

引用格式:李瑞凯,熊秋燃,刘传旻,等. 钢材表面漂洗废水荧光光谱特征[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2026,53(5):36–45.

LI RuiKai, XIONG QiuRan, LIU ChuanYang, et al. Fluorescence spectrum characteristics of the rinsing wastewater from a steel surface[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2026, 53(5): 36–45.

钢材表面漂洗废水荧光光谱特征

李瑞凯^{1,2,3} 熊秋燃^{2,4} 刘传旻³ 毛锦涛^{2,4} 沈 鉴^{2,4} 吴效晋^{2,4} 程 澄^{2,3*} 孔令照^{1*} 吴 静^{2,3,4}

(1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 苏州 215009;

2. 清华大学 环境学院 环境污染溯源与精细监管技术研究中心, 北京 100084;

3. 清华苏州环境创新研究院 先进环境监管技术仪器研发中心, 苏州 215163;

4. 清华大学 区域环境安全全国重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 钢材表面漂洗废水成分复杂, 污染负荷高, 环境危害大。为实现钢材表面漂洗废水的精准监管与溯源, 选取典型企业的钢材表面漂洗废水为研究对象, 采用基于三维荧光光谱(3D-EEM)的水质荧光指纹技术探究了漂洗废水的荧光特征以及 pH 与腐殖酸对荧光光谱的影响规律。结果表明: 漂洗废水的荧光指纹图谱中呈现 6 个特征荧光峰——A、B、C、D、E、F 峰, 其激发波长/发射波长(Ex/Em)分别为 225/295、275/305、230/340、280/340、240/395、305/395 nm, 其中 A、B、C、D 峰为类蛋白质荧光峰, 且 B 峰的荧光强度最大; E、F 峰为类腐殖质荧光峰。pH 值对漂洗废水的荧光峰影响显著, 随着 pH 值降低, D、E、F 峰逐渐消失; B 峰的荧光强度对 pH 值的变化最敏感, 且在 pH 为中性时荧光强度最大。当腐殖酸的质量浓度较低(0~10 mg/L)时, 荧光峰数量及位置无显著变化; 当腐殖酸的质量浓度较高(≥ 12.5 mg/L)时, 在 Ex/Em 为 265~275/395 nm 处出现新的类腐殖质荧光峰(G 峰); 随着腐殖酸浓度升高, A 峰的荧光强度先增大后趋于平稳, E、F 峰的荧光强度先减小后增大。研究结果不仅丰富了钢材表面漂洗废水的荧光指纹数据库, 而且为复杂水体环境中该类废水的精准溯源提供了科学依据。

关键词: 钢材表面漂洗废水; 三维荧光光谱(3D-EEM); 水质荧光指纹; pH 值; 腐殖酸; 精准溯源

中图分类号: X832 **DOI:** 10. 13543/j. bhhxbzr. 2026. 05. 004

引 言

钢材表面漂洗废水是金属加工、钢铁制造等行业的主要预处理废水, 每漂洗 5 t 钢材产生 1~3 m³ 废水^[1]。我国是全球最大的钢材生产、加工和消费国, 每年产生大量的漂洗废水。这类废水含有大量的可溶性盐、氮与金属离子^[2], 对环境和人体健康构成较大危害。在实际生产中, 受限于高昂的处理成本, 企业偷排、漏排等现象时有发生, 使得这类废水

成为隐蔽的环境污染源。目前, 人们对钢材表面酸洗废水的关注多集中于重金属的资源化利用^[1,3-4], 而对漂洗废水的监管相对薄弱。为了有效遏制企业的违法排污行为, 必须对这类废水的去向实施严格监管。当受纳水体出现异常时, 如何快速锁定污染源头(溯源)成为执法追责的先决条件。因此, 构建高效、精准的漂洗废水溯源技术对于溯源执法与污染治理具有重要意义。

环境污染溯源技术是实现污染源靶向监管的核心支撑技术, 常见的溯源技术有网格法、稳定同位素法^[5]、化学指纹法^[6]等。网格法多采用常规水质指标^[7], 只有在网格足够密时才可以定位出污染源的位置; 稳定同位素法的应用较广, 但只能识别化肥、生活和工业废水等污染类型; 化学指纹法建库工作量大, 设备昂贵。水质荧光指纹技术是一种基于三维荧光光谱(3D-EEM)的水环境污染溯源技术, 通过识别不同污染源排放废水所特有的“荧光

收稿日期: 2026-03-11

基金项目: 长江黄河等重点流域水资源与水环境综合治理重点专项(2023YFC3205500); 云南省重点研发计划(202403AC100037); 广西重点研发计划(AB24010019)

第一作者: 男, 1999 年生, 硕士生

*通信联系人

程 澄, E-mail: cc_env@foxmail.com;

