

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.19.009

地表水环境质量标准中有机物的荧光特征分析

周 昀^{1,2}, 陈 飞², 姚建国³, 马贞依³, 李 军²

(1. 浙江同济科技职业学院 建筑工程系, 浙江 杭州 311231; 2. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014; 3. 杭州嘉澍环境监测有限公司, 浙江 杭州 311100)

摘 要: 三维荧光分光光度计法可以快速方便地检测出水体中具有荧光性的物质。使用三维荧光分光光度计对《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的69种有机物溶液分别进行检测,发现其中18种有机物具有三维荧光性,并且在一定浓度范围,物质的特征荧光峰值随着浓度的增加而增大,呈现良好的线性关系($R^2 > 0.95$),据此可以实现三维荧光对荧光性有机物的定量分析。通过对三维荧光图谱中荧光峰位置的分析可以发现,有机物的荧光特性和其分子结构有关,据此对荧光性有机物进行分类,可以定性分析水体受荧光性有机物的污染情况。

关键词: 地表水; 有机物; 三维荧光; 水质监测

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)19-0055-06

Analysis of Fluorescence Properties of Organic Matters in Environmental Quality Standards for Surface Water

ZHOU Yun^{1,2}, CHEN Fei², YAO Jian-guo³, MA Zhen-yi³, LI Jun²

(1. Department of Architectural Engineering, Zhejiang Tongji Vocational College of Science and Technology, Hangzhou 311231, China; 2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 3. Hangzhou Jiashu Environmental Monitoring Co. Ltd., Hangzhou 311100, China)

Abstract: Fluorescent organic matters in water can be detected rapidly and conveniently by using 3D fluorescent technique. Sixty-nine organic matters in *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838 - 2002) were detected by using 3D fluorescent technique, and 18 kinds of organic matters had 3D fluorescence. At a certain concentration range, the characteristic fluorescence peak of the organic matter increased with its concentration increasing, and there was a strong linear relation between fluorescence intensity and organic matter concentration ($R^2 > 0.95$). Accordingly, quantitative analysis of fluorescent organic matters by 3D fluorescence technique could be realized. By analyzing the position of fluorescence peak in the 3D fluorescent spectrum, it could be found that the fluorescence characteristic of organic matter was related to its molecular structure. As a result, it was convenient to classify the fluorescent organic matter and qualitatively analyze the pollution of a water body by fluorescent organic matter.

Key words: surface water; organic matter; 3D fluorescence; water quality monitoring

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51478433); 浙江省科技计划项目(2010R50037); 浙江省水利厅科技项目(RC1945); 省属高校基本科研业务费资助项目(FRF20QN006)

通信作者: 李军 E-mail: tanweilijun@zjut.edu.cn

《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002),以下简称《标准》,是为了加强对地表水的环境管理、防治水体污染、保障人民群众的饮用水安全而制定的,其中有机物指标有69项。《标准》规定了各种有机物在地表水环境中的浓度限值,并给出了相应的检测手段,例如气相色谱法、高效液相色谱法、紫外分光光度计法等。其中,紫外分光光度计法操作简便、准确度较高,但需要对样品进行复杂的预处理,适用于部分有机物;气相色谱法适用于热稳定性好的有机物,应用范围较为广泛,但不适用于易分解和反应性较强的物质;高效液相色谱法在一定程度上弥补了气相色谱法的缺点,但是该方法的检测成本较为昂贵^[1]。特别是当水源地突发有机污染物泄漏时难以实现快速检测。因此,急需要一种快速、简便、无污染的方法。

三维荧光法可以在激发波长和发射波长都变化的同时,快速灵敏地捕捉到物质的荧光信息^[2]。该方法操作简便、检测快速^[3-4],可以实现在线监测,是一种极具优势和潜力的分析手段,目前已经被广泛应用于快速溢油鉴别^[5]、水体有机质的荧光分析^[6-7]、环境监测^[8]等方面。

每一种荧光性有机物都具有其特征荧光图谱,如同人类的指纹一样,具有独一无二性,因此三维荧光图谱也被称为荧光指纹图谱。2010年,宋晓娜等^[9]利用三维荧光技术分析了太湖水体溶解性有机物的分布特征及来源,得出太湖水体DOM的荧光峰与水质有关。2017年,周昀等^[10]研究了生活

饮用水中有机物的三维荧光特征。但是针对《地表水环境质量标准》中各项物质进行系统性的三维荧光特性研究鲜有报道。如果能够系统性地建立一套荧光性有机物的指纹图谱数据库,涵盖《标准》中所有的荧光性有机物,将极大地推进三维荧光技术在饮用水水质安全保障方面的应用。

