

石化废水的三维荧光光谱特征

吴静¹, 曹知平¹, 谢超波¹, 孙亚楠^{1,2}, 戴春燕¹, 向熙¹

1. 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

2. 中国石油锦州石化公司, 辽宁 锦州 121001

摘要 石化废水是我国的主要工业废水之一, 水量大、污染重。废水含有大量荧光物质, 它的荧光光谱可以展现有机物组成, 就像指纹一样与水样一一对应, 被称为水质荧光指纹, 简称水纹。论文通过对我国某大型石化企业的废水的三维荧光光谱特征的研究, 揭示出石化废水荧光指纹丰富的特点, 它含有近 10 个荧光峰, 其中激发波长/发射波长($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$)=230/340 nm 附近荧光峰在各种石油类物质的光谱中都出现过。根据荧光峰的相关性, 石化废水的荧光指纹可以分为 3 个比较独立的水纹区。不同区的荧光峰强度的线性相关性不显著, 而同区各峰间的线性相关性显著, 相关系数可以达到 0.85 以上。 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ =230/305 nm 附近可能与苯类物质有关, 而除峰 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ =230/305 nm 外 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ =220~320/230~440 nm 区域显示出与原料(石油类物质)有密切关系。各峰的荧光强度范围和各峰荧光强度的相关性, 都可以作为石化生产是否正常的判据。

关键词 石化废水; 三维荧光光谱; 水纹

中图分类号: X830.2 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)09-2437-05

引言

表征废水有机物含量和性质的水质指标是废水和水环境研究和工程的重要工具。表征有机物含量的传统指标如化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)和生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD)的测量需数小时至数天, 不能及时反映水质变化。它们只能反映有机物总量, 不能展现有机物成分, 所以水处理设施的设计和运行仍然长期依赖经验。

荧光有机物(fluorescence organic matters, FOM)在特定波长的激发光(excitation, ex)照射下会发出特征波长的发射光(emission, em), 因此荧光光谱中每种 FOM 都有特定位置, 且浓度与荧光强度正相关。污水含有大量 FOM, 例如蛋白质、腐殖质、油脂、石油、维生素、表面活性剂等。由于 FOM 的上述特点, 污水的荧光光谱可以展现有机物组成, 它就像指纹一样与水样一一对应, 被称为水质荧光指纹^[1], 简称水纹。荧光法测量简便, 灵敏度比吸光光度法高 2~3 个数量级。某些 FOM 的荧光强度还与 COD^[1,2], BOD^[3,4], TOC^[5]等线性正相关, 这表明荧光光谱也携带了有机物总量

的信息。从携带了总量和组成信息的角度来看, FOM 可作为一种新型的有机物表示方法。它在一定程度上可以弥补传统有机物参数的不足。

本课题组对城市污水的三维荧光特征进行了研究。对于一个特定城市污水厂而言, 往往拥有 2 个类蛋白质(protein-like)荧光峰^[2,6]。工业废水往往也携带了大量 FOM, 种类多、浓度高, 它们与原料、工业生产等都密切相关, 因此荧光光谱可能可以作为判断生产和废水处理情况的依据。石油化工工业是以石油或天然气为主要原料, 生产各种石油产品、有机化工原料、化学纤维及化肥的工业。该行业属于水耗高的重污染行业。由于产品品种繁多, 废水中的污染物十分复杂^[7], 主要包括石油类、有机酸、含氮化合物、醇、胺、酚等有机污染物, 硫化物、氮磷等无机污染物以及重金属等^[8]。石化废水的排放量已占工业废水排放总量的 10% 以上^[10], 环境危害较大, 故本研究对这种废水的三维荧光特征进行了探索。

1 实验

1.1 采样

收稿日期: 2010-12-05, 修订日期: 2011-04-05

基金项目: 国家(863 计划)重点项目(SQ2009AA06XK1482350), 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07313-007), 清华大学自主科研项目(20101081863), 国际科技合作重点项目(2007DFC90170)和高等学科创新引智计划(B07002)资助

作者简介: 吴静, 女, 1974 年生, 清华大学环境科学与工程系副研究员 e-mail: wu_jing@tsinghua.edu.cn

石化废水取自中国石油天然气股份有限公司某大型控股子公司化工废水处理系统的进水。该废水包含了生产添加剂和环丁酮、苯酚、富马酸、苯乙烯等化工装置排放的废水，主要污染物为 COD、石油类、挥发酚、硫化物和氨氮。取样间隔为 0.5h。水样依采样顺序用阿拉伯数字编号，4℃贮存，过滤后待测。

