

文章编号: 0253-2239(2008)03-0578-05

# 城市污水的三维荧光指纹特征

陈茂福 吴 静 律严励 陈庆俊

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100084)

**摘要** 传统表征有机物含量的水质参量如化学需氧量(COD)和生化需氧量(BOD)等只能表示总量,无法展示有机物成分。荧光光谱可以作为一种新型的水质表示方法,它像指纹一样与水样一一对应,被称为水质荧光指纹。采用三维荧光光谱(EEM)技术研究了城市污水荧光指纹特征,结果表明城市污水具有 4 个典型荧光区,各区的荧光中心、强度以及 1 区荧光中心  $\lambda_{ex}=280\text{ nm}$ ,  $\lambda_{em}=340\text{ nm}$  与 2 区荧光中心  $\lambda_{ex}=225\text{ nm}$ ,  $\lambda_{em}=340\text{ nm}$  的荧光强度的比值可以作为城市污水的主要荧光指纹特征。荧光指纹包含了大量污染物信息,通过与城市污水中典型污染物质的荧光光谱的比对,初步确定了各荧光区可能的荧光信号来源。荧光指纹法可表示有机物类型和含量,可作为化学需氧量和生化需氧量等参量的有益补充。

**关键词** 光谱学; 环境监测; 荧光指纹; 三维荧光光谱; 城市污水

**中图分类号** O433 **文献标识码** A

## Fluorescence Properties of Municipal Wastewater

Chen Maofu Wu Jing Lü Yanli Chen Qingjun

(ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The traditional parameters of water quality, such as chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD), only present total organic substance concentration and are void for displaying pollutant compositions. Fluorescence spectrum, a novel method for water quality, is unique for each wastewater sample like 'fingerprint'. Excitation-emission matrix (EEM) technology is used to study fluorescence properties of municipal wastewater. The results show that there are four typical fluorescence zones in EEMs of municipal wastewater. Locations and intensities of fluorescence peaks of each zone and the ratio of intensities at  $\lambda_{ex}=280\text{ nm}$ ,  $\lambda_{em}=340\text{ nm}$  (fluorescence center of the 1st zone) and  $\lambda_{ex}=225\text{ nm}$ ,  $\lambda_{em}=340\text{ nm}$  (fluorescence center of the 2nd zone) could exhibit main fluorescence features. Fluorescence fingerprint contains a great deal of pollutant information. By comparing EEMs of typical pollutants, the main fluorescence substances of wastewater are approximately identified. Fluorescence fingerprint method can present organic substance as well as their content and is well complementary to COD and BOD.

**Key words** spectroscopy; environmental monitoring; fluorescence fingerprint; excitation-emission matrix; municipal wastewater

## 1 引 言

能表征废水有机物含量和性质的水质指标一直是废水研究领域的重要内容之一。传统表征水质有机污染的指标如化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD) 和生化需氧量 (Biochemical oxygen demand, BOD) 的测量需耗时数小时甚至数天,不能及时反映水质变化,而且只能反映有机物总量,不能

展现有机物成分,例如无法区分易降解、可降解和不易降解的有机物或者降解速率快和慢的有机物。这些不足使得污水处理设施的设计和运行长期只能依赖经验。

荧光分光光度法是近二十多年发展起来的新型化学分析技术。它利用分子在特定波长的激发光 (Excitation) 照射下发出特征发射光 (Emission) 的

收稿日期: 2007-06-13; 收到修改稿日期: 2007-09-18

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目 (107004) 和清华大学基础研究基金 (JCqn2005009) 资助课题。

作者简介: 陈茂福 (1982-), 男, 山东人, 硕士研究生, 主要从事水质预警方面的研究。E-mail: mountaineer\_chen@126.com

