

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtj.2018.0035

温馨, 张淑荣, 白乙娟, 等. 荧光光谱技术在废水溶解有机物研究中的应用进展[J]. 南水北调与水利科技, 2018, 16(2): 29-37.  
WEN X, ZHANG S R, BAI Y J, et al. Research progress on the application of fluorescence spectroscopy in studying dissolved organic matters in wastewaters[J]. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 2018, 16(2): 29-37. (in Chinese)

# 荧光光谱技术在废水溶解有机物研究中的应用进展

温馨<sup>1</sup>, 张淑荣<sup>1,2</sup>, 白乙娟<sup>1</sup>, 丁爱中<sup>1,2</sup>

(1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; 2. 城市水循环与海绵城市技术北京市重点实验室, 北京 100875)

**摘要:** 分析废水中特征污染物质的组成、性质、来源等对于水污染控制、应急事故处理、环境质量责任认定等具有重要的意义和价值。荧光光谱技术利用物质的荧光特性, 构建物质的特征光谱图, 并以此分析物质特性, 可用于分析废水中腐殖质、氨基酸、荧光增白剂、木质素、多环芳烃等多种有机污染物质。文章从荧光光谱技术的原理出发, 主要对三维荧光光谱技术和同步荧光光谱技术在研究废水溶解有机物特征组成物质中的应用及环境因子对其影响进行了综述, 并对该技术的发展前景进行展望, 以期为废水溶解有机物特征组成物质提供完善可靠的分析方法。

**关键词:** 溶解有机物; 废水; 三维荧光光谱; 同步荧光光谱; 环境因子

**中图分类号:** X831 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-1683(2018)02-0029-09

## Research progress on the application of fluorescence spectroscopy in studying dissolved organic matters in wastewaters

WEN Xin<sup>1</sup>, ZHANG Shurong<sup>1,2</sup>, BAI Yijuan<sup>1</sup>, DING Aizhong<sup>1,2</sup>

(1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Beijing Key Laboratory of Urban Hydrological Cycle and Sponge City Technology, Beijing 100875, China)

**Abstract:** Analysis of the compositions, nature, and origins of the characteristic contaminants in wastewaters is important for water pollution control, treatment of pollution accidents, and the responsibility determination of environmental quality. Fluorescence spectroscopy can be used to analyze humic substances, amino acids, fluorescent whitening agents, lignin, polycyclic aromatic hydrocarbons and so on in wastewaters based on the characteristic fluorescence spectra of these substances. This paper first introduces the principle of fluorescence spectroscopy. Then it summarizes the applications of three dimensional fluorescence spectroscopy and synchronous fluorescence spectroscopy in the study of characteristic dissolved organic matters in wastewaters. It also discusses the impacts of environmental factors on fluorescence spectroscopy. Finally, it provides an outlook of the future development of this technology with a view to providing a reliable analytical approach for characteristic dissolved organic matters in wastewaters.

**Key words:** dissolved organic matter; wastewaters; three dimensional fluorescence spectroscopy; synchronous fluorescence spectroscopy; environmental factors

溶解有机物广泛存在于各类水体中, 是一系列可以通过 0.45 μm 滤膜的有机物质的混合物。其

中最常见的是腐殖质和蛋白质类物质<sup>[1]</sup>。而在生活污水和各类工业废水中, 也存在着其他多种溶解有

收稿日期: 2017-07-28 修回日期: 2017-10-14 网络出版时间: 2018-02-02  
网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20180202.0910.002.html>

基金项目: 国家自然科学基金(41103044); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2015KJCA08)

Funds: National Natural Science Foundation of China(41103044); Fundamental Research Funds for the Central Universities(2015KJCA08)

作者简介: 温馨(1994-), 女, 山西大同人, 主要进行河流溶解有机物循环研究。E-mail: wenxin@mail.bnu.edu.cn

通讯作者: 张淑荣(1976-), 女, 山西方山人, 副教授, 主要从事河流碳氮地球化学循环研究。E-mail: srzhang@bnu.edu.cn

有机物,如荧光增白剂、木质素、多环芳烃等。这些溶解有机物均具有较高的反应活性,可以和水中的多种物质发生反应,如与金属离子发生络合影响金属离子迁移;与氮磷元素结合影响水体富营养化程度;与氯元素结合生成各种消毒副产物,影响人体健康。由于许多溶解有机物特征组成成分具有特定的发荧光基团,如苯环、双键、三键等,因而具有吸光特性和荧光特性,利用这些性质可以对溶解有机物进行定性和定量分析<sup>[2]</sup>。

近几年来,荧光光谱技术逐渐应用到溶解有机物的研究中。主要有三维荧光光谱、同步荧光光谱、激光诱导时间分辨荧光光谱、前表面荧光光谱等技术。其中三维荧光光谱技术以及同步荧光光谱技术具有选择性高、灵敏度好<sup>[3]</sup>、样品量少、无需前处理等优势,因而较其他技术应用范围广、应用频率高、技术成熟、结果可靠,是溶解有机物荧光光谱检测的主要手段。对于荧光光谱图,可利用平行因子分析、主成分分析、聚类分析等数据统计手段,对荧光峰进行识别,并结合具体情况判断荧光物质的组成和来源。本文主要综述了荧光光谱技术中两种主要技术三维荧光光谱和同步荧光光谱在废水溶解有机物组成研究中的应用,对特征组成物质的荧光峰位置、定性和定量应用进行阐述,同时也总结了相关环境因子对特征组成物质的影响。

## 1 荧光光谱技术原理

荧光光谱技术是一类利用物质的荧光特性进行定性和定量分析的方法。图1为Jablonski能级图,表征了荧光产生的具体过程。由于溶解有机物的结构中具有发色基团,经过一定波长的光的照射后,分子由基态跃迁到激发态,处于激发态的分子不稳定,

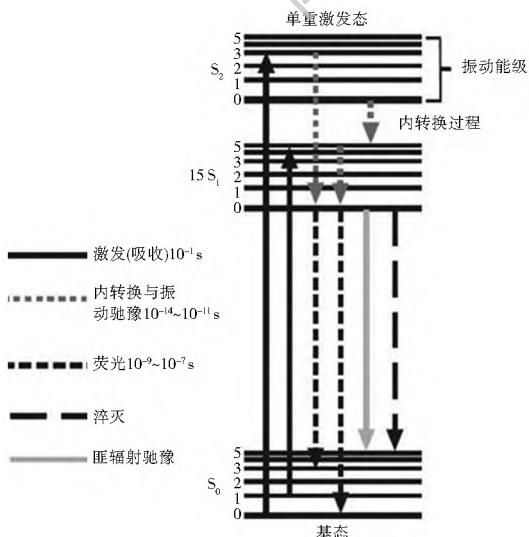


图1 Jablonski能级图

Fig.1 Jablonski energy diagram

将以多种形式释放能量回到基态。当分子处于第一激发单重态 $S_1$ 的最低振动能级时,可能通过发射光子跃迁回到基态 $S_0$ 的各个振动能级上,在该过程中会发射荧光。通过光谱仪所提供的检测器可以对荧光峰的激发和发射波长及其荧光强度进行分析。下面介绍了荧光光谱技术中两种主要技术三维荧光光谱和同步荧光光谱的基本原理。

### 1.1 三维荧光光谱技术

三维荧光光谱技术是一种发展快速、应用广泛的荧光分析手段。其原理是将不同激发波长和发射波长下的荧光强度以三维图的形式展示。图2为典型生活污水三维荧光图谱<sup>[4]</sup>,图中三个维度分别表示激发波长、发射波长和荧光强度,通过对等高线的分析可以得出各物质特征峰的位置及荧光强度,生活污水中主要的污染成分是类蛋白类物质。

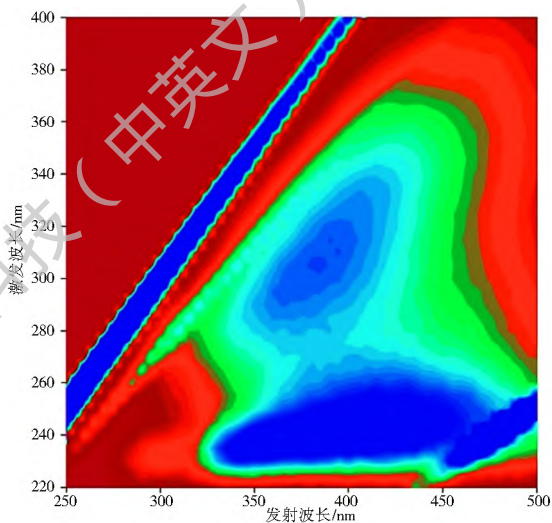


图2 典型生活污水三维荧光图谱<sup>[4]</sup>

Fig.2 Three dimensional fluorescence spectrum of typical domestic sewage

为了进一步的理解物质的特征峰,需要运用数据分析方法对所得到的三维图进行解析。常见的分析方法有峰值法、区域积分法、主成分分析、平行因子分析等。而平行因子分析是在主成分分析的基础上发展起来的,近几年来运用广泛。它将激发-发射矩阵降维成一个唯一荧光合适的数据集和一个残差集,同时量化了各荧光成分的荧光强度,实现了复杂荧光图谱的化学计量学分离。

就物质的特征峰而言,内滤和散射均会对其位置产生影响。内滤效应在浓溶液中经常发生,它会导致物质的特征峰发生红移或者蓝移。散射的影响主要是由大分子的颗粒和胶体物质导致的。通过稀释待测溶液可以降低两种效应对结果的影响。在荧光光谱图中,除了物质的特征峰之外还存在拉曼散

射和瑞利散射的干扰峰。拉曼峰是一条线性的轨迹,位于 260~350 nm/280~400 nm 的范围内。一级瑞利散射位于激发和发射波长相等的位置,与拉曼峰位置相近。二级瑞利散射位于发射波长是激发波长两倍的区域,会对某些物质特征峰的峰型和峰强度产生较大的影响。这两项干扰均可以通过对空白超纯水水样的扣除来去除。图 3 显示了纯水水样中拉曼及瑞利散射的特征峰。

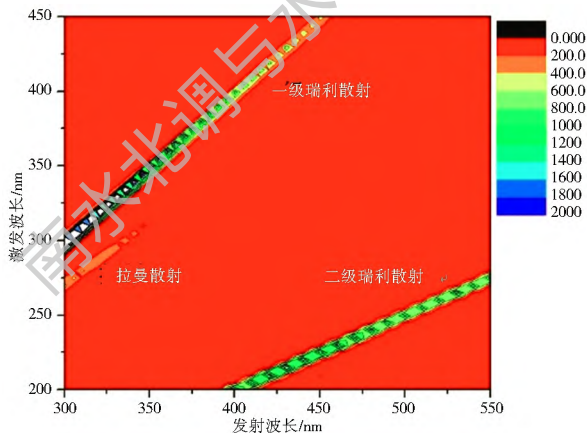


图 3 纯水水样中拉曼及瑞利散射特征峰  
Fig. 3 The characteristic peaks of Raman and Rayleigh scattering in deionized water

## 1.2 同步荧光光谱技术

同步荧光扫描是同时扫描激发和发射波长,由测得的荧光信号与激发波长(或者发射波长)形成光谱图,即同步荧光光谱图。广义上,同步荧光光谱技术根据激发和发射波长间的关系可以分为恒波长同步荧光光谱技术、恒能量同步荧光光谱技术、可变角同步荧光光谱技术和恒基体同步荧光光谱技术。

恒波长同步荧光光谱技术,即狭义上的同步荧光光谱技术。其原理是在扫描过程中,激发波长和发射波长间保持恒定的波长间隔  $\Delta\lambda$  ( $\Delta\lambda = \Delta\lambda_m - \Delta\lambda_e$ ),在一定的波长范围内得到物质的特征荧光光谱图。由于  $\Delta\lambda$  的值限定了吸收和发射荧光的范围,因此得到的物质的特征峰就比传统的荧光激发光谱和发射光谱更尖锐。同时随着  $\Delta\lambda$  值的变化,特征峰的数量、形状、强度等均发生变化。图 4 为生活污水同步荧光光谱图<sup>[5]</sup>,  $\Delta\lambda = 30$  nm 时,在激发波长为 290 nm 左右出现了最大荧光峰,表明生活污水中类蛋白质物质含量较高。

恒能量同步荧光光谱技术的原理是在同步扫描过程中,激发和发射波长保持一恒定能量差  $\Delta E$ ,据此得到物质的特征光谱。该技术可以克服拉曼光的影响,同时提高分析的灵敏度。可变角同步荧光光谱技术是在检测过程中,激发和发射波长在不同的

方向或以不同的速率进行扫描得到光谱图,该技术的光谱分辨率极佳。恒基体同步荧光光谱技术,也被认为是非线性可变角同步荧光光谱技术的一种,其原理是在等高线图中将基体(干扰物)荧光强度相等的点连接起来得到等荧光强度线,沿着该线进行扫描得到物质的特征谱图。

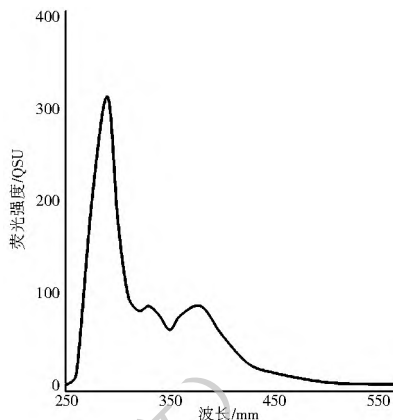


图 4 生活污水同步荧光光谱图 ( $\Delta\lambda = 30$  nm)<sup>[5]</sup>  
Fig. 4 Synchronous fluorescence spectrum of domestic sewage

## 2 荧光光谱技术在废水荧光有机物研究中的应用

1996 年 Coble 等运用三维荧光光谱技术分析海水中的溶解有机物。此后,荧光光谱技术在废水荧光有机物的研究中应用广泛,取得了许多重要的研究成果。表 1 中列出了几种荧光团的荧光范围<sup>[6]</sup>,其中荧光增白剂、木质素、腐殖质、氨基酸、多环芳烃等来源复杂,是废水中常见的溶解有机物。下面对荧光光谱技术在以上几种荧光团的定性和定量研究中的应用进行综述。

### 2.1 荧光增白剂

荧光增白剂,俗称荧光染料,是一种无色染料,在紫外光的照射下,可激发出蓝、紫光,与基质上的黄色互补而具有增白的效果。但是长期使用会危害人体健康,同时造成环境污染。荧光增白剂根据其化学结构主要可分为五类,分别是二苯乙烯型、香豆素型、吡唑啉型、萘酰亚胺型、苯并恶唑型,被广泛应用于造纸、纺织印染、洗涤、塑料等工业行业。一般地,荧光增白剂可以使用紫外灯照射观察法、白度法、紫外分光光度法、荧光分光光度法、薄层层析法、毛细管电泳法、高效液相色谱法和液相色谱-质谱联用法等进行测定。

近几年来,三维荧光光谱、同步荧光光谱等技术的使用进一步增强了对荧光增白剂的分析,图 5 表示了四种荧光增白剂的同步荧光光谱,  $\Delta\lambda = 50$  nm 时,四种物质在 360 nm 处均有较好的荧光特性<sup>[9]</sup>。

表 1 废水荧光有机物特征峰

Tab. 1 The characteristic peaks of fluorescent organic matters in wastewater

荧光团	物质种类	激发/发射/nm	参考文献
荧光增白剂		250/344(442)	[7 8]
		$Em=280(360)$	[9]
		360~365/400~440	[10 12]
木质素		285/320(385)	[13 14]
	木质素酚	270~290/300~350	[15 16]
	香草酸	<380/326	[6]
	丁香酸	<380/338	[6]
腐殖质		237~260/400~500	[4, 17]
	陆源腐殖酸	300~370/400~500	[4, 17]
	海源腐殖酸	290~310/370~410	[4, 17]
氨基酸	色氨酸	225~237/340~381, 275/340	[4, 17]
	酪氨酸	225~237/309~321, 275/310	[4, 17]
	苯丙氨酸	255~265/284~285	[18]
多环芳烃	菲、蒽、芘、荧蒹、苯并[a]芘	220~300/370~430	[19 21]
酚	甲酚	210~285/290~310	[22]
	水杨酸	298/407	[23]
咪唑		230/330~350	[24]
DNA		267/327	[25]

滤液的早期指标进行监测。

就荧光增白剂的量化而言,一般可以利用荧光光谱技术与其他方法联合进行分析。除此之外,一些新型的检测方法也逐渐应用到研究当中。于洋<sup>[28]</sup>等使用自行研制的前表面荧光光谱技术分析洗涤剂中的荧光增白剂,得到该方法检测限为 2.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,线性范围为 10.0~500.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,是一种新型高效的定量方法。唐容<sup>[29]</sup>等运用共振光散射光谱技术分析了荧光增白剂 VBL,发现其荧光强度与浓度具有良好的线性关系,该方法检出限为 0.33  $\text{mg}/\text{kg}$ ,线性范围 0~4.0  $\text{mg}/\text{kg}$ ,也是一种高效快速的分析方法。

## 2.2 木质素

木质素是世界上含量最丰富的有机物之一,它和纤维素、半纤维素一起构成了植物的主体结构。根据单体的不同,木质素水解产物分为紫丁香基木质素、愈创木基木质素、对-羟基苯基木质素。木质素也是一种性能优越的天然高分子材料,经过改性处理之后,可以应用到许多方面,工业上可做合成树脂、橡胶等各类高聚物的添加剂、吸附剂,农业上可做植物生长刺激剂、农业肥料、土壤改良剂等。一般地,木质素及其衍生物可以使用气相色谱-质谱联用法、液相色谱-质谱联用法、核磁共振法、近红外光谱表征法、紫外分光光度法等进行检测。

在表 1 中总结了木质素及其降解产物的荧光特征峰,通过与其他物质的比较,可以发现木质素与荧光增白剂相似,其特征峰与腐殖质、氨基酸发生重叠,因而在腐殖质、氨基酸浓度较高时,无法较好的分离。

在造纸工业中,木质素是其重要的污染物质之一。Santos<sup>[13]</sup>、Ciputra<sup>[14]</sup>和 Baker<sup>[17,30]</sup>等在利用荧光光谱技术分析造纸废水时,发现存在木质素磺酸盐、木质素及其降解产物等物质。Antony<sup>[31]</sup>等使用三维荧光光谱技术对造纸废水生物处理出水进行分析时,发现出水水样中仍存有木质素, Bassandeh<sup>[32]</sup>等人也有相似发现。因而,木质素可以作为造纸废水的特征因子进行相关分析。

Osburn<sup>[33]</sup>等通过三维荧光光谱技术及气相色谱技术分析了波罗的海北部过渡区溶解有机物的化学和光学特性,发现木质素及其衍生物的吸收系数  $a_{300}$ 、类腐殖质成分  $C_3$  之间存在较好相关性,其相关系数  $R^2$  分别为 0.83、0.85,因此可以用这两个参数来预测木质素及其衍生物浓度。

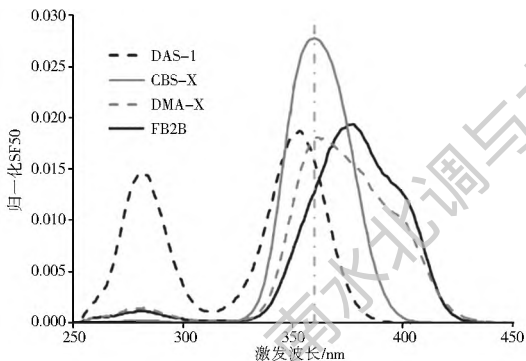
图 5 四种荧光增白剂的同时同步荧光光谱 ( $\Delta\lambda=50\text{ nm}$ )<sup>[9]</sup>

Fig. 5 Synchronous fluorescence spectra of four fluorescent whitening agents

由于人类生产生活过程中大量使用洗涤用品,导致生活污水中荧光增白剂的含量逐渐上升,因而可以用荧光增白剂来表征生活污水。Takahashi<sup>[11]</sup>和 Bridgeman<sup>[12]</sup>等人在运用荧光光谱分析荧光增白剂时,均发现荧光增白剂可以用来表征生活污水的污染。此外,荧光增白剂也可以作为人类排泄物污染的特征污染物之一<sup>[10]</sup>。Chandler<sup>[26]</sup>等人用紫外灯检测下水道中的荧光增白剂,并以此作为下水道错位的标志。Graham<sup>[27]</sup>等使用手持式荧光探针结合三维荧光光谱技术分析测定了垃圾渗滤液中的荧光有机污染物,发现荧光增白剂可以作为垃圾渗



### 2.3 腐殖质

腐殖质是一类大分子难降解有机物,广泛存在于土壤、各类水体(河流、湖泊、海洋)和沉积物中,可以吸附多种污染物质。根据溶解度的不同,可以将其分为腐殖酸、富里酸、胡敏素。通常,可以采用紫外可见荧光光谱法、三维荧光光谱法、红外光谱法、核磁共振法、同步荧光光谱法等方法进行分析。

在腐殖质的荧光测定中,富里酸和腐殖酸是最常见的两类物质。表1中列出了富里酸和腐殖酸的特征峰位置,图6列出了三维荧光光谱图中腐殖质的荧光峰位置,其中区域 $\hat{0}$ 、 $\hat{0}$ 分别属于富里酸和腐殖酸<sup>[3]</sup>。

荧光光谱技术是腐殖质最常见的分析方法之一,利用腐殖质的荧光信息可以判断其来源。Coble<sup>[34]</sup>等提取了海洋、未浓缩黑海海水、未浓缩河水中的腐殖质基质,利用三维荧光光谱技术分别对其分析,得出了陆源和海源腐殖质的特征峰。Stedmon<sup>[35]</sup>等使用荧光光谱技术研究了温带河口区溶解有机物的荧光变异性,通过荧光强度与土地利用方式的比较发现,类腐殖质成分1、2在森林区内占主导地位,类腐殖质成分6在处理后的废水中占主导,可能与人为活动有关。Yamashta<sup>[36]</sup>等通过三维荧光光谱技术分析评价了河口区溶解有机物,通过荧光强度与盐度的相关性分析发现,类腐殖质成分1、2与盐度相关性极好,可能来源于河流且其行为保守,而类腐殖质成分3、6与盐度相关性差,可能来源于海湾内部或与陆源有机物的降解有关。

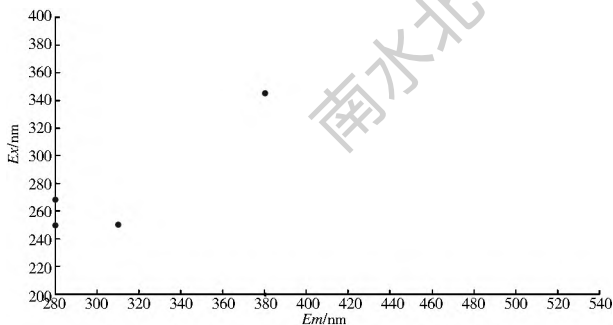


图6 腐殖质和氨基酸的三维荧光区域<sup>[3]</sup>

Fig. 6 The fluorescence region of the humic acid and the amino acid in three dimensional fluorescence spectrum

### 2.4 氨基酸

氨基酸是蛋白质的基本组成成分,广泛存在于河流、湖泊、海洋及沉积物中,而水体中的溶解态氨基酸是天然有机物的重要组成成分,可以被微生物利用。就氨基酸的检测方法而言,一般有高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱-质谱联用法、离子色谱法、紫外分光光度法、毛细管电泳法,同

时荧光光谱技术也逐渐成为重要的检测手段之一。

在氨基酸的荧光光谱测定中,最常见的是色氨酸和酪氨酸,其特征荧光峰见于表1。Li等<sup>[38-39]</sup>通过区域荧光一体化研究了洞庭湖、洱海沉积物中的溶解有机物,其中色氨酸和酪氨酸的荧光区域与图6中 $\hat{N}$ 、 $\hat{0}$ 部分一致。

氨基酸是水体人为影响的重要指标之一,可以作为多种污染物的特征物质。Baker<sup>[40]</sup>等对垃圾渗滤液的荧光光谱图进行了分析,发现色氨酸荧光强度较高,是渗滤液光谱的典型代表,同时其荧光强度也与氨、TOC、BOD<sub>5</sub>等水质参数具有良好的相关性,可以作为地下水垃圾渗滤液污染的典型示踪剂进行分析。He<sup>[41]</sup>等也有类似发现。Sgroi<sup>[42]</sup>等利用荧光光谱技术对十个二级处理方式不同的污水处理厂出水进行了分析,发现芳香类蛋白质和类酪氨酸的荧光指数与水中新型痕量有机污染物质(如三氯生、咖啡因和布洛芬)去除效率相关,因而可以将荧光光谱技术引入新型痕量污染物的监测中。

荧光光谱技术可以与其他技术相结合对氨基酸类物质进行量化描述。Yamashita<sup>[18]</sup>等利用三维荧光光谱技术和高效液相色谱技术,对类蛋白的荧光强度与各氨基酸的浓度进行了相关性的分析,其中类酪氨酸荧光强度与酪氨酸的相关性系数 $R^2$ 值为0.804,表明了水体中类酪氨酸荧光强度主要与酪氨酸的浓度有关,色氨酸也有类似的结果。Reynold<sup>[43]</sup>等通过同步荧光光谱技术定量分析了色氨酸,其中色氨酸特征峰荧光强度与高效液相色谱技术所测浓度具有显著相关性,该方法的检出限为 $0.61 \times 10^{-8}$  mol/L。

### 2.5 多环芳烃

多环芳烃是一类由两个及两个以上苯环以稠环的形式组成的碳氢化合物,具有致癌致畸致突变的作用,是许多国家和地区控制的首要污染物之一,广泛存在于土壤、大气和水环境中。多环芳烃的性质与其苯环数密切相关,相对而言,苯环数小于三的物质,易挥发,水溶性较好,苯环数大于三的物质则易与有机物结合。一般可以利用荧光光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法等方法进行测定。

由于多环芳烃类物质具有共轭键结构,因此具有良好的荧光特性,可以利用三维荧光光谱和同步荧光光谱等技术分析。在三维荧光光谱图的分析中,不同种类、不同浓度的多环芳烃所出现峰数和峰型是不同的,但是一般位于205~300 nm/305~390 nm的范围内。杨云<sup>[44]</sup>等人运用同步荧光光谱技术

分析了 10 种多环芳烃标志峰, 表 2 为最佳标志峰位置及其对应  $\Delta\lambda$  值<sup>[44]</sup>。

表 2 最佳标志峰位置及对应  $\Delta\lambda$  值

Tab. 2 The characteristic peak position and the  $\Delta\lambda$  value at the best characteristic peak

	$\Delta\lambda$ / nm	标志峰位置 / nm
萘	8	319
蒽	3	380
芴	3	306
芘	3	323
荧蒽	10	404
菲	3	375
芘	5	371
1,2-苯并[A]蒽	5	389
苯并[K]荧蒽	5	411, 424
苯并菲	5	364, 386

在许多工业生产过程中, 都会产生多环芳烃类物质。Cohen<sup>[45]</sup> 等人运用三维荧光光谱技术结合平行因子分析方法分析了污水处理厂的水样, 仅在 Lachish 污水处理厂发现了成分 5, 它在 245, 270, 280 nm/384 nm 和 350, 375 nm/402 nm 处存在荧光峰, 这与类芘类物质的荧光峰相似。而该污水处理厂的来水中大约一半来自生产电子产品的 Intel 工厂, 因此认为成分 5 与电子工业的排放有关。

荧光光谱技术不仅用于定性分析也用于定量分析。Patra<sup>[20]</sup> 等运用同步荧光光谱技术定量分析了胶束溶液中的多环芳烃, 其中在混合种类为 6、7、10 的溶液中应用良好, 除苯并<sup>[B]</sup>蒽的检出限为 32 21 ng/mL 外, 其他 17 种物质检出限均位于 0.055 ~ 12 97 ng/mL。Yang<sup>[21]</sup> 等人运用荧光光谱技术的四维数据集结合四维平行因子分析, 定量研究了腐殖质溶液中的菲、芘、蒽和芴, 该方法所得光谱与对照光谱的相似度均高于 0.998, 且各种多环芳烃的回收率在 100% ~ 120% 之间, 因此可以利用此方法来定量分析溶液中的四种多环芳烃。

### 3 环境因子对废水中溶解有机物荧光特征的影响

在废水溶解有机物的分析过程中, 荧光强度与浓度、性质等密切相关, 除此之外, 环境中各种物理化学因子和其他物质也会对其荧光特性产生影响, 如无机离子、pH 值、温度、光照和其他荧光类物质等。

#### 3.1 无机离子

由于废水溶解有机物的吸附性, 无机离子可与其发生反应, 使得荧光特性发生变化, 同时溶解有机

物荧光强度的增强或减弱与无机离子的种类、浓度有关。Reynolds<sup>[46]</sup> 等通过同步荧光光谱技术分析铁、镍、铜等金属离子对生活污水中腐殖酸荧光特性的影响, 发现荧光强度在 0~3 mg/L 的铜离子溶液和 0~1 mg/L 的铁、镍离子溶液中变化剧烈, 荧光猝灭严重。Elkins<sup>[23]</sup> 等利用三维荧光光谱技术分析了铝、钙、铀等金属离子对富里酸溶液荧光强度的影响, 在 15 mg/L 的富里酸溶液中, 分别加入 300  $\mu\text{mol/L}$  的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  溶液, 其中  $\text{Al}^{3+}$  的加入使得富里酸特征峰荧光强度增加了 42%,  $\text{Ca}^{2+}$  的加入则变化不大,  $\text{Tb}^{3+}$  的溶液则发生了荧光猝灭。

#### 3.2 pH 值

pH 值的变化会改变分子构象, 导致更多的荧光基团裸露或隐藏, 进而改变荧光强度。一方面 pH 值可以影响物质特征峰的位置。梅毅<sup>[47]</sup> 等运用三维荧光光谱技术及荧光偏振的方法研究 pH 值对类腐殖酸的影响, 发现 pH 值对类腐殖酸的特征峰的位置漂移影响较大, 而对类富里酸和类蛋白的特征峰影响较小。另一方面 pH 值会影响物质特征峰的荧光强度。Westerhoff<sup>[48]</sup> 等利用三维荧光光谱技术分析 pH 值对于富里酸标准品的影响, 发现当 pH 值在 3~7 之间变化时, 富里酸特征峰的最大荧光强度下降了 30% ~ 40%。易黎丽<sup>[49]</sup> 等通过激发和发射光谱技术分析了 pH 值对含油废水特征峰的影响, 酸性条件下, 特征荧光峰的强度和位置均发生变化, 但在碱性条件下只有荧光强度发生变化, 因而利用 pH 校正补偿可以提高检测准确度。在城市生活污水二级出水中, 类腐殖质特征峰荧光强度在酸性条件下随 pH 值的升高而降低, 碱性条件反之<sup>[50]</sup>。

#### 3.3 温度

在高温下, 分子间碰撞加剧, 而由此引发的淬灭效应会导致荧光效率下降, 因而随着温度的升高, 溶解有机物的荧光强度逐渐减小。然而与天然来源有机物相比较, 废水有机物荧光受温度影响更大, Carstea<sup>[51]</sup> 和 Sereczynska-Sobecka<sup>[52]</sup> 等发现类腐殖质对温度具有较高灵敏度, 随温度的升高, 其淬灭效应明显加剧。此外, 针对温度对荧光的影响, 有关研究提出了温度补偿工具, 即利用荧光强度与温度的相关性曲线, 确定温度系数和参考温度, 以此校正相关荧光强度<sup>[53]</sup>。

#### 3.4 光漂白

在废水处理的过程中, 光照射会引起水中溶解有机物发生一系列光化学反应, 大分子物质降解为

小分子,甚至无机物,导致其特征峰荧光强度下降。Kramer<sup>[54]</sup>等利用光降解实验分析了洗涤剂 and 造纸工业中常见的三种荧光增白剂的光化学分解,由于荧光增白剂DSBP及其同分异构体具有优越的吸光特性,使其在富营养湖泊中的降解速度是DAS1和DAS2的三倍。Baker<sup>[7]</sup>等利用三维荧光光谱技术和光照实验研究了受造纸废水影响的河流中荧光增白剂的降解,发现在经过24 h的光照后,荧光增白剂特征峰的荧光强度下降了40%。

### 3.5 其他荧光物质

通过表1可以看出,当废水中同时存在荧光增白剂和腐殖酸时,他们的的荧光峰会发生重叠。Boving<sup>[8]</sup>等在使用荧光光谱技术分析生活污水中荧光增白剂的归趋时发现,在4 mg/L的腐殖质溶液中,腐殖质的荧光峰与荧光增白剂的二号峰产生部分重叠,因而在低于4 mg/L的腐殖酸溶液中可以利用荧光光谱技术识别荧光增白剂。Takahashi<sup>[11]</sup>等通过荧光光谱技术和高效液相色谱技术分析了荧光增白剂,当富里酸基质荧光强度为0.11~0.43 QSU时,DSBP荧光峰及浓度均可利用荧光光谱技术识别并确定。此外有研究表明,当富里酸与荧光增白剂的比例小于100:1时,才能检测到荧光增白剂的特征峰,一旦大于1000:1,则仅表现富里酸的特征荧光峰<sup>[55]</sup>。

## 4 展望与建议

三维荧光光谱技术和同步荧光光谱技术用样量小、操作简便、灵敏度高,在诸多领域内得到应用,备受关注。在废水相关特征物质的定性和定量方面具有较大的发展前景,可以作为污染物在线监测的有力工具,增强相关突发情况的应对能力。目前这些技术也存在一些不足,有待进一步发展优化。

(1) 在线监测方面的应用。荧光光谱技术不需要进行复杂的前处理,可以用于在线监测。但废水中存在的有机物种类繁多,彼此间相互干扰,因而针对特定物质的在线监测仍需要进一步研究。通过提高相关传感器的灵敏度,增强检测特征物质的能力。此外,通过特定的传感器同时监测多种特征物质,可以此判断污染事故中主要污染源的具体情况。

(2) 特征物质荧光定量化研究方面的应用。利用物质浓度与荧光强度间以及物质浓度与废水排放量间的关系,建立荧光强度与废水排放量间的相关关系,可以加强对流域内相关排污企业排污量的在线监测,对控制流域水体污染、处理突发性污染事故等具有重要意义。

(3) 特征荧光物质检测能力的加强。在各类废水的荧光光谱图中会出现特征荧光物质的特征峰,但是部分特征峰之间存在重叠,因而无法准确判断相关物质的种类及浓度。通过加强荧光光谱技术的分辨率及灵敏度,清晰分辨不同荧光物质的特征峰,完善荧光物质特征图谱库。

### 参考文献(References):

- [1] 郭卫东,程远月,吴芳.海洋荧光溶解有机物研究进展[J].海洋通报,2007,26(1):98-106. (GUO W D, CHENG Y Y, WU F. An overview of marine fluorescent dissolved organic matter [J]. Marine Science Bulletin, 2007, 26(1): 98-106. (in Chinese). DOI: 10.3969/j.issn.1001-6392.2007.01.017.
- [2] BAKER A. Fluorescence excitation emission matrix characterization of some sewage impacted rivers[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(5): 948-953. DOI: 10.1021/es000177t.
- [3] 孔赞,朱亮,吕梅乐,等.三维荧光光谱技术在水环境修复和废水处理中的应用[J].生态环境学报,2012,21(9):1647-1654. (KONG Y, ZHU L, LV M L, et al. Application of three dimensional fluorescence spectroscopy in water environment restoration and wastewater treatment [J]. Ecology and Environment Sciences, 2012, 21(9): 1647-1654. (in Chinese). DOI: 10.3969/j.issn.1674-5906.2012.09.024.
- [4] HUDSON N, BAKER A, REYNOLD D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review [J]. River Research and Applications, 2007, 23(6): 631-649. DOI: 10.1002/rra.1005.
- [5] HUR J, LEE B, LEE T, et al. Estimation of biological oxygen demand and chemical oxygen demand for combined sewer systems using synchronous fluorescence spectra [J]. Sensors, 2010, 10(4): 2460-2471. DOI: 10.3390/s100402460.
- [6] CARSTER E M, BRIDGEMAN J, BAKER A, et al. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: a review [J]. Water Research, 2016, 95: 205-219. doi: 10.1016/j.watres.2016.03.021. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.021.
- [7] BAKER A. Fluorescence excitation emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(7): 1377-1382. DOI: 10.1021/es0101328.
- [8] BOVING T B, MERITT D L, BOOTHROYD J C. Fingerprinting sources of bacterial input into small residential watersheds: fate of fluorescent whitening agents [J]. Environmental Geology, 2004, 46(2): 228-232. DOI: 10.1007/s00254-004-0988-1.
- [9] ASSAAD A, PONTVIANNE S, PONS M. Photodegradation based detection of fluorescent whitening agents in a mountain river [J]. Chemosphere, 2014, 100: 27-33. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.095.
- [10] TAVARES M E, SPIVEY M I H, MCIVER M R, et al. Testing for optical brighteners and fecal bacteria to detect sewage leaks in tidal creeks [J]. J. N. C. Acad. Sci., 2008, 124(3): 91-97.
- [11] TAKAHASHI M, KAWAMURA K. Simple measurement of

- 4,4'-bis(2-sulfostyryl)-biphenyl in river water by fluorescence analysis and Its application as an indicator of domestic wastewater contamination[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2007, 180(1-4): 39-49. DOI: 10.1007/s11270-006-9248-1.
- [12] BRIDGEMAN J, BAKER A, CARLIELL M C, et al. Determination of changes in wastewater quality through a treatment works using fluorescence spectroscopy[J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(21-24): 3069-3077. DOI: 10.1080/09593330.2013.803131.
- [13] SANTOS E B H, FILIPE O M S, DUARTE R M B O, et al. Fluorescence as a tool for tracing the organic contamination from pulp mill effluents in surface waters[J]. *Clean - Soil, Air, Water*, 2010, 28(7): 364-371. DOI: 10.1002/1521-401X(201007)28:7<364::AID-AHEH364>3.0.CO;2-M.
- [14] CIPUTRA S, ANTONY A, PHILLIPS R, et al. Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent[J]. *Chemosphere*, 2010. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.06.060.
- [15] HERNES P J, BERGAMASCHI B A, ECKARD R S, et al. Fluorescence based proxies for lignin in freshwater dissolved organic matter[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, 114. DOI: 10.1029/2009JG000938.
- [16] WALKER S A, AMON R, STEDMON C, et al. The use of PARAFAC modeling to trace terrestrial dissolved organic matter and fingerprint water masses in coastal Canadian Arctic surface waters[J]. *Conference on Computer Science*, 2009, 114. DOI: 10.1029/2009JG000990.
- [17] BRIDGEMAN J, BIEROZA M, BAKER A. The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterisation in drinking water treatment[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 2011, 10(3): 277-290. DOI: 10.1007/s11157-011-9243-x.
- [18] YAMASHITA Y, TANOUE E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3-4): 255-271. DOI: 10.1016/S0304-4203(03)00073-2.
- [19] SCHWARZ F P, WASIK S P. Fluorescence measurements of benzene, naphthalene, anthracene, pyrene, fluoranthene, and benzo(e)pyrene in water[J]. *Analytical chemistry*, 1976, 48(3): 524-528. DOI: 10.1021/ac60367a046.
- [20] PATRA D, MISHRA A K. Investigation on simultaneous analysis of multicomponent polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in water samples: a simple synchronous fluorimetric method[J]. *Talanta*, 2001, 55(1): 143-153. DOI: 10.1016/S0039-9140(01)00404-0.
- [21] YANG R, ZHAO N, XIAO X, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by four-way parallel factor analysis in presence of humic acid[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 152: 384-390. DOI: 10.1016/j.saa.2015.07.094.
- [22] DELOLMO M, DIZE C, MOLINA A, et al. Resolution of phenol, *o*-cresol, *m*-cresol and *p*-cresol mixtures by excitation fluorescence using partial least squares (PLS) multivariate calibration[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 335(1-2): 23-33. DOI: 10.1016/S0003-2670(96)00350-9.
- [23] EIKINS K M, NELSON D J. Fluorescence and FT-IR spectroscopic studies of Suwannee river fulvic acid complexation with aluminum, terbium and calcium[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2001, 87(1-2): 81-96. DOI: 10.1016/S0162-0134(01)00318-X.
- [24] DETERMANN S, LOBBES J M, REUTER R, et al. Ultraviolet fluorescence excitation and emission spectroscopy of marine algae and bacteria[J]. *Marine Chemistry*, 1998, 62(1-2): 137-156. DOI: 10.1016/S0304-4203(98)00026-7.
- [25] VAYA I, GUSTAVSSON T, MIANNAY F, et al. Fluorescence of natural DNA: from the femtosecond to the nanosecond time scales[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2010, 132(34): 11834-11835. DOI: 10.1021/ja102800r.
- [26] CHANDLER D M, LERNER D N. A low cost method to detect polluted surface water outfalls and misconnected drainage[J]. *Water and Environment Journal*, 2015, 29(2): 202-206. DOI: 10.1111/wej.12112.
- [27] GRAHAM P W, BAKER A, ANDERSEN M S, et al. Field measurement of fluorescent dissolved organic material as a means of early detection of leachate plumes[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, 226(7): 211-228. DOI: 10.1007/s11270-015-2475-6.
- [28] 于洋, 刘志利, 于永, 等. 前表面荧光光谱法快速测定洗涤剂中荧光增白剂的迁移量[J]. *分析化学*, 2017, 45(3): 429-433. (YU Y, LIU Z L, YU Y, et al. Rapid determination of migration amount of fluorescent whitening agents in washing products by front-face fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(3): 429-433. (in Chinese). DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.160860.
- [29] 唐容, 姚欢, 谢艾莉, 等. 共振光散射光谱法测定餐巾纸中荧光增白剂含量[J]. *化学研究与应用*, 2016, 28(01): 149-152. (TANG R, YAO H, XIE A L, et al. Resonance light scattering spectrometry determination of fluorescent whitening agents in paper napkins[J]. *Chemical Research and Application*, 2016, 28(01): 149-152. (in Chinese). DOI: 10.3969/j.issn.1004-1656.2016.01.026.
- [30] BAKER A. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring[J]. *Water Research*, 2002, 36(1): 189-195. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00210-X.
- [31] ANTONY A, BASSENDEH M, RICHARDSON D, et al. Diagnosis of dissolved organic matter removal by GAC treatment in biologically treated papermill effluents using advanced organic characterisation techniques[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(8): 829-836. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.059.
- [32] BASSANDEH M, ANTONY A, LE C P, et al. Evaluation of ion exchange resins for the removal of dissolved organic matter from biologically treated paper mill effluent[J]. *Chemosphere*, 2012, 90: 1461-1469. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.09.007.
- [33] OSBURN C L, STEDMON C A. Linking the chemical and org



- tical properties of dissolved organic matter in the Baltic North Sea transition zone to differentiate three allochthonous inputs [J]. *Marine Chemistry*, 2011, 126(1-4): 281-294. DOI: 10.1016/j.marchem.2011.06.007.
- [34] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346. DOI: 10.1016/0304-4203(95)00062-3.
- [35] STEDMON C A, MARKAGER S, BRØR R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3-4): 239-254. DOI: 10.1016/S0304-4203(03)00072-0.
- [36] YAMASHITA Y, JAFFE R, MAIEN, et al. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(5): 1900-1908. DOI: 10.4319/lo.2008.53.5.1900.
- [37] LI Y, WANG S, ZHANG L. Composition, source characteristic and indication of eutrophication of dissolved organic matter in the sediments of Erhai Lake [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(5): 3739-3751.
- [38] LI Y, ZHANG L, WANG S, et al. Composition, structural characteristics and indication of water quality of dissolved organic matter in Dongting Lake sediments [J]. *Ecological Engineering*, 2016, 97: 370-380. DOI: 10.1007/s12665-014-3964-4.
- [39] BAKER A, CURRY M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills [J]. *Water Research*, 2004, 38(10): 2605-2613. DOI: 10.1016/j.watres.2004.02.027.
- [40] HE X, FAN Q. Investigating the effect of landfill leachates on the characteristics of dissolved organic matter in groundwater using excitation emission matrix fluorescence spectra coupled with fluorescence regional integration and self organizing map [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(21): 21229-21237. DOI: 10.1007/s11356-016-7308-7.
- [41] SGROI M, ROCCARO P, KORSHIN G V, et al. Use of fluorescence EEM to monitor the removal of emerging contaminants in full scale wastewater treatment plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323(SIA): 367-376. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.035.
- [42] REYNOLDS D M. Rapid and direct determination of tryptophan in water using synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Water Research*, 2003, 37(13): 3055-3060. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00153-2.
- [43] 杨云, 杨爱玲. 标准芳烃及其混合溶液的同时荧光光谱分析 [J]. *光子学报*, 2010, 39(11): 1976-1981. (YANG Y, YANG A L. Synchronous fluorescence spectra of standard PAHs and their mixed solutions [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, 39(11): 1976-1981. (in Chinese))
- [44] COHEN E, LEVY G J, BORISOVER M. Fluorescent components of organic matter in wastewater: efficacy and selectivity of the water treatment [J]. *Water Research*, 2014, 55: 323-334. DOI: 10.1016/j.watres.2014.02.040.
- [45] RRYNOLDS D M, AHMAD S R. The effect of metal ions on the fluorescence of sewage wastewater [J]. *Water Research*, 1995, 29(9): 2214-2216. DOI: 10.1016/0043-1354(95)00046-N.
- [46] 梅毅, 吴丰昌, 王立英, 等. 运用 3DEEMs 及荧光偏振方法研究 pH、离子强度及浓度效应对腐殖酸荧光光谱特性的影响 [J]. *地球化学*, 2008, 37(2): 165-173. (MEI Y, WU F C, WANG L Y, et al. Application of three dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and fluorescence polarization to studying characterization of natural organic substances [J]. *Geochimica*, 2008, 37(2): 165-173. (in Chinese)) DOI: 10.3321/j.issn:0379-1726.2008.02.008.
- [47] WESTERHOFF P, CHEN W, ESPARZA M. Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(6): 2037-2046. DOI: 10.2134/jeq2011.2037.
- [48] 易黎丽, 尚丽平, 李占锋, 等. 温度、pH 对含油污水荧光特性的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011(6): 1571-1573. (YI L L, SHANG L P, LI Z F, et al. Effect of temperature and pH on the fluorescence characteristic of oily waste water [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011(6): 1571-1573. (in Chinese)) DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)06-1571-03.
- [49] 杨毅, 杨霞霞, 马新培, 等. pH 对城市污水二级出水中溶解性有机物的荷电、聚集与光谱特性的影响 [J]. *环境化学*, 2015(10): 1804-1808. (YANG Y, YANG X X, MA X P, et al. Effect of pH on the charge aggregation and spectral characteristics of DOM in secondary effluent of municipal wastewater [J]. *Environmental Chemistry*, 2015(10): 1804-1808. (in Chinese)) DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.10.2014121903.
- [50] CARSTEA E M, BAKER A, BIEROZA M, et al. Characterisation of dissolved organic matter fluorescence properties by PARAFAC analysis and thermal quenching [J]. *Water Research*, 2014, 61: 152-161. DOI: 10.1016/j.watres.2014.05.013.
- [51] SEREDYNSKA S B, BAKER A, LEAD J R. Characterisation of colloidal and particulate organic carbon in freshwaters by thermal fluorescence quenching [J]. *Water Research*, 2007, 41(14): 3069-3076. DOI: 10.1016/j.watres.2007.04.017.
- [52] WATRASC J, HANSON P C, STACY T L, et al. A temperature compensation method for CDOM fluorescence sensors in freshwater [J]. *Limnology and Oceanography Methods*, 2011, 9: 296-301. DOI: 10.4319/lom.2011.9.296.
- [53] KRAMER J B, CANONCA S, HOIGNE J, et al. Degradation of fluorescent whitening agents in sunlit natural waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(7): 2227-2234. DOI: 10.1021/es950711a.
- [54] MOSTOFA K, HONDA Y, SAKUGAWA H. Dynamics and optical nature of fluorescent dissolved organic matter in river waters in Hiroshima prefecture, Japan [J]. *Geochemical Journal*, 2005, 39(3): 257-271. DOI: 10.2343/gchemj.39.257.