孔令照, E-mail: konglz@sari.ac.cn

指纹”,实现对污染来源的快速、精准识别^[8]。该技术具有溯源精度高、检测速度快、操作简便、不需要化学试剂等优点^[9],为废水的监管和溯源开辟了新的解决方案。

2022年,中国环境监测总站发布了《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南(试行)》^[10]。2024年,我国生态环境部发布了行业标准《入河入海排污口监督管理技术指南 水质荧光指纹溯源方法》(HJ 1407—2024)^[11],这标志着水质荧光指纹技术已具有成熟的标准化应用规范。目前,该技术已应用于石化废水^[12]、印染废水、电镀废水^[13]等溯源,在全国28个省级行政区的地表水、地下水、排水管网、近海等水环境的应用中得到广泛验证^[14-15]。但该技术在钢材表面漂洗废水溯源中的应用尚未见报道,该类废水的水质荧光指纹特征、核心荧光组分以及受环境的影响规律仍不明确。为此,本研究以钢材表面漂洗废水为研究对象,解析其三维荧光光谱特征,并探讨了pH值与腐殖酸这两种主要环境因子对该类废水荧光光谱特征的影响,研究结果可为水质荧光指纹技术在漂洗废水溯源与监管中的应用提供技术支撑与科学依据。

1 实验部分

1.1 样品采集

钢材表面漂洗废水采自苏州某钢材加工企业的废水碱化池,该企业主要将钢材加工成钢帘线,将酸洗后的钢材放入漂洗池进行浸泡漂洗,漂洗废水经酸碱中和处理后排入市政管网。本次采样使用5点采样法,每个点位的采集量为800 mL,采集后的样品存放于聚丙烯塑料瓶中,在4℃冰箱中保存。

1.2 实验材料

氢氧化钠(优级纯),国药集团化学试剂有限公司;硫酸(优级纯),北京市通广精细化工公司;腐殖酸(分析纯),上海一基实业有限公司;实验用水为超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm),实验室自制。

1.3 测试与表征

采用pH计(FE28型,瑞士梅特勒托利多公司)测量水样的pH值。

采用荧光分光光度计(F-2700型,日本日立公司)测试样品的三维荧光光谱。所有水样均经0.45 μm聚醚砜滤膜过滤后进行测定,每个样品平行测定3~5次。测量条件:室温,激发波长(Ex)

为220~600 nm,发射波长(Em)为230~650 nm,狭缝宽度5 nm,光电倍增管电压700 V,扫描速度12 000 nm/min。

1.4 pH值及腐殖酸浓度的调节

使用稀释后的硫酸(体积分数约20%)和氢氧化钠溶液将样品的pH值分别调至约1、3、5、7、9、11、13,考察pH值对漂洗废水荧光特征的影响。

取适量腐殖酸溶于一定量的漂洗废水中,腐殖酸的质量浓度分别为0、2.5、5、7.5、10、12.5、15 mg/L,考察腐殖酸浓度对漂洗废水荧光特征的影响,实验过程中样品的pH值均控制在12左右。

1.5 荧光组分获取

三维荧光光谱含有丰富的污染物信息,但荧光峰的重叠现象严重,不利于准确获取主要荧光组分。为此,本研究采用平行因子分析法(PARAFAC)获取样品的荧光组分。平行因子分析法基于三线分解理论,以交替最小二乘原理实现荧光光谱矩阵的“数学分离”,可将重叠的荧光图谱分解为多个独立组分,每个组分对应一种主要荧光组分。平行因子分析法涉及的计算公式如下。

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \quad (i = 1, 2, \dots, I; j = 1, 2, \dots, J; k = 1, 2, \dots, K) \quad (1)$$

式中: x_{ijk} 表示样品*i*在发射波长*j*、激发波长*k*处测得的荧光强度, F 表示拟定的组分数, a_{if} 、 b_{jf} 、 c_{kf} 分别表示大小 $I \times F$ 、 $J \times F$ 、 $K \times F$ 的成分矩阵中的元素, e_{ijk} 表示模型残差。

2 结果与讨论

2.1 漂洗废水的水质荧光指纹特征

图1为漂洗废水的典型荧光指纹图谱。图谱中共有6个明显的荧光峰——A、B、C、D、E、F峰,其Ex/Em分别为225/295、275/305、230/340、280/340、240/395、305/395 nm。这6个荧光峰的强度大小依次为:B>C>E>F>D>A,其中B峰的荧光强度最大,其次是C峰,这两个峰的荧光强度显著高于其他荧光峰。

A、B、C、D峰均属于类蛋白质(protein-like)荧光峰,E峰和F峰属于类腐殖质(humic-like)荧光峰。类蛋白质和类腐殖质荧光并非是单一物质所特有的,它们是具有相似结构的荧光发色团的多种荧光物质所共有的特征光谱,蛋白质与腐殖质仅是这两类常见荧光所对应的典型物质。Rodríguez-Vidal