导师简介: 吴 静 (1974-), 女, 侗族, 贵州遵义人, 博士, 副研究员, 主要从事水质预警与废水处理等方面的研究。

E-mail: wu\_jing@mail.tsinghua.edu.cn, 通信联系人。

原理来检测待测物质的含量<sup>[1]</sup>。荧光法测量简便,灵敏度比紫外-可见光吸收光度法高 2~3 个数量级,目前已广泛用于各种化学物质的定性和定量分析。污水含有大量荧光物质,如油脂、蛋白质、表面活性剂、腐殖酸、维生素、酚类等芳香族化合物、乙醇水溶液<sup>[2]</sup>、农药残留<sup>[3]</sup>、药品残余及其代谢产物等等,它的荧光光谱因污染物种类和含量不同而各异,具有与水样一一对应的特点,就像人的指纹具有唯一性一样,所以被称为污水的“荧光指纹”<sup>[4]</sup>。

三维荧光光谱(Excitation-emission matrix, EEM)是将荧光强度以等高线方式投影在以激发光波长和发射光波长为纵横坐标的平面上获得的谱图,图像直观,所含信息丰富<sup>[5]</sup>。本文采用该技术研究了城市污水的荧光指纹特征,并对荧光信号进行了初步分析。

## 2 实 验

### 2.1 水样及其预处理

城市污水的水样是用自动取样器(Sigma 990P, Hach Co., 美国)取自北京市某城市污水处理厂的沉砂池出水,取样间隔为 0.5 h。水样用普通定性滤纸过滤后,保存在 4 ℃ 冰箱里待测。

已知荧光物质的水样是取一定量的牛血清白蛋白(分析纯,北京拜尔迪生物公司)、腐殖酸(分析纯,北京化学试剂公司)、大豆油(金龙鱼,嘉里粮油有限公司)、洗衣粉(汰渍,广州宝洁洗涤用品有限公司)分别配成水溶液,待充分溶解即可测量。

### 2.2 实验方法

实验主要仪器是 FL-2500 荧光分光光度计(日立公司,日本)。实验条件为:激发波长  $\lambda_{ex}$  为 220~650 nm,发射波长  $\lambda_{em}$  为 250~650 nm,狭缝宽度为 5 nm,响应时间为 0.001 ns,光电倍增管(Photomultiplier tube, PMT)电压为 700 V,扫描速度为 1500 nm/min。为了消除系统噪声等因素产生的误差,荧光强度按下式进行归一化,最后用 Matlab 软件将测得数据合成三维荧光光谱谱图。归一化的荧光强度  $I_N$  为

$$I_N = I/I_{355/400}, \quad (1)$$

式中  $I$  为测量得到的原始荧光强度,  $I_{355/400}$  为  $\lambda_{ex} = 355$  nm,  $\lambda_{em} = 400$  nm 处水样的拉曼散射信号强度。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 实验结果

图 1 为典型的城市污水三维荧光光谱图。由

图 1 可知城市污水的荧光主要分布在四个区域。1 区:荧光中心在  $\lambda_{ex} = 280$  nm,  $\lambda_{em} = 340$  nm 附近,荧光强度最强;2 区:荧光中心在  $\lambda_{ex} = 225$  nm,  $\lambda_{em} = 340$  nm 附近,荧光强度次强;3 区和 4 区无明显的荧光中心,但各有一个狭长的荧光峰带(如图中箭头所示),荧光强度相对较弱。图中右下方有一条颜色较深的谱带,是由水的倍频峰产生的。

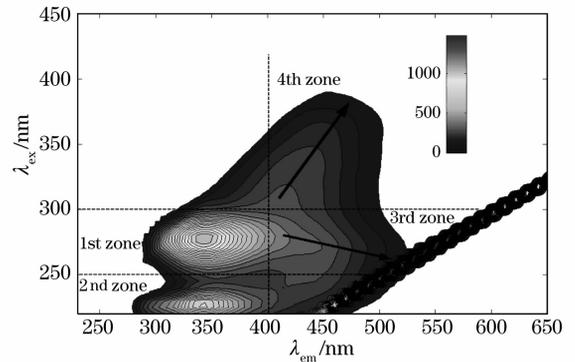


图 1 典型城市污水三维荧光光谱图

Fig. 1 Typical excitation emission matrix of municipal wastewater of Beijing

图 2 与图 3 为 2006 年 1 月 17 日北京某城市污水处理厂连续 4 h 进水的荧光强度曲线与三维荧光光谱图。由图 3 可见,对于同一污水厂污水,4 个荧光区分布大致不变,而荧光中心则会在小范围内移动,其荧光强度也有所波动,这主要是水样中所含污染物种类和含量的差异所致。表明三维荧光光谱具备指纹唯一性的特点。图 2 是图 3 各图的 1 区和 2 区的荧光中心的荧光强度的曲线,它表明城市污水的最强荧光强度与次强荧光强度正相关,其线性相关系数达到 0.87,最强荧光强度与次强荧光强度之比(记作为

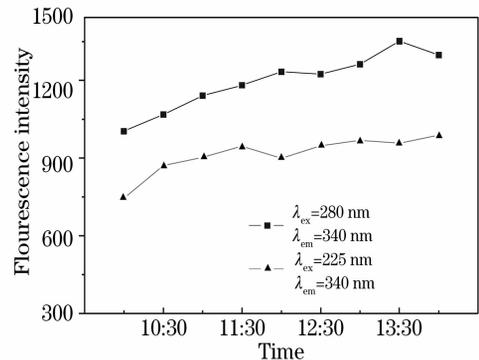


图 2 北京某城市污水厂进水的最强荧光强度与次强荧光强度(2006 年 1 月 17 日)

Fig. 2 Fluctuation of the strongest and second strongest fluorescence intensities of influent of a municipal wastewater treatment plant of Beijing (Jan. 17th, 2006)

$I_{280/340}/I_{225/340}$ ) 为 1.22~1.41, 平均为 1.31。

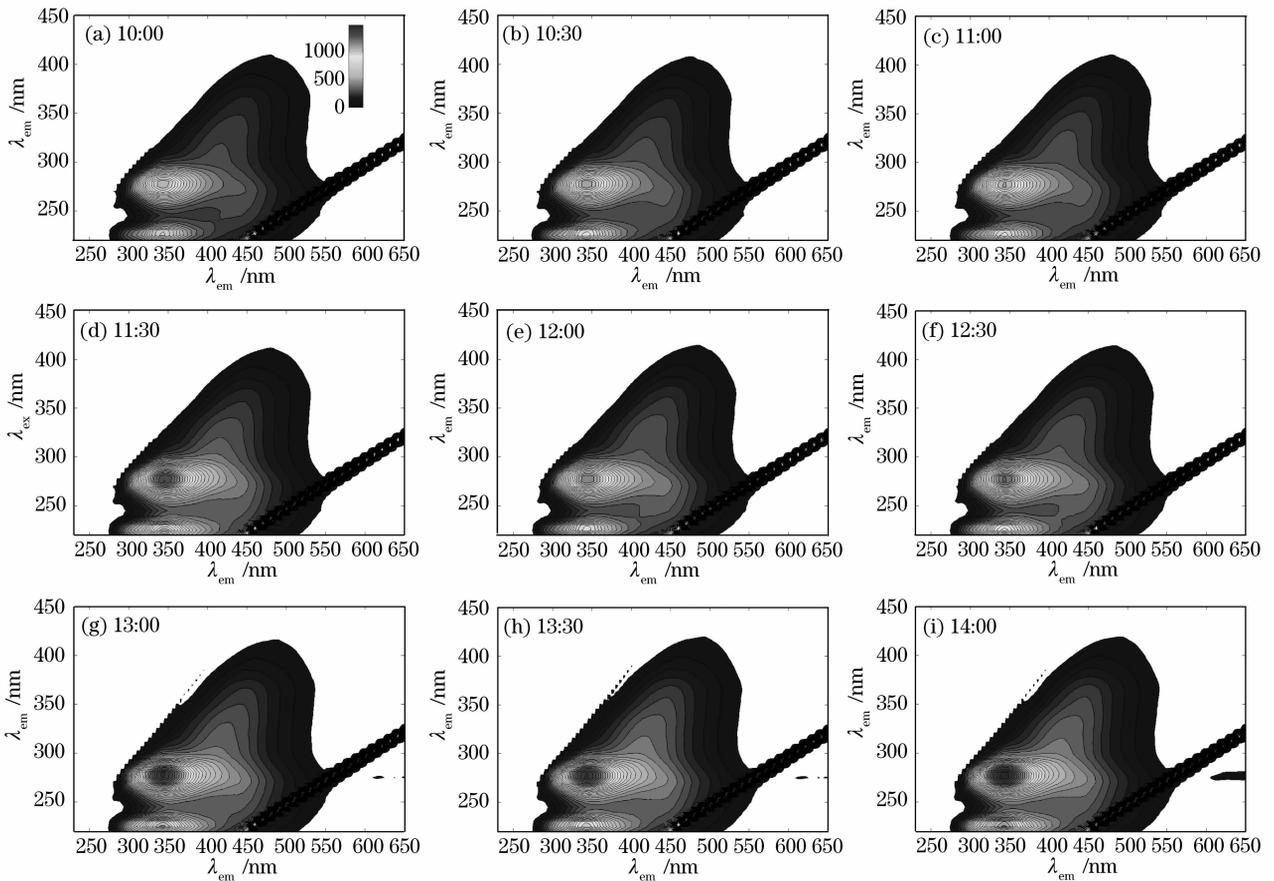


图 3 北京某城市污水厂进水的三维荧光光谱图(2006 年 1 月 17 日)

Fig. 3 EEMs of influent of a municipal wastewater treatment plant of Beijing (Jan 17th, 2006)

### 3.2 分析与讨论

为了解荧光信号的含义,测定了城市污水中的典型污染物的水溶液的三维荧光光谱,如图 4 所示。

蛋白质是城市污水的主要污染物之一<sup>[6]</sup>,其来源主要是生活中的洗涤水、食品残余物和排泄物等。牛血清白蛋白是蛋白质测量中常采用的标准蛋白,它的荧光与色氨酸的荧光<sup>[7]</sup>完全重合,这表明蛋白质荧光主要来源于氨基酸。大豆油的两个荧光峰也与色氨酸的荧光峰基本重合,由于大豆富含蛋白质,所以它的荧光很可能也是氨基酸产生的。能产生荧

