

# 急性污染事故预警监测系统

## 摘要

《多水源水质分析及预警系统的研究和应用》是《北京市饮用水安全保障关键技术和系统应用示范》重大项目的子课题。本文为其重要组成部分，介绍了在线综合毒性监测仪 TOX-CONTROL、以鱼为探测生物综合毒性分析仪 TOX-PROTECT、常规指标在线监测设备 SPECTRO-LYSER 以及 Bbe 藻类毒性仪在水质监测方面的应用，结果表明，此系统可达到早期预警目的。

传统预警检测技术在污染越来越严重的情况下面临两大问题：(1)传统方法不能检测到所有的毒性物质；(2)即使检测到所有毒性物也无法分析毒性大小

### 1 预警参数选取

针对复杂的环境污染情况，我们借鉴国外先进经验，选择以下三类参数构建预警系统：(1)常规多参数（包括：温度、浊度、TOC、DOC、硝酸盐氮）；(2)生物毒性（以发光细菌为探测生物、以鱼类为探测生物）；(3)特征污染物（藻类等）。

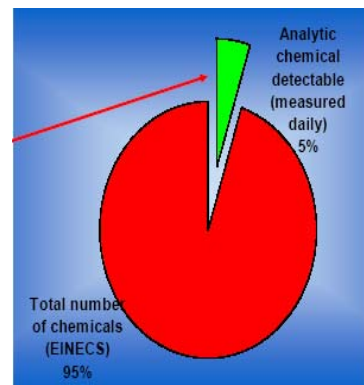
常规多参数只能反映水质基本状况，对大部分突发水质事件，这类参数不会给出报警，因为大部分污染物不会引起常规参数的显著变化。这类参数我们选择了温度、浊度、TOC、DOC、硝酸盐等。生物毒性具有很宽的检测面，对绝大多数严重污染事件可以进行报警。特别是针对不明污染物，毒性参数可以给出水质的综合评价。特征污染物是指检测断面主要污染物，而且该断面的污染由这类污染物引起的可能性很高。根据历史数据分析，藻是密云水库的主要特征污染物，而且种类包括蓝藻、绿藻、硅藻、甲藻、隐藻和金藻。

以上三类参数中的后两类才是报警的重要参数。

### 2 生物毒性检测指标

#### 2.1 发光细菌用于水质监测

TOX-CONTROL是利用发光菌作为生物检测器，通过测定光损失来判断水中的污染物的毒性大小。该方法具有相对快速、廉价的优点，能够30分钟内，快速检测水样中急性毒物的总和。其可用来代替传统的用鱼类或其它标准动物所进行的毒理学试验。该设备能够实时、快速的、可同时检测广谱的毒性污染物质。



传统方法只能检测到很少一部分有害物；图中绿色部分是标准方法可检测部分，红色部分为没有标准方法检测部分



### 2.1.1 TOX-CONTROL检测原理

其检测原理是使用具有发光特性的天然微生物并充分利用了微生物新陈代谢时发光的特点。其反应机理是使用一种叫做费希尔弧菌的发光细菌，这种细菌在进行新陈代谢时会发出光，若正常代谢被抑制，就会导致发光强度减弱。毒物能抑制甚至阻止正常代谢，毒性越强，对代谢的抑制作用就越强，发光被抑制的越厉害。当发光菌和水样互相混合后，水样中的毒性物质会影响发光菌的新陈代谢，发光均发光强度的减弱与样品中毒性物质的浓度成正比。这种发光菌对2000余种不同类型的化学物质具有敏感的效应，其反映的毒性物质包括重金属，农药，真菌杀灭剂，杀鼠剂，有机溶剂，工业化合物等多种化合物，其中包括尚未列入国家标准内需检测的有害物质。

