

## 南方某河水质荧光指纹特征及污染溯源

刘传畅<sup>1,2</sup>, 柴一荻<sup>1,2</sup>, 徐宪根<sup>3</sup>, 周俊<sup>3</sup>, 陆森森<sup>3</sup>, 沈鉴<sup>1,2</sup>, 何苗<sup>1</sup>, 吴静<sup>1,2\*</sup>

1. 清华大学环境学院环境污染溯源与精细监管技术研究中心, 北京 100084
2. 清华苏州环境创新研究院先进监管技术仪器研发团队, 江苏 苏州 215163
3. 常州市环境科学研究院, 江苏 常州 213022

**摘要** 基于三维荧光光谱随荧光有机物的种类和浓度的不同与水体或污染排放源呈现对应关系的特性, 水质荧光指纹溯源技术能够通过水体的三维荧光信号追溯污染排放源。以我国南方 C 市地表水 A 河为主要研究对象, 利用水质荧光指纹溯源技术对 A 河及其上游来水方向 J 河进行了水质荧光指纹特征解析和污染排放源溯源。A 河水水质荧光指纹主要包括三个特征荧光峰, 其[激发波长, 发射波长]分别为[280, 320], [235, 345]和[255, 460] nm, 其上、中、下游水质指纹之间相似度均大于 99%, 具有典型的印染废水污染特征。A 河上游由 J 河分流汇入, J 河水水质荧光指纹与 A 河相似度低于 60%, 且强度不超过 A 河的 40%。J 河对 A 河水水质荧光指纹形成过程的影响较小, A 河的荧光强度主要由 A 河上游区域贡献。溯源结果表明, A 河河水与 A 河上游印染纺织工业园区的印染废水水质荧光指纹相似度为 94%, A 河污染很可能来自其上游未经处理的印染废水的排放。A 河和 J 河河水水质荧光指纹各荧光峰强度与高锰酸盐指数的线性相关系数  $R^2$  分别达到 0.956 4, 0.937 5 和 0.985 4, 而水质荧光指纹法感知污染的灵敏度更高。与其他三维荧光光谱相似度算法的结果对比表明, 水质荧光指纹溯源技术是一种可靠的水环境监管技术, 能够为进一步实现污染源治理和环境精细化管理提供有力的技术支撑。

**关键词** 水质荧光指纹; 地表水; 污染溯源; 三维荧光

**中图分类号:** X830.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2142-06

### 引言

水污染治理是我国水环境保护工作的重点。得益于城镇生活污水集中处理、工业企业废水排放管理等污染源头治理措施, 我国地表水水质整体状况逐步改善。与此同时, 我国仍存在少量地表水处于严重污染状态。污水废水的偷排漏排是造成这种情况的主要原因之一, 这要求环境监管部门能够通过污染的水体对污染排放源进行溯源, 从而进一步实现污染的源头治理和环境精细化监管。我国已建立了较为完善的地表水环境质量监测系统, 利用在线监测设备对地表水断面的高锰酸盐指数(CODMn)、氨氮( $\text{NH}_3\text{-N}$ )、总磷(TP)等水质指标进行实时监测以反映地表水环境质量的状态和变化情况<sup>[1]</sup>。但是这些水质指标只能反映污染的总量, 难以直接体现污染的来源。因此, 环境监管部门需要新的技术手段实现

污染源溯, 为污染源头治理和环境精细化监管工作提供技术支持。

水体和废水通常含有大量溶解性荧光有机物, 其三维荧光光谱随荧光有机物的种类和浓度的不同与水体或污染源呈现普遍的对应关系, 被称为水质荧光指纹。经过多年发展, 水质荧光指纹技术在地表水体<sup>[2]</sup>、生活污水和工业废水<sup>[3-4]</sup>的特征研究领域取得了较大的进展, 根据不同污染源的水质荧光指纹特征能够实现污染溯源。清华大学基于水质荧光指纹识别自主研发的水污染预警溯源技术和配套仪器实现了污染溯源功能, 并用于水体和工业园区的污染溯源<sup>[5]</sup>。通过对比待检测样品与数据库中污染源的水质荧光指纹的相似度, 进行污染来源的判断。