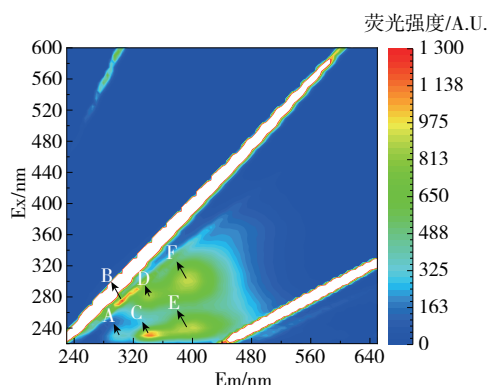


图1 漂洗废水的典型荧光指纹图谱

Fig. 1 Typical fluorescent fingerprint spectrum of the rinsing wastewater

等^[16]的研究表明,A峰与B峰属于类酪氨酸荧光峰,它们对应的分子结构中存在羟基等官能团,羟基普遍存在于钢材表面加工使用的防锈油与润滑油中。李小倩等^[17]分析了炼油废水的三维荧光指纹特征,分别在Ex/Em为220/300 nm与270/300 nm处检测出类似A峰与B峰的荧光信号,这些信号可能与苯酚、苯等荧光物质有关。C峰与D峰属于类色氨酸荧光峰,常在吡啶和L-色氨酸等多环芳烃类物质中被检测出,这些物质的荧光特性与吡啶环结构的共轭体系密切相关^[18]。E峰与F峰属于类富里酸荧光峰^[19-20]。值得注意的是,本研究中出现C峰与D峰也曾在金属表面加工废水的荧光光谱中出

现^[21-22],但漂洗废水的荧光峰数量多于金属表面加工废水,这可能是生产工艺及原材料不同引起的。综合上述分析及实地调研结果可以推测,漂洗废水中的荧光信号可能来源于钢材表面的油类物质。

为了识别主要荧光组分,将钢材表面漂洗废水的荧光光谱通过平行因子分析法进行分解,得到C1、C2、C3这3个独立组分,如图2所示。C1、C2、C3组分的出峰位置(Ex/Em)分别为:265(295)/295 nm, 225(275)/320 nm, 245(310)/400 nm。C1组分包含A峰与B峰,C2组分包含C峰与D峰,C3组分包含E峰与F峰。C1与C2组分的荧光峰为类蛋白质峰,包含类酪氨酸和类色氨酸组分^[23]。Carstea等^[24]指出,此类荧光团可能与酚类、DNA、多芳烃、吡啶、氨基酸、木质素以及来自化学、制药、纺织、汽车及石化等行业的其他化合物有关,其来源与钢材加工过程中添加剂残留、金属表面有机物吸附等密切相关。此外,生活污水与养殖废水中也常出现C1与C2组分^[25-26]。C3组分通常存在于水体以及处理过的多种废水中,一般为类富里酸组分^[23]。Abdelrady等^[27]的研究表明,C3组分普遍与多糖、蛋白质、有机酸、细胞外酶、细胞结构成分及微生物代谢产物有关。漂洗废水的C1、C2、C3组分与文献^[21]报道的金属加工废水的组分在荧光峰数量及出峰位置上存在显著区别。

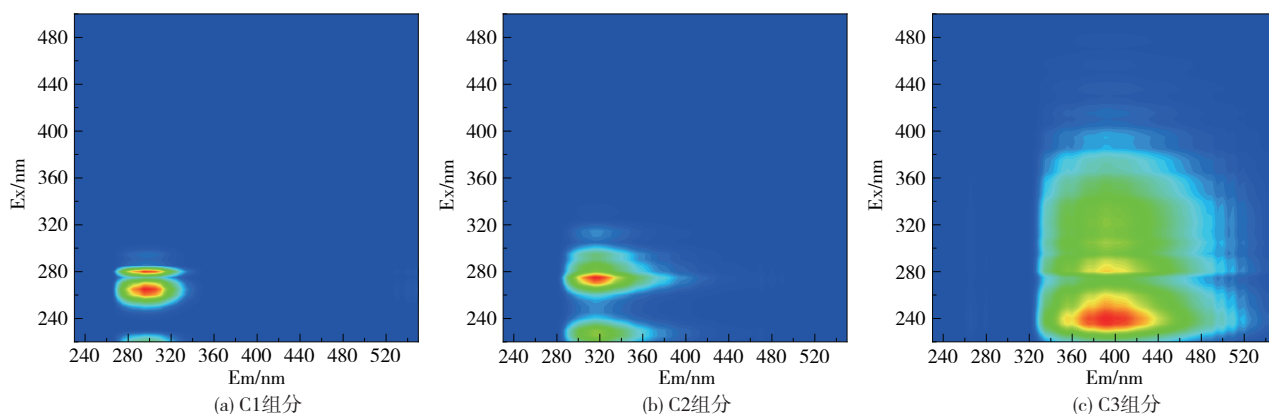


图2 漂洗废水的组分荧光图谱

Fig. 2 Component fluorescence spectra of the rinsing wastewater

2.2 pH值对漂洗废水荧光光谱的影响

漂洗废水通常呈酸性或碱性,当漂洗废水进入实际水体中,其pH值会随之改变。荧光化合物的分子往往具有刚性平面结构,因此能够发射荧光。水体pH值的改变会影响分子电子云的分布,改变其刚性平面结构,使得化合物的荧光光谱发生变化^[28],

