

常规净水工艺去除有机物效果的三维荧光光谱分析法

欧阳二明^{1, 2, 3}, 张锡辉¹, 王伟³

1. 清华大学深圳研究生院, 环境工程与管理研究中心, 广东 深圳 518055
2. 南昌大学建筑工程学院, 江西 南昌 330029
3. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084

摘要 有机物的荧光特性被广泛用来解析其在水体中的来源与分布。荧光光谱技术具有灵敏度高、选择性好、且不破坏样品结构的优点, 非常适合用来研究有机物的化学和物理性质。运用三维荧光光谱分析技术对常规净水工艺中有机物的去除效果进行了研究。实验结果表明, 三维荧光光谱技术能有效地揭示净水工艺中有机物的变化过程。在整个净水过程中, 没有完全消除类富里酸荧光物质, 也没有产生新的荧光物质。就类富里酸荧光物质的去除效果而言, 混凝沉淀基本没有去除作用, 过滤作用的去除率在5%~15%之间。

关键词 净水工艺; 有机污染物; 三维荧光光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)07-1373-04

引言

自来水厂常规净水工艺对有机污染物的处理效果是政府、水厂以及居民非常关注的问题。本文以S市某水厂水源水及各净水工艺单元出水为研究对象, 采用三维荧光光谱分析技术对净水工艺中有机污染物的去除效果进行了分析研究, 以求为改进净水厂工艺和提高饮用水水质提供依据。

1 实验原理

应用荧光光谱技术研究有机物是基于其结构中有带有各种官能团的芳香环结构以及未饱和脂肪链。有机物内含有多种不同的荧光基团, 其荧光特性包含了与结构、官能团、构型、非均质性、分子内与分子间的动力学特征等有关的信息。荧光光谱技术具有灵敏度高、选择性好、且不破坏样品结构的优点, 非常适合用来研究有机物的化学和物理性质^[1-5]。目前各种荧光光谱技术, 如荧光激发光谱、荧光发射光谱, 同步荧光光谱以及三维荧光光谱(3DEEM)被广泛用于定性或定量描述有机物的物理化学特性^[6-9]。3DEEM能够获得激发波长和发射波长同时变化时的荧光强度信息, 并且可对多组分复杂体系中荧光光谱重叠的对象进行光谱识别和

表征, 是一种非常有用的光谱指纹技术。3DEEM有两种表示形式: 等(强度)高线图和等角三维投影图。等高线图易于获得更多的信息, 能体现与传统荧光光谱的关系(如图1所示)^[10]。

人们对河流、湖泊中的溶解性有机物等^[11-13]的研究表明, 不同的溶解性有机物具有不同的荧光基团, 并且荧光峰的位置和荧光强度也不尽相同。一般而言, 天然环境中各种溶解性有机物的Ex/Em荧光峰的位置可概述如下(见图2): Class I(Ex为350~440 nm, Em为430~510 nm); Class II(Ex为310~360 nm, Em为370~450 nm); Class III(Ex为240~270 nm, Em为300~350 nm); Class IV(Ex为240~270 nm, Em为370~440 nm)。其中Class I为类腐殖酸, Class II为可见区类富里酸, 定义为Peak C, Class III为类蛋白, Class IV为紫外区类富里酸, 定义为Peak A^[14, 15]。

2 实验方法

2.1 水样采集

按水厂净水工艺流程: 混凝—沉淀—过滤—消毒, 采集(1)水源水, (2)混凝沉淀池出水, (3)V型滤池出水, (4)普通快滤池出水和(5)清水池出水5个水样。水厂净水工艺流程和采样点如图3所示。

