

三维荧光技术在水环境监测中的应用研究进展

高宏昭

中国南水北调集团中线有限公司天津分公司

[摘要]水资源是人类生存的基础,做好水资源保护工作,加强水环境监测,能提高水体污染治理水平,保证用水安全性及科学性。本文探讨了三维荧光技术在水环境监测中的应用研究进展。

[关键词]三维荧光;水环境;监测

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.12.117

水环境监测是指根据水资源生态环境规律,对水质进行定期或实时监测,其主要目的是了解水环境质量现状及是否含有有毒有害物质,为水环境治理及水环境保护提供准确的数据依据,而三维荧光技术是一种基于荧光光谱的测量方法,因此,研究分析三维荧光技术在水环境监测中的应用具有重要意义。

一、水环境监测发展历程

我国水环境监测起步于1973年,经多年发展,到“十二五”末已基本形成手工采样、实验分析为主,自动监测为辅的流域水质监测体系和涵盖主要水污染管控指标、覆盖重要涉水固定源的污染源监督监测体系,能基本说清流域水环境质量状况及变化趋势,区域主要涉水污染源排放情况和主要污染物总量变化趋势,有力支撑了水环境管理和水污染防治工作。“十三五”以来,随着水污染防治攻坚的不断深入,对监测支撑要求越来越高。传统监测技术功能局限,无法快速定位污染源,无法精准评估环境风险,难以满足新形势下水环境管理的迫切需求。研发稳定迅速、功能齐全、数据准确的新型监测技术,是未来水环境监测领域的工作重点。

二、水环境监测含义

水环境监测是指通过物理、化学、生物方法监控目标区域水资源质量,比对其实际、规定数值是否相符,若实际数值超出既定指标,则有关部门就会采取一定措施处理。水环境监测工作能保证水资源质量,确保人民所使用的水资源符合标准,有关部门利用监测所得数据可判定水资源质量,从而以更加科学的方式利用这些水资源。水环境监测是为保护水资源而开展的,能有效防止污染源侵入干净水资源,或对人体造成危害。若测定的水资源中,有某些指标已超出标准值,则这类水就不再适宜人类饮用,可能会作为工业用水使用。水环境监测工作所包含的内容有水资源的各项元素含量、白色污染程度、悬浮物浓度、其他污染程度等,有关部门可根据监测结果作出科学评价,并为水资源防治提供全面支持。

三、水环境监测分类

1、自动监测。自动监测是利用传感技术、计算机技术等实现对水环境的自动、远程监测,能及时获取水体中的各类污染物信息,并结合监测数据合理评价水环境中污染物现状。水环境的自动监测,具有连续性、及时性特点,在实际监测中能节省大量时间和人力,并且所获取的监测数据误差

较小,针对水环境污染能做到及时预警。

2、常规监测。常规监测针对水环境污染进行定期、长期监测,通过实施相关监测措施方式,对水体质量及污染情况进行衡量,并做好水环境的长期监控和保障策略,有效分析并优化水环境保护措施,同时也能对水环境保护工作进展进行衡量,对提高水环境监测质量有良好的效果。

3、应急监测。应急监测针对突发性水环境污染事故进行监测,需及时、准确掌握水环境污染情况,快速判定出水体中含有的污染物、浓度及其范围,并结合监测数据对污染物的扩散程度、危害程度进行评价,为后续突发性事故处理提供重要依据。

四、水环境监测意义及现状

1、意义。水环境监测是一项监测调查工作,其调查对象是我国的综合水环境及污染水环境问题和相关数据,其调查结果要记录数据,对环保部门实施水环境污染治理及水资源保护有重要作用,也加强了我国环境部门对水环境的了解。另外,水环境监测同时是对污染源问题的调查,规划我国污染水源水质的解决办法,对我国水体污染治理也有重要作用。而从宏观层面而言,污染源问题的治理对居民安全用水有促进作用,直接关系到居民的身体健康。所以,当前在环保大背景下,水环境监测工作的良好实施非常重要。

2、现状。近年来,随着我国对环境污染问题的重视,对水环境监测水平不断提升,获得了巨大的成果,为做好我国水环境污染治理提供了重要的参考依据。但就目前而言,与国外发达国家相比,我国水环境监测水平较低,存在很大差距。尤其在我国社会经济迅速发展前提下,工业用水与生活用水量日益增加。为提升水资源利用效率,科学合理的利用水资源,需做好水环境监测工作。经多年发展,我国建立了完善的水环境监测网络,监测技术不断完善,进一步提升了监测水平,在实际监测中,积累了大量经验。但受传统监测模式的影响,我国水环境监测依然存在不少问题,对我国水环境监测的未来发展产生极为不利影响。

五、三维荧光技术测定原理

室温下,大多数分子处于基态。当被光(如紫外线)激发时,分子将吸收能量并进入激发态。然而,分子在激发态下不稳定,很快就会跃迁回基态,这一过程伴随着能量损失,多余的能量将以荧光形式释放,即发光。物质的荧光性质与其分子结构有关,一般来说,分子结构中带有芳香环或多个共轭双键的有机化合物易发出荧光,而带有饱和或仅孤

立双键的化合物则不易发出荧光。物质荧光强度(F)与激发光波长(E_x)、发射光波长(E_m)有关,二维荧光光谱是固定 E_x 或 E_m 不变,扫描改变另一个波长以获得 E_x 或 E_m 与F间关系,这是一个一元函数。三维荧光记录了 E_x 及 E_m 同时变化时F的变化,是一个二元函数,也称为激发发射矩阵。