1.2 标准物质的混合液的制备

试验还使用了一些标样和试剂。石油类的标样选用海洋环境监测石油标准物质(国家海洋环境监测中心,大连,GBW(E)080913),浓度为 1 000 mg·L⁻¹,溶剂是石油醚。采用超声波促进溶解制得石油-石油醚-水混合液后测量。石油醚-水、对二氯苯-水和苯-水的混合液制法同石油-石油醚-水混合液。试剂都为分析纯的。

1.3 测量方法

取水样测量三维荧光光谱(excitation-emission matrix, EEM)。使用荧光分光光度计(F7000,日立公司,日本)测量,激发波长(λ_{ex})600~650 nm,发射波长(λ_{em})230~650 nm,狭缝宽度 5 nm, PMT 电压 700 V,扫描速度 12 000 nm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 荧光特征

该石化废水的典型三维荧光光谱如图 1 所示,其荧光区域集中在 $\lambda_{ex}=220\sim 400$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 550$ nm 的区域。 $\lambda_{ex}=220\sim 320$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm 区域的荧光比较强,主要包含了三个清晰的荧光峰和一个模糊的峰;而 $\lambda_{ex}=320\sim 400$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm 区域虽然荧光强度较弱,但也有四个可辨识的指纹。上述两区域是石化废水的主要荧光指纹区。荧光峰的位置见表 1,其中 B 峰的荧光强度最大, C 峰强度次之。由于 C 峰和 D 峰的位置接近,而 D 峰强度稍弱,

所以受 C 峰干扰, D 峰没有显示出完整的峰。

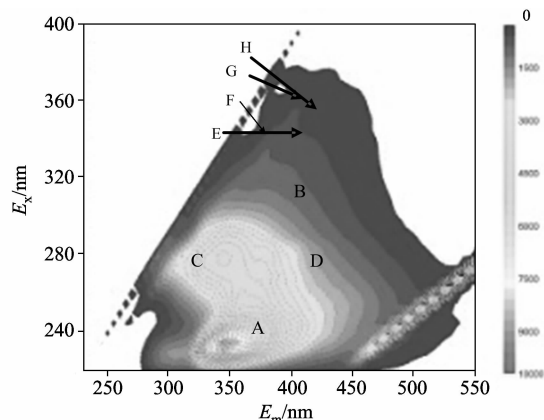


Fig. 1 Typical EEM of petrochemical wastewater (1#)

Table 1 Wavelength and intensity of peaks of petrochemical wastewater

编号	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ /(nm/nm)	强度	编号	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ /(nm/nm)	强度
A	230/305	1 536~1 697	E	355/400	640~675
B	230/345	8 500~9 232	F	355/385	542~581
C	280/345	4 070~4 595	G	375/405	426~459
D	280/380	3 395~3 672	H	370/425	360~392

石化废水的荧光峰数量众多,反映出组分复杂的特点。而石化废水的荧光峰的位置与城市污水^[2,6]也有显著差异,后者的主要荧光峰位于 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=280/340$ nm 和 225/340 nm。从图 2 可知,不同时间排放的石化废水的 $\lambda_{ex}=220\sim 320$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm 区域和 $\lambda_{ex}=320\sim 400$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm 区域的指纹十分相似,表明石化废水的荧光指纹具有显著的共性特征。

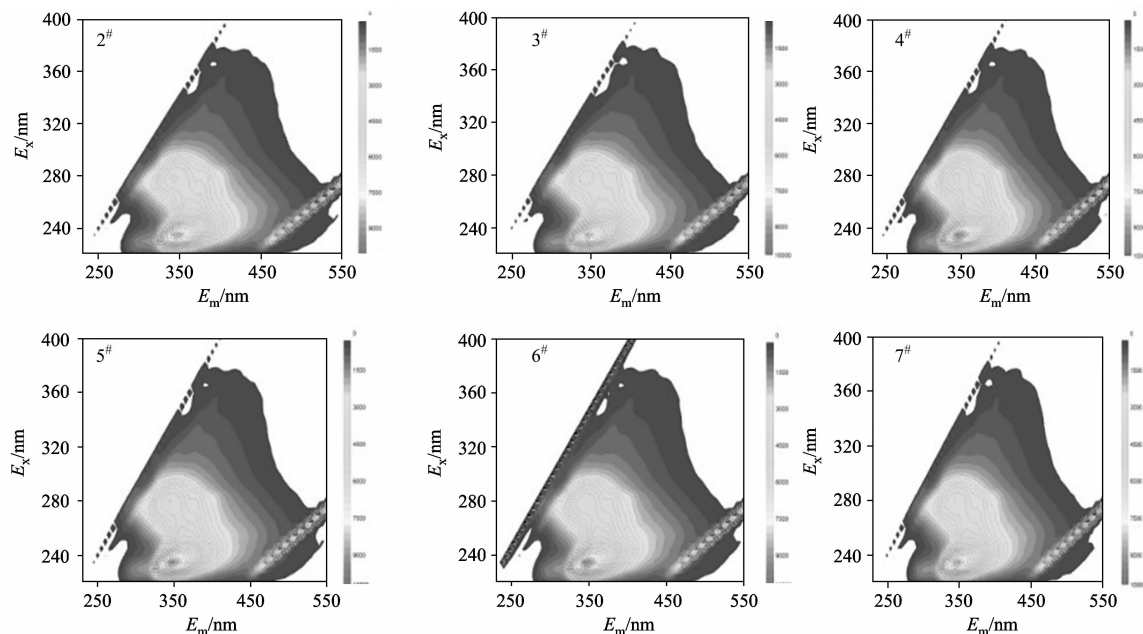


Fig. 2 EEMs of petrochemical wastewater

A 峰($\lambda_{ex}/\lambda_{em}=230/305$ nm)的荧光强度与 220~320 nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm 区的其他峰以及 $\lambda_{ex}=320\sim 400$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm 区各峰的荧光强度的线性相关性均不足 0.25, 显示出它的独特性, 它可以作为石化废水的一个指纹区。除 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=230/405$ nm 外, $\lambda_{ex}=220\sim 320$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm 和 $\lambda_{ex}=320\sim 400$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm 区的荧光峰与各自区内的其他荧光峰强度显示出一定关联, 线性相关系数如图 3 和表 2 所示。这种密切的线性相关性表明, 在相关性密切的各荧光峰所涉及的主要物质中, 可能存在着某种同源性, 即这些物质可能原料相同, 同时产生或者在各工艺中均有产生等。而两区之间的各峰的线性相关性较差, 这表明这两个区域相关的污染物的同源性不显著, 因此它们很可能代表了各自独立的不同过程的信息, 可以作为石化废水的第 2 和 3 个指纹区。至此, 石化废水的 3 个指纹区的特点基本清晰。各峰都有明显的荧光强度范围, 而各峰荧光强度的显著相关性, 都可以作为生产是否正常的判据。

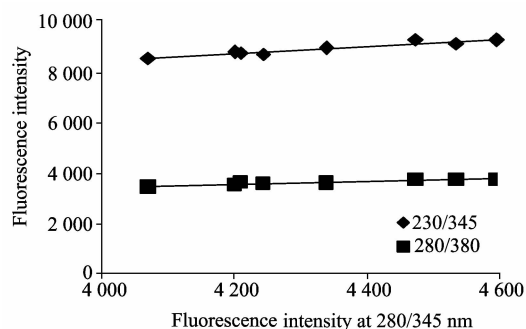


Fig. 3 Relationship between fluorescence intensities of peaks

Table 2 Coefficients of linear relationship between fluorescence intensities of peaks

区域	$\lambda_{ex}=220\sim 320$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm			
$\lambda_{ex}=220\sim 320$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$	230/345	280/380	
		0.905	0.882	
区域	$\lambda_{ex}=320\sim 400$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm			
$\lambda_{ex}=320\sim 400$ nm/ $\lambda_{em}=230\sim 440$ nm	$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$	355/400	355/385	370/425
		0.849	0.904	0.997

2.2 可能的荧光源

采样的石化公司的主要原料是原油。原油因产地等的不同会有一定差异。石油组分中除饱和烃不发荧光外, 其他组分均有发光现象, 主要是多环芳烃和杂环化合物^[10, 11]。荧光光谱在石油类型判断^[10-12]和石油类含量^[12, 13]的测量中已经积累了一些成果。文献报道过的石油类物质的荧光峰位置包含了石化废水中 B 峰^[10, 13]、G 峰^[14]、H 峰^[15]。图 4(1)是测得的石油类-石油醚-水的混合液的三维荧光指纹。石油醚也是石油产品, 主要含戊烷和己烷, 它的指纹在图 4(2)。石油类-石油醚-水和石油醚-水的混合液均有 B 峰, 这个峰也是普遍存在于普通原油^[10, 13]、重质原油^[10]、柴油、机油、煤油、汽油^[13]等各种石油类物质的荧光光谱中, 是报道最多的石油类物质的荧光峰, 所以石化废水的最高峰 B 峰很可能来自石油类。同理, 石化废水的 C 峰也可能来自石油类。由于 B 和 C 峰均和石油类物质密切相关, 所以它们之间存在较好的线性相关性也是合理的。据报道 B 峰附近荧光与二环、三环芳烃化合物有关, C 峰附近与一环、二环芳烃化合物有关, 而 240/375 nm 附近荧光与三环芳烃化合物有关, 220/400 nm 与三环、四环芳烃化合物有关, 260/440 nm 附近与五环

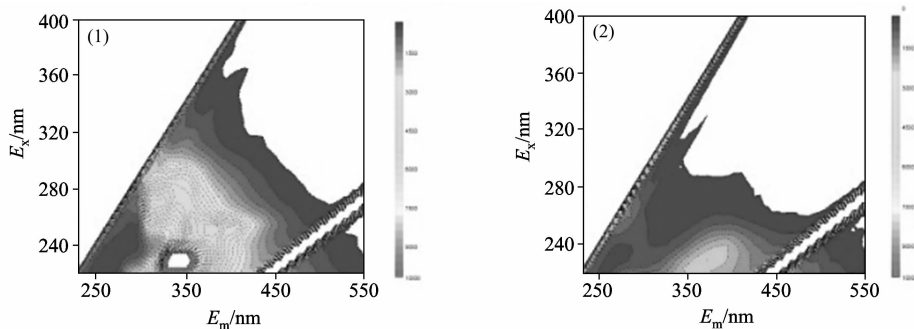


Fig. 4 EEMs of (1) petroleum-water and (2) petroleum ether-water

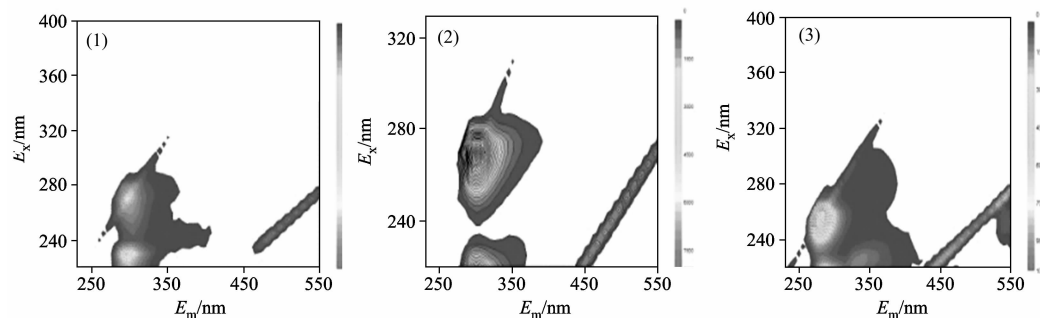


Fig. 5 EEMs of (1) o,p-dichlorobenzene-water, (2) phenol solution and (3) benzene-water

芳烃化合物有关^[10]。图 5 是几种苯系物的荧光光谱,在 C 峰附近均有荧光。

石油类-石油醚-水和石油醚-水的混合液的荧光指纹中,在石化废水的 A 峰附近也有荧光,但没有峰,这表明石化废水的 A 峰除与石油类物质有关外,还与其他物质有关。以前研究对二氯苯时曾在该位置附近发现过荧光峰见图 5(1)。图 5 表明,苯酚和苯在 A 峰附近也有荧光。这几种都属于苯类物质。原油的 95%~99% 为烃类(烷烃、环烷烃和芳香烃)化合物,而多环芳烃化合物一般占总烃的 25%~70%^[12],苯类是石油类物质中常见的物质,而该石化废水通常也含有大约 0.5 mg·L⁻¹ 左右的挥发酚。但 A 峰与 B, C 和 D 峰的线性相关性较差,说明与 A 峰有关的物质不仅仅来源于石化工业的原料原油,也可能与产品、副产品或和其它原料有关。

石化废水的 E, F, G 和 H 峰未在图 4 中出现,由于原油本身的荧光指纹就有一定差异,所以无法判断它们是否和原油无关。但它们与 A, B, C 和 D 峰线性相关性不显著可以初步判断原油不是它们的主要因素。这些峰强度较小,但细节

丰富,在所取的样品中均有发现,所以它们也被作为石化废水的指纹区。

3 结 论

石化废水的荧光指纹十分丰富,含有近 10 个荧光峰(本文按从 A-H 顺序编号),反映出组分复杂的特点。按荧光峰的相关性划分,石化废水的荧光指纹可以分为 3 个荧光指纹区,1 区包含 A 峰(230/305 nm),2 区包含 B-D 峰,3 区包含 E-H 峰。不同区的荧光峰强度的线性相关性不显著,但同区的各峰之间的线性相关性显著,相关系数可以达到 0.85 以上。1 区可能与苯类物质有关。2 区荧光显示出与原料(石油类物质)有密切关系。各峰的荧光强度均有各自范围。各峰的荧光强度范围和各峰荧光强度的相关性,都可以作为整体生产是否正常的判据。荧光指纹各区与生产的关系可以进一步研究,从而使荧光指纹可以诊断出生产问题的环节。

References

- [1] Wu J, Pons M N, Potier O. *Water Science and Technology*, 2006, 53(4-5): 449.
- [2] WU Jing, CHEN Mao-fu, CHEN Qing-jun(吴 静, 陈茂福, 陈庆俊). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2008, 28(10): 2022.
- [3] Reynolds D M, Ahmad S R. *Water Research*, 1997, 31: 2012.
- [4] Baker A, Curry M. *Water Research*, 2004, 38: 2605.
- [5] Hundson N, Baker A, Reynolds D. *River Research and Applications*, 2007, 23: 631.
- [6] CHEN Mao-fu, WU Jing, LÜ Yan-li, et al(陈茂福, 吴 静, 律严励, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2008, 28(3): 578.
- [7] Zhao Junjie. Master Thesis, Harbin Institute of Technology, 2009.
- [8] LI Na, WANG Xuan, LÜ Xiao-long(李 娜, 王 暄, 吕晓龙). *Environmental Protection of Chemical Industry(化工环保)*, 2008, 28(5): 427.
- [9] "China Environmental Statistics" Theme Group(《中国环境统计》专题组). *China Environmental Statistics 2002(中国环境统计 2002)*. Beijing: China Environmental Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 2003.
- [10] Chen Qing-jun. Master Thesis, Tsinghua University, 2008.
- [11] LIU Wei, HU Bin, YU Dun-yuan, et al(刘 伟, 胡 斌, 于敦源, 等). *Geophysical and Geochemical Exploration(物探与化探)*, 2004, 28(2): 123.
- [12] HU Ze-jian, WANG Ke-min, RAN Shao-chun(胡泽建, 王克闵, 冉绍春). *Journal of Oceanography of Huanghai and Bohai Seas(黄渤海海洋)*, 1998, 16(4): 36.
- [13] CAO Zhi-kui, DONG Xian-dui(曹志奎, 董献堆). *Journal of Northeast Normal University(东北师范大学学报)*. 2005, 37(3): 64.
- [14] SHANG Li-ping, LI Zhan-feng(尚丽平, 李占锋). *Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报)*. 2006, 27(6): 2107.
- [15] XIA Da-ying, ZHANG Shi-kui, LI Bao-hua, et al(夏达英, 张士魁, 李宝华, 等). *Journal of Oceanography of Huanghai and Bohai Seas(黄渤海海洋)*, 2002, 20(2): 91.
- [16] CHEN Fang(陈 芳). *Journal of Shanxi Coal-Mining Administrators College(山西煤炭管理干部学院学报)*, 2008, 2: 162.

3-D Fluorescence Properties of Petrochemical Wastewater

WU Jing¹, CAO Zhi-ping¹, XIE Chao-bo¹, SUN Ya-nan^{1,2}, DAI Chun-yan¹, XIANG Xi¹

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

2. China's Oil Jinzhou Petrochemical Company, Jinzhou 121001, China

Abstract Petrochemical wastewater is one of major types of industrial wastewater in China. It is of huge quantity and causes serious pollution. Wastewater contains lots of fluorescence matters. Its fluorescence spectrum could exhibit organic components and unique for each sample like fingerprint. Thus it is referred to as fluorescence fingerprint of water quality, in brief aqueous fingerprint. This paper presented that there were almost 10 peaks in the aqueous fingerprint of petrochemical wastewater from a large-scale petrochemical plant, including the peak at the excitation/emission wavelengths ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$) of around 230/340 nm. That peak exists in the fluorescence spectra of various petroleum materials. The aqueous fingerprint was divided into 3 zones according to the relationship of fluorescence intensity of peaks; the linear relation between the peaks from different zones was not significant while that between the peaks from same zone was significant with coefficients of above 0.85. The zone around $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 230/305$ nm might relate to benzene compounds and the zone around $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 220 \sim 320/230 \sim 440$ nm (excluding the zone around $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 230/305$ nm) showed close relation with the raw materials (petroleum materials). The intensity of each peak had a fixed range. That range and relationships between peaks could be the evidences for diagnosing if the performance of the production processes is proper.

Keywords Petrochemical wastewater; 3-D fluorescence spectra; Aqueous fingerprint

(Received Dec. 5, 2010; accepted Apr. 5, 2011)