从而增加污染溯源的难度。研究pH值对漂洗废水荧光特征的影响,可以在实际溯源过程中为实际水体的漂洗废水污染溯源提供参考。

2.2.1 pH值对荧光峰数量与位置的影响

图3为不同pH下漂洗废水的荧光光谱。图3显示,随着pH值升高,荧光峰数量逐渐增加。当pH为

1. 10时,图谱中仅有3个荧光峰(A、B、C峰);当pH升高至11.10时,图谱中出现6个荧光峰(A、B、C、D、E、F峰)。不同pH值下A、B、C峰的位置比较稳定。D峰在pH<11.10时消失,造成这种现象的主要原因可能是

与D峰相邻的B峰荧光强度过大,使D峰被掩盖。E峰与F峰对应的荧光物质中可能含有碱性基团,在pH=1.10的强酸环境下强质子化作用破坏了碱性基团原有的分子构象^[28-29],导致E峰与F峰消失。

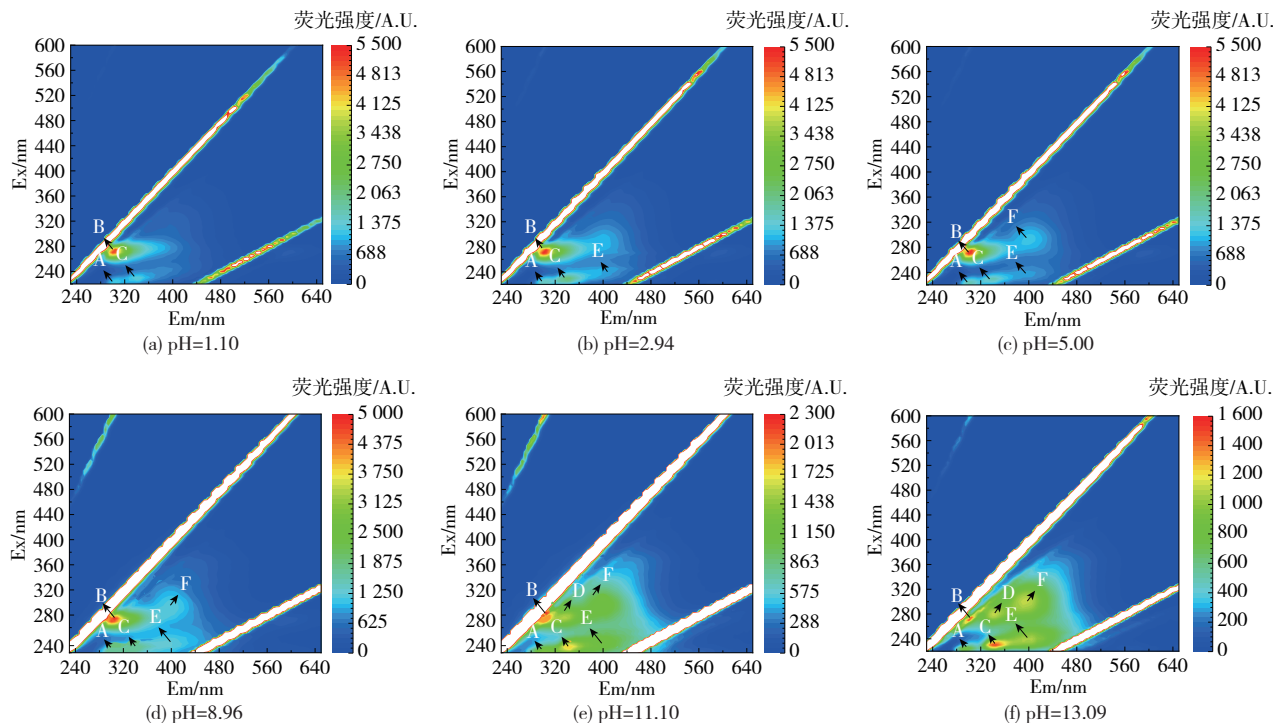


图3 不同pH下漂洗废水的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of the rinsing wastewater at different pH values

从图3中还可以发现,当pH从2.94升高至5.00时,E峰的激发波长从245 nm蓝移至230 nm,发射波长从420 nm蓝移至395 nm,这可能是因为发光基团含有的吸电子基团(如羧基、羰基等)在去质子化作用下使荧光峰发生了蓝移^[28]。当pH从8.96升高至13.09时,E峰的发射波长从390 nm红移至405 nm,并伴随着荧光强度略微降低的现象,表明E峰荧光物质的结构的共轭度有所增加。

2.2.2 pH值对荧光峰强度的影响

图4展示了pH值对漂洗废水荧光峰强度的影响,由结果可以看出以下几点。

1) A峰的荧光强度变化趋势与B峰相似,但A峰的荧光强度变化幅度较小。B峰作为荧光强度最大的峰,受pH值的影响最为明显。当pH从1.10升高至约7时,B峰的荧光强度逐渐增大;在pH≈7时其荧光强度达到最大,并显著高于其他荧光峰;当pH从7升高至13.09时,其荧光强度逐渐减弱。引起这种现象的原因可能是:当pH从1.10升高至7时,分子间与分子内的氢键作用减弱,并且类酪氨