六、三维荧光测定结果的表征

表征三维荧光测定结果方法为:等强度指纹图、等距三维投影图。其中,等强度指纹图以 E_m 、 E_x 为横纵坐标,平面上点为样品荧光强度,由相应的 E_x 及 E_m 确定,等强度点通过线连接,线越密集,荧光强度变化越快。等距三维投影图使用空间坐标X、Y和Z表示 E_x 、 E_m 、F,平行于XOY面的区域表示无荧光,凸起区表示有荧光。与二维荧光相比,三维谱图包含更多的荧光数据,能更完整地描述物质荧光特性,可用于多组分混合物的分析。然而,大分子颗粒及胶体物质在光激发下会发生散射,这将影响荧光测定,这种影响通常通过预处理(稀释待测溶液、扣除空白水样三维荧光光谱、过滤等)来避免。

七、三维荧光测定结果的解析

1、峰值拾取法。荧光峰是指荧光强度最大点,最大荧光强度值即是荧光峰值。通过峰值拾取法测定样品浓度,荧光峰强度与样品浓度呈线性关系。当样品浓度过高时,会出现复杂效应,如内滤、自吸收等,此时荧光强度与样品浓度间既不是线性关系,也不是指数关系。

2、荧光区域积分法。其在峰值拾取法基础上发展起来。在三维荧光光谱中,选择特定的激发光谱区间及发射光谱区间确定的区域来计算该区域积分荧光强度。与峰值拾取法相比,区域积分法是累积某个区间或区域的总荧光强度,同一区域内荧光物质特征相似,可对各区域的总荧光量进行标准化计算处理,以获得荧光区域的标准化体积。

3、平行因子分析法。峰值拾取法及荧光区域积分法都存在荧光峰重叠问题,这是因相似组分会产生相似光谱,导致光谱重叠,例如色氨酸及酪氨酸的峰重叠,仅凭荧光峰位置很难区分两种混叠物质。对于这种多组分检测,研究人员引入了计量学中的平行因子分析法。这是一种从主成分分析法扩展而来的二阶校正方法,该方法充分利用了二阶优势,是一个基于三线性分解理论及交替最小二乘算法的数学模型。

平行因子分析法旨在通过最小二乘法使残差平方和最小化,使每个分量成为一种具有相似荧光团的物质,使每个荧光组分特性更加明显,从而实现荧光组分的分离。平行因子分析法是目前水质研究中应用最广泛的方法,常使用MATLAB软件建模。

虽然平行因子分析法被广泛使用,但易受组分数影响,一旦参数选择不当,解析结果会有很大偏差。为解决这一缺陷,学者们研发了多种校正方法来补充改进平行因子分析算法,如交替三线性分解法(ATLD)、自加权交替三线性分解算法(SWATLD)、交替惩罚三线性分解算法(APTLD)。

八、三维荧光在水环境监测中的应用

1、生活污水。生活污水中污染物包括有机物和大量病原微生物。有学者结合平行因子分析法研究了某生活污水处理厂进出水的三维荧光光谱特征,发现进出水分别含有三种主要荧光组分:类色氨酸、类酪氨酸、类腐殖质。通过比较进出水三种主要荧光成分变化,可了解污水处理效果。

2、工业废水。工业废水中污染物种类繁多,成分复杂,往往含有随废水流失的工业生产原料、中间产品、副产品和生产中产生的污染物。有学者分析了炼化废水及炼油废水中特征污染物去除情况,其中,水解酸化处理后炼化废水特征荧光峰消失,好氧处理后炼油废水特征荧光峰消失,说明水解酸化工序对炼化废水特征污染物有良好的去除效果,好氧工序对炼油废水中的特征污染物有较好的处理效果。周期性对某印染厂废水进行采样,结果发现,采集水样的三维荧光光谱中荧光峰数量及位置相对稳定,但强度不稳定,表明有机物含量发生了很大变化。

3、雨水。另有学者比较了金属离子(Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+})滴定前后道路雨水水样的三维荧光变化,结果发现,加入 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 后,荧光猝灭,峰T强度显著降低,表明雨水中的蛋白质类物质与 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 间存在配位络合作用;加入 Cd^{2+} 后,荧光峰强度无明显变化,表明络合作用较弱。此外,还构建了两套雨水防渗透生物滞留中试系统,荧光区域积分法分析表明,屋面径流的有机污染集中在降雨初期,主要是类腐殖质,系统流出为蛋白质类物质及类腐殖质物质;在滞留区种植植物对蛋白质类物质及类腐殖质区域的荧光有机物有良好的调节作用,然而对微生物代谢产物与类胡敏酸区域的调节效果稍差。

九、结语与展望

三维荧光光谱法具有检测速度快、预处理简单、响应灵敏等优点,该方法不仅能定量检测某些已知单一污染物,还能对成分复杂、组分来源不明的污染物进行表征,这一特性使三维荧光能应用于水环境监测。

然而,三维荧光光谱中存在光谱重叠问题,影响了单一成分的提取及识别,若不与其他计量解析法相结合使重叠光谱分离开,将在一定程度上影响结果准确性。高效液相色谱与三维荧光相结合,可更准确地提供更丰富的荧光指纹;将矩阵分解和人工神经网络相结合用于多环芳烃的三维荧光光谱提取及识别。主成分回归法、偏最小二乘法、多维偏最小二乘与三维荧光相结合能提高三维荧光准确性。此外,若在传统的三维荧光数据中加入时间变量,形成四维数据,可形成动态荧光光谱,这种动态光谱能反映物质随时间的演变过程,但其在水环境监测中的应用还需进一步研究。

参考文献

[1] 王士峰. 三维荧光技术在水质监测方面的应用与发展[J]. 山东工业技术, 2015(07).
[2] 汪之睿. 三维荧光技术在水环境监测中的应用研究进展[J]. 化工环保, 2020(02).