### 2.1.2 TOX-CONTROL检测过程

#### (1) 发光菌的培养

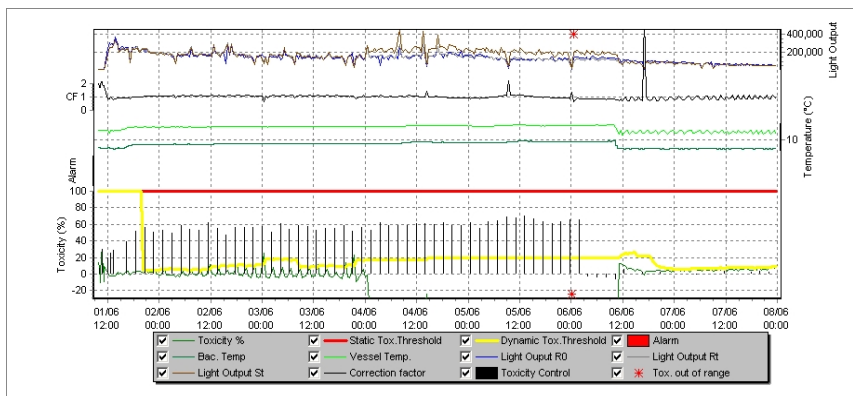
发光菌应存放于零下20摄氏度，以保证其存活。在培养菌时，需将发光菌和培养液（为其提供营养物质）混合后，放于仪器配套的振荡器上面，要在20摄氏度的温度下培养24小时，然后机器自动降温至4摄氏度，再培养24小时即可使用。发光菌的寿命是一周，每一周换一次发光菌。

#### (2) 检测过程

检测过程主要由两部分组成，首先，抽取样品水注入反应池，然后抽取发光菌同样注入反应池，混合后，抽取一半混合水样，检测其发光量。剩余水样在反应池中培养15分钟后，再检测其发光量，得到前后两次的发光量后，应用其分析软件分析计算后得出毒性的百分比量，从开始检测到过程结束要20分钟左右时间。也就是说，检测的最小周期是20分钟。每经过十个检测周期后，仪器会自动地进行自检，此时的样品水将是之前配置好的硫酸锌溶液(用1.117mgZnSO4\*7H2O溶于100ml去离子水即可)，如果检测的结果介于20%到80%之间，一是说明其本身是没有问题的，同时也证明发光菌没有问题，从而保证检测的准确性。

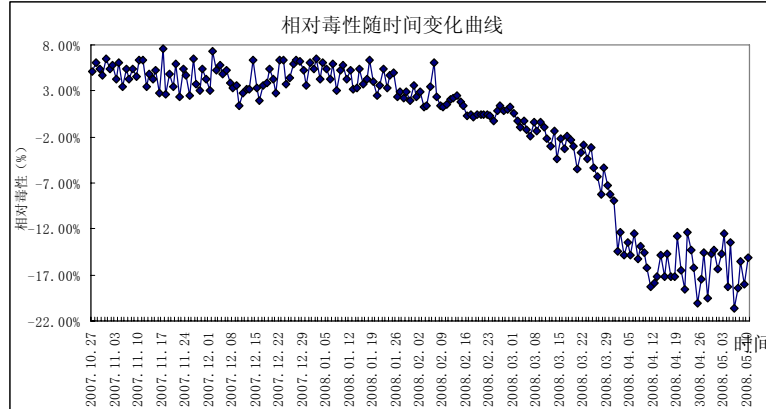
#### (3) TOX-CONTROL检测的一些毒性物质浓度和检测结果毒性百分比的关系

TOX-CONTROL检测第九水厂密云水库取水厂水样结果

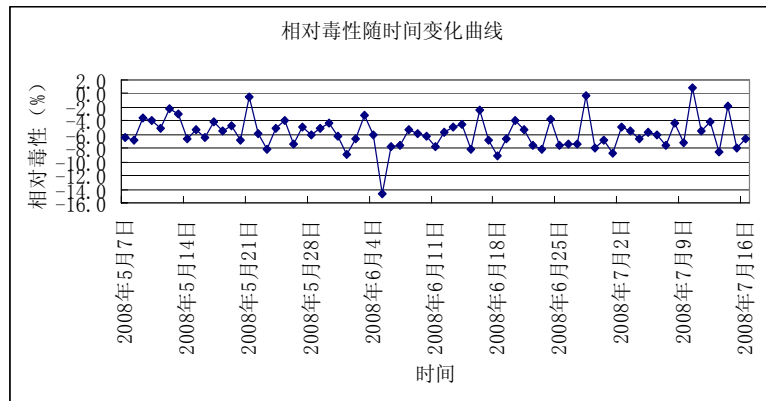


如图所示，最为明显的是红色报警线，报警值的大小可根据原水具体情况进行设置，黄色的线是根据实际检测出的毒性结果而由软件自行生成的动态报警值，在黄色的动态报警线下面的绿色线是实际检测出来的毒性结果。

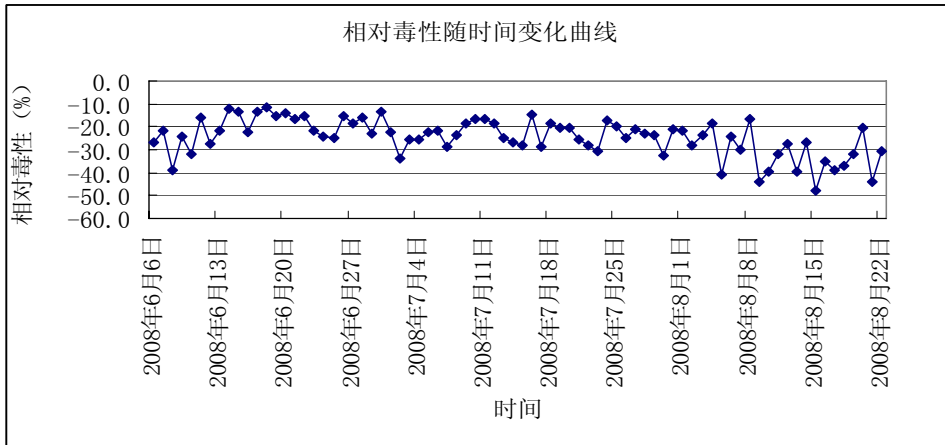
2007年10月27日-2008年5月6日第九水厂密云水库取水厂水样相对毒性日平均值变化趋势：



2008年5月7日-2008年7月16日广东省惠州监测站水样日平均值变化趋势:



2008年6月6日-2008年8月22日天津水源厂水样日平均值变化趋势:



## 2.2 高浓度危险物质监测



测系  
的危  
严重

的频率来监测多达20条鱼的游动强度。监测结果用每分钟每条鱼遮挡多少次来给出。当监测结果在某一时段低于某给定限值时，报警验证系统启动。停留在池底部和漂浮在水面不游动的鱼也被记录。选用的鱼的种类可以由用户自己决定，我们在“技术指标”部分也给出建议。但是所有的鱼必须鲜活，长度应该在4-6厘米。由于鱼的自然行为引起的随机变化，时常可能意外达到某个报警标准。因而，为了阻止假报警，需要一个验证系统。实现方式是在验证期间，突然增加水箱的光照强度。

仪器内部有一个30×30×10cm的透明鱼缸，鱼缸中的水位流通的以实现仪器的在线性，鱼在鱼缸中处于自由游动状态。在鱼缸的一侧，分布着光源，另一侧则是感光器用来接收对面发出的光。由于鱼的游动，会将一部分光阻挡，根据每分钟内光线被阻挡的次数，判断鱼的活性。当鱼的活性低于我们设定的报警值时，则仪器会怀疑水体有污染或有毒性物质，此时仪器的黄色报警灯亮起。但是为了增加其报警的准确性，此时在鱼缸顶部的等会闪烁，以刺激鱼的运动，当下一个周期检测出的活性还是低于设定值时，说明水体有污染或有毒性物质，仪器的红色报警灯将亮起进行报警。

鱼的活性：此活性值取决于鱼缸内鱼的数量以及每分钟光线被阻挡的次数

活性值=光线每分钟被阻挡的次数/鱼的数量

### 3 水质常规指标监测系统

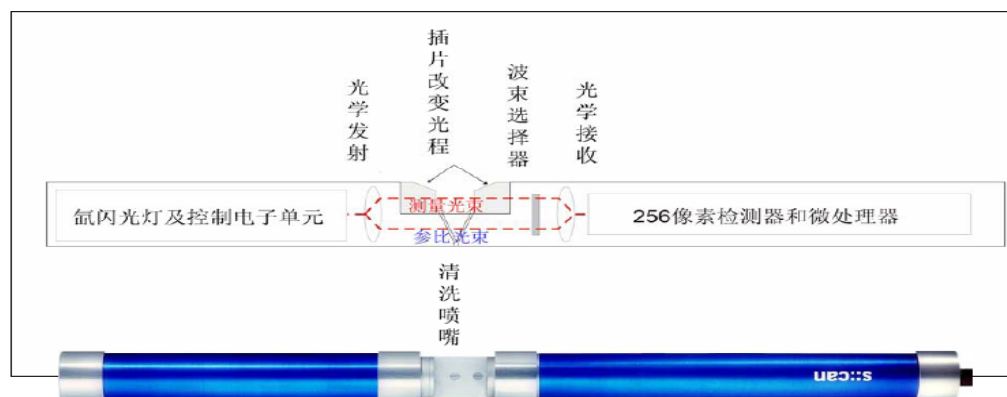
根据北京市多水源水质特点，应本课题要求在密云水库九厂取水口原有的电导、PH、溶氧等指标的基础上我们增加了浊度，硝氮，TOC，DOC，等常规指标的监测。其中浊度，硝氮，TOC 和 DOC 作为有机物的综合指标，作为一个整体来进行监测。