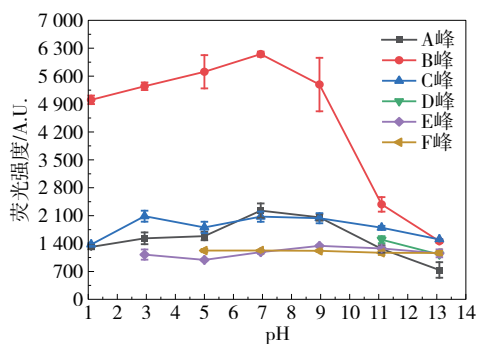


图4 pH对漂洗废水荧光峰强度的影响

Fig. 4 Effect of pH on the fluorescence peak intensity of the rinsing wastewater

酸物质中的酚类官能团与阴离子相互排斥,使得类酪氨酸的刚性平面结构增强,因此荧光强度增大^[30];当pH从7升高至13.09时,在去质子化过程中B峰对应的荧光物质中取代基的氢键被破坏,减弱了分子刚性平面结构,因此荧光强度降低^[28]。

2) C峰的荧光强度变化趋势与A、B峰有较大差异。在pH为2.94时,C峰的荧光强度达到最大;在

强酸($\text{pH}=1.10$)环境下,C峰的荧光强度较低,引起这一现象的原因可能是C峰对应的部分荧光物质中含有弱酸性基团,在 $\text{pH}=1.10$ 时过度质子化,破坏了C峰荧光物质的共轭体系,导致荧光强度较低;当 pH 从2.94升高至5.00时,其荧光强度显著下降;当 pH 从7升高至13.09时,C峰对应的荧光物质中的羟基官能团在去质子化过程中发生解离,导致荧光强度逐渐降低^[31]。

3)D峰在 $\text{pH}\geq 11.10$ 时出现,当 pH 从11.10升高至13.09时,其荧光强度降低。E峰的荧光强度变化趋势相对于A、B、C峰较为平缓,这可能与E峰对应的荧光物质中含有碱性基团有关。在 $\text{pH}=8.96$ 时,E峰的荧光强度达到最大;在 $\text{pH}>9$ 时其荧光强度趋于平稳。随着 pH 的升高,F峰的荧光强度变化很小,表明其几乎不受 pH 值的影响。冯伟莹等^[32]

发现类腐殖质的荧光峰对 pH 值变化不敏感,认为这是由于类腐殖质结构复杂并且含有大量稳定官能团(如芳香环、醚键)。

2.3 腐殖酸对漂洗废水荧光光谱的影响

腐殖质是自然水体中重要的有机物,在我国东北地区的自然水体中,腐殖质的质量浓度可达10~30 mg/L ^[33]。腐殖酸作为腐殖质的重要组成部分,其结构含有多种活性官能团,具有金属阳离子结合特性、氧化还原特性等,会显著影响水体中荧光物质的发光特性^[34]。

2.3.1 腐殖酸对荧光峰数量与位置的影响

图5为不同腐殖酸质量浓度下漂洗废水的荧光光谱($\text{pH}=12$)。可以看出,当腐殖酸质量浓度从0 mg/L 升高至10 mg/L 时,漂洗废水的荧光峰数量未