收稿日期: 2006-03-06; 修订日期: 2006-06-28

基金项目: 国家“863”项目(2002AA601120), 国家自然科学基金项目(50238020, 50378048)资助

作者简介: 欧阳二明, 1976年生, 清华大学深圳研究生院讲师 e-mail: oyem02@mails.tsinghua.edu.cn

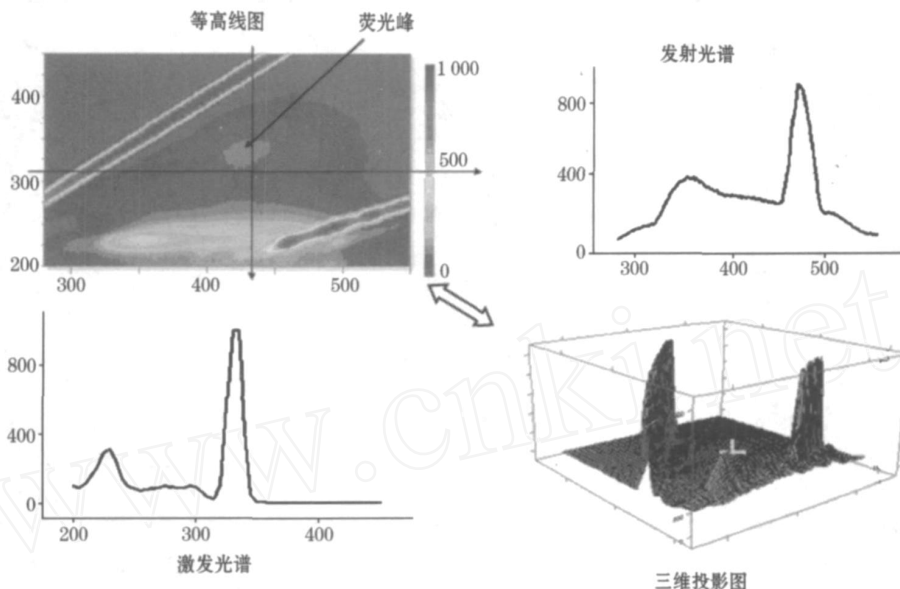


Fig 1 Relationship between 3DEEM and traditional fluorescence spectrogram

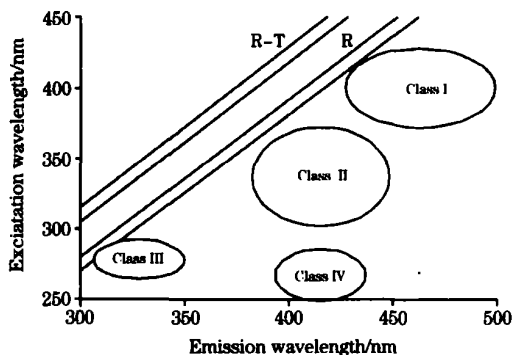


Fig 2 Locations of Ex/Em peaks in 3DEEM for dissolved organic matters

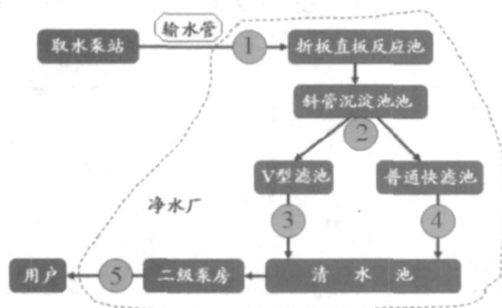


Fig 3 Sampling sites

2.2 三维荧光光谱分析方法

3DEEM 的测定在 CARY Eclipse 分子荧光光度计 (美国 Varian 公司) 上完成, 水样经 0.45 μm 滤膜过滤后进行三维荧光扫描。CARY Eclipse 分子荧光光度计使用氙弧灯为激发光源; 激发波长 $\text{Ex} = 200 \sim 450 \text{ nm}$, 发射扫描波长 $\text{Em} =$

300~550 nm, 激发和发射狭缝宽度为 10 nm, 激发波长扫描间隔为 5 nm; 响应时间为自动方式, 扫描光谱进行仪器自动校正。采用 Cary Eclipse 软件进行数据分析。