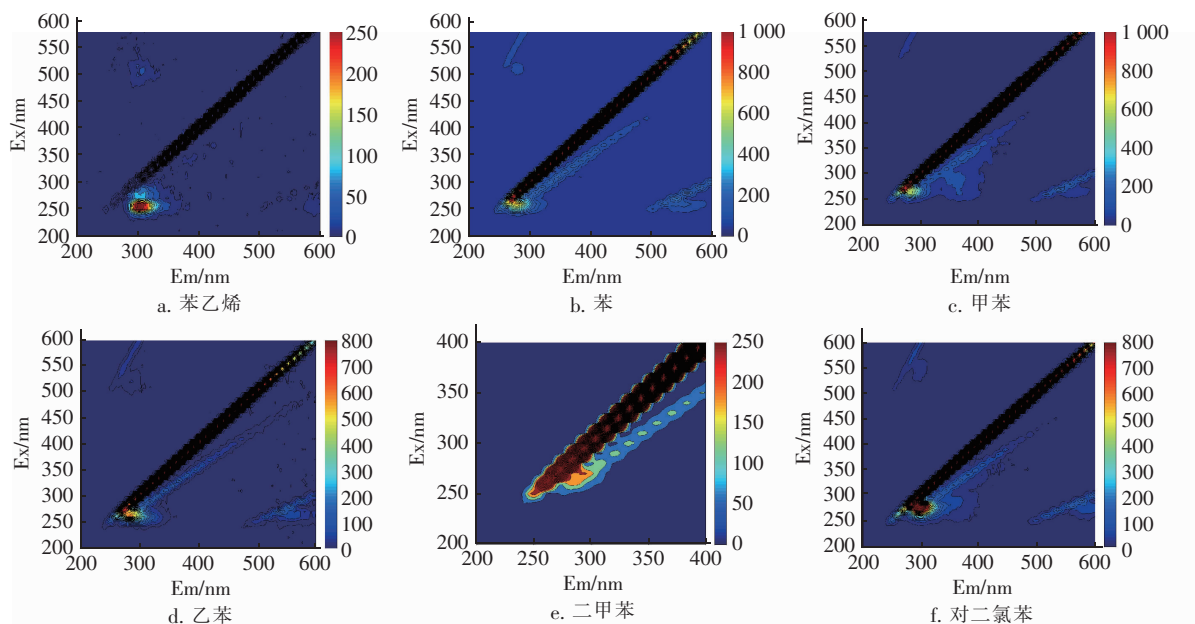
1 材料与方法

本实验所使用的各种标准试剂均购自阿拉丁公司。将有机物标准试剂溶于蒸馏水,以其在《标准》中的限值为基准,配制成具有一定浓度梯度的溶液,并使用三维荧光分光光度计对其进行扫描,分析《标准》中各种有机物的三维荧光图谱。

实验中所使用的荧光分光光度计产自上海棱光公司,型号为F97pro,具体参数设置如下:激发波长、发射波长的扫描范围为200~600 nm;带宽为10 nm;扫描间隔的激发波长为10 nm,发射波长为1 nm;扫描速度为6 000 nm/min;增益为900 V。有机物溶液经过三维荧光扫描后,得到一个401×41的荧光强度矩阵,荧光图谱即根据该矩阵绘制而成。使用MATLAB软件进行数据分析,数据分析前需要消除瑞利散射和拉曼散射对荧光光谱的影响,然后以处理后矩阵中的最大值作为荧光特征峰值,其所在的行列即为荧光峰对应的激发/发射波长。

2 结果与讨论

对《标准》中69种有机物逐个进行荧光扫描,发现其中18种有机物具有荧光性,能呈现清晰的指纹图谱,如图1所示。



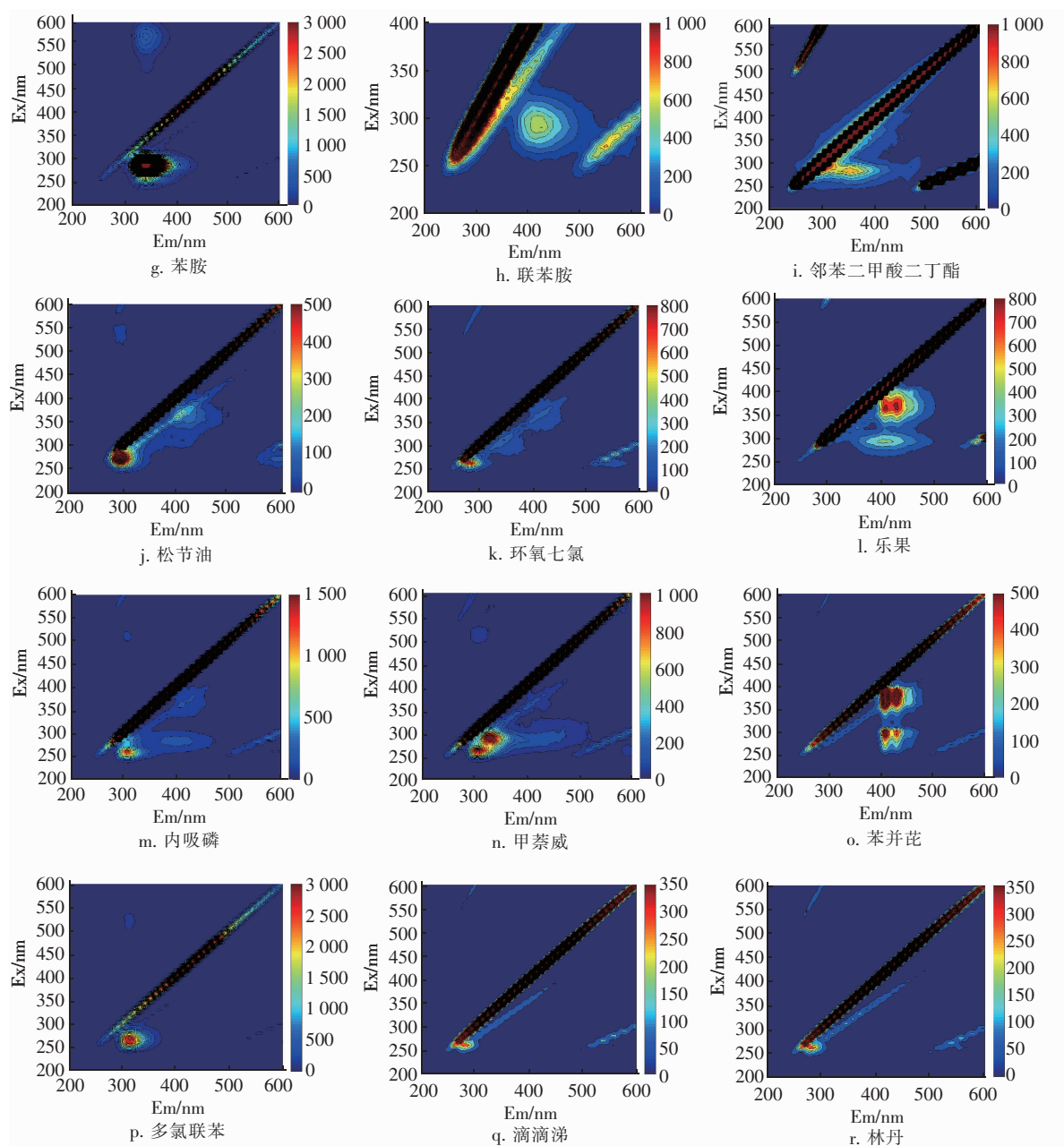


图 1 18 种有机物的三维荧光图谱

Fig. 1 3D fluorescent spectra of 18 kinds of fluorescent organic matters

实验结果表明,随着有机物浓度的增加,特征荧光峰强度也随之增强,并且两者呈现良好的线性关系,因此可以通过对地表水进行三维荧光扫描,并根据图谱中的荧光峰位置、面积及强度等三维荧光特性来定性定量地分析地表水中荧光性有机物的种类以及浓度。将实验得到的《标准》中荧光性有机物详细的三维荧光特性进行汇总,结果如表 1 所示。表 1 给出了各荧光性有机物的峰值与浓度相关的线性方程,在线性范围内,根据三维荧光扫描所得的荧

光峰值(x)可以计算出相应有机物在水中的浓度(y),并且两者具有较强的相关性($R^2 > 0.95$)。在一定浓度范围内,当有机物浓度超出线性范围时,其荧光值依旧随着浓度的增加而增大,但并不呈线性关系。此时,仍然可以通过三维指纹图谱快速检测出水中荧光性有机物。18 种具有荧光性的有机物中,苯乙烯、二甲苯、苯胺、联苯胺、内吸磷、甲萘威等物质的荧光性较强,三维荧光分光光度计法对其最低检测浓度与《标准》中的限值相接近甚至更低,一

旦发生污染,则可以通过荧光值的波动灵敏地捕捉到。除上述之外的其他有机物,当浓度降低至与《标准》中的限值同一数量级时,荧光特性并不明

显,此时可以采用浓缩法^[11]来提高检测限。荧光性有机物的特征荧光峰是有机物荧光特性的主要体现,可以作为辨别荧光性有机物的依据之一。

表 1 《地表水环境质量标准》中有机物的荧光特性分析

Tab. 1 Analysis of fluorescence properties of organic matters in *Environmental Quality Standards for Surface Water*

项 目	标准限值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性范围/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ex、Em/nm	线性方程式	相关系数 R^2
苯乙烯	0.02	0.005 ~ 0.04	260/305	$y = 6\,704.5x - 6.185\,3$	0.991 4
苯	0.01	50 ~ 1 000	260/280	$y = 2.214\,8x + 157.32$	0.994 7
甲苯	0.7	7 ~ 70	270/282	$y = 40.875x + 115.43$	0.982 6
乙苯	0.3	5 ~ 30	260/285	$y = 18.74x + 24.444$	0.958 2
二甲苯	0.5	0.25 ~ 1	270/295	$y = 156.29x - 2.158\,4$	0.994 7
对二氯苯	0.3	10 ~ 90	280/301	$y = 11.165x + 92.276$	0.984 5
苯胺	0.1	0.1 ~ 10	290/330	$y = 908.09x + 283.37$	0.999 1
联苯胺	0.000 2	0.000 2 ~ 0.01	290/407	$y = 100\,298x + 12.547$	0.998 0
邻苯二甲酸二丁酯	0.003	3 ~ 30	290/321	$y = 29.197x + 77.119$	0.995 2
松节油	0.2	10 ~ 100	270/293	$y = 8.995\,5x + 102.15$	0.996 8
滴滴涕	0.001	0.1	260/282	—	—
林丹	0.002	0.2	260/280	—	—
环氧七氯	0.000 2	0.02 ~ 1	260/281	$y = 680.32x + 146.28$	0.996 7
乐果	0.08	0.4 ~ 1	360/432	$y = 940.5x + 151.6$	0.992 3
内吸磷	0.03	0.025 ~ 0.2	260/305	$y = 6\,460.6x + 145.65$	0.985 3
甲萘威	0.05	0.02 ~ 0.1	260/306	$y = 9\,815.2x + 123.45$	0.982 0
苯并芘	2.8×10^{-6}	0.000 5 ~ 0.01	300/408	$y = 65\,184x + 54.193$	0.991 2
多氯联苯	2.0×10^{-5}	0.5 ~ 2	270/314	$y = 1\,429.5x + 99.7$	0.997 9

通过三维荧光扫描实验,得到了《标准》中各类荧光性有机物的荧光特性参数,为了便于分析对比,将各物质的荧光峰位置坐标表示在坐标系中,如图 2 所示。可以看出,每种有机物的荧光峰位置都不相同,其分布主要分为 A、B 两个区域。出峰位置在 A 区域的有机物有苯乙烯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、对二氯苯、苯胺、邻苯二甲酸二丁酯、松节油、滴滴涕、林丹、环氧七氯、内吸磷、甲萘威、多氯联苯,其中苯、乙苯、滴滴涕、林丹、环氧七氯等有机物的出峰位置较接近,在图中显示为连续的点;出峰位置落在 B 区域的物质有联苯胺、乐果、苯并芘。如果扫描时将参数按如下设定:激发波长为 260 ~ 290 nm,发射波长为 280 ~ 330 nm,带宽为 10 nm,扫描间隔的激发波长为 10 nm,发射波长为 1 nm,扫描速度为 6 000 nm/min,增益为 900 V,将加快单次扫描速度,有利于实现对水质的在线监测。当有针对性地监测特定有机物时,可以采用小波段扫描,从而达到更为精准的监测。该实验结果是在去离子水中获得的,会受

到不同地表水水质的影响,对于这些影响还需要做进一步研究。

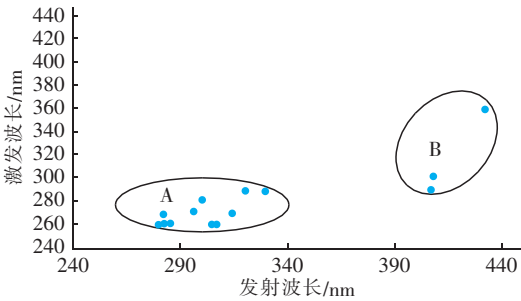


图 2 有机物的荧光峰位置分布

Fig. 2 Scatter diagram of fluorescent organic matters

根据荧光性有机物的不同结构可以将其分为 3 类:①含苯环有机物,典型有机物包括苯乙烯和苯,有机物发荧光的难易程度与其共轭体系的大小呈正相关^[10]。苯环中含有共轭 π 键,因此大部分苯系物均表现出较强的荧光性,在《标准》所规定的有机物中,具有荧光性的有机物共 18 种,其中苯系物占有

12 种。而这些苯系物中,又有 11 种的出峰位置位于 A 区。共轭体系越大,有机物发出的荧光波长越长,荧光峰位置也随之偏移。苯并芘由 5 个苯环组成,共轭体系大于单个苯环,荧光峰位置($E_x/E_m = 300\text{ nm}/408\text{ nm}$)偏移至 B 区域。②含氮、氧、硫的有机物,典型有机物包括乐果和松节油,最低单线激发态 S_1 为 n, π_1^* 型,也就是 $n \rightarrow \pi_1^*$ 型跃迁;其分子 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间跨越强烈,所以荧光微弱或不发荧光。但是由于水是强极性介质,所以这些物质的水溶液仍然具有一定的荧光性。③含氯有机物,典型有机物包括林丹,这些物质具有荧光性可能是由于—Cl 属于给电子基团,具有加强有机物发荧光的作用。根据荧光性有机物的分类,可以为后续通过荧光指纹图谱分析有机物类型提供参考。

3 结论

① 通过对《地表水环境质量标准》集中式生活饮用水地表水源地特定项目中有机物溶液进行三维荧光扫描发现,共有 18 种有机物具有荧光性,并且在一定浓度范围内这些有机物的荧光峰值与溶液浓度具有较好的线性关系,可以根据这个特点定性、定量地分析有机物在水中的浓度。因此,三维荧光分光光度计法可以作为一种快速分析地表水污染的方法。通过设备和软件优化,未来可以实现对地表水水质的在线监测。

② 有机物的荧光特性和其分子结构有关,据此对荧光性有机物进行分类,可以为三维荧光在饮用水安全保障方面深入研究提供依据。

③ 通过对《标准》中各种有机物的三维荧光扫描,建立了荧光性有机物的指纹图谱数据库,由此可以快速识别荧光性有机物,可为三维荧光分光光度计法在地表水水质监测中的应用奠定基础。

参考文献:

- [1] 安鹏. 水中常见有机化学危险品的三维荧光光谱识别方法研究与应用[D]. 扬州:扬州大学,2014.
An Peng. Study on the Identification Method Based on Three Excitation-emission Matrix Fluorescence Spectra for Hazardous Chemicals in Water and Its Application[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2014 (in Chinese).
- [2] Huo S L, Xi B D, Yu H C, *et al.* Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(4): 492–498.
- [3] 吕丽莎,赵卫红,苗辉. 三维荧光结合平行因子分析在东海溶解有机物研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(3): 653–658 (in Chinese).
Lü Lisha, Zhao Weihong, Miao Hui. Application of excitation-emission matrix spectrum combined with parallel factor analysis in dissolved organic matter in East China Sea [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(3): 653–658 (in Chinese).
- [4] Henderson R K, Baker A, Murphy K R, *et al.* Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review[J]. Water Res, 2009, 43(4): 863–881.
- [5] 刘星,孙茜,王震,等. 三维荧光联合气相色谱/质谱快速溢油鉴别技术研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(9): 13–17.
Liu Xing, Sun Qian, Wang Zhen, *et al.* Combination of three-dimensional (3D) fluorescence spectroscopy and GC/MS for rapid identification of spilled oil [J]. Environmental Pollution and Control, 2010, 32(9): 13–17 (in Chinese).
- [6] 吴静,崔硕,苏伟,等. 北京城市水体的三维荧光特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(6): 1562–1566.
Wu Jing, Cui Shuo, Su Wei, *et al.* Fluorescence properties of urban water bodies of Beijing [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(6): 1562–1566 (in Chinese).
- [7] 狄晓威,彭淑龙,刘俊新,等. 天津市典型排污河水体中溶解性有机质的荧光分布特征分析[J]. 环境科学学报, 2012, 32(9): 2140–2148.
Di Xiaowei, Peng Shulong, Liu Junxin, *et al.* Analysis of the fluorescence distribution characteristics of dissolved organic matter in water of two typical drainage rivers in Tianjin [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(9): 2140–2148 (in Chinese).
- [8] 谢超波,吴静,曹知平,等. 大流量河道的水质荧光指纹变化[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(3): 695–697.
Xie Chaobo, Wu Jing, Cao Zhiping, *et al.* 3-D fluorescence properties of river with great flow rate [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(3): 695–697 (in Chinese).
- [9] 宋晓娜,于涛,张远,等. 利用三维荧光技术分析太湖水体溶解性有机质的分布特征及来源[J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2321–2331.

(下转第 66 页)