光的氨基酸除色氨酸外,主要还有酪氨酸和苯丙氨酸,它们的荧光峰也在 1 区内<sup>[8]</sup>,所以 1 区荧光常被称为类蛋白质(Protein-like)荧光<sup>[9]</sup>。大豆油和牛血清白蛋白的  $I_{280/340}/I_{225/340}$  值的差异是由物质组成的差别所致。故城市污水的该比值也反映了水样的物质组成,可作为废水的荧光特征之一(如表 1)。本实验取到污水的该比值平均为 1.31,与北京另一污水厂水样的该比值 1.62 和清华校园的生活污水的比值 1.64 有较大差异。这主要是因为前者包含了工业废水,而后两种水样则以生活污水为主。

表 1 城市污水的典型污染物水溶液的荧光光谱特征

Table 1 Fluorescence properties of aqueous solution of several main pollutants of municipal wastewater

Organic substance	Highest fluorescence peak ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ )	Second highest fluorescence peak ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ )	$I_{280/340}/I_{225/340}$	Notes
Bovine serum albumin	225/340	275/340	1.0	Contribution to 1, 2 zones
Humic acid	260/438			Contribution to 3, 4 zones
Laundry soap powder	225/291	345/434		Contribution to 1,2,4 zone
Soybean oil	285/334	225/334	3.8	Contribution to 1,2 zones