本研究选取 C 市污染严重的 A 河作为研究对象。C 市是我国南方工业密集、人口稠密的城市, 水体污染比较突出, 污染源识别难度大。A 河水质长期不达标, 虽经过污水截流

收稿日期: 2020-06-06, 修订日期: 2020-10-12

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2017YFF0108501), 长江干流及典型城市环境保护综合方案与管理平台研究项目(2019LHYJ021404)资助

作者简介: 刘传畅, 1991 年生, 清华大学环境学院环境污染溯源与精细监管技术研究中心博士研究生

e-mail: lcy18@mails.tsinghua.edu.cn \* 通讯作者 e-mail: wu\_jing@tsinghua.edu.cn

工作后水质有所改善, 但仍有未确定来源的污染物进入 A 河。围绕 A 河水水质荧光指纹特征解析和污染溯源, 本文主要进行以下三个方面的研究工作: (1) 通过分析 A 河水水质荧光指纹特征, 判断 A 河污染类型; (2) 在污染类型判别基础上, 对 A 河上游来水进行采样分析, 完成污染溯源; (3) 以 A 河为例, 探究利用水质荧光指纹技术进行水质监测的可行性。本研究结果对 A 河水环境治理有重要价值, 能够成为水污染源治理和环境精细化管理的借鉴案例。

## 1 实验部分

### 1.1 研究对象

A 河全长 17 km, 是我国南方 C 市的一条引排水骨干河道。J 河是 C 市骨干河道, 其河水在 A1 点上游 J3 处分流进入 A 河(图 1)。2018 年, A 河各监测断面水质长期处于 V 类至劣 V 类水平, 与该河 2020 年达到 IV 类水质的目标具有一定差距。为实现这一目标, 需要进一步判断 A 河主要污染类型并对污染源进行源头治理。

### 1.2 采样方法

2019 年 7 月, 在 A 河中下游监测断面各设置 1 个采样点, 共计 3 个采样点, 分别记为 A1, A2 和 A3。在 J 河设置 3 个采样点, 记为 J1, J2 和 J3(图 1), 其中 J1 为 J 河入 C 市断面, J3 为 J 河入 A 河断面, 用于分析 A 河污染与 J 河来水水质的关系。根据河水水质分析结果, 对 A 河上游典型印染纺织行业废水处理厂(M 厂)原水(M-raw)和处理后的排水(M-eff)进行采样分析, 进一步判断 A 河水污染类型和来源。

各采样点常规水质参数样品按照《地表水和污水监测技术规范(HJ/T 91—2002)》进行采样和保存; 水质荧光指纹样品用 500 mL 螺口采样瓶采样密封后于 4 °C 下保存, 24 h 内完成测试。

### 1.3 测试方法

常规水质参数  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$ , TP 分别按照《地表水环境质量标准(GB3838—2002)》中的相关方法进行测试。

水样在常温下经微孔滤膜(孔径 0.45  $\mu\text{m}$ )过滤后, 由水污染预警溯源仪(G-YSY-2000, 国溯科技, 苏州)在离线溯源模式下进行测试<sup>[6]</sup>, 各采样点的典型水质荧光指纹如图 1 所示。

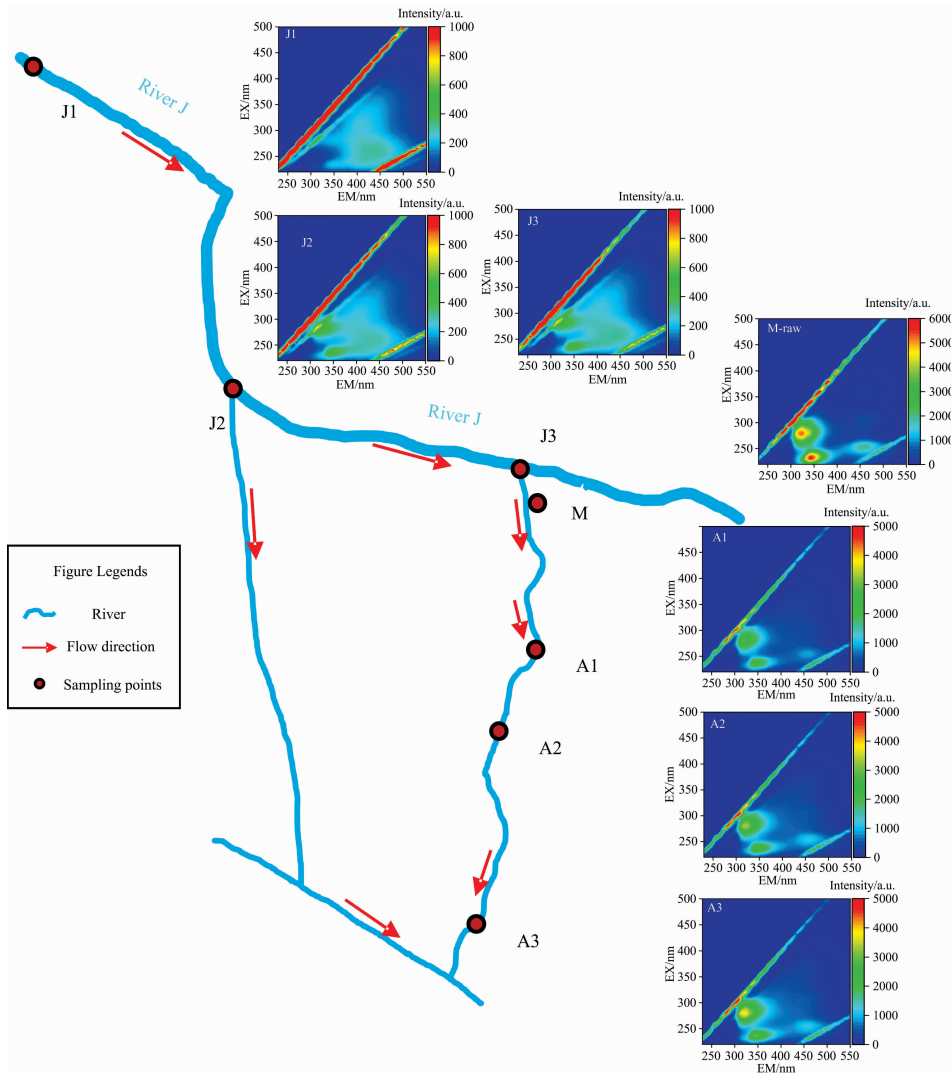


图 1 研究水系及采样点位置和水质荧光指纹

Fig. 1 Schematic diagram of the studied river system and sampling points with aqueous fluorescence fingerprints

## 1.4 数据处理

水质指纹测试结果利用水质荧光指纹比对算法<sup>[7]</sup>与污染源数据库(水质荧光指纹数据库软件 V1.0, 国溯科技, 苏州)进行对比, 同时对各个水样的水质荧光指纹相似度进行两两对比, 得到样品水质荧光指纹与污染源数据库之间的相似度或样品水质荧光指纹两两之间的相似度。若相似度大于 90%, 则认为样品为某种污染类型或用于对比的水样具有相同的水质荧光指纹特征<sup>[5]</sup>; 若小于 60%, 则认为样品不是某种污染类型或用于对比的水样的水质荧光指纹特征完全不同。

同时, 采用文献中的区域百分比相似度算法<sup>[8]</sup>进行平行计算, 验证水质荧光比对算法的准确性, 从而证明水污染预警溯源仪进行地表水污染溯源的可靠性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水质荧光指纹特征和污染类型

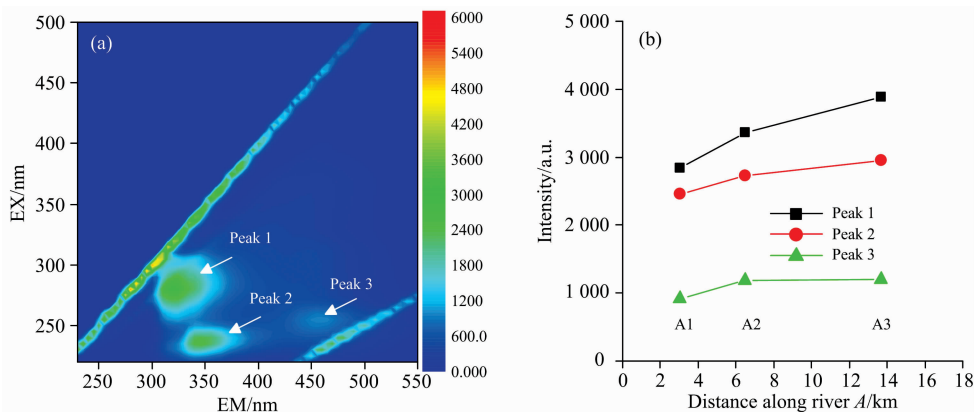


图 2 A 河水质荧光指纹

(a): 典型水质荧光指纹; (b): 荧光峰强度沿河变化

Fig. 2 Aqueous fluorescence fingerprint of River A

(a): Typical aqueous fluorescence fingerprint; (b): Variation of fluorescent peak intensity along River A

根据水污染预警溯源仪的比对结果, A 河 A1—A3 的水质荧光指纹之间相似度均高于 99% (表 1), 说明 A 河上下游具有水质荧光指纹特征没有明显差异, 且污染类型一致。通过与该地区典型污染源数据库进行比对, A 河水质荧光指纹与印染废水的水质荧光指纹相似度达到 97%, 故 A 河的主要污染类型很可能为印染废水污染。

从 A 河上游至下游, 水质荧光指纹峰 1、峰 2 和峰 3 的强度由 A1 点的  $2\ 832.5 \pm 20.5$ ,  $2\ 455.5 \pm 7.5$  和  $919.1 \pm 5.5$  逐渐升高至 A3 点的  $3\ 891.0 \pm 20.0$ ,  $2\ 948.5 \pm 13.5$  和  $1\ 196.5 \pm 6.5$ , 但激发和发射波长没有发生变化 [图 2(a, b)]。由此可见, 在河水流经 A 河上下游的过程中, 有新的污染物进入河流导致水质荧光指纹强度升高, 但主要污染类型并未发生变化。

J1 是 J 河进入 C 市的跨界断面, 其水质荧光指纹主要存在区域 II 和区域 III 对应的两个荧光峰, 分别为 [激发, 发射] 波长 [235, 350] nm 的类蛋白质峰和 [260, 435] nm 的类腐

A 河的典型水质荧光指纹 [图 2(a, b)] 存在 3 个明显的荧光区域, 分别位于激发波长 (excitation wavelength, EX) 250~300 nm 和发射波长 (emission wavelength, EM) 300~350 nm (区域 I)、EX 220~250 nm 和 EM 330~360 nm (区域 II) 以及 EX 230~280 nm 和 EM 425~475 nm (区域 III)。各区域分别存在一个荧光峰, 各峰的激发波长和发射波长 (表示为 [激发波长, 发射波长]) 分别为 [280, 320], [235, 345] 和 [255, 460] nm, 分别记为峰 1、峰 2 和峰 3 (Peak 1, Peak 2, Peak 3)。其中, 区域 I 的峰 1 和区域 II 的峰 2 为类蛋白质峰<sup>[9]</sup>, 多发现于受人为活动影响的水体中, 这种荧光信号与印染行业中常用的染料分散剂 MF (甲基萘磺酸钠的甲醛缩合物) 的荧光信号极为相似, 与印染废水污染可能存在较大的相关性<sup>[3]</sup>。区域 III 的峰 3 相关的荧光化合物通常为陆源性类腐殖质, 虽然在地表水体中广泛存在<sup>[10]</sup>, 但 A 河峰 3 的强度远高于水体天然腐殖质信号的水平, 故很可能来自人为污染。

殖质峰, 水质荧光指纹强度分别为  $229.2 \pm 3.1$  和  $311.8 \pm 0.2$ , 与常见的清洁地表水水质荧光指纹相同 (相似度 96%), 显现出较好的水质情况。J2 和 J3 的水质荧光指纹相比 J1 发生了明显变化 [图 3(a, b)], 在区域 I 的 [激发, 发射] 波长 [285, 310] nm 处出峰, 与 A 河水质荧光指纹峰 1 的波长接近。根据水污染预警溯源仪的比对结果, J2, J3 分别与 J1 的相似度均小于 60%, J2 和 J3 之间的相似度高达 98%, 且 J2 和 J3 水质荧光指纹的峰 2 强度在 J1 对应峰强度的基础上分别增加 107% 和 112%, 而 J2 和 J3 各个对应的峰强度的比值介于 0.97~1.05, 变化不大。说明 J 河在流至 J2 时, 汇入了污染, 导致水质荧光指纹发生了变化, 而污染强度在 J2 之后保持稳定。

J 河在 J3 采样点处分流进入 A 河, 经过 7.0 km 后流经 A1 点。在此过程中, 水质荧光指纹的波长和强度都发生了显著变化。J3 采样点 3 个水质荧光指纹峰的强度分别为 A1 对应强度的 27.7%, 19.7% 和 35.2%, 且 J 河与 A 河的水质

荧光指纹相似度低于 60%。虽然 A 河河水来自于 J 河，但已体现出截然不同的水质荧光指纹。这说明印染类废水进入 A

河的位置介于 J3 至 A1 之间，从而导致 A 河水质荧光指纹显现出明显的印染污染信号。

表 1 水质荧光指纹相似度  
Table 1 Similarities between aqueous fluorescence fingerprints

	A1	A2	A3	J1	J2	J3	M-raw	M-eff	
水质荧光 指纹对比 算法	A1	100%	>99%	>99%	<60%	<60%	<60%	95%	87%
	A2		100%	>99%	<60%	<60%	<60%	95%	86%
	A3			100%	<60%	<60%	<60%	94%	87%
	J1				100%	<60%	<60%	—	—
	J2					100%	98%	—	—
	J3						100%	—	—
	M-raw							100%	87%
	M-eff								100%
区域百分比 相似度 算法	A1	100%	98.7%	98.2%	69.9%	75.7%	77.1%	87.1%	83.3%
	A2		100%	98.5%	69.6%	75.0%	76.7%	87.0%	83.1%
	A3			100%	70.7%	75.8%	77.8%	86.3%	82.6%
	J1				100%	92.2%	91.9%	—	—
	J2					100%	96.3%	—	—
	J3						100%	—	—
	M-raw							100%	86.3%
	M-eff								100%

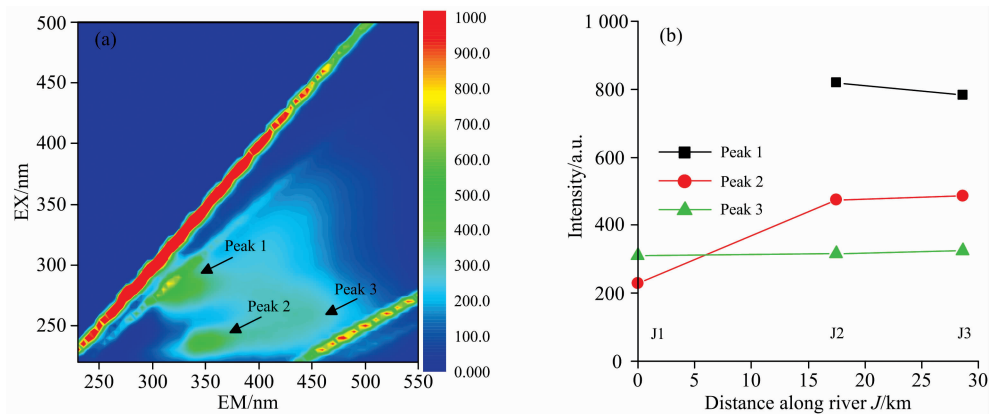


图 3 J 河水质荧光指纹 (仅 C 市河段)

(a): 典型水质荧光指纹; (b): 荧光峰强度延河变化

Fig. 3 Aqueous fluorescence fingerprint of River J (in city C)

(a): Typical aqueous fluorescence fingerprint; (b): Variation of fluorescent peak intensity along River J

### 2.2 A 河污染溯源分析

排除 J 河来水造成 A 河印染污染水质荧光指纹特征的可能性之后, A 河印染污染来源锁定在采样点 J3 和 A1 之间的 7.0 km 范围内。经调研发现, 在该范围内有一印染纺织工业园区 (M 园区), 而该园区的废水由管网输送至园区废水处理厂 (M 厂, 图 4) 进行集中处理, 达标后就近排入河道后进入 A 河。对 M 厂的 M-raw 和 M-eff 进行分析, 其典型水质荧光指纹分别如图 4(a, b) 所示。

M-raw 水质荧光指纹主要包括 3 个峰, 峰 1、峰 2 和峰 3 的激发、发射波长与 A 河水质荧光指纹完全相同, 其水质荧光指纹荧光强度经稀释后仍远高于河水水质荧光指纹荧光强度。M-eff 的水质荧光指纹主要包括峰 1 和峰 2 两个荧光峰。

峰 1 和峰 2 可能来自于印染行业常用的分散剂 MF<sup>[3, 11]</sup>。M 厂的生化处理和活性炭吸附过程, 对印染废水中的峰 3 去除率超过 97%, 峰 1 和峰 2 的激发、发射波长不变, 但强度分别降低了 53% 和 65%。M-raw 和 M-eff 的水质荧光指纹仍具有较高的相似度 (87%)。

经水污染预警溯源仪比对, A 河的水质荧光指纹与 M 园区产生的印染废水 M-raw 水质荧光指纹一致, 相似度为 94% (表 1)。M-eff 的水质荧光指纹与 A 河水质荧光指纹相似度较低 ( $\leq 87%$ )。这表明, A 河的印染废水类污染主要来自于该园区内未经处理的印染废水。

为进一步验证水污染预警溯源仪数据比对算法的准确性, 参考文献中的区域百分比相似度方法, 根据荧光区域 I,

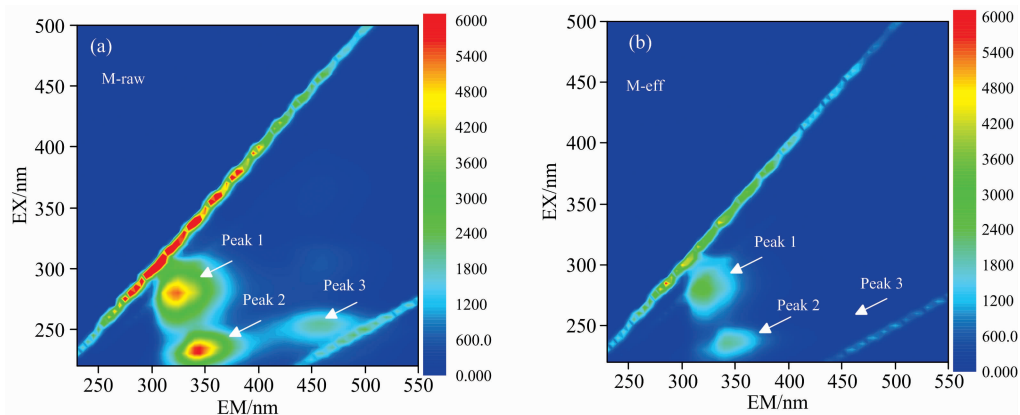


图 4 M 厂印染废水原水 (M-raw) (a) 与处理后排水 (M-eff) (b) 的典型水质荧光指纹

Fig. 4 Typical aqueous fluorescence fingerprint of textile wastewater treatment plant M

(a): Raw textile wastewater (M-raw); (b): Effluent water after treatment (M-eff)

II 和 III 对数据相似度进行计算<sup>[8]</sup>(表 1)。其结果显示, A 河 3 个水质荧光指纹之间相似度均大于 98%, 与 J 河水水质荧光指纹相似度较低。A 河与未经处理的印染废水的相似度约为 87%, 高于与印染废水处理厂出水的相似度(约 83%)。根据区域百分比相似度算法, A 河污染可能来自未处理的印染废水, 与上游来水方向的 J 河无关。两种算法所得的相似度关系和相关结论一致。

水污染预警溯源仪数据比对算法具有地表水污染溯源的可靠性, A 河的印染废水类污染主要来自于该园区内未经处理的印染废水。

### 2.3 常规监测指标与水质荧光指纹相关性

采样期间, A 河水水质  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$  和 TP 的测试结果符合地表水 IV 类水质标准(表 2), 相比于 2018 年有所好转。J 河 C 市段的上游水质(J1, J2)三项指标达到地表水 III 类水质标准, 但在进入 A 河之前(J3), 水质降低为 IV 类。根据常规指标中的  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , J 河上游水质有机物浓度低于 A 河, 这与水质荧光指纹强度的结果一致。

河水样品的水质荧光指纹峰 1、峰 2 和峰 3 的荧光强度与  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  呈现良好的线性相关性, 相关系数  $R^2$  分别为 0.956 4, 0.937 5 和 0.985 4, 但与  $\text{NH}_3\text{-N}$  和 TP 的相关性较低。两河的  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的最大变化率分别为 22.3%(A 河)和 16.4%(J 河), 而水质荧光指纹强度的最大变化率分别为 31.5%(A 河峰 1)和 64.6%(J 河峰 2)。这表明水质荧光指纹技术在反映有机物污染时更灵敏。水质荧光指纹技术具有在地表水监测和溯源工作中广泛应用的潜力, 且对于污染程度

较低的地表水, 水质荧光指纹技术的优势更加明显。

表 2 A 河和 J 河的常规监测指标

Table 2 Conventional monitoring indexes of River A and J

No.	$\text{COD}_{\text{Mn}}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_3\text{-N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TP/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
A1	3.5	0.542	0.202
A2	4.2	0.430	0.266
A3	4.4	0.582	0.246
J1	2.3	0.119	0.147
J2	2.7	0.091	0.125
J3	2.3	1.180	0.261

## 3 结 论

利用水质荧光指纹技术实现了 C 市 A 河污染类型的判断和污染源溯源。A 河典型水质荧光指纹主要包含三个荧光峰, 分别位于激发、发射波长 [280, 320], [235, 345] 和 [255, 460] nm, 污染类型为印染废水污染, 与 A 河上游印染纺织工业园区污水处理厂原水相似度 >94%。需要在后续的工作中对印染纺织工业园区进行深入排查。河水水质荧光指纹强度与  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  呈现良好的线性正相关关系, 能够有效反映出水体有机污染的程度, 并且灵敏度更高。水质荧光指纹技术作为一种新兴的水污染预警溯源技术, 能够实现地表水体污染源溯源, 为源头治理和环境精细化监管提供新的工具, 具有广泛的应用前景。

## References

- [1] DU Juan, SONG Peng-cheng(杜 鹃, 宋鹏程). Environmental Science and Management(环境科学与管理), 2020, 45(2): 115.
- [2] WANG Di, ZHANG Fei, ZHANG Zhao-yong, et al(王 迪, 张 飞, 张兆永, 等). Journal of Lake Sciences(湖泊科学), 2020, 32(2): 483.
- [3] Cheng C, Wu J, You L D, et al. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 13.
- [4] LI Ze, ZHANG Xiao-fei, WU Bai-chun, et al(栗 则, 张晓飞, 吴百春, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2018, 37(7): 863.

