

水体溶解有机物的激光诱导荧光与浊度的激光散射实验研究

赵南京, 刘文清, 李宏斌, 崔志成, 张玉均, 刘建国, 丁志群, 杨立书

中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘要 以 Nd:YAG 的二倍频 532 nm 激光为激发光源, 用激光诱导荧光(LIF)方法对几种不同水体中溶解有机物(DOM)和叶绿素 a(Chl-a)的荧光光谱进行了测量和分析; 并以水体对 532 nm 激发光的散射进行了水体浊度特性的研究, 给出了散射光强度与浊度的关系曲线; 研究表明, 用此种方法测量水体浊度和污染物浓度可对水体质量进行有效的监测。

主题词 激光诱导荧光(LIF); 溶解有机物(DOM); 叶绿素 a(Chl-a); 浊度; 荧光光谱; 水体质量监测
中图分类号: X832; O433.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)09-1460-03

引言

水体中有机物种类繁多, 组成复杂, 分子尺寸大小各异, 有的含量往往较低, 甚至为痕量浓度。除了指定的有机物须作单项测定外, 通常测量水体中总有机碳(TOC)、化学需氧量(COD)和浊度等综合指标作为水体污染监测和水质评价的重要依据。自然水体中的有机物主要以溶解和悬浮两种形式存在, 浮游植物及其腐植质的含量和水中有有机物的量有关^[1]。溶解有机物(DOM)是有机成分的最主要部分, 在自然水体中是一本质的特性, TOC 的含量与 DOM 直接相关; DOM 的光谱特征通常由腐植质的溶解部分来决定, 腐植质随不同地域和季节的变化导致它的荧光光谱的改变。浮游植物是指浮在河流、湖泊和海洋中的微藻类组织结构, 决定着大部分地表的初级产量。富营养化的水生态环境将导致浮游植物泛滥, 大量浮游植物死亡所引起的需氧量增加将引起鱼类死亡及其他水质问题。不同微藻类的荧光光谱特征随细胞色素组成(叶绿素、藻胆色素、类胡萝卜素)和光能在其中传输过程的不同而异。叶绿素的浓度是水体中浮游植物含量的指示剂, 且随季节的变化而改变^[2]。浊度是由水体中悬浮微粒引起, 如泥沙、藻类和其他微生物。水域上人类活动将导致细菌、病毒等附着在水体中的悬浮微粒上。浊度较大的水体常伴有让人难以接受的异味和颜色, 直接影响着人体健康, 而且致使透入水体的光能减少, 影响着水生植物生长和溶解氧的产量, 使水体由于悬浮微粒吸热而变暖^[3, 4]。国外利用 SFS(spectral fluorescent signature), TLS(total luminescence spectroscopy) 和 FLUO-IMAGERTM 等技术对海水中的

DOM 和浮游植物进行了大量的研究^[5, 6]。本文用 LIF 方法对几种不同水体的荧光光谱进行了实验室测量和分析, 并以水体对 532 nm 激发光的散射进行了水体浊度的研究, 取得了有意义的结果。

1 实验

使用 532 nm 激光激发水体中的 DOM 和 Chl-a 产生荧光, 由于荧光光谱的时间和空间变化的一致性, 荧光强度的变化与 DOM 和 Chl-a 的浓度变化直接相关^[7], 远远超过其成分或环境变化的影响。采用 Nd:YAG 二倍频 532 nm 输出波长作为激发光源(其中 1 064 nm 约 0.3%), 脉冲宽度 10 ns, 重复频率 10 Hz, 单脉冲能量 53 mJ; 产生的荧光和散射光信号经望远镜系统接收, 由光栅单色仪(北京光学仪器厂制造, WDM1-3 型)分光进入光电倍增管(日本滨松公司生产, R928 型)进行探测, 光电倍增管的光谱响应范围是 185~900 nm, 峰值响应波长 400 nm, 阳极暗电流小于 10 μ A, 脉冲上升时间 2.2 ns。光电倍增管输出的电信号经放大后由数据采集系统转换成数字信号, 输入数据采集与控制系统进行数据处理。为了减小激发光源不稳定对测量结果的影响, 采用激光触发信号与光电倍增管荧光接收保持一定的延迟, 以步进 0.5 nm 和 4 次采样(一次采样 1 024 点)平均记数一次进行光谱连续采集。实验对自来水、水库水(董铺水库)、池塘水、董铺污水处理厂处理出水 and 未处理污水进行了荧光光谱测量和分析, 并对实验室配制的已知不同浊度的 SiO₂ 溶液进行了散射强度测量。实验装置如图 1 所示。

收稿日期: 2004-06-18, 修订日期: 2004-08-28

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要项目(KGCX2-SW-111)资助

作者简介: 赵南京, 1976 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所助理研究员, 在职博士研究生

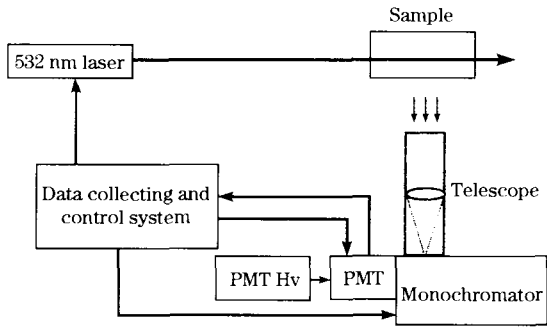


Fig.1 Schematic diagram of fluorescence detection system

2 实验结果与分析

2.1 荧光测量

根据图 1 所示,与激发光束成 90° 的方向上接收荧光,望远镜直径为 65 mm,激发光输出与样品池之间的距离为 800 mm,望远镜系统与样品池距离为 720 mm。

图 2 为董铺污水处理厂处理出水的荧光光谱。图中 λ_{532} 为水体散射(包括瑞利散射及米氏散射)峰值波长,在 $\lambda_{540} \sim \lambda_{620}$ 波长范围内,峰值约在 λ_{580} 处的光谱为水体中 DOM 的荧光, λ_{655} 为水体拉曼散射峰值波长, λ_{685} 为水体中 Chl-a 的荧光峰值波长。

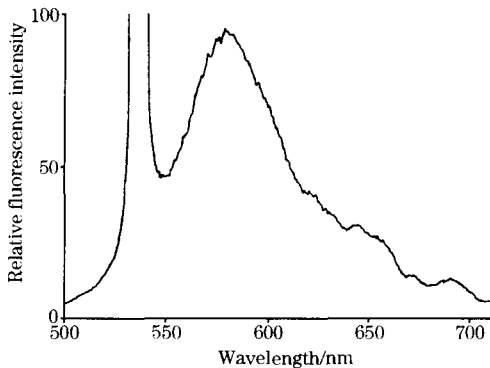


Fig.2 The fluorescence spectrum of treated wastewater of Dong Pu WTP

图 3 为几种不同水体样品的荧光光谱,在图中 580 nm 波长处,从上往下样品顺序依次为 1, 2, 3, 4 和 5。

从图中可以看出,样品 1 是未处理污水(主要是居民生活污水)表现了最大的 DOM 和 Chl-a 荧光峰值,其次是样品 2 为处理出水,然后依次是水库水、池塘水和自来水。未处理污水由于存在大量的 DOM 荧光,在 655 nm 波长处的水体拉曼散射峰被掩盖,其 Chl-a 荧光较强的主要原因是居民生活污水含有大量的菜叶、菜汁及树叶等物质。处理出水中 DOM 和 Chl-a 的荧光峰值大大减小。水库水和池塘水表现出相近的 Chl-a 的荧光峰值,主要是在自然状态下树叶及水草的存在。自来水显示了极低的 DOM 和 Chl-a 荧光强度。可以根据所测有机物归一化荧光强度因子返演出所含有有机物的浓度^[7]。

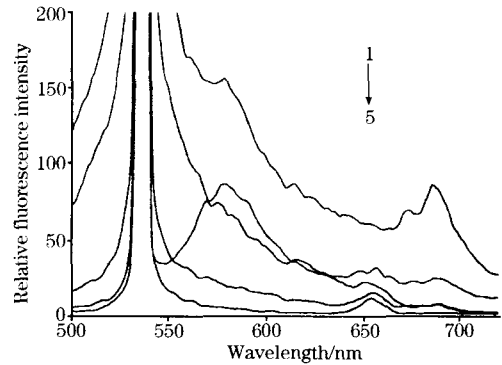


Fig.3 The fluorescence spectrum of different water samples

1, Raw wastewater; 2, Treated wastewater; 3, Reservoir water; 4, Pond water; 5, Water supply

2.2 浊度测量

浊度是指光束通过水体的光学散射和吸收特性,以 1 升水中含有 1 mg SiO_2 定义为 1 度(NTU)。浊度测量是对水体相对透明度的描述,而非透明度及颜色的测量。其基本原理是:当光束穿过水体样品时,由于悬浮微粒物的存在而使光束发生散射,使激发光强减弱,通过测量散射光强来推算浊度值的大小。水体中溶解物质的颜色吸收将影响光强的变化,应在测得的信号中减去吸收造成的误差。在低浊度的水体测量中,悬浮微粒物的散射占主导地位,可以不予考虑吸收的影响。在实际的应用中,浊度较大的水体,用目视的方法即可以进行识别,本文仅考虑低量浊度的情况,忽略悬浮微粒物吸收的影响。

图 4(a)为散射强度等效简图,图中细实线为水体散射信号。在实验中,为了直观的描述散射强度,以散射信号峰值点 O 为顶点,峰值半高宽 CD 为底边作等腰三角形延长至 AB,等腰三角形 OAB 的面积近似为散射信号的积分强度。

图 4(b)为不同浊度的 SiO_2 溶液对 532 nm 激发光的散射强度与浊度关系曲线。由图可见,随着浊度的增加,散射光强增强。在低浊度时,散射强度与浊度的变化近似为线性关系,而高浊度值时,随着浊度的增大散射强度变化平缓,并逐渐趋于饱和。

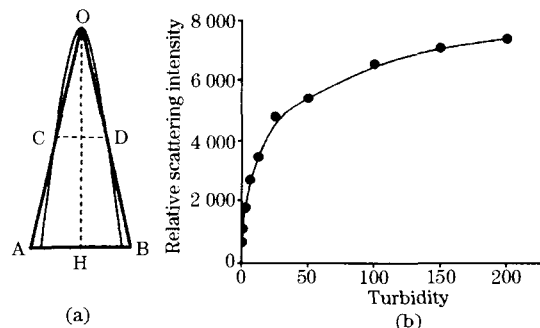


Fig.4 (a) the equivalent sketch of scattering intensity; (b) the curve of scattering intensity and turbidity of SiO_2

低浊度下散射强度与浊度的线性回归方程为

$$I_s = 326.625c + 775.239$$

式中 I_s 为散射强度, c 为 SiO_2 溶液样品浊度(NTU), 可见 SiO_2 溶液在低浊度时散射强度与浊度之间具有良好的线性关系。

图 5 为几种不同水体对 532 nm 激发光的散射强度光谱。从上往下样品顺序依次为 1, 2, 3 和 4。由图可见, 未处理污水散射峰值最大, 其次是水库水, 往后依次是池塘水和处理出水; 样品 2 水库水散射峰值强度仅次于未处理的污水, 表

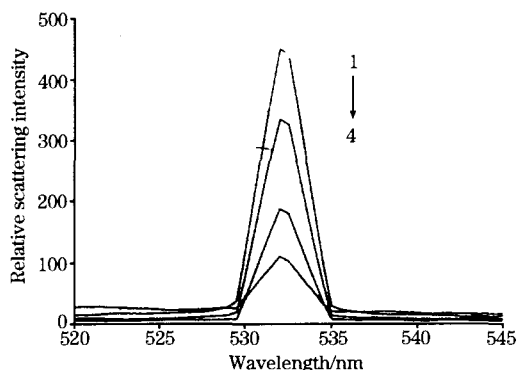


Fig. 5 The scattering intensity spectrum of different water samples

- 1, Raw wastewater; 2, Reservoir water;
3, Pond water; 4, Treated wastewater

现了较大的浊度, 这是由于水库水样品是在水库岸边取得, 岸边水体较混浊且有大量的水草及腐植物质存在, 取得的样品可以观察到悬浮的颗粒物。池塘水表面层似乎长有绿色的藻类, 将表层抛开取出的样品 3 含有较多的悬浮大颗粒物, 因此也表现了较强的散射。处理出水样品 4 与未处理污水样品相比, 散射强度大大降低, 这是由于污水经过处理后沉降了大量的悬浮颗粒物。根据上述线性回归方程计算出不同水体样品的浊度值依次为: 12.93, 8.96, 3.93 和 1.26。

3 结 论

本文以 Nd:YAG 的二倍频 532 nm 激光为激发光源, 用 LIF 方法测量和分析了几种不同水体中 DOM 和 Chl-a 的荧光光谱, 以水体光散射强度作内部标定, 由归一化荧光强度因子可以返演出相应有机物的浓度。根据水体的散射和吸收研究了水体的浊度特性, 给出了不同浊度 SiO_2 溶液的散射强度与浊度的关系曲线及低浊度下的线性回归方程, 由此可推算出不同水体的浊度。在环境水体污染监测中, 通过测量污染物在激发光作用下的荧光光谱和散射光谱分析污染物的成分和浓度特征, 由实验和现场测量确定水体污染成份浓度的反演算法, 设计实时数据处理和分析软件, 建立不同水体污染物浓度的数据库, 可以进行有效的水体质量原位监测和远距离水体激光诱导荧光遥测。

参 考 文 献

- [1] Babichenko S, Leebein A, Poryvkina L, et al. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2(4): 378.
- [2] Gong Gwoching, Wen Yunho, Wang Bowen, et al. *Deep-Sea Research II*, 2003, 50: 1219.
- [3] Bowers D G, Gaffney S, White M, et al. *Continental Shelf Research*, 2002, 22: 2115.
- [4] McCave I N, Hall I R. *Progress in Oceanography*, 2002, 52: 299.
- [5] Babichenko S, Kaitala S, Leebein A, et al. *Journal of Marine Systems*, 1999, 23: 69.
- [6] Poryvkina L V, Babichenko S M, Lapimaa J. *AMBIO*, 1992, 21(7): 465.
- [7] ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, et al. (赵南京, 刘文清, 刘建国, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1077.

Study the Characteristics of Dissolved Organic Matter and Turbidity of Water Using Laser Induced Fluorescence and Laser Scattering

ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, LI Hong-bin, CUI Zhi-cheng, ZHANG Yu-jun, LIU Jian-guo, DING Zhi-qun, YANG Li-shu
Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract In the experiment a frequency doubled radiation of Nd:YAG laser was used for excitation at 532 nm. The fluorescence spectra of dissolved organic matter (DOM) and chlorophyll a (Chl-a) in several types of water samples with laser-induced fluorescence (LIF) measurements using a 532 nm wavelength excitation source were measured in the laboratory, and the spectral characteristics of DOM and Chl-a were analysed. The characteristics of turbidity were investigated by measuring the amount of scattering light of suspended particles in the water volume. The curve of scattering intensity against corresponding turbidity of SiO_2 is showed. The possibilities of water quality monitoring based upon the fluorescence spectral characteristics of contaminations and the turbidity by means of LIF method.

Keywords Laser induced fluorescence (LIF); Dissolved organic matter (DOM); Chlorophyll a (Chl-a); Turbidity; Fluorescence spectrum; Water quality monitoring

(Received Jun. 18, 2004; accepted Aug. 28, 2004)