3 实验结果与讨论

图 4 为净水工艺各单元出水水样的 3DEEM 变化图。由图可知, 在整个净水工程中, 每个出水单元的水样都只有两个明显的荧光峰: 即紫外区类富里酸荧光 (UV fulvic-like, Class IV, 定义为 Peak A) 和可见区类富里酸荧光 (visible fulvic-like, Class II, 定义为 Peak C)。水质净化过程中既没有新的荧光峰出现, 也没有消除原有的荧光峰, 说明传统净水工艺对水体有机物中类富里酸荧光物质不能达到完成消除的效果, 而且氯消毒作用也不会产生新的荧光物质。但净水工艺对这两类荧光物质的含量都有一定程度上地去除作用, 这可以从表 1 中反应出来。表 1 同时表明, 两类荧光物质 (紫外区类富里酸荧光物质和可见区类富里酸荧光物质) 在净水工艺中表现出不同的变化规律: 原水经过混凝沉淀后, 荧光峰 C 的荧光强度降低了 9.8%, 荧光峰 A 的荧光强度反而增加了 2.6%。分析其原因, 主要是因为混凝沉淀过程对溶解性有机物的去除效果比较差, 因此两类荧光物质经过混凝沉淀后其荧光强度不会有太大的变化。但是原水经过混凝沉淀后 pH 值发生了变化, 从 7.04 上升到了 7.88, 而 pH 值对紫外区类富里酸荧光强度 (I_A) 和可见区类富里酸荧光强度 (I_C) 有很大的影响, 一般是随 pH 值的增大而增大, 而 I_A 的增幅大于 I_C 的增幅^[10], 因而综合两方面的因素, 两类荧光物质经过混凝沉淀后表现出了不同的变化现象。水体中荧光峰 A 和 C 经过滤后其荧光强度都有所降低, 其中荧光峰 A 经过 V 型滤池过滤后荧光强度下降了 9%、经快滤池过滤后荧光强度下降了 14%; 而荧光峰 C 经 V 型滤池过滤后荧光强度下降了 5%、经快滤池过滤后荧光强度下降了 15%。由于混凝

沉淀后出水经 V 型滤池和快滤池过滤后 pH 值相差无几(如表 1 所示),因此荧光强度的降低可以归结为滤池具有一定的有机物荧光物质降解能力,而且 V 型滤池对紫外区类富里酸荧光物质的去除作用强于对可见区类富里酸荧光物质的去除,快滤池对紫外区类富里酸荧光物质的去除作用与对可见区类富里酸荧光物质的去除作用相差无几,但快滤池对这两类荧光物质荧光强度的降低作用远高于 V 型滤池对这两类荧光物质荧光强度的降低作用。

紫外区类富里酸荧光强度(I_A)与可见区类富里酸荧光强度(I_C)的比值 $r_{(A/C)}$ 是一个与有机物结构和成熟度有关的指标^[10]。如表 1 所示,除 V 型滤池滤后水外, $r_{(A/C)}$ 在整个工艺流程中呈上升趋势。 $r_{(A/C)}$ 值的变化说明在水体的溶解性有机物中至少含有两种类型的富里酸荧光基团,因为如果只含有一种基团,则 $r_{(A/C)}$ 值应该为一定值。需要指出的是,过

滤后经氯消毒的二级泵房出水的 $r_{(A/C)}$ 值 3.45,相比与原水的 2.47、反应沉淀后的 2.80、V 型滤池过滤后的 2.70、快滤池过滤后的 2.84,都有很大程度的升高,说明经氯消毒后,水体中溶解性有机物的结构和官能团特征有比较大的改变,应进一步对其进行研究。

Table 1 Fluorescence intensities of peak A and C in sampling sites

水样	$I_A/a.u.$	$I_C/a.u.$	$r_{(A/C)} = I_A/I_C$	pH
(1) 水厂原水	351.8	142.28	2.47	7.04
(2) 沉淀池出水	361.01	128.82	2.80	7.88
(3) V 滤出水	328.31	121.55	2.70	7.58
(4) 快滤出水	310.92	109.61	2.84	7.41
(5) 二泵房出水	273.35	79.12	3.45	6.92