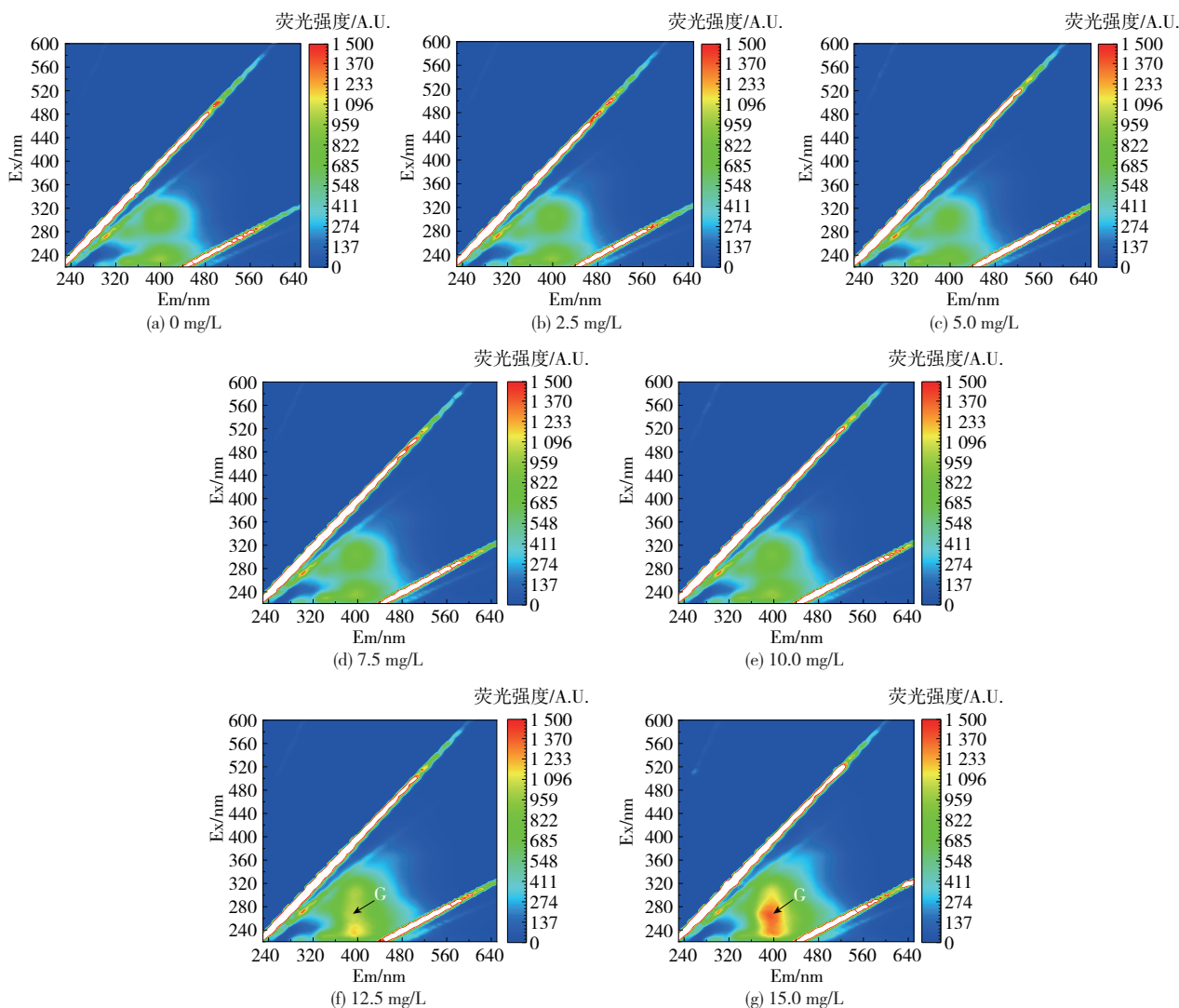


图5 不同腐殖酸质量浓度下漂洗废水的荧光光谱($\text{pH}=12$)

Fig. 5 Fluorescence spectra of the rinsing wastewater at different mass concentrations of humic acid ($\text{pH}=12$)

发生明显变化, A~F峰的位置未发生显著的红移或蓝移。当腐殖酸质量浓度为 12.5 mg/L 和 15 mg/L 时, 在 E_x/E_m 为 265~275/395 nm 处出现新的类腐殖质荧光峰——G 峰。

图 6 为腐殖酸的荧光光谱。可以看出腐殖酸在 E_x/E_m 为 270/410~440 nm 处有明显的荧光峰, 但与 G 峰的发射波长略有差异。假设腐殖酸与漂洗废水不发生化学反应, 其荧光信号具有可加和性。图 7 为漂洗废水与腐殖酸的数据矩阵叠加后的荧光光谱, 图中出现了与 G 峰相似的荧光峰——G1 峰, 其 E_x/E_m 为 280/405 nm。G 峰与 G1 峰的激发波长仅相差 5~15 nm, 发射波长仅相差 10 nm, 但 G 峰的荧光强度相比 G1 峰下降了约 20%。G 峰可能是由腐殖酸产生的, 但存在荧光猝灭现象, 表明腐殖酸与漂洗废水发生了反应。在腐殖酸质量浓度为 0~10 mg/L 时, G 峰并未显现, 这可能是由于腐殖酸浓度过低, 荧光强度较弱, 腐殖酸的 G 峰被 E 峰和 F 峰所掩盖。G 峰荧光猝灭的原因可能是腐殖酸与废水中金属阳离子发生络合, 络合产物使荧光产生静态猝灭, 因此 G 峰的荧光强度相比 G1 峰有所减弱^[34-35]。

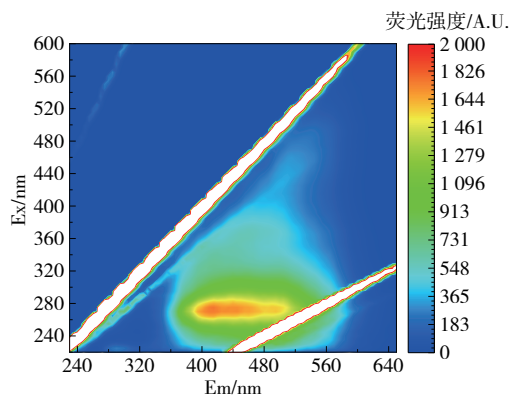


图 6 腐殖酸的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectrum of humic acid

2.3.2 腐殖酸对荧光峰强度的影响

图 8 为腐殖酸质量浓度对漂洗废水荧光峰强度的影响 ($pH=12$), 由结果可以看出以下几点。

1) 当腐殖酸质量浓度从 0 mg/L 升高到 5 mg/L 时, A 峰的荧光强度显著增大; 随着腐殖酸质量浓度继续上升, A 峰的荧光强度并未持续增大, 而是在一定范围内小幅度波动。A 峰的荧光强度出现此变化趋势, 可能是由于腐殖酸表面含有大量的羧基与羟