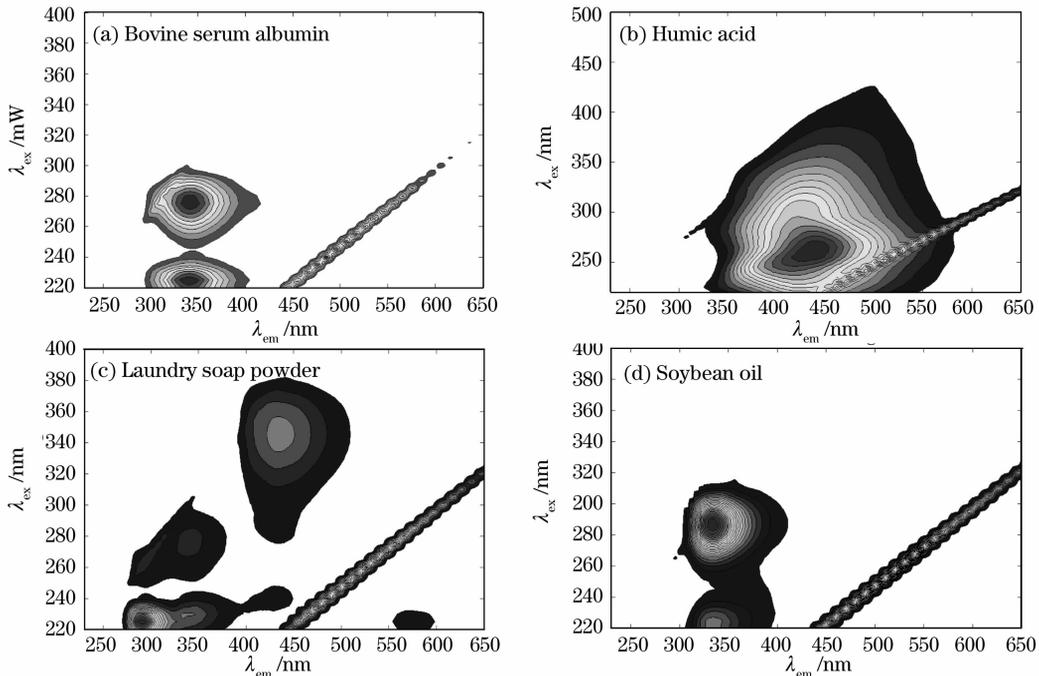


图4 城市污水中典型污染物水溶液的三维荧光光谱图  
Fig. 4 EEMs of several aqueous solutions of typical pollutants of municipal wastewater

污水中普遍存在腐殖酸<sup>[10]</sup>,因为腐殖酸是天然水体中的天然有机物(Natural organic matters, NOM)的主要组成部分<sup>[11~13]</sup>。污水中的腐殖酸主要是水处理后自来水中残余的腐殖酸。由于城市污水管网封闭,污水与土壤接触的机率较小,从土壤中再次引入的腐殖酸较少。此外,家庭、办公室和车间等打扫卫生时产生的污水也可能引入少量腐殖酸。腐殖酸主要对3、4区的荧光有贡献。

洗涤废水是城市污水的主要组成成分之一。洗衣粉的荧光对城市污水1、2、4区的荧光均有贡献。由于它和腐殖酸在 $\lambda_{\text{ex}}=240\text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}}=425\text{ nm}$ 附近均有荧光峰存在,所以污水中 $\lambda_{\text{ex}}=240\text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}}=425\text{ nm}$ 附近的荧光峰可能是由它们共同产生的,而洗涤废水水量较大,洗涤剂产生的荧光可能是主要部分。天然水体 $\lambda_{\text{ex}}=240\text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}}=425\text{ nm}$ 附近的荧光强度仅为城市污水的1/10左右,由此可以证实上述推断。

## 4 结 论

本文采用三维荧光技术研究了城市污水的荧光指纹特征。城市污水的三维荧光光谱上有4个荧光区域,1区的荧光中心在 $\lambda_{\text{ex}}=280\text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}}=340\text{ nm}$ 附近,荧光强度最强;2区的荧光中心在 $\lambda_{\text{ex}}=225\text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}}=340\text{ nm}$ 附近,荧光强度次强;3区和4区无明显的荧光中心,但各有一个狭长的荧光峰带,荧光强

度相对较弱。4个区域的荧光强度可作为城市污水的荧光指纹特征之一。而城市污水的 $I_{280/340}/I_{225/340}$ 值也可作为该废水的另一荧光特征。含工业废水比例较大的城市污水的该比值为1.31,而以生活污水为主的城市污水的该比值为1.6左右。经过初步分析,城市污水1区和2区的荧光信号包含了蛋白质的信息,3区包含了腐殖酸的信息,4区与洗涤剂和腐殖酸有关。由于污染物种类繁多,且含量不同,可能存在相互干扰,生活污水的荧光指纹的信息还有待继续探索。