#### 3.1 常规指标在线监测设备

不同的化学物质对不同波长光的吸收强度不同。特定的化学物质对特定波长光的吸收性强，特别是硝酸盐、亚硝酸盐、芳香烃类物质、浑浊度、色度、有机碳含量等对不同波长的吸收不同，它们的敏感波长在 200-750 纳米之间。如果只用 254 纳米的波长照射，只能获得较少化学物质作用。而用多波长扫描，则可以得到不同波长的吸收光谱，清晰地反映出水中相当大一类物质的分布。我们选择了浊度，硝氮，TOC 和 DOC 作为代表指标进行监测。

SPECTRO-LYSER 采用广谱扫描方法，可快速对水体中有机物进行检测。SPECTRO-LYSER 则采用的 200 纳米到 750 纳米波长的紫外和可见光广谱扫描，与传统滤光片单波长紫外分析仪相比有了革命性的进步，能够更有效更准确的反应出水体的水质状况。

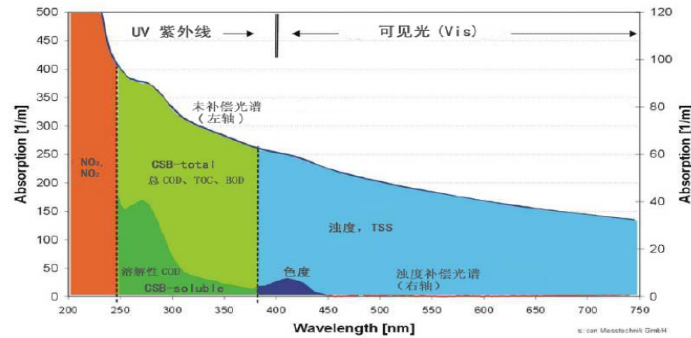
##### (1) 测量原理



如图所示，光束从左边的氙闪光灯及控制电子单元发出，分成两束分别为测量光束和参比光束，在参比部分装有纯水作为参比物质，在测量光束通过的地方，被测介质中的物质会

减弱氙灯发射光的强度，256像素二极管阵列检测器可以测量到一定范围波长的光束通过介质后的强度，通过相应的分析软件就可以得出所测物质的浓度。

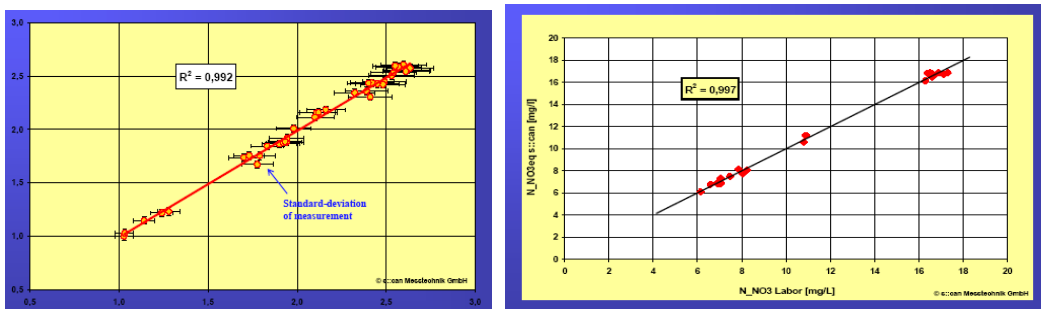
测量指纹图



如图所示，硝氮的主要检测范围是从200纳米到250纳米，TOC和DOC的检测范围是250纳米到400纳米，而浊度从200纳米到750纳米均有吸收的。而传统的UV254检测只是物质在254纳米处的吸光值，显然是不全面的。