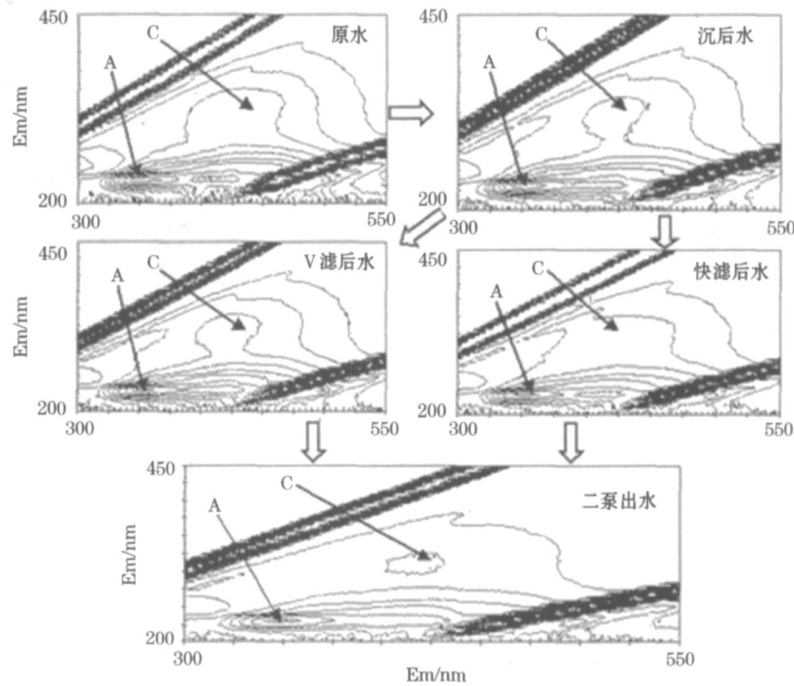


Fig 4 3DEEMs of different sampling sites

4 结 论

3DEEM 分析技术可以获取溶解性有机物中荧光基团的完整光谱信息,是一种很有用的光谱指纹技术,能够用于分

析研究常规净水工艺中有机物的去除效果。实验结果表明,在整个净水过程中,没有完全消除类富里酸荧光物质,也没有产生新的荧光物质。就类富里酸荧光物质的去除效果而言,混凝沉淀基本没有去除作用;过滤过程的去除率在 5%~15%之间,快滤池的去除效果略高于 V 型滤池。

参 考 文 献

- [1] Mobed J J , Hemmingsen S L , Autry J L , et al. Environmental Science & Technology, 1996 , 30(10) : 3061.
- [2] ZHOU Chang-zheng , LI Xi-yun , SONG Yan-bo (周长征, 李秀云, 宋延博). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998 , 18(4) : 500.
- [3] YU Tian-zhi , TAO Zu-yi (俞天智, 陶祖贻). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999 , 19(3) : 453.
- [4] SONG Ji-mei , WANG Ling-feng (宋继梅, 王凌峰). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002 , 22(5) : 803.
- [5] Baker A. Environmental Science & Technology, 2001 , 35(5) : 948.
- [6] SONG Ji-mei , TANG Bi-lian (宋继梅, 唐碧莲). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000 , 20(1) : 115.
- [7] ZHANG Qian-qian , LEI Shu-he , WANG Xiu-lin , et al (张前前, 类淑河, 王修林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004 , 24(10) : 1227.
- [8] Pullin M J , Cabaniss S E. Environmental Science & Technology, 1995 , 29(6) : 1460.
- [9] Mopper K , Schultz C A. Marine Chemistry, 1993 , 41(1-3) : 229.
- [10] Patel-Sorrentino N , Mounier S , Benaim J Y. Water Research, 2002 , 36(10) : 2571.
- [11] Baker A. Environmental Science & Technology, 2002 , 36(7) : 1377.
- [12] Wolfe A P , Kausal S S , Fulton J R , et al. Environmental Science & Technology, 2002 , 36(15) : 3217.
- [13] Leenheer J A , Croue J P. Environmental Science & Technology, 2003 , 37(1) : 19A.
- [14] Baker A. Water Research, 2002 , 36(1) : 189.
- [15] Wu F C , Tanoue E. Environmental Science & Technology, 2001 , 35(18) : 3646.

Study on the Effects of Organic Removal by Traditional Purification Process with Three-Dimensional Excitation Emission Matrix Fluorescence Spectroscopy

OU YANG Er-ming^{1,2,3} , ZHANG Xi-hui¹ , WANG Wei³

1. RCEEM, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China

2. Architecture and Engineering Institute, Nanchang University, Nanchang 330029, China

3. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Fluorescence spectroscopy is widely used to elucidate the origin and structure of organic matters in water substance. Due to its high sensitivity, good selectivity and nondestructive nature, fluorescence technique is suitable to the study of chemical and physical properties of organic matters. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3DEEM) was applied to analyze the effects of organic removal by traditional purification process. The results show that 3DEEM is able to disclosure the changes of organic matters in the treatment processes effectively. Traditional purification process can remove some fulvic-like organic matter, but cannot remove it completely. Coagulant sedimentation basically does not have an effect of fulvic-like organic matter removal. The removal proportion of fulvic-like organic matter through filtration is 5 %~15 %.

Keywords Drinking water purification process; Organic pollutants; Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy

(Received Mar. 16, 2006; accepted Jun. 28, 2006)