物乳杆菌的吸收和荧光光谱研究

[J]. 光学学报, 2010, **30**(1): 262~266

- 16 Hao Ruixia, Cao Kexin, Deng Yiwen. The variation trend of three-dimensional characteristic fluorescence of dissolved organic matter in the wastewater treatment process [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, 26(6): 789~792
 郝瑞霞,曹可心,邓亦文.城市污水处理过程中有机污染物三维 荧光特性的变化规律[J].分析测试学报,2007,26(6): 789~792
- 17 Zhao Nanjing, Liu Wenqing, Cui Zhicheng *et al.*. Analysis of dissolved organic matter in water using spectral fluorescent signature[J]. Acta Optica Sinica, 2005, 25(5): 687~690 赵南京,刘文清,崔志成等. 用特征光谱荧光标记技术分析水中 溶解性有机物特性[J]. 光学学报, 2005, 25(5): 687~690