## 参 考 文 献

- 1 Chen Guozhen, Huang Xianzhi, Zheng Zhuizi *et al.*. *Analysis Method of Fluorescence* [M]. Beijing: Science Press, 1990. 56~63  
陈国珍,黄贤智,郑株梓等. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 56~63
- 2 Liu Ying, Liu Cheng, Ni Xiaowu *et al.*. Frequency-domain and time-domain characteristic of fluorescence spectrum of ethanol-water solution[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(10): 1580~1584  
刘莹,刘诚,倪小武等. 乙醇水溶液荧光发射的时域和频域特性研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(10): 1580~1584
- 3 Wang Zhongdong, Wu Jinling, Li Dongming *et al.*. Fiber-optic measurement system for pesticides residua based on fluorescence mechanism[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(7): 1003~1006  
王忠东,武金玲,李东明等. 基于荧光机制的光纤式农药残留测量系统[J]. *中国激光*, 2006, **33**(7): 1003~1006
- 4 J. Wu, M. N. Pons, O. Potier. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy[J]. *Water Science and Technology*, 2006, **53**(4~5): 449~456
- 5 Li Hongbin, Liu Wenqing, Zhang Yuju *et al.*. Application of

- three dimensional fluorescence spectrum for monitoring of water quality[J]. *Optical Technique*, 2005, **32**(1): 27~30  
李宏斌,刘文清,张玉钧等. 三维荧光光谱技术在水监测中的应用[J]. *光学技术*, 2005, **32**(1): 27~30
- 6 U. K. Ahmad, Z. Ujang, Z. Yusop *et al.*. Fluorescence technique for the characterization of natural organic matter in river water[J]. *Water Science and Technology*, 2002, **46**(9): 117~125
- 7 Marie-Noëlle Pons, Sébastien Le Bonté, Olivier Potier. Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterisation[J]. *J. Biotechnol.*, 2004, **113**(1~3): 211~230
- 8 E. J. Rochelle-Newall, T. R. Fisher. Production of chromophoric dissolved organic matter fluorescence in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton[J]. *Marine Chemistry*, 2002, **77**(1): 7~21
- 9 Fu Pingqing, Liu Congqiang, Wu Fengchang. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(12): 2024~2028  
傅平青,刘丛强,吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(12): 2024~2028
- 10 Youhei Yamashita, Eiichiro Tanoue. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids[J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3~4): 255~271
- 11 Gen-Shuh Wang, Shu-Ting Hsieh. Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer [J]. *Environment International*, 2001, **26**(4): 205~212
- 12 Chen Dong, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Experimental investigation on the quenching characters of induced fluorescence of dissolved organic matter in polluted water[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(12): 2283~2286  
陈东,刘文清,张玉钧等. 污染水体溶解有机物诱导荧光猝灭特性的实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(12): 2283~2286
- 13 Cui Zhicheng, Liu Wenqing, Zhao Nanjing *et al.*. The influence of temperature change on determined concentration so dissolved organic matter in water[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(6): 1127~1129  
崔志成,刘文清,赵南京等. 水体的温度变化对测定溶解有机物浓度的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(6): 1127~1129
- 14 Zhao Nanjing, Liu Wenqing, Cui Zhicheng *et al.*. Analysis of dissolved organic matter in water using spectral fluorescence signature[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(5): 687~690  
赵南京,刘文清,崔志成等. 用特征光谱荧光标记技术分析水中溶解有机物特性[J]. *光学学报*, 2005, **25**(5): 687~690
- 15 Ma Jing, Ding Lei, Gu Xueju *et al.*. Rapid detection of chloroethylenes using laser mass spectrometry [J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(9): 1202~1206  
马靖,丁蕾,顾学军等. 激光质谱法对氯代乙烯的痕量快速检测研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(9): 1202~1206