

微量污染物应急及在线监测技术在珠江流域水源地的应用

刘胜玉, 刘昕宇, 李逸, 张荧, 赵彦龙, 黎绍佐

(珠江流域水环境监测中心, 广东 广州 510610)

摘要:法国 AQUAPOD Light 分析仪和 AQUAPOD case 应急监测仪用于微量有毒有机物和常规水质参数的在线监测, 可对未知有机污染物发出报警, 是实用性很强的微量污染物在线监测技术手段。基于该系统已建立了 17 个珠江流域特征有毒污染物的在线监测模型, 将其应用于珠江重点饮用水源地, 并对数据模型进行了检验; 系统还具备常规参数的监测能力, 其对 COD、TOC 和硝酸盐类等污染物监测的数据经与实验室内测试结果相比较, 数据误差分布的检验结果表明其准确度和精密度均较好。

关键词:微量污染物; 应急; 在线监测

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1000-0852(2014)02-0075-05

水质监测是水资源管理与保护的重要基础, 是保护水环境的重要手段。先进的技术是实现水质监测目标的关键^[1]。水质在线自动监测系统是一套以在线自动分析仪器为核心, 运用现代传感技术、自动控制技术、计算机技术以及相关的专用分析软件和通讯网络所组成的一个综合性在线自动监测仪器^[2]。为加强珠江流域内水资源的管理和监测工作, 开展了微量污染物应急及在线监测技术在珠江流域饮用水水源地的应用与评估工作。

1 概述

1.1 水质在线有毒污染应急监测技术

在目前所发生的各类水污染事故中, 流入水体的污染物多为一些有毒有机污染物, 如多环芳烃类、有机磷农药类、三嗪类、苯系物等, 这类污染物多为三致(致癌、致畸、致突变)物, 如何有效对饮用水源中此类污染物进行在线监测成为水质在线及应急监测技术研发重中之重的问题^[3]。

三致物的实验室检测技术已经很成熟, 但是实验室检测具有瞬时性, 不具有实时监测的功能, 不能及时反应水源水质的实时变化情况。现阶段国内所布设的在线水质自动监测及应急监测仪器多为常规五参数自

动分析仪, 它远远不能满足在线水环境监测尤其是有毒有机污染物监测的要求。由于三致物的危害极大, 在线水质分析仪器未来的发展方向必然是既能监测水质常规参数又能监测水体中三致物的。

在线水质自动监测仪器在国外的应用已较为广泛, 欧、美、日本、澳大利亚等国有一些专业厂商生产, 但是基于紫外线吸收探测技术的在线及应急监测仪器, 国际上仅有少数几家公司拥有成熟的技术和产品。如奥地利的 SCAN 公司, 它是紫外-可见光光谱在线水质监测技术的发明者, 其生产的 lysertm 系列光谱探头可监测硝酸盐、COD、BOD 以及 TOC、UV254、BTX (苯系物) 等有机污染物综合参数, 可起到对有机综合污染物的预警功能; 日本的 KIMOTO 公司生产的在线监测仪在自来水行业也应用广泛。而通过基于紫外线吸收探测污染物的创新技术能够做到对某几类三致污染物进行微量的识别并能定量检测的机构目前只有法国奥塞仪器设备公司 (HOCER Instrumentation), 它推出的 AQUAPOD Light 型分析仪和 AQUAPOD case 应急监测仪可同时应用于微量有毒有机物及常规水质参数的在线监测^[4]。

1.2 AQUAPOD Light 分析仪

采用 AQUAPOD Light 分析仪可以对水质进行

收稿日期: 2012-12-25

基金项目: 水利部 948 项目 (201111)

作者简介: 刘胜玉 (1978-), 男, 吉林长春人, 工程师, 研究方向为水环境监测技术。E-mail: lsy412@163.com



图1 AQUAPOD light 分析仪及其软件界面

Fig.1 AQUAPOD light and its interface

24h 不间断的在线监测, 在检测到污染或者轻微污染时可以通过网络向监管部门报警, 用水部门即可马上停止在取水口取水。待污染物消失时, AQUAPOD Light 分析仪也可以及时探测出来, 为重新开启取水口水口提供帮助。

AQUAPOD Light 分析仪(见图 1)内置高灵敏度的分光光度计, 可检测波长范围在 200~400nm 的光的吸收, 并提供水样的紫外吸收光谱。通过直接分析紫外吸收光谱, 可以检测微量污染物的浓度或其它参数。通常在本机在线监测前须依据检测地点的实际情况给出待测微量污染物的种类, 利用标准实验室分析方法与紫外吸收光谱之间的相关性, 可以建立污染物(COD, TOC, 总悬浮物等)监测的数据模型, 通过与不含污染物背景水样的紫外吸收光谱进行比较, AQUAPOD Light 分析仪就可以对污染物进行定性定量监测, 而当仪器检测到水环境已经受到污染, 但受污染水体的污染物还没有被列入待测污染物列表中进行例行定量监测时, 仪器也同样可以发出警报指示并采集受污染水样以备后续实验室做进一步监测^[2]。

1.3 AQUAPOD Case series 型应急污染物监测仪

AQUAPOD Case series 型应急污染物监测仪可用于常规检测与定性分析微量有机污染物, 该仪器(见图 2)的配置主要包括一个多参数测量探头、UV/荧光光度计、配件包和小型笔记本电脑, 它整合了高功能的光学探头, 能够测定微量污染物的光谱范围为 200~400nm, 根据水样的紫外线吸收光谱可在几分钟内初步确定污染物的种类和浓度, 检出限可以达到 mg/L 级, 很适合在突发性水污染事件中污染物应急监测方面工作的应用。



图2 AQUAPOD Case series 型应急污染物监测仪

Fig.2 AQUAPOD Case series emergency pollution monitor

2 水质在线有毒污染在线及应急监测技术的应用

以珠江流域重点水源地珠海磨刀门水道为例, 考察了水质在线有毒污染在线及应急监测技术的实际应用情况, 开展了水质在线监测实际应用及其与实验室的对照实验。

磨刀门位于珠海市洪湾镇, 是珠江干流西江的主要出海口门, 磨刀门的年径流量占珠江入海总径流量的 28.3%, 年平均径流量居珠江八大出海口门之冠, 而且已成为江门、中山、珠海、澳门等城市重要的水源地。水质监测资料表明, 磨刀门水道水质现状基本处于类, 各类微量有毒有机物包括邻苯二甲酸酯类、挥发性酚和多氯酚等半挥发性酚类、氯苯类、多环芳烃等在珠江干流西江各控制断面普遍存在。

因此, 在设计水质在线有毒污染分析仪及应急毒性污染物监测仪的检测项目方面, 鉴于本机系由法国直接引进, 相关检测项目及参数必须做出相应调整, 我

们通过与实验室标准方法进行比对实验,开发出适用于珠江的特征有机污染物在线监测模型,验证其方法的可靠性和准确性后开展了磨刀门水道污染物的在线监测^[3]。

2.1 AQUAPOD Light 在线分析仪的应用

2.1.1 常规水质检测项目

作为监控重要水源地的技术手段,我们应用AQUAPOD Light 分析仪开展了位于磨刀门水道的平岗泵站饮用水源水质的在线监测与实验室常规监测对比实验。通过一年的运行,发现配置在在线设备上检测项目的测试数据同实验室传统方法测得的数据结果之间存在相同的分布趋势,结果见图3~图5。

2.1.2 微量污染物

针对西江干流水环境现状特点,通过对AQUAPOD Light 分析仪光谱图的解析,开发了17个有毒有机污染物的监测模型。

配制污染物标准溶液进行了数据重复性测定以衡量仪器的精密度,实验结果(表1)显示17个有机污染物的回收率在77.2%~86.4%之间,平行样之间的相对标准偏差均 $\leq 9.71\%$,精密度较高,表明微量有毒污染物在线监测仪在的实地应用性能良好。

以某日的在线监测数据为例,其中苯酚(phenol)的含量是 $0.668\mu\text{g/L}$,其余微量有毒有机污染物含量均显示为 $0.0000\mu\text{g/L}$;而一些常规参数值则分别显示为COD值 4.190mg/L ,TOC值 0.720mg/L ,总悬浮物值 6.460mg/L ,硝酸盐值 8.880mg/L 。

所有显示数据被认为均低于已设安全阈值之下,

表1 实际应用微量污染物在线监测仪的准确度和精密度
Table1 Relative standard deviations(RSD) and spiked recoveries of COD, TOC and nitrate

监测项目	回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
阿特拉津	77.3	2.97
甲萘威	81.6	3.73
对硫磷	78.7	2.79
2,4-二氯苯酚	81.9	2.09
2,4,6-三氯苯酚	83.0	2.53
五氯酚	86.4	4.73
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	84.2	1.13
邻苯二甲酸二丁酯	85.6	1.57
苯酚	81.1	4.41
苯	79.3	2.94
甲苯	78.3	5.27
乙苯	77.4	4.17
二甲苯	77.2	5.82
萘	81.0	3.63
敌草隆	85.6	2.53
绿麦隆	86.1	2.14
微囊藻毒素	75.2	9.71

数据状态显示为绿色表明水体质量良好;微量有机污染物正处于监测阶段,状态显示为黄色;常规水质参数已经测量完毕,所有监测阶段已经完成,状态显示为绿色,见图6。

2.2 AQUAPOD Case series 型毒性污染物监测仪的应用

选择COD、TOC与硝酸盐作为待测组份,通过直接分析水样的紫外吸收光谱,开展AQUAPOD Case se-

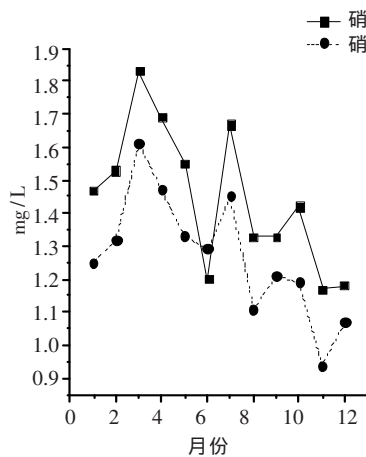


图3 硝酸盐数据对照

Fig.3 Contrasting data of nitrate

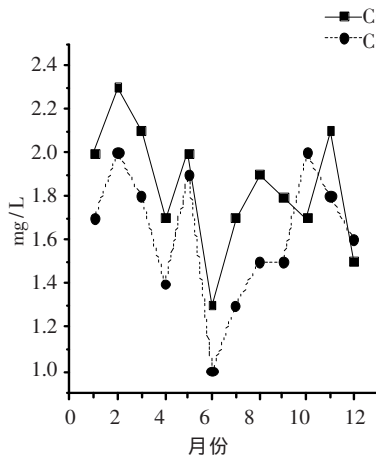


图4 COD的数据对照

Fig.4 Contrasting data of COD

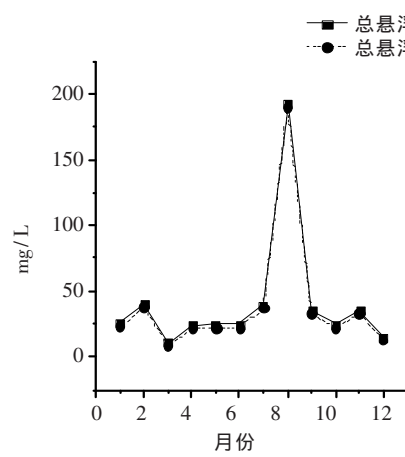


图5 总悬浮物的数据对照

Fig.5 Contrasting data of total suspended matter

注:硝酸盐_A、COD_A与总悬浮物_A代表AQUAPOD Light分析仪的监测数据分布曲线;硝酸盐、COD与总悬浮物代表实验室传统仪器的监测数据分布曲线

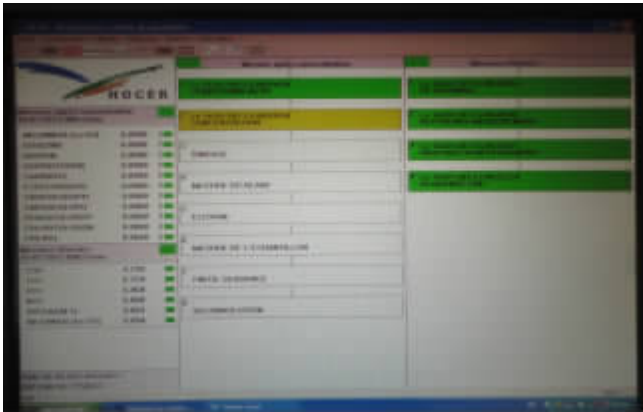


图 6 实际应用软件界面

Fig.6 The interface of the application software

ries 型毒性污染物监测仪的应用性测试,结果见图 7~8。

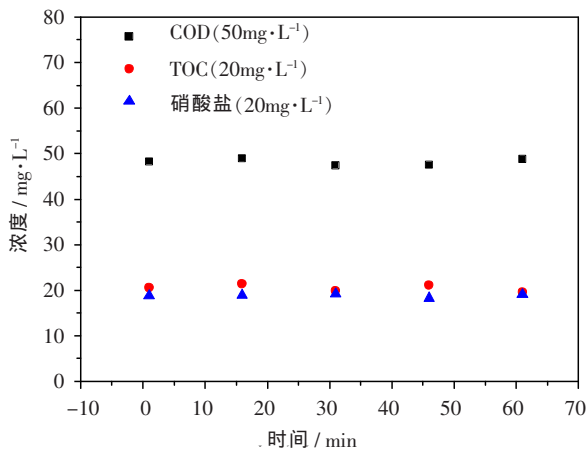


图 7 COD、TOC 与硝酸盐的重复性实验数据分布图

Fig.7 The repeatability variation of COD, TOC and nitrate

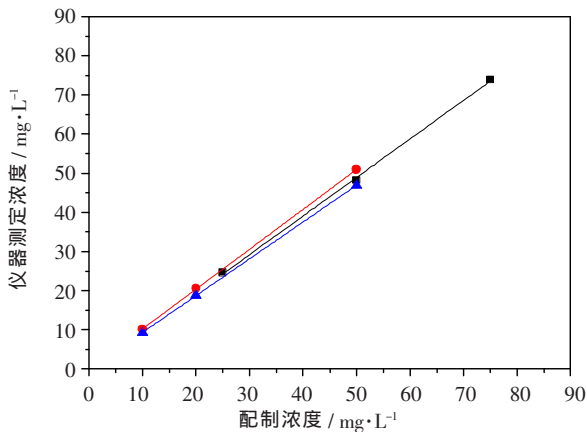


图 8 COD、TOC 与硝酸盐的准确性数据分布图

Fig.8 The accuracy variation of COD, TOC and nitrate

图 7 显示应急监测仪的各污染物组份浓度值基本稳定,图 8 以配制各污染物的浓度(mg/L)与仪器测得

浓度(mg/L)进行回归分析,得到的 COD、TOC 和硝酸盐线性相关系数分别为 0.993、0.992 和 0.994,相关数据结果见表 2。表 2 显示出各污染物的 RSD \leq 3.8%,回收率 \leq (102.2 \pm 3.9)%,监测数据的精密度与准确度误差范围都能满足数据质量控制的要求^[4-5]。

表 2 COD、TOC 与硝酸盐的精确度与重复性结果表

Table 2 Regression equations, correlation coefficients (R^2), relative standard deviations (RSD) and spiked recoveries of COD, TOC and nitrate

检测项目	相关性	相对标准偏差 RSD/%	回收率/%
COD	$y=0.986x-0.4,$ $R^2=0.993$	1.5	96.3 \pm 1.5
TOC	$y=1.018x+0.01,$ $R^2=0.992$	3.8	102.2 \pm 3.9
硝酸盐	$y=0.941x-0.13,$ $R^2=0.994$	1.9	94.2 \pm 1.8

3 结语

AQUAPOD Light 型在线分析仪具有独特的光谱报警功能,该技术的引进可弥补国内目前在水质微量污染物报警方面的局限。该项技术是针对性与实用性很强的微量污染物在线监测技术手段,基于该系统已建立了 17 个珠江流域特征有毒污染物的在线监测模型并对数据模型进行了检验性验证,已将其应用于重点饮用水源地平岗泵站。

AQUAPOD Case series 应急监测仪具备常规参数的监测能力,其对 COD、TOC 和硝酸盐类等污染物监测的数据经与实验室内测试结果相比对,误差分布的检验值表明其准确度和精密度均较好,该机是一种使用便捷、测试数据稳定的应急污染物监测设备。

经应用于珠江干流重点水源地珠海磨刀门水道平岗泵站的污染物在线监测分析仪与实验室传统仪器的进行对比实验,验证其精确度和准确度的数据结果显示,该微量污染物应急及在线监测技术在珠江流域的实际应用效果表明,其在预警预报、快速反应重大水质污染事故,保障人民群众饮水安全及生命财产安全,提高水资源监控能力方面的作用十分突出,是适合推广应用的水环境应急和在线监测技术平台,该技术引进和应用在我国水质在线监测系统中具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] 万众华, 武云志. 水质监测技术的应用解决方案 [J]. 中国水利, 2004,(1):32-33. (WAN Zhonghua, WU Yunzhi. Application and solution in water quality monitoring technology [J]. China Water Resources, 2004,(1):32-33. (in Chinese))
- [2] 刘洪燕, 赵辛. 河流水质自动监测系统建设与运行中常见问题分析 [J]. 干旱环境监测, 2005,19(3):181-183. (LIU Hongyan, ZHAO Xin. Analysis of problem in constructing and moving of auto-water quality monitoring system [J]. Arid Environmental Monitoring, 2005,19(3):181-183. (in Chinese))
- [3] 刘可为, 刘杰. 北方缓流水体水质在线自动监测系统采样口的设计思考 [J]. 中国环境监测, 2005,21 (5):43-44. (LIU Kewei, LIU Jie. Idea of design on sampling place of on-line water quality monitoring system of northern slow moving water body [J]. Arid Environmental Monitoring, 2005,21(5):43-44. (in Chinese))
- [4] 区晖. 水质自动监测系统运行过程中的质量保证和质量控制 [J]. 现代科学仪器, 2005,(3): 62-65. (Ou Hui. The quality assurance & quality control of the water quality automatic monitoring system in operation [J]. Modern Scientific Instruments, 2005,(3):62-65. (in Chinese))
- [5] 肖勇泉, 齐燕红. 突发环境事件应急处置中的监测支持 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (2):4-6. (XIAO Yongquan, QI Yanhong. Monitoring support in emergency treatment of suddenly environmental accident [J]. Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2005,17(2):4-6. (in Chinese))

Application of Micro-pollutants Emergency and On-line Monitoring Technology in Water Source of Pearl River

LIU Shengyu, LIU Xinyu, LI Yi, ZHANG Ying, ZHAO Yanlong, LI Shaozuo

(Monitoring Center of Pearl River Valley Aquatic Environment, Guangzhou 510610, China)

Abstract: Using UV technology, AquaPod Light and AquaPod case emergency instrument can monitor some normal and micro pollutants water quality parameters. As a good practicability technology, it can give alarm when some unknown pollutants are found. There are 17 pollutants monitoring models were built for the Pearl River Basin, and a real-time monitoring station was constructed in the water source of Zhuhai City. This system can monitor COD, TOC and nitrate. The conclusion indicates that the data deviation between the emergency and laboratory instrument have good uniformity.

Key words: micro-pollutant; emergency; on-line monitoring

(上接第 92 页)

Characteristics of Water and Sediment Discharge in Lishui River and Factor Analysis

LIU Na^{1,2}, XIE Yonghong¹, ZHANG Chengyi³, DENG Zhengmiao^{1,2}, ZHANG Chen¹, YAO Bangsong⁴

(1. Institute of Subtropical Agriculture, Key Laboratory of Agro-ecological Processes in Subtropical Region, Dongting Lake Station for Wetland Ecosystem Observation and Research, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410125, China; 2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 3. National Climate Centre, Beijing 100081, China; 4. College of Engineering, Hunan Agriculture University, Changsha 410128, China)

Abstract: Based on hydrological data of the Shimen and Jinshi stations from 1960 to 2007, the changing characteristics and causes of the runoff and sediment discharge in the Lishui River were investigated, using Mann-Kendall trend test, wavelet analysis and double mass analyses. The results show that the annual runoff changes of Shimen and Jinshi stations from 1960 to 2007 are obvious, but there is a significant wet and dry period alternation cycle in 9 year scale. The monthly runoff increases significantly in January and February with the abrupt point in 1998, while it decreases in April and October with the abrupt point in 2004. The annual sediment discharge has a downward trend and the abrupt point is 1998. The runoff in Lishui River was mainly controlled by the rainfall. However, the allocation of the annual runoff is mainly caused by the human disturbances, especially the construction of large reservoirs. The decrease of sediment discharge is influenced by the complex impacts of runoff, the construction of large reservoirs and soil and water conservation.

Key words: Lishui River; runoff and sediment discharge change; precipitation; reservoir