维普资讯 http://www.cqvip.com

第27卷，第12期
2007年12月

光谱学与光谱分析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 27, No. 12, pp2514-2517
December, 2007

不同来源水体有机综合污染指标的三维荧光光谱法与传统方法测量的对比研究

王志刚[1,2]，刘文清[2*]，张玉钧[2]，李宏斌[2]，赵南京[2]，刘建国[2]，司马伟昌[2]，杨立书[2]

1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院，安徽 合肥 230026
2. 中国科学院环境光学与技术重点实验室，中国科学院安徽光学精密机械研究所，安徽 合肥 230031

摘 要 比较研究了科学岛、巢湖和太湖不同来源水样的三维荧光光谱、COD值和DOC值。结果表明巢湖过滤水样COD值与DOC值线性相关(r=0.928 9)；三维荧光光谱法测得的科学岛水样溶解有机物(DOM)浓度、类蛋白荧光强度($I_{pro\text{-}like}$)、类腐殖质荧光强度($I_{hum\text{-}like}$)均与COD值线性相关(r分别为0.821 72，0.846 51和0.836 89)；而三维荧光光谱法测得的巢湖和太湖水样的DOM浓度、$I_{pro\text{-}like}$和$I_{hum\text{-}like}$则与COD值无明显线性关系。上述结论与前人研究结果产生分歧，文章对原因进行了分析，并阐述了利用荧光光谱法测量水体有机污染综合指标的可行性和必要前提。

关键词 三维荧光光谱；COD；DOC；类蛋白荧光；类腐殖质荧光

中图分类号：X832；Q433.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-0593(2007)12-2514-04

引 言

近年来，荧光分析法以其高灵敏度、高选择性、操作简便快捷等诸多优点日益广泛地被用于水质综合有机污染指标的监测研究[1]。Reynolds等(1997)研究了污水处理厂污水样品在$Ex_{280\ nm}/Em_{340\ nm}$处荧光强度与BOD值的关系，结果显示污水处理厂不同时间所取水样$Ex_{280\ nm}/Em_{340\ nm}$处的荧光强度与BOD值线性相关($r^2$=0.89～0.94)[2]。赵南京等选择激发波长为532 nm的Nd：YAG激光器，利用特征标记技术研究了水体中溶解有机物(DOM)的荧光光谱性质[3,4]，李宏斌等基于径向基函数网络实现了对包含DOM特征荧光光谱的水体激光诱导荧光光谱的准确分离[5]，为利用激光器作激发光源遥测水体DOM浓度奠定了基础。此外，三维荧光分析技术的快速发展使得短时间内快速获取以发射波长为横坐标、激发波长为纵坐标、荧光强度为Z轴的水样三维荧光光谱成为可能[6]。Lee等(2004)通过对污水处理厂处理前污水和处理后的出水三维荧光光谱的研究，发现类蛋白荧光强度($I_{pro\text{-}like}$)和类腐殖质荧光强度($I_{hum\text{-}like}$)与相应COD值存在良好的线性关系(r^2>0.9)[7]。王志刚等对巢湖不同采样点采集水样的三维荧光光谱性质进行了研究，据此分析了巢湖有色溶解有机物(CDOM)的空间分布和来源[8]。尽管如此，上述有关荧光光谱法测量荧光强度与传统有机污染综合指标(COD，BOD等)的相关性研究多是基于来源相同或相似的水样。显然，相同或相似的来源意味着相同或相似的溶解有机物(DOM)组成。针对不同来源和不同物质组成的水样，利用荧光光谱法分析有机物综合指标的效果如何？目前，国内外文献对此类研究的报道甚少。因此，本文比较研究不同来源水样的三维荧光光谱测量数据和常规化学分析法(COD，DOC等)测量结果，试图分析利用荧光分析法分析不同来源水样的有机物综合指标的可行性以及相应的应用前提。

1 试验部分

1.1 试验仪器

Skalar M53三维荧光成像仪：荷兰Skalar公司生产，激发波长和发射波长的扫描范围分别为240～360 nm和265～585 nm，步长均为5 nm，光电倍增管记录不同激发波长下发射荧光强度。三维荧光成像仪通过将DOM特征荧光中心区域与类文件(若干DOM浓度已知的水样三维荧光光谱的集合)中对应区域进行比较，根据低浓度时荧光强度与荧光物

收稿日期：2006-08-02，**修订日期**：2006-11-08

基金项目：中国科学院知识创新工程方向性项目(KGCX2-SW-111)资助

作者简介：王志刚，1981年生，中国科学技术大学与中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生
e-mail：Zhigangw@mail.ustc.edu.cn *通讯联系人

维普资讯 http://www.cqvip.com

质的浓度成线性关系，由最大荧光激发/发射峰的荧光强度计算出 DOM 的浓度。TOC 测定仪(TOC-VCPN，岛津)：总有机碳测定量程为 0～25 000 mg·L^{-1}，检测限 4 μg·L^{-1}，相对标准偏差≤1.5%(Toc：总有机碳)。

1.2 水样采集

2005 年 7 月 5 日～6 日和 2005 年 10 月 27 日～29 日分别采集巢湖 7 处和太湖 26 处不同水域的表层水(水深约 10 cm 处)约 500 mL，置于用 10% HCl 和蒸馏水洗净的聚丙烯样品瓶中，带回实验室立即测量其三维荧光光谱。剩余水样加适量浓硫酸，使 pH<2，置于 4 ℃下保存，尽快测定 TOC 和 COD(5 d 以内)。采集科学岛上 6 处水样，分别为董铺污水处理厂处理后出水、科学岛 3 处池塘水、科学岛董铺水库两处水样，立即进行三维荧光光谱测量和 COD 测定。

1.3 样品分析

1.3.1 三维荧光光谱和 DOM 浓度测量

三维荧光成像仪置于手动模式，同步扫描激发和发射波长并记录相应发射荧光强度，得到水样的三维荧光等高图，激发、发射波长扫描范围分别为 240～360 nm 和 265～585 nm，扫描步长均为 5 nm。

1.3.2 DOC 测定

使用微孔滤膜(孔径 0.45 μm)过滤水样，利用 TOC 总有机碳测定仪(TOC-VCPN，岛津) 测量过滤后水样的 DOC 值，仪器的量程范围选择为 0～50 mg·L^{-1}。

1.3.3 COD 测定

COD 测定参照国家环保局标准 GB11914－89 规定采用重铬酸钾法(CODcr)，测量前水样经微孔滤膜(孔径 0.45 μm)过滤。

2 结果与讨论

2.1 巢湖水样 COD 与 TOC 关系

COD 测量的基本原理是利用强氧化剂将水样中的还原性有机物充分氧化，通过测量消耗的强氧化剂量计算水样中还原性有机物氧化所需的氧气量；DOC 测定则是利用高温灼烧(680 ℃)将水样中有机物充分氧化，通过测定生成的 CO_2 量计算水样中有机物的含量。如图 1 所示，巢湖各采样点水样过滤后测得的 COD 值与 DOC 值具有良好的线性关系，相关系数达 0.928 9。水质监测中常以 DOC 值表示 DOM 浓度，二者的关系为 DOM≈1.7 DOC[9]。因此测得的过滤水样 COD 值可用以代表水样中 DOM 的实际含量。