- [ 5 ] LÜ Qing, GU Jun-qiang, XU Shi-qin, et al(吕 清, 顾俊强, 徐诗琴, 等). Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 2015, 31(1): 152.
- [ 6 ] Suzhou GSeeker Technology Co. Ltd. (苏州国溯科技有限公司). Enterprise Standard(企业标准), 2018.
- [ 7 ] WU Jing, LIU Yong-jin, LUO Xi(吴 静, 刘永进, 罗 曦). Chinese Patent(中国专利): CN101957992A, 2011.
- [ 8 ] Katharine G D, Colette M V S, Junko M M, et al. Environmental Science and Technology, 2013, 47: 649.
- [ 9 ] Carstea E M, Bridgeman J, Baker A, et al. Water Reseach, 2016, 95: 205.
- [10] Murphy K R, Ruiz G M, Dunsmuir W T M, et al. Environmental Science andTechnology, 2006, 40(7): 2357.
- [11] Cheng C, Liu B, Liu C, et al. Chemosphere, 2020, 252: 126559.

## Aqueous Fluorescence Fingerprint Characteristics and Discharge Source Identification of a River in Southern China

LIU Chuan-yang<sup>1, 2</sup>, CHAI Yi-di<sup>1, 2</sup>, XU Xian-gen<sup>3</sup>, ZHOU Jun<sup>3</sup>, LU Sen-sen<sup>3</sup>, SHEN Jian<sup>1, 2</sup>, HE Miao<sup>1</sup>, WU Jing<sup>1, 2\*</sup>

1. Research Center of Environmental Technology in Pollution Source Identification and Precise Supervision, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China
2. Research and Development Center of Advanced Environmental Supervision Technology and Instrument, Research Institute for Environmental Innovation (Suzhou), Tsinghua, Suzhou 215163, China
3. Changzhou Research Academy of Environmental Sciences, Changzhou 213022, China

**Abstract** Based on the speciality of the corresponded relationship between three-dimensional fluorescence spectrum and water bodies or pollution discharge sources, which were relied on the variation of the species and concentrations of fluorescent organic matters, the technique of aqueous fluorescence fingerprint can be applied in pollution discharge identification by the three-dimensional fluorescent characteristic of the water body. In this study, a case was carried out mainly in River A of City C, southern China, in which the technique of aqueous fluorescence fingerprint was applied to identify the characteristics of the aqueous fluorescence fingerprint and pollution discharge. The aqueous fluorescence fingerprint of River A showed a prominent characteristic of textile wastewater pollution with three typical fluorescent peaks on [excitation, emission] wavelength of [280, 320], [235, 345] and [255, 460] nm and the similarities among up-, mid- and down-stream of River A were all over 99%. River J diverts into River A from the source of River A. The similarity between River J and A was lower than 60%, and the fluorescent intensity of River J was not more than 40% of River A, which indicated that River J had little influence on the formation process of the aqueous fluorescent fingerprint of River A, and the fluorescence intensity of River A is mainly contributed by its upstream region. River A's pollution might come from the textile wastewater of the printing and dyeing textile industrial park in upstream area, with the aqueous fluorescence fingerprint similarity index of 94%. The linear correlation indexes between the fluorescent peak intensity and the permanganate index of river water were 0.956 4, 0.937 5 and 0.985 4, respectively, and the aqueous fluorescence fingerprint method showed higher sensitivity in pollution perception. Compared with the results of other three-dimensional fluorescence spectral similarity algorithms, the technique of aqueous fluorescence fingerprint for water quality is a reliable water environment monitoring technology and provided a useful tool for the further achievement of pollution source control and precise environmental supervision.

**Keywords** Aqueous fluorescence fingerprint; Surface water; Discharge source identification; Three-dimensional fluorescence

(Received Jun. 6, 2020; accepted Oct. 12, 2020)

\* Corresponding author