## (2) 测量精度

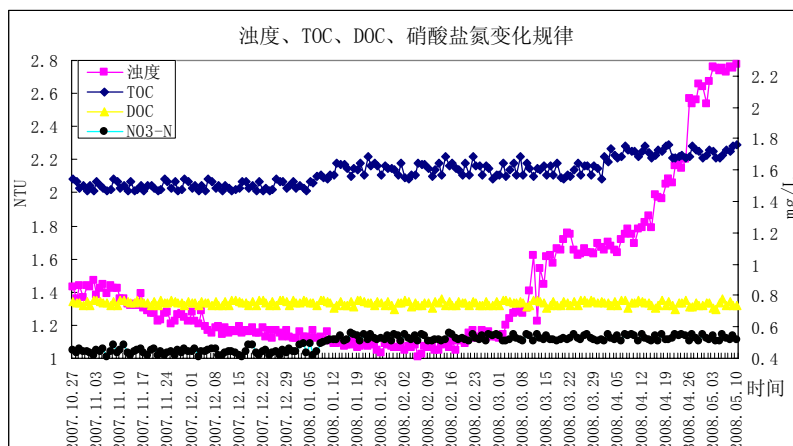
该仪器虽然是在线分析仪器，但是能给出实验室的分析精度，检测精度可以达到ppb量级。SPECTRO-LYSER检测结果和实验室检测结果的对比如下：



如图所示，横轴是实验室测定DOC (左图)、硝氮 (右图) 结果，而纵轴是用SPECTRO-LYSER测量的结果，其检测结果基本相符。

## 3.2 监测参数和数据

2007年10月27日-2008年5月6日第九水厂密云水库取水厂水样  
浊度、TOC、DOC、硝酸盐氮变化趋势：

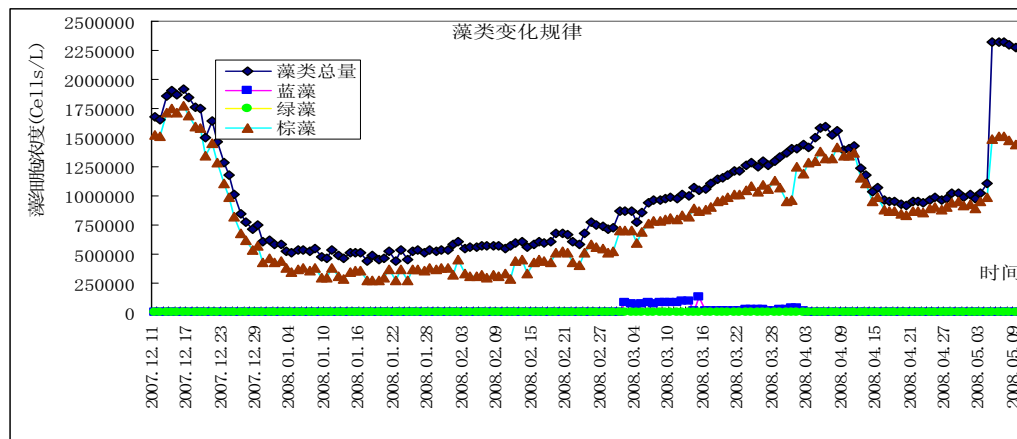


#### 4 特征污染物指标检测

藻类作为监测断面的主要特征污染物，采取单独检测的方法。由于藻的类别比较复杂，所以采用可以分类检测的在线设备。Bbe藻类毒性仪采用荧光技术，通过检测叶绿素荧光强度确定藻的强度，同时分析出各类不同的藻的强度。设备能实时给出藻的总强度度，以及各类藻的强度变化曲线。

仪器把藻类分为绿藻、蓝藻、硅藻和棕藻共四类分别检测。并能很快给出各类别的强度。相比传统的培养和显微镜检测方法，大大减轻工作量，加快检测速度。藻的强度指藻的存活强度，对于任何同类藻，浓度并不能反映藻的大小分布。实际上，如果两个藻属同类，大个的藻对环境的影响更大，这只能用强度反映出来。样本不需要过滤、溶解等任何预处理。

2007年10月27日-2008年5月6日第九水厂密云水库取水厂水样藻类含量变化趋势：



检测结果案例：