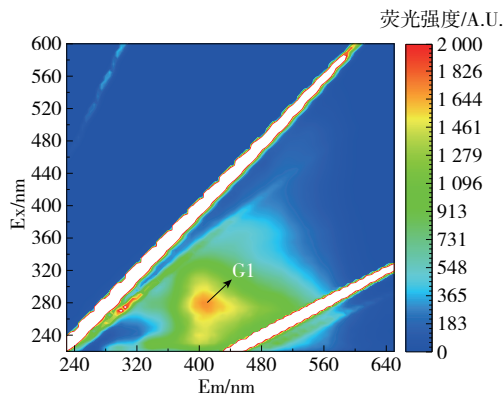


图 7 漂洗废水与腐殖酸的数据矩阵叠加后的荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence spectrum after superimposing the data matrices of the rinsing wastewater and humic acid

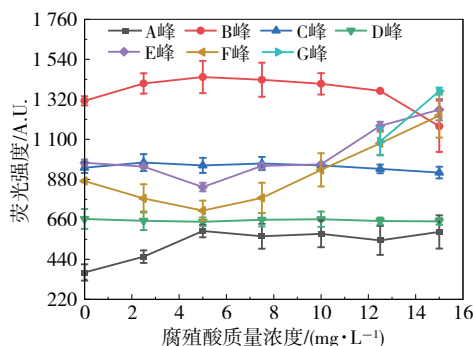


图 8 腐殖酸质量浓度对漂洗废水荧光峰强度的影响 ($pH=12$)

Fig. 8 Effect of the mass concentration of humic acid on the fluorescence peak intensity of the rinsing wastewater ($pH=12$)

基等官能团^[36], 羟基官能团属于给电子官能团, 可以与 A 峰对应的荧光物质共享共轭 π 电子结构, 扩大了 A 峰对应的荧光分子的共轭双键体系, 从而使荧光增强^[9,28]。随着腐殖酸浓度继续增加, 腐殖酸与 A 峰对应的荧光物质的络合反应趋于饱和, 因此 A 峰的荧光强度趋于平稳。

2) 当腐殖酸质量浓度从 0 mg/L 升高到 12.5 mg/L 时, B 峰的荧光强度保持相对稳定, 仅在腐殖酸质量浓度升高到 15 mg/L 时荧光强度才明显下降。

3) 随着腐殖酸质量浓度的增加, C 峰与 D 峰的荧光强度保持稳定, 表明腐殖酸浓度对这两个峰的荧光强度影响较小。

4) E 峰与 F 峰的荧光强度变化趋势一致。随着腐殖酸质量浓度从 0 mg/L 增加到 5 mg/L, 这两个峰的荧光强度均下降并且在 5 mg/L 时达到最低。Boguta 等^[37]的研究表明, 腐殖酸在碱性环境下发生

水解,使腐殖酸带负电荷,腐殖酸与水中的 Zn^{2+} 发生络合反应,络合产物导致显著的荧光猝灭。当腐殖酸的质量浓度从5 mg/L增加至15 mg/L时,E峰与F峰的荧光强度逐渐增大,这可能是外源性腐殖酸为E峰与F峰对应的荧光物质提供给电子官能团($-\text{OH}$),增加了荧光物质中电子从基态向激发态跃迁的可能性,从而增强了E峰与F峰的荧光强度^[38]。

5)G峰在腐殖酸质量浓度达到12.5 mg/L时出现,其荧光强度随着腐殖酸浓度的增加而增大,增大趋势显著高于E峰与F峰。

3 结论

本研究系统探讨了钢材表面漂洗废水的荧光特征以及pH和腐殖酸对其荧光光谱的影响,得到以下结论。

(1)漂洗废水的荧光图谱中共有6个荧光峰(A~F峰),3个主要荧光组分(C1~C3)。其中A、B、C、D峰属于类蛋白质荧光峰,E、F峰属于类腐殖质荧光峰,B峰的荧光强度最大。

(2)pH值对漂洗废水的荧光光谱有显著影响。荧光峰数量随着pH值升高而逐渐增加,在 $\text{pH} \geq 11.10$ 时出现D峰,不同pH值下A、B、C峰的位置比较稳定,B峰的荧光强度受pH值的影响最为明显。

(3)较低质量浓度(0~10 mg/L)的腐殖酸对荧光峰数量及位置无显著影响,较高质量浓度(≥ 12.5 mg/L)的腐殖酸使荧光光谱中出现新的类腐殖质荧光峰(G峰);当腐殖酸的质量浓度大于5 mg/L时,类腐殖质荧光峰的强度显著增大,类蛋白质荧光峰的强度变化相对较小。

参考文献:

- [1] LIANG D X, JI M H, ZHU S Y, et al. A novel Fe recycling method from pickling wastewater producing a KFeS_2 whisker for electroplating wastewater treatment[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2021, 7(8): 1480–1491.
- [2] SUN Z Y, LI Y, LI M, et al. Steel pickling rinse wastewater treatment by two-stage MABR system: reactor performance, extracellular polymeric substances (EPS) and microbial community [J]. Chemosphere, 2022, 299: 134402.
- [3] SCHIEMANN M, WIRTZ S, SCHERER V, et al. Spray roasting of iron chloride FeCl_2 : laboratory scale experiments and a model for numerical simulation [J]. Powder Technology, 2012, 228: 301–308.
- [4] AZIZTORGHABEH A, RASHCHI F, BABAKHANI A, et al. Synergistic extraction and separation of $\text{Fe}(\text{III})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ using TBP and D2EHPA [J]. Separation Science and Technology, 2017, 52(3): 476–486.
- [5] ZHAO S S, LIU H J, QIE M J, et al. Stable isotope analysis for authenticity and traceability in food of animal origin [J]. Food Reviews International, 2023, 39(5): 2969–2989.
- [6] 田桂花,范子琳,邓震宇,等. 基于化学指纹和稳定同位素指纹的柴油溯源技术研究[J]. 消防科学与技术, 2025, 44(11): 1708–1713.
TIAN G H, FAN Z L, DENG Z Y, et al. Study on identification and traceability of diesel based on chemical fingerprint and stable isotope fingerprint [J]. Fire Science and Technology, 2025, 44(11): 1708–1713. (in Chinese)
- [7] 魏潇淑,陈远航,常明,等. 流域水污染监测与溯源技术研究进展[J]. 中国环境监测, 2022, 38(5): 27–37.
WEI X S, CHEN Y H, CHANG M, et al. Research progress on the monitoring and traceability technology of water pollution in river basins [J]. Environmental Monitoring in China, 2022, 38(5): 27–37. (in Chinese)
- [8] SHEN J, DENG S B, WU J. Identifying pollution sources in surface water using a fluorescence fingerprint technique in an analytical chemistry laboratory experiment for advanced undergraduates [J]. Journal of Chemical Education, 2021, 99(2): 932–940.
- [9] LEE Y K, HONG S, HUR J. Copper-binding properties of microplastic-derived dissolved organic matter revealed by fluorescence spectroscopy and two-dimensional correlation spectroscopy [J]. Water Research, 2021, 190: 116775.
- [10] 中国环境监测总站. 基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南(试行)[EB/OL]. (2022-11-14) [2026-04-24]. <https://www.cnemc.cn/jcgf/shj/202212/P020221209372990969577.pdf>.
China National Environmental Monitoring Centre. Technical guidelines for pollution source monitoring based on

- water quality fluorescence fingerprint (trial version)[EB/OL]. (2022-11-14) [2026-04-24]. <https://www.cnemc.cn/jcgf/shj/202212/P020221209372990969577.pdf>. (in Chinese)
- [11] 中华人民共和国生态环境部. 入河入海排污口监督管理技术指南 水质荧光指纹溯源方法: HJ 1407—2024 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical guideline for supervision and management of sewage outfalls into environmental water bodies—Source tracing of aqueous fluorescence fingerprint methods: HJ 1407—2024 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2024. (in Chinese)
- [12] LIU B, WU J, CHENG C, et al. Identification of textile wastewater in water bodies by fluorescence excitation emission matrix-parallel factor analysis and high-performance size exclusion chromatography[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 617–623.
- [13] SHEN J, LIU B, CHAI Y D, et al. Characterizing fluorescence fingerprints of different types of metal plating wastewater by fluorescence excitation - emission matrix [J]. *Environmental Research*, 2021, 194: 110713.
- [14] 熊秋燃, 沈鉴, 胡远, 等. 基于水质荧光指纹技术的复合污染河道溯源研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2024, 44(6): 1773–1780.
- XIONG Q R, SHEN J, HU Y, et al. Study on pollution source identification of composite polluted river based on aqueous fluorescence fingerprint technology [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2024, 44(6): 1773–1780. (in Chinese)
- [15] 张毅, 刘传畅, 程澄, 等. 长江入海口段水质荧光指纹特征解析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(12): 3948–3953.
- ZHANG Y, LIU C Y, CHENG C, et al. Analysis of fluorescence fingerprint characteristics of water quality in the estuary of the Yangtze river[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(12): 3948–3953. (in Chinese)
- [16] RODRÍGUEZ-VIDAL F J, GARCÍA-VALVERDE M, ORTEGA-AZABACHE B, et al. Characterization of urban and industrial wastewaters using excitation-emission matrix (EEM) fluorescence: searching for specific fingerprints[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 263: 110396.
- [17] 李小倩, 刘望, 何宁洁, 等. 炼油污染场地地下水 DOM 三维荧光指纹特征及指示意义[J]. *地球科学*, 2024, 49(6): 2199–2212.
- LI X Q, LIU J, HE N J, et al. Fluorescence excitation-emission matrix characteristics and implication of dissolved organic matter in groundwater at a typical refinery-polluted site[J]. *Earth Science*, 2024, 49(6): 2199–2212. (in Chinese)
- [18] 宋逸明, 沈鉴, 刘传畅, 等. 吡啶、3-甲基吡啶和 L-色氨酸的荧光量子产率和荧光寿命[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(12): 3758–3762.
- SONG Y M, SHEN J, LIU C Y, et al. Fluorescence quantum yield and fluorescