

丁凡, 吴媛媛, 曹效鑫, 等. 荧光素钠在污水处理系统中作示踪剂可行性评估[J]. 净水技术, 2026, 45(8): 95–103, 118.

Ding F, Wu Y Y, Cao X X, et al. Feasibility assessment of fluorescein sodium as a tracer in wastewater treatment systems[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(8): 95–103, 118.

荧光素钠在污水处理系统中作示踪剂可行性评估

丁 凡¹, 吴媛媛², 曹效鑫^{1,3,*}, 崔亚楠⁴, 庞洪涛¹, 李 朋¹, 齐宇轩¹, 何 龙³

(1. 信开环境投资集团有限公司, 北京 101101; 2. 生态环境部环境发展中心, 北京 100029; 3. 贵州筑信水务环境产业有限公司, 贵州贵阳 550081; 4. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100124)

摘 要 【目的】 荧光素钠因其优良的荧光特性被广泛用作示踪剂, 但其在污水处理系统中的适用性尚未得到系统评估。为此, 本文旨在全面验证荧光素钠在污水处理系统作示踪剂的可行性, 为其工程应用提供理论与试验依据。【方法】 本文评估了活性污泥和生物膜填料对荧光素钠的吸附特性、荧光素钠对污水处理系统中生物活性的影响、不同光照条件下荧光素钠的稳定性以及不同过滤材料过滤前后荧光素钠的稳定性。此外, 在缺氧好氧(AO)中试装置缺氧池中开展荧光素钠脉冲示踪试验, 验证了其工程应用效果, 并对比分析了荧光素钠与传统示踪剂氯化锂的试验成本。【结果】 活性污泥和生物膜填料对荧光素钠无明显吸附, 荧光素钠的质量浓度在 24 h 内保持稳定; 荧光素钠对系统硝化和反硝化过程无明显不利影响, 具有良好的生物相容性; 光照试验表明, 荧光素钠在自然光照条件下易发生降解, 在室内人工照明条件下稳定性较好, 适用于地下污水处理厂或能够有效避免自然光照干扰的地上污水处理厂的示踪研究; 过滤试验表明, 滤纸过滤前后荧光素钠的质量浓度变化较小, 对荧光素钠检测影响较小, 适合作为样品前处理方式; AO 中试装置缺氧池的脉冲示踪试验表明, 示踪剂全部流出, 满足质量守恒, 试验数据可靠, 且与氯化锂相比, 荧光素钠投加量更低、药剂单价更低, 具备显著成本优势。【结论】 荧光素钠稳定性高、对生物处理干扰小, 且检测灵敏度高、成本低廉, 可作为污水处理系统中可靠的水力学示踪剂, 为工艺优化与运行监测提供有效支持。

关键词 荧光素钠; 示踪剂; 污水处理; 水力特性; 流态

中图分类号: TU992 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)08-0095-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.08.010

Feasibility Assessment of Fluorescein Sodium as a Tracer in Wastewater Treatment Systems

Ding Fan¹, Wu Yuanyuan², Cao Xiaoxin^{1,3,*}, Cui Yanan⁴, Pang Hongtao¹, Li Peng¹, Qi Yuxuan¹, He Long³

(1. Xinkai Environmental Investment Group Co., Ltd., Beijing 101101, China;

2. Environmental Development Centre of the Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China;

3. Guizhou Zhuxin Water Environment Industry Co., Ltd., Guiyang 550081, China;

4. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract [Objective] Fluorescein sodium is widely used as a tracer because of its excellent fluorescence properties, yet its applicability in wastewater treatment systems has not been systematically evaluated. Therefore, this paper aims to comprehensively verify the feasibility of fluorescein sodium as a tracer in wastewater treatment systems and to provide theoretical and experimental support for its engineering application. [Methods] The adsorption behavior of fluorescein sodium in activated sludge and biofilm carrier systems, its effects on biological activity in wastewater treatment systems, its stability under different lighting conditions, and its stability before and after filtration with different filtration materials were evaluated. In addition, a pulse tracer test using fluorescein sodium was carried out in the anoxic tank of a pilot-scale anoxic-oxic(AO) system to verify its engineering applicability, and the testing cost of fluorescein sodium was compared with that of the conventional tracer lithium chloride. [Results] Within 24 h, no obvious

[收稿日期] 2026-03-06

[基金项目] 国家重点研发计划(2022YFC3203100)

[作者简介] 丁凡(1996—), 女, 工程师, 主要从事污水处理及资源化利用等工作, E-mail: dingfann@163.com。

[通信作者] 曹效鑫(1983—), 男, 正高级工程师, 主要从事污水处理及资源化利用等工作, E-mail: 75945865@qq.com。

adsorption of fluorescein sodium by activated sludge or biofilm carriers was observed, and its mass concentration remained stable. Fluorescein sodium showed no significant adverse effects on nitrification or denitrification, indicating good biocompatibility. The light exposure experiments showed that fluorescein sodium was readily degraded under natural light, whereas it remained relatively stable under indoor artificial lighting, suggesting that it is suitable for tracer studies in underground wastewater treatment plants or in above-ground plants where interference from natural light can be effectively avoided. Filtration experiments showed that the mass concentration change of fluorescein sodium before and after filter paper filtration was small, indicating limited interference with its determination. Therefore, filter paper was suitable as a sample pretreatment method. The pulse tracer test in the anoxic tank of the pilot-scale AO system showed that the tracer was completely recovered, satisfying mass conservation and confirming the reliability of the experimental data. Compared with lithium chloride, fluorescein sodium required a lower dosage and had a lower unit price, demonstrating significant cost advantages. [**Conclusion**] Fluorescein sodium has high stability, causes little interference with biological treatment processes, and features high detection sensitivity and low cost. It can serve as a reliable hydraulic tracer in wastewater treatment systems and provide effective support for process optimization and operation monitoring.

Keywords fluorescein sodium; tracer; wastewater treatment; hydraulic characteristics; flow state

污水处理厂生化单元的运行效果不仅依赖于微生物群落的代谢降解能力,更与反应器内部的水力流态、池体均匀性及混合效率密切相关^[1]。合理的水力条件能够促进污染物在反应器内的有效传质与充分反应,若水力流态控制不当,则易出现短流、死区或混合不均等问题,导致污染物去除率下降、能耗增加及运行不稳定^[2-3]。

目前,用于实测评估污水处理反应器池体混合效率及水力特性的主要手段是示踪试验^[4-5],传统示踪剂包括盐类(如氯化钠、氯化锂)、染料(如罗丹明 B)、放射性同位素及微粒等^[6-12]。然而,这些示踪剂在应用中存在一定局限性:氯化钠示踪剂在复杂水体中易受背景离子干扰,检测灵敏度有限^[13];氯化锂示踪剂在工程规模的池体中投加量大,成本高;罗丹明 B 等荧光染料虽具有较高的检测精度,但存在环境残留和潜在的毒性问题^[14-15];放射性同位素示踪方法在精度方面具有优势,但其应用可能对生物体的生命活动造成干扰,同时需应对辐射防护要求及放射性废物处理等问题^[16-17]。上述局限在一定程度上限制了示踪技术在污水处理系统中的推广和应用。

荧光素钠是一种无毒、稳定、检测灵敏度高且环境风险低的荧光染料,在水文地质、河流流态监测及地下水追踪等清洁水体环境下有一定的应用^[18-20]。然而,荧光素钠在污水处理系统中的适用性仍缺乏系统性研究。尤其是在复杂污水体系中,荧光素钠可能存在荧光淬灭、吸附损失等问题,亟须进一步探讨其在污水处理系统水力特性表征中的适用性与准确性。

基于此,本文以荧光素钠为示踪剂,系统评估其在污水处理领域水力特性表征中的可行性。在实验室条件下,本文开展了多方面的验证工作,包括活性污泥和生物膜填料对荧光素钠的吸附特性、荧光素钠对污水处理系统中生物活性的影响、不同光照条件下荧光素钠的稳定性及不同过滤材料过滤前后荧光素钠的稳定性;同时也开展了荧光素钠作示踪剂在缺氧好氧(AO)中试装置缺氧池的应用测试。本文提出了一种新的污水处理系统示踪剂荧光素钠的应用方法,可用于工艺单元的水力学特征诊断与工艺优化,对提高污水处理效率、降低运行能耗具有重要的工程价值。

1 材料与方法

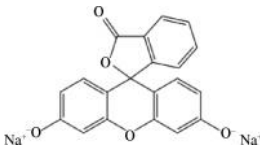
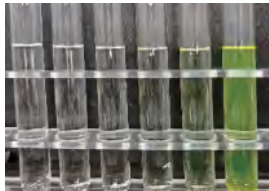
1.1 仪器与试剂

主要仪器与试剂包括:RF6000 型荧光分光光度计(岛津公司,日本)、荧光素钠粉末(分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司)、乙酸钠(分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司)。

荧光素钠母液的制备:精确称取 0.058 8 g 荧光素钠粉末,以去离子水溶解并转移至 500 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度后充分混匀,所得溶液质量浓度为 100 mg/L。标准系列溶液由此母液逐级稀释配制得到。荧光素钠基本信息如表 1 所示。

试验选用 2.0 mL 浓度为 1.0 mol/L 的乙酸钠溶液(pH 值 = 11.0)作为待测水样的 pH 调节剂^[12,21],以保证检测条件的稳定性。pH 调节剂的制备:精确称取 41.015 g 乙酸钠粉末,溶于适量去离子水后转移至 500 mL 容量瓶,以去离子水定容至刻度并充分混匀即可。

表 1 荧光素钠的基本信息
Tab. 1 Basic Information of Fluorescein Sodium

分子式	结构	相对分子量	粉末	溶液
$C_{20}H_{10}Na_2O_5$		376.27		

注:荧光素钠溶液从左至右质量浓度依次为 0.000 2、0.002、0.02、0.1、0.2、2.0 mg/L。

1.2 最大吸收波长测定与标准曲线建立

为确定荧光素钠的最优激发波长,分别配制质量浓度为 0.000 2~2.0 mg/L 的系列荧光素钠标准溶液。采用 RF6000 型荧光分光光度计,在激发波长为 470~510 nm、发射波长为 500~530 nm 进行三维荧光光谱扫描,发现在激发波长为 491 nm 和发射波长为 515 nm 条件下荧光素钠的荧光值最大,故以此作为最佳检测条件。在此基础上,配制系列标准溶液,得到其荧光值并绘制浓度-荧光值标准曲线(图 1)。同时根据 *GEMS/WATER Operational Guide* 的规定及《环境监测分析方法标准制订修订技术导则》(HJ/T 168—2010)的要求,确定了荧光素钠溶液质量浓度检测下限为 0.000 17 mg/L^[22-23]。

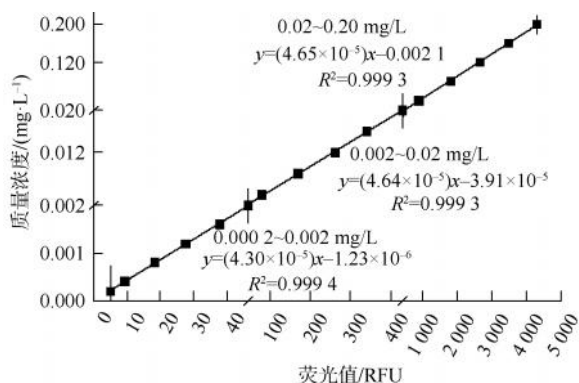


图 1 荧光素钠溶液的标准曲线

Fig. 1 Standard Curve of Fluorescein Sodium Solution

考虑到荧光素钠的检测下限为 0.000 17 mg/L,为保证脉冲示踪试验中检测的灵敏度与稳定性,初始投加量不低于检测下限的 100 倍,即不低于 0.02 mg/L。荧光素钠溶液含量越高其荧光色越强,若示踪剂含量过高会影响水体视觉效果,因此,示踪试验选取的荧光素钠初始投加量宜为 0.02~0.20 mg/L。

1.3 试验设计

1.3.1 活性污泥与填料生物膜对荧光素钠的吸附特性

为评估活性污泥及生物膜系统对荧光素钠的吸附作用,在室内人工照明条件下(无自然光),设置缺氧搅拌和好氧曝气 2 种条件。试验体系包括:1)移动床生物膜反应器(MBBR)缺氧池生物膜填料系统(填充率 40%);2)MBBR 好氧池生物膜填料系统(填充率 40%);3)活性污泥系统[混合液悬浮固体(MLSS)的质量浓度约为 7 000 mg/L],有效容积为 2 L。向各个系统中分别加入 0.02 mg/L 荧光素钠,充分混合后,在 24 h 内进行取样,测定浓度变化,分析其随时间的吸附趋势。试验中 MBBR 缺氧池和好氧池生物膜填料取自北京某 MBBR 装置,活性污泥取自北京某再生水厂生化池。

1.3.2 荧光素钠对污水处理系统生物活性的影响

荧光素钠本身是无毒染料,为进一步评估其对污水处理系统生物活性的影响,分别在室内人工照明条件下(无自然光)开展好氧曝气和缺氧搅拌对比试验,试验系统有效容积为 2 L。好氧条件下,初始水质指标为氨氮=28.00 mg/L、碳酸氢根(HCO_3^-)=280.00 mg/L、溶解氧(DO)>7.00 mg/L,填料填充率为 40%;缺氧条件下,初始化学需氧量(COD)=180.00 mg/L、硝酸盐氮(NO_3^- -N)=21.00 mg/L、DO<0.50 mg/L,填料填充率为 40%。向各系统分别加入 0.02 mg/L、0.20 mg/L 的荧光素钠,每隔 0.5 h 取样,共运行 3 h,测定氨氮或 NO_3^- -N 质量浓度随时间的变化情况,拟合计算得到硝化、反硝化速率,对比分析投加与未投加荧光素钠条件下系统硝化速率和反硝化速率的变化。

1.3.3 光照条件对荧光素钠质量浓度的影响

鉴于污水处理厂各工艺单元池体结构均为不透

光结构,为评估光照条件对荧光素钠稳定性的影响,从工程应用角度出发,模拟地上污水处理厂自然光照和地下污水处理厂室内人工照明两类典型光照条件,设置棕色装置加盖和不加盖 2 种方式,各装置有效容积为 2 L。试验溶液质量浓度分别设定 0.02 mg/L 和 0.20 mg/L,在 0~5 h 取样测定溶液荧光值,分析不同光照条件下荧光素钠质量浓度相对于初始质量浓度的偏差随时间的变化情况。

1.3.4 过滤前处理对荧光素钠质量浓度测定的影响

污水中的悬浮固体(SS)会通过光的散射和吸收作用干扰荧光测定^[24],因此在检测污水样品的荧光值时需进行过滤前处理。荧光素钠的相对分子量为 376.27,理论上可完全通过定性滤纸、微孔滤膜。但过滤材料表面官能团(如乙酰基等),可能通过静电吸附或范德华力与荧光素钠的羧酸根($-\text{COO}^-$)发生弱相互作用,从而影响测定结果^[25]。为评估过滤影响,分别配制 0.02 mg/L 和 0.20 mg/L 荧光素钠溶液,经定性滤纸、不同材质的微孔滤膜过滤,分析过滤前后荧光素钠质量浓度变化情况。

1.3.5 荧光素钠在污水处理系统作示踪剂的实际应用测试

以荧光素钠为示踪剂,在 AO 中试装置中开展脉冲示踪试验,示踪剂初始投加量为 0.10 mg/L。试验装置有效容积为 70 L,装置示意图如图 2 所示;通过调节装置进水流量设置两种工况,其中工况一缺氧池水力停留时间(HRT)为 0.93 h,工况二缺氧池 HRT 为 2.06 h。试验采用脉冲投加方式,在缺氧池进水口处一次性投加示踪剂,于缺氧池出水口处设置取样点采集水样,具体示踪试验方法参照董珩^[26]的研究。

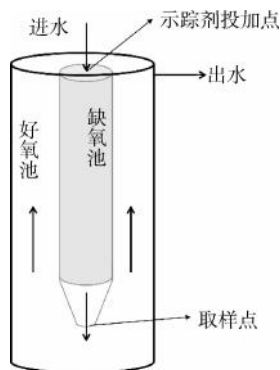


图2 AO中试装置

Fig. 2 Pilot-Scale AO Reactor

2 结果与讨论

2.1 活性污泥与生物膜填料对荧光素钠的吸附特性

图3为MBBR生物膜系统和活性污泥系统中荧光素钠质量浓度随时间的变化情况。结果表明,在24 h内,MBBR缺氧池生物膜填料系统、MBBR好氧池生物膜填料系统及活性污泥系统中荧光素钠的平均质量浓度分别为 $[0.019 \pm (0.550 \times 10^{-3})]$ 、 $[0.018 \pm (0.195 \times 10^{-3})]$ 、 $[0.017 \pm (0.360 \times 10^{-3})]$ mg/L,各系统中荧光素钠质量浓度均较为稳定。其中,MBBR缺氧池生物膜填料系统中荧光素钠质量浓度的相对标准偏差为2.86%,MBBR好氧池生物膜填料系统为1.08%,活性污泥系统为5.56%,相对标准偏差均低于8.00%,几乎未发生变化^[27]。这一结果说明荧光素钠在污水处理工艺常见介质中表现出良好的化学稳定性和低吸附性,保证了其作为水力学研究示踪剂的可靠性和准确性。

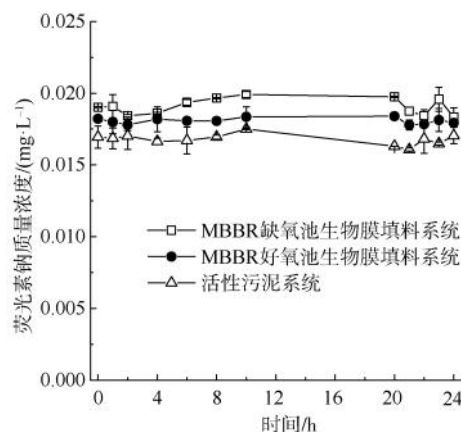


图3 MBBR生物膜系统和活性污泥系统中荧光素钠质量浓度随时间的变化

Fig. 3 Variation of Fluorescein Sodium Concentration with Time in MBBR Biofilm and Activated Sludge System

2.2 荧光素钠对污水处理系统生物活性的影响

图4为投加与未投加荧光素钠条件下污水处理系统的硝化速率和反硝化速率对比结果。由图4可知,荧光素钠对系统的硝化活性无显著抑制作用。在未投加示踪剂的条件下,硝化速率分别为 $(9.03 \pm 0.28) \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 和 $(8.66 \pm 0.25) \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,反硝化速率分别为 $(9.56 \pm 0.53) \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 和 $(7.30 \pm 0.47) \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$;而在投加0.02、0.20 mg/L荧光素钠的条件下,硝化速率分别为 $(9.72 \pm 0.18) \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 和 $(9.77 \pm 0.47) \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$,反硝化速率分别为 $(9.70 \pm$

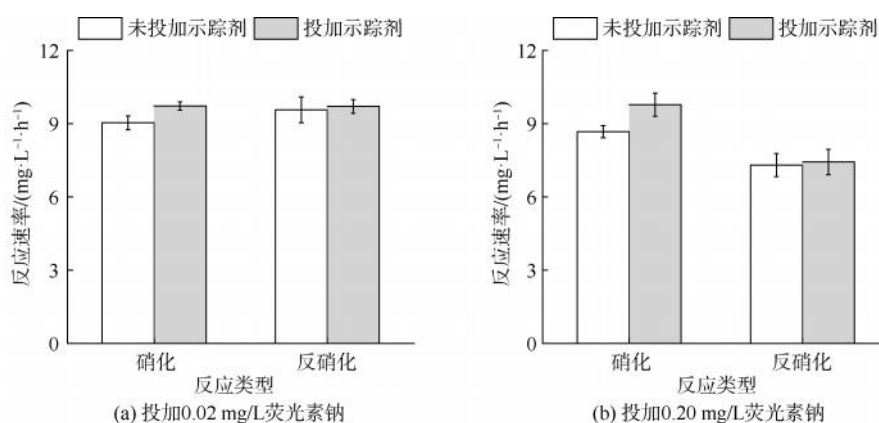


图4 投加与未投加荧光素钠条件下污水处理系统的硝化速率和反硝化速率对比

Fig. 4 Comparison of Nitrification and Denitrification Rates in Wastewater Treatment System with and without Fluorescein Sodium Dosing

0.28) $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $(7.43\pm0.52) \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。对比结果可以看出, 无论是否投加荧光素钠, 系统均表现出较高的硝化活性和反硝化活性。荧光素钠对污水生物处理系统的硝化和反硝化过程均无不利影响, 能够在保持系统正常生物功能的前提下作为示踪剂使用。结合前述吸附稳定性试验结果, 可以认为荧光素钠在污水处理过程中既具有较高的化学稳定性, 又不会显著改变微生物的生理功能, 进一步验证了其在污水处理系统水力学研究与示踪试验中的安全性与适用性。

2.3 光照条件对荧光素钠浓度的影响

图5为不同光照条件下荧光素钠质量浓度相对于初始质量浓度偏差随时间的变化情况。自然光照不加盖条件下, 0.02 mg/L 和 0.20 mg/L 的荧光素钠在 5 h 分别降低 $(45.80\%\pm0.02\%)$ 、 $(30.35\%\pm0.22\%)$, 荧光素钠含量显著下降, 表明其对自然光照高度敏感。加盖条件下, 降解过程有所延缓, 5 h 质量浓度分别降低 $(29.45\%\pm0.04\%)$ 、 $(23.59\%\pm0.26\%)$ 。由此可见, 荧光素钠在自然光照条件下极易发生光降解。

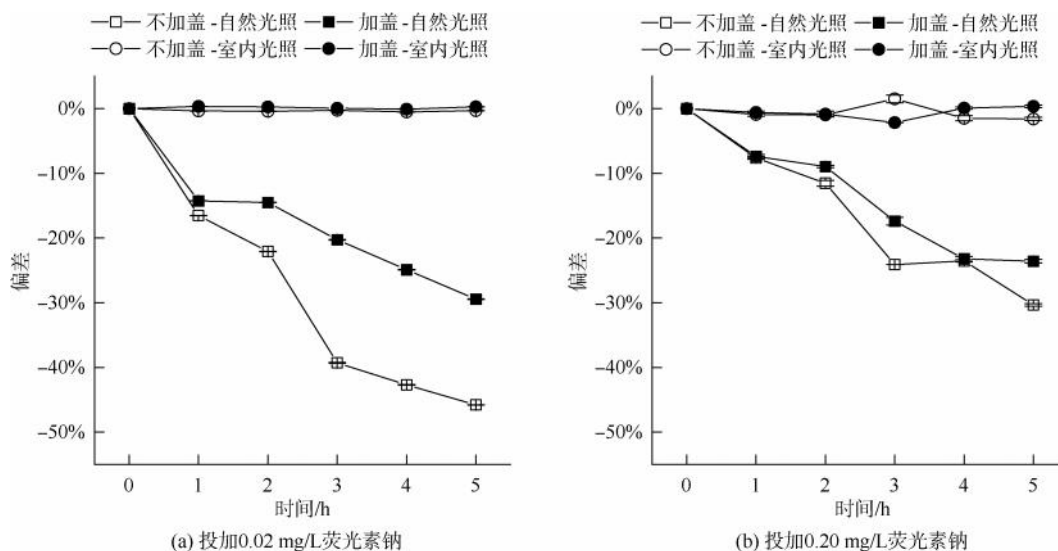


图5 不同光照条件下荧光素钠质量浓度偏差随时间的变化

Fig. 5 Changes of Fluorescein Sodium Mass Concentration Deviation with Time under Different Light Conditions

在室内人工照明条件下, 2 种质量浓度 (0.02 mg/L 、0.20 mg/L) 的荧光素钠在 0~5 h 均未出现显

著的下降。初始质量浓度为 0.02 mg/L 条件下, 室内光照不加盖和室内光照加盖的各小时荧光素钠质

量浓度均值分别为 $[0.02 \pm (1.67 \times 10^{-4})]$ 、 $[0.02 \pm (3.31 \times 10^{-4})]$ mg/L, 5 h 相对标准偏差分别为 0.80%、1.55%; 初始质量浓度为 0.20 mg/L 条件下, 室内光照不加盖和室内光照加盖的各小时荧光素钠质量浓度分别为 $[0.20 \pm (2.28 \times 10^{-3})]$ 、 $[0.20 \pm (1.87 \times 10^{-3})]$ mg/L, 5 h 相对标准偏差分别为 1.04%、0.87%; 各组的相对标准偏差均小于 8%, 这说明在室内人工照明条件下荧光素钠能够保持较高稳定性^[27], 室内人工照明不会造成荧光素钠的分解。

综上所述, 对于地下式污水处理厂, 由于各工艺单元均未暴露在阳光直射环境下, 荧光素钠作为示踪剂在实际应用中不受自然光影响, 可直接使用。然而, 对于暴露于自然光下的地上污水处理工艺单元, 其光降解效应显著, 可能导致示踪剂含量快速衰减, 影响示踪试验的准确性, 因此在此类场景下应用需采取相应措施避免自然光降解的干扰。

2.4 过滤前处理对荧光素钠质量浓度测定的影响

图 6 分别为不同过滤材料过滤前后荧光素钠质量浓度变化情况。0.02、0.20 mg/L 荧光素钠溶液经滤纸过滤后, 质量浓度分别为 $[0.02 \pm (1.90 \times$

$10^{-4})]$ 、 $[0.22 \pm (2.29 \times 10^{-3})]$ mg/L, 相比于过滤前的质量浓度 $[0.02 \pm (8.58 \times 10^{-5})]$ 、 $[0.23 \pm (3.59 \times 10^{-4})]$ mg/L, 几乎未发生变化。在 0.02 mg/L 条件下, 经不同材质的微孔滤膜过滤后, 溶液质量浓度差异显著。其中, 经玻璃纤维 (GF) 滤膜过滤后质量浓度为 $[0.021 \pm (1.930 \times 10^{-4})]$ mg/L, 与滤前相比变化相对较小; 而经醋酸纤维素 (CA) 和混合纤维素酯 (MCE) 滤膜处理后质量浓度几乎降至检测限以下, 表明其对荧光素钠具有极强的去除作用。经聚四氟乙烯 (PTFE) 滤膜和聚醚砜 (PES) 滤膜过滤后质量浓度分别降低至 $[0.014 \pm (3.600 \times 10^{-6})]$ mg/L 和 $[0.004 \pm (2.410 \times 10^{-5})]$ mg/L, 表现出不同程度的吸附截留效应。在 0.2 mg/L 条件下, 滤膜影响整体减弱, 但经 CA 滤膜过滤后荧光素钠质量浓度仍在检测限以下。经 GF 滤膜和 PTFE 滤膜过滤后, 质量浓度分别为 $[0.23 \pm (1.76 \times 10^{-4})]$ 、 $[0.23 \pm (5.05 \times 10^{-4})]$ mg/L, 与未过滤样品质量浓度接近, 说明其对荧光素钠影响较小。而 MCE 滤膜仍表现出显著去除作用 [降至 $[0.05 \pm (2.19 \times 10^{-5})]$ mg/L], 经 PES 滤膜过滤后质量浓度为 $[0.11 \pm (2.28 \times 10^{-3})]$ mg/L, 也存在明显损失。

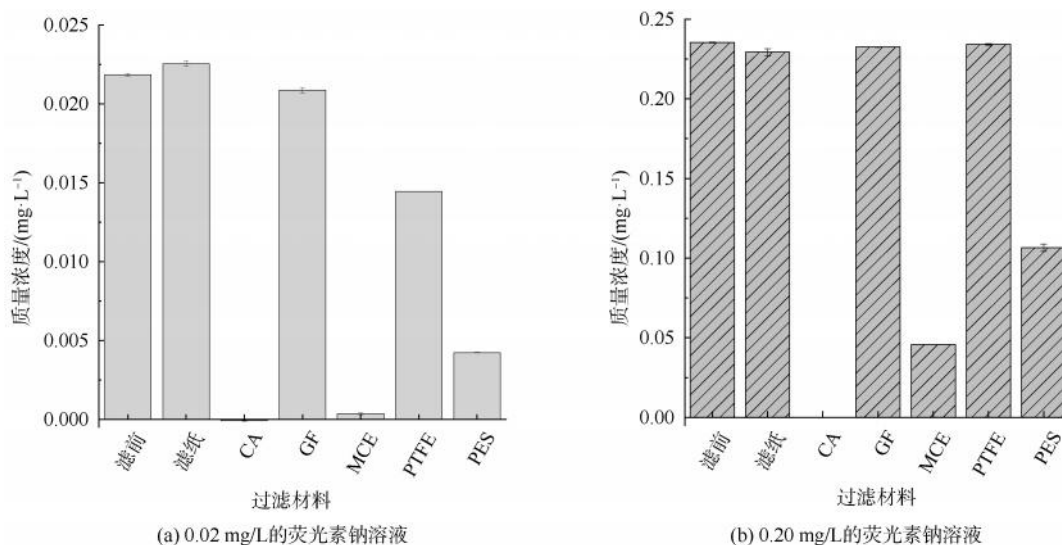


图 6 不同过滤材料过滤前后荧光素钠质量浓度变化

Fig. 6 Changes of Fluorescein Sodium Mass Concentration before and after Filtration with Different Filtering Materials

比较不同质量浓度条件下的结果可以发现, 滤膜对荧光素钠的吸附具有明显的质量浓度依赖性。在低质量浓度 (0.02 mg/L) 时, 各滤膜 (除 GF 外) 均出现较大的负偏差, 而在高质量浓度 (0.20 mg/L)

时, 部分滤膜 (如 PTFE) 偏差显著降低。该现象表明滤膜表面对荧光素钠的吸附可能属于有限位点吸附过程, 其吸附量受限于滤膜表面的可结合位点总数, 即与滤膜的饱和吸附容量直接相关^[28]。在低

质量浓度条件下,溶质分子数量较少,滤膜表面吸附位点相对充足,导致单位比例吸附量较大,从而引起显著质量浓度损失;随着质量浓度升高,吸附位点逐渐趋于饱和,单位质量浓度的相对损失降低,因此测定结果更接近真实值。

不同材质滤膜的性能差异与其表面性质密切相关。CA、MCE 和 PES 滤膜表现出较强的吸附能力,可能与其较高的亲水性及表面活性基团有关,易与荧光素钠分子发生相互作用,从而导致显著损失。相比之下,PTFE 滤膜具有较强的疏水性和化学惰性,在较高质量浓度条件下对目标物吸附较弱^[28]。GF 滤膜在两种质量浓度条件下均表现出最小的变化,说明其对荧光素钠吸附作用最弱,具有较好的稳定性。

综上所述,不同过滤材料对荧光素钠的吸附作用差异显著,且在低质量浓度条件下该效应更为明显。滤纸和 GF 滤膜在各质量浓度水平下均表现出良好的稳定性,对测定结果影响较小,是较为理想的过滤材料;但综合考虑滤纸、滤膜的成本以及操作便

捷性,采用滤纸进行过滤前处理更具实际应用优势。

本文主要针对池体的水力流态示踪试验,尚未涉及膜分离工艺[如膜生物反应器(MBR)]中示踪剂的迁移行为。在 MBR 系统中,膜材料(如聚偏二氟乙烯等)可能通过截留或表面吸附作用影响荧光素钠的传输过程,从而对示踪剂的质量守恒及停留时间分布(RTD)曲线解析产生干扰。因此,荧光素钠在 MBR 膜分离单元中的适用性仍需结合膜材料特性及运行条件开展进一步研究。

3 荧光素钠在污水处理系统作示踪剂的实际应用测试

3.1 脉冲示踪试验

由图 7(a)液龄分布函数 $E(t)$ 曲线可知,示踪剂含量随时间快速上升至峰值后逐渐衰减,取样末期含量趋近于 0;结合图 7(b)累积液龄分布函数 $F(t)$ 曲线,两组工况下 $F(t)$ 均最终趋近于 1.0,表明示踪剂累计流出 100%,满足质量守恒,试验数据可靠。

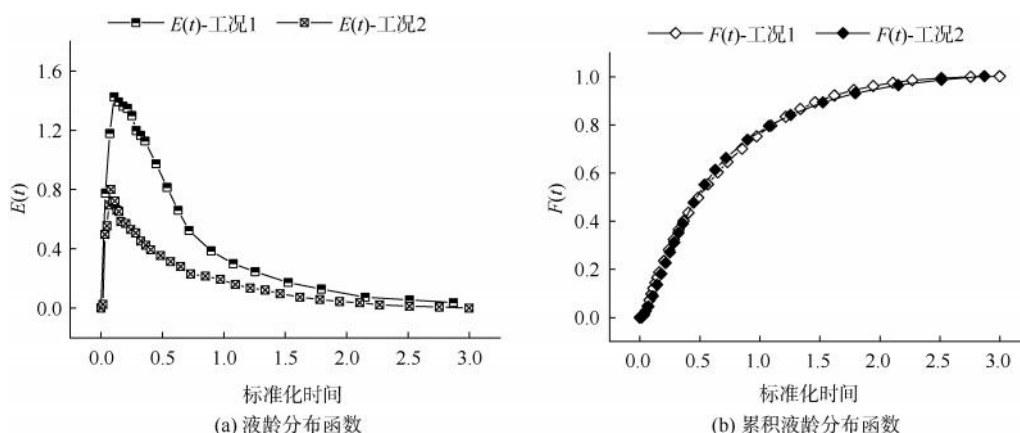


图7 RTD 曲线

Fig. 7 RTD Curves

根据平均停留时间的定义,其为液龄分布函数的数学期望,本试验采用积分的算法^[29-30],得到两组工况下平均停留时间分别为 0.63 h(工况 1)、1.37 h(工况 2),根据反应器有效容积与进水流量计算得到的理论停留时间分别为 0.93 h(工况 1)、2.06 h(工况 2)。实际平均停留时间均小于理论停留时间,这是由于实际反应器存在短流、死区等非理想流动现象,导致部分流体未参与反应即流出,或部分流体长期滞留,从而缩短了有效停留时间。未来可通过优化反应器结构减少死区,或调整操作参数改善混合效果,提高反应器效率。

通过示踪试验数据计算反应器混合流场的流态参数^[29,31],结果如表 2 所示,两组工况下死区率分别为 32.66%和 33.62%,表明反应器内存在较大比例死区。本试验中,工况 1 的 σ_θ^2 为 0.79,工况 2 为 0.73,均接近 1.00,说明反应器内流体混合程度较高,偏向于完全混合反应器。此外,工况 1 的分散指数为 14.17,工况 2 为 12.86,均远大于 1.00,进一步验证了反应器偏向于完全混合流态的结论。此外, Péclet 数的计算结果表明,对流主导了物质传递过程,流体混合较好,符合完全混合反应器的流态特征。

表 2 评价指标计算结果
Tab. 2 Calculation Results of Evaluation Indices

指标	评价标准	本试验反应器	
		工况 1	工况 2
理论停留时间/h	—	0.93	2.06
平均停留时间/h	—	0.63	1.37
死区率	表征反应器中的死区	32.66%	33.62%
无因次方差 σ_θ^2	$\sigma_\theta^2 = 0.00$ 为理想推流反应器; $\sigma_\theta^2 = 1.00$ 为理想完全混合反应器	0.79	0.73
分散指数	理想稳态推流反应器的 MDI 值是 1.00	14.17	12.86
短流指数	SCI=1.00 为完全混合反应器,SCI=0.00 为推流反应器	0.84	0.88
Péclet 数 (Pe)	Pe<1.00; 扩散主导; Pe>>1.00; 对流主导	8.32×10^4	1.35×10^6

3.2 成本分析

在污水处理系统中,氯化锂是应用最广泛的示踪剂^[6,29-30]。为此,本文重点对氯化锂(初始投加量为 2.0~5.0 mg/L^[26,29])和荧光素钠(初始投加量选取 0.1 mg/L)作为示踪剂的成本进行了分析(表 3)。结果表明,荧光素钠成本更低,在投加量以及药剂单价上,荧光素钠均表现出显著优势。

表 3 两种示踪剂成本对比
Tab. 3 Cost Comparison of Two Tracers

示踪剂	投加量/(mg·L ⁻¹)	药剂(AR)单价/(元·g ⁻¹)
氯化锂	2.0~5.0	0.80~1.20
荧光素钠	0.1	0.06~0.10

4 结论

本文通过系列试验与示踪验证,系统评估了荧光素钠作为示踪剂在污水处理系统中的适用性,得到以下结论。

(1)荧光素钠在活性污泥和生物膜系统中均表现出较好的稳定性,未观察到明显吸附或降解现象;同时,在试验质量浓度范围内,荧光素钠对硝化和反硝化过程无显著不利影响,表明其具有良好的生物相容性,可用于污水处理系统水力特性的研究。

(2)光照条件对荧光素钠稳定性具有显著影响。荧光素钠在室内人工照明条件下保持较高稳定性,适用于地下式污水处理厂;在自然光照条件下荧光素钠易发生光降解。因此,对于暴露于自然光照下的地上污水处理工艺单元,应用时需采取避光或遮光措施。在样品测试的前处理环节,不同过滤材料对荧光素钠的影响存在差异,其中滤纸对测定结果干扰较小,且兼具成本和操作优势,适合作为前处

理方式。

(3)在实际污水处理单元的示踪试验中,荧光素钠的总质量回收率接近 100%,满足质量守恒要求,所获 RTD 曲线真实可信,具有良好的工程应用可行性。与氯化锂等传统示踪剂相比,荧光素钠在保证高灵敏度的同时,具有投加量低、药剂成本低等显著优势。

参考文献

- [1] Makinia J, Wells S A. Evaluation of empirical formulae for estimation of the longitudinal dispersion in activated sludge reactors[J]. Water Research, 2005, 39(8): 1533-1542.
- [2] Teixeira E C, Siqueira R D. Performance assessment of hydraulic efficiency indexes[J]. Journal of Environmental Engineering, 2008, 134(10): 851-859.
- [3] 杨雷,郭秀琴,宋平. A/A/O 反应器和填料 A/A/O 反应器的水力流态对比试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2013, 31(11): 31-34.
Yang L, Guo X Q, Song P. Study on hydraulic fluid state of A/A/O reactor and fillers A/A/O reactor[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2013, 31(11): 31-34.
- [4] Horan N J, Parr J, Naylor P J. Evaluation of tracers for the determination of the mixing characteristics of activated sludge reactors[J]. Environmental Technology, 1991, 12(7): 603-608.
- [5] 李星雨. 循环流填料生物膜工艺处理生活污水效能研究[D]. 长春: 吉林建筑大学, 2024.
Li X Y. Study on the efficacy of domestic wastewater treatment by circulating flow carrier biofilm process[D]. Changchun: Jilin Jianzhu University, 2024.
- [6] 庞纪元,吴俊奇,宋永会,等. 活性污泥反应器流态研究中示踪剂的选择[J]. 环境工程技术学报, 2015, 5(2): 161-167.
Pang J Y, Wu J Q, Song Y H, et al. Tracer selection for flow pattern studies in activated sludge reactor[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(2): 161-167.

- [7] 陈思远, 吕锡武, 戴喆秦, 等. 泥水自循环反应器的水力流态特性及生活污水处理效能[J]. 净水技术, 2018, 37(11): 69-74.
Chen S Y, Lü X W, Dai Z Q, et al. Hydrodynamic characteristics of alternate multi-tanks reactor and the efficiency of domestic sewage treatment [J]. Water Purification Technology, 2018, 37(11): 69-74.
- [8] 马文娟, 刘丹妮, 杨芳, 等. 水环境中污染物同位素溯源的研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(2): 242-250.
Ma W J, Liu D N, Yang F, et al. Research progress in isotope methods for tracing contaminants in water environment [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(2): 242-250.
- [9] 孙贤鹏, 包苏俊, 王萌, 等. 基于示踪试验和数值模拟的二沉池翻泥问题分析[J]. 净水技术, 2025, 44(2): 198-207, 215.
Sun X P, Bao S J, Wang M, et al. Analysis of sludge flipping problem in secondary sedimentation tank based on tracer tests and numerical simulation[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(2): 198-207, 215.
- [10] 钱焕江. 基于外循环厌氧反应器数值模拟与试验研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
Qian H J. Numerical simulation and experimental research based on outside circulation anaerobic reactor [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2020.
- [11] Goswami S, Kshirsagar V S, Aswini V, et al. Evaluation of mixing performance and validation of CFD simulations in baffled anaerobic digesters using radiotracer technique [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2023, 192: 110570. DOI: 10.1016/j.apradiso.2022.110570.
- [12] 孙贤鹏, 孟雪, 刘旭阳, 等. 高宽长比 MBBR 配水不均的运行优化工程实践 [J]. 中国给水排水, 2024, 40(09): 1-7.
Sun X P, Meng X, Liu X Y, et al. Optimization for uneven water distribution in MBBR with high width-length ratio based on practical engineering[J]. China Water & Wastewater, 2024, 40(9): 1-7.
- [13] 郑洪昌, 车均. 氯离子浓度对污泥活性的影响及改善对策 [J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2008, (1): 103-106. DOI:10.13367/j.cnki.sdgc.2008.01.009.
Zheng H C, Che J. The influence of chloride ion to the activated sludge and improvement strategies [J]. Journal of Shandong University of Technology(Natural Science Edition), 2008, (1): 103-106. DOI:10.13367/j.cnki.sdgc.2008.01.009.
- [14] 周徽, 冯彦房, 薛利红, 等. 自然生物膜对水体中罗丹明 B 的净化与响应 [J]. 环境科学研究, 2014, 27(7): 726-32.
Zhou H, Feng Y F, Xue L H, et al. Purification of Rhodamine B in wastewater by periphyton and response of periphyton to dye [J] Research of Environmental Sciences, 2014, 27(7): 726-732.
- [15] Du H, Zhang Y, Jiang H, et al. Adsorption of Rhodamine B on polyvinyl chloride, polystyrene, and polyethylene terephthalate microplastics in aqueous environments [J]. Environmental Technology & Innovation, 2022, 27: 102495. DOI: 10.1016/j.eti.2022.102495.
- [16] 韩爱良, 叶庆富. 放射性同位素示踪试验需要注意的若干问题[J]. 核农学报, 2007, 21(6): 646-651.
Han A L, Ye Q F. Problems and suggestion on radioisotope tracing experiment[J]. Journal of Nuclear Agriculture Sciences, 2007, 21(6): 646-651.
- [17] 刘音利, 廖忠鹭, 王芃玮, 等. 平原河网溶解无机氮来源的稳定同位素示踪——以温瑞塘河为例 [J]. 中国环境科学, 2024, 44(12): 6874-6885.
Liu Y L, Liao Z L, Wang P W, et al. Tracing dissolved inorganic nitrogen sources in plain river networks using stable isotopes: A case study of the Wen-Rui Tang River [J]. China Environmental Science, 2024, 44(12): 6874-6885.
- [18] Wang G, Xie S L, Huang Q M, et al. Study on the performances of fluorescent tracers for the wetting area detection of coal seam water injection [J]. Energy, 2023, 263: 126091. DOI: 10.1016/j.energy.2022.126091.
- [19] 高学震, 张博. 关于荧光素钠在云南某岩溶管道进行示踪试验的应用讨论 [J]. 四川地质学报, 2025, 45(1): 179-181.
Gao X Z, Zhang B. Discussion on the application of sodium fluorescein tracer test in a karst pipeline in Yunnan Province [J]. Acta Geologica Sichuan, 2025, 45(1): 179-181.
- [20] 叶凌, 马晓伟. 荧光素钠示踪方法在地下水环境状况调查评估中的应用 [J]. 资源信息与工程, 2025, 40(4): 48-51.
Ye L, Ma X W. Application of fluorescein sodium tracer method in the investigation and assessment of groundwater environmental conditions [J]. Resource Information and Engineering, 2025, 40(4): 48-51.
- [21] 李伯平, 郭冬发. 分光光度法测定钻井液中示踪剂荧光素钠 [J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(1): 38-40, 46.
Li B P, Guo D F. Determination of fluorescein sodium tracer in drilling fluids by spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(1): 38-40, 46.
- [22] Allard M. GEMS/WATER operational guide [M]. Burlington, Ont, Canada: WHO Collaborating Centre on Surface and Ground Water Quality, 1992.
- [23] HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制订技术导则 [S].
HJ 168—2020 Technical guideline for the development of environmental monitoring analytical method standards [S].
- [24] Sgroi M, Gagliano E, Vagliasindi F G A, et al. Inner filter effect, suspended solids and nitrite/nitrate interferences in fluorescence measurements of wastewater organic matter [J]. Science of The Total Environment, 2020, 711: 134663. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134663.

(下转第 118 页)

- [18] Xu L, Cui X Y, Liao J B, et al. Synchronous mineralization of three aqueous non-steroidal anti-inflammatory drugs in electrochemical advanced oxidation process [J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(8): 3701–3704.
- [19] Liu X J, He Z. Decreased formation of disinfection by-products during electrochemical leachate oxidation and their post-removal by electro-adsorption [J]. Science of the Total Environment, 2020, 730:139171. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139171.
- [20] Shi L, Zhang Y M, Zeng C Y, et al. Zero sludge discharge strategy for Fenton oxidation wastewater treatment technology: Biological regeneration and *in-situ* cyclic utilization – A feasibility study[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 376: 134259. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134259.
- [21] 董鹏波,杨帆,贾丽霞. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -MOF 在三维电芬顿体系中对活性艳蓝 X-BR 的降解[J]. 印染, 2025, 51 (3): 35–39. Dong P B, Yang F, Jia L X. Degradation of reactive brilliant blue X-BR with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -MOF in a three-dimensional electro-Fenton system[J]. Dyeing and Finishing, 2025, 51 (3): 35–39.
- [22] 唐梦霜. 三维电 Fenton 处理垃圾渗滤液 MBR 出水的研究[D]. 重庆:重庆大学,2021. Tang M S. Study on treatment of MBR effluent from landfill leachate by three-dimensional electro-Fenton [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [23] 卜晓燕,刘学伟,张景丽,等. 泡沫铁粒子三维电芬顿法降解盐酸四环素废水[J]. 化工进展, 2026, 45(1):1–15. Bu X Y, Liu X W, Zhang J L, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride wastewater by three-dimensional electro-Fenton process with foamed iron particles [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2026, 45(1):1–15.
- [24] 刘钰鑫. Fe-Cu /高岭土粒子电极的制备及 3D/EF 体系的研究[D]. 南宁:广西大学,2017. Liu Y X. Preparation of Fe-Cu /Kaolin particle electrode and the study of 3D/EF system [D]. Nanning: Guangxi University, 2017.
- [25] 朱巧云. 磁性生物炭基粒子电极强化三维电芬顿处理焦化废水研究[D]. 武汉:武汉轻工大学, 2024. Zhu Q Y. Magnetic biochar-based particle electrodes enhanced three-dimensional electro-Fenton treatment of coking wastewater [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2024.
- [26] 贺秋晨. 磷掺杂碳基复合电催化剂海水中氧还原合成过氧化氢的性能及应用研究[D]. 大连:大连海事大学, 2024. He Q C. Performance and application of phosphorus-doped carbon-based composite electrocatalysts for the synthesis of hydrogen peroxide by oxygen reduction in seawater[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2024.
- [27] 何奕磊. MOF 衍生物的纳米界面构筑及其催化过氧化氢电合成研究[D]. 北京:北京科技大学, 2025. He Y L. Nano-interface construction of MOF derivatives and their catalytic electrochemical synthesis of hydrogen peroxide [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2025.
- [28] Kyesmen P I, Nombona N, Diale M. Heterojunction of nanostructured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ for enhancement of photoelectrochemical water splitting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 863: 158724. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158724.
- [29] 王诗雯,李海松. 响应曲面法优化 EF- FeOx 体系处理餐厨废水 [J]. 现代化工, 2023, 43(s2): 182–187. Wang S W, Li H S. Optimization of EF- FeOx system for the treatment of fermented kitchen waste liquids [J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(s2): 182–187.

(上接第 103 页)

- [25] Pirillo S, Cornaglia L, Ferreira M L, et al. Removal of Fluorescein using different iron oxides as adsorbents: Effect of pH [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008, 71(2): 636–643.
- [26] 董珩. 硫自养反硝化固定床系统优化构建及脱氮负荷定向调控机制[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2023. Dong H. Mechanism for optimal construction and directional regulation of denitrification rate in sulfur autotrophic denitrification packed bed system[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2023.
- [27] AOAC International. Official methods of analysis of AOAC international[M]. 22nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2023.
- [28] 陈丽芳,何孝金,董昌平,等. 微滤膜吸附对合成色素的检测影响[J]. 海峡药学, 2020, 32(5): 59–62. Chen L F, He X J, Dong C P, et al. Influence of microfiltration membrane adsorption on detection of synthetic pigments [J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2020, 32(5): 59–62.
- [29] 芦汉超. 机械搅拌厌氧消化池流态研究[D]. 北京:清华大学, 2015. Lu H C. Research on the flow patterns of mechanical agitation anaerobic digester [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [30] 金秋,陈昊,崔敏华,等. 反硝化生物滤池反冲洗周期优化及水力特性[J]. 环境工程学报, 2019, 13(6): 1425–1434. Jin Q, Chen H, Cui M H, et al. Optimization of backwashing cycle and hydraulic characteristics of denitrifying biofilter [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(6): 1425–1434.
- [31] 胡成琼,汪思宇,吕锡武. 折流板水车驱动生物转盘水力流态及启动挂膜试验[J]. 净水技术, 2021, 40(10): 43–48, 93. Hu C Q, Wang S Y, Lü X W. Experiment of hydraulic flow pattern and biofilm formation start-up for the waterwheel driving baffled rotating biological contactor [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(10): 43–48, 93.