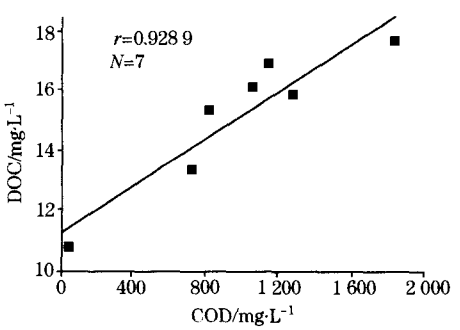

Fig. 1 Linear regression of COD against DOC for the samples from Chaohu lake

2.2 COD 与三维荧光光谱法测量 DOM 浓度关系

图 2 为科学岛水样 COD 值与 DOM 浓度的线性拟合曲线，二者具有较好的线性关系，相关系数为 0.821 72。然而，图 3 和图 4 分别为巢湖水样和太湖水样三维荧光光谱法测得 DOM 浓度与 COD 值的线性回归，相关系数分别仅为－0.206 8 和 0.063 21，三维荧光法测量 DOM 浓度与 COD 值基本无线性相关。从 2.1 节中讨论可知，DOC 和 COD 值可以代表水样中实际的 DOM 含量。由此可知三维荧光光谱法测得的 DOM 浓度并非在任何情况下都能代表水体中实际 DOM 浓度。原因可能是：水体的 DOM 可分为有色溶解有机物(CDOM)和非有色溶解有机物。CDOM 主要以腐殖质形式存在，在一定波长范围的紫外光激发下可发射出荧光；非有色溶解有机物则主要包括糖类、脂类、多种氨基酸等则无荧光发射。三维荧光光谱法测量 DOM 浓度所依据的特征荧光中心最大激发发射荧光峰的荧光强度实为 CDOM 的发射荧光强度。不同水体中 CDOM 占 DOM 比例不同，通常水体中腐殖质大约占全部 DOM 总量的 60%～80%[9, 10]，在受污染严重的水体(如巢湖)中，腐殖质所占 DOM 比例甚至小于 30%。因此只有当水样中的 DOM 组成基本一致，即 CDOM 占总 DOM 浓度的比例基本保持不变，水体中实际 DOM 浓度才与三维荧光光谱法测得的最大激发发射峰的荧光强度线性正相关。巢湖 7 个采样点以及太湖 26 个采样点相互之间地理位置相距甚远，受污染状况也各不相同，因此水体中的 DOM 组成差异可能很大，而科学岛 6 处水样，其污染来源

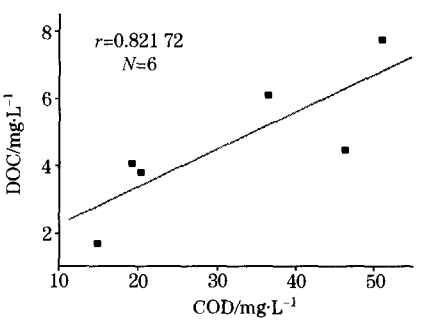

Fig. 2 Linear regression of COD against DOM concentrations for the samples from Science island

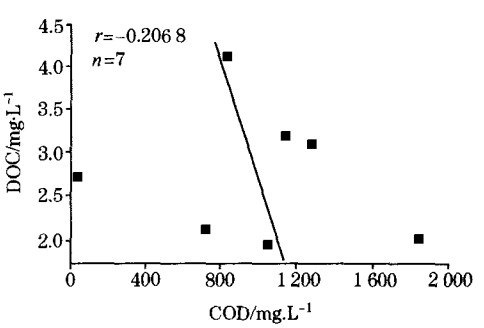

Fig. 3 Linear regression of DOM concentrations against COD for the samples from Chaohu lake

维普资讯 http://www.cqvip.com

主要是岛上的生活污水，DOM组成较为相似，因此三维荧光光谱法测量DOM浓度与COD值存在较好的线性关系。

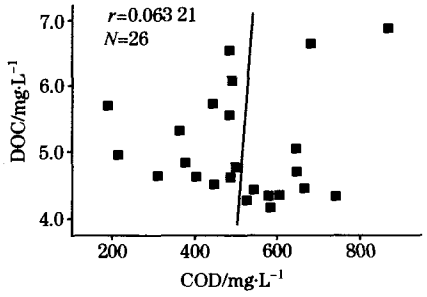

Fig. 4 Linear regression of DOM concentrations against COD for the samples from Taihu lake

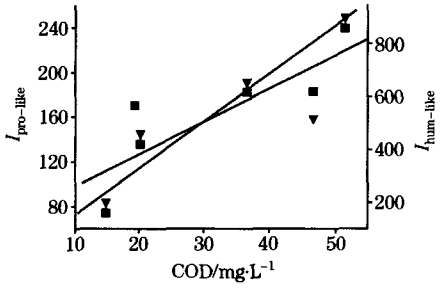

Fig. 5 Linear regression of COD against $I_{pro\text{-}like}$ and $I_{hum\text{-}like}$ for the samples from Science Island

■: COD/$I_{pro\text{-}like}$, r=0.846 51, N=6;

▼: COD/$I_{hum\text{-}like}$, r=0.836 89, N=6

2.3 COD值与类蛋白荧光强度($I_{pro\text{-}like}$)及类腐殖质($I_{hum\text{-}like}$)荧光强度关系

自然水体的三维荧光光谱中通常含有类腐殖质和类蛋白荧光中心，其荧光最大激发/发射波长对$\lambda_{Ex(max)}/\lambda_{Em(max)}$分别大约为340/430 nm和280/350 nm。Reynolds等长期研究发现污水处理厂处理前进水和处理后出水激发发射波长280/340 nm处荧光强度与BOD值线性相关(r^2=0.94)[2]。同样，Lee等(2004)通过研究污水处理厂未处理污水和处理后出水的三维荧光光谱发现类腐殖质荧光强度($I_{hum\text{-}like}$)和类蛋白荧光强度($I_{pro\text{-}like}$)均与COD值存在较好的线性关系[7]。图5为科学岛水样COD值与相应的$I_{pro\text{-}like}$和$I_{hum\text{-}like}$的线性回归，表明COD与两者具有较好的线性关系，相关系数分别为0.846 51和0.836 89。图6和图7则分别为巢湖和太湖水样COD值与$I_{pro\text{-}like}$和$I_{hum\text{-}like}$的线性回归，明显看出巢湖和太湖水样COD值与$I_{pro\text{-}like}$和$I_{hum\text{-}like}$基本无线性关系。该结果与Lee和Reynolds等的研究结果出现严重分歧，原因可能与测试水样的DOM组成差异有关。同一污水处理厂处理污水来源通常非常稳定，而Lee和Reynolds研究水样均为污水处理厂处理污水，因此所研究水样的DOM组成差异应当很小。

由2.2节分析可知巢湖和太湖水样DOM组成差异很大，导致COD值与$I_{pro\text{-}like}$和$I_{hum\text{-}like}$无线性关系。较巢湖和太湖水样，科学岛水样DOM组成较为一致，因此相应地COD值与$I_{pro\text{-}like}$和$I_{hum\text{-}like}$存在较好的线性关系。

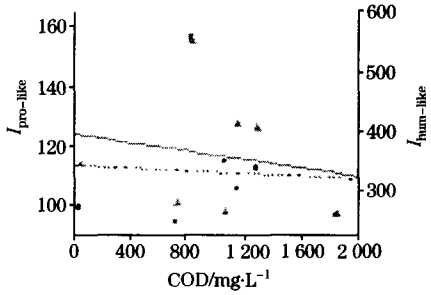

Fig. 6 Linear regression of COD against $I_{pro\text{-}like}$ and $I_{hum\text{-}like}$ for the samples from Chaohu lake

■: COD/$I_{pro\text{-}like}$, r=0.060 4, N=7;

▼: COD/$I_{hum\text{-}like}$, r=0.182 9, N=7

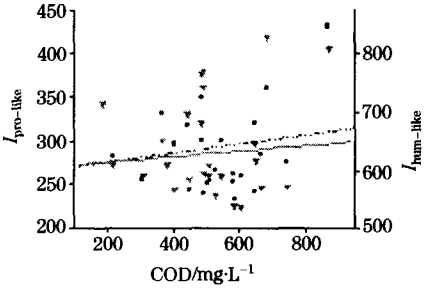

Fig. 7 Linear regression of COD against $I_{pro\text{-}like}$ and $I_{hum\text{-}like}$ for the samples from Taihu lake

■: COD/$I_{pro\text{-}like}$, r=0.160 36, N=26;

▼: COD/$I_{hum\text{-}like}$, r=0.088 1, N=26

3 结 论

通过对科学岛、巢湖和太湖的不同来源水样三维荧光光谱、COD值和DOC值的比较分析得出以下几点结论：(1)DOC和过滤水样的COD值高度线性相关，可以表示水体中实际的DOM浓度；(2)只有当待测水样的DOM组成相同或者相似时方可使用三维荧光光谱法测量DOM浓度；(3)只有当待测水样的DOM组成相同或者相似时，三维荧光光谱法测得的$I_{pro\text{-}like}$和$I_{hum\text{-}like}$与相应的COD值线性相关。

综上所述，可以利用三维荧光光谱法快速测量水体DOM浓度或者COD值，然而为确保测量结果可靠应首先保证每次待测水样的DOM组成相同或者相似，每次测量必须针对待测水样重新建立相应的DOM或COD与特征荧光中心激发/发射荧光峰荧光强度的线性关系。

维普资讯 http://www.cqvip.com

参 考 文 献

[1] LIU Yang-chun, ZHENG Ze-gen(刘阳春，郑泽根). Journal of Chongqing Construct University(重庆建筑大学学报), 2003, 25(5): 57.
[2] Reynolds D M, Ahmad S R. Water Research, 1997, 31(8): 2012.
[3] ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, CUI Zhi-cheng, et al(赵南京，刘文清，崔志成，等). Acta of Photonica Sinica(光学学报), 2005, 25(5): 687.
[4] ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, et al(赵南京，刘文清，刘建国，等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1077.
[5] LI Hong-bin, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al(李宏斌，刘文清，张玉钧，等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2005, 54(9): 4451.
[6] Baker A. Environ. Sci. Technol., 2001, 35(5): 948.
[7] Lee S, Ahn K H. Water Sci. Technol., 2004, 50(8): 57.
[8] WANG Zhi-gang, LIU Wen-qing, LI Hong-bin, et al(王志刚，刘文清，李宏斌，等). Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2006, 26(2): 275.
[9] Gary W V, Stephen J D. Environmental Chemistry-Aglobal Perspective(Second Edition). London: Oxford University Press, 2005.
[10] Grasso D, Chin Y P, Weber W J J. Chemosphere, 1990, 21(10～11): 1181.

Comparative Research on Determination of Water Integrated Organic Pollution Index with Three Dimensional Excitation-Emission Fluorescence Spectroscopy and Traditional Wet Chemical Methods

WANG Zhi-gang[1,2], LIU Wen-qing[2*], ZHANG Yu-jun[2], LI Hong-bin[2], ZHAO Nan-jing[2], LIU Jian-guo[2], SIMA Wei-chang[2], YANG Li-shu[2]

1. University of Science and Technology of China, School of Earth and Space Science, Hefei 230026, China
2. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract Three dimensional excitation-emission fluorescence spectra, chemical oxygen demanding (COD) and dissolved organic carbon (DOC) for water samples from Science Island, Chaohu Lake and Taihu Lake were determined. The COD values of the samples from Chaohu Lake were linearly correlated with the DOC values. Relationships of dissolved organic matter (DOM) concentrations determined by three dimensional excitation-emission fluorescence matrix (3DEEM), observed protein-like fluorescence intensity ($I_{pro\text{-}like}$) and humic-like fluorescence intensity ($I_{hum\text{-}like}$) to the chemical oxygen Demanding (COD) for all the samples from different sources were analyzed. Results indicated that DOM concentrations measured by 3DEEM and COD for the water samples from Science Island were well linearly related (r=0.821 72), and the linear relationships also existed between $I_{pro\text{-}like}$ and COD (r=0.846 51), as well as $I_{hum\text{-}like}$ and COD (r=0.836 89). However, for the water samples from Chaohu Lake and Taihu Lake, no linear relationships existed. The cause of the above difference between the water samples from Science Island and those from Chaohu Lake and Taihu Lake, and the feasibility and the limits of the integrated organic pollution measurement using three dimensional excitation-emission fluorescence spectroscopy were further discussed.

Keywords 3DEEM; COD; DOC; Protein-like fluorescence; Humic-like fluorescence

(Received Aug. 2, 2006; accepted Nov. 8, 2006)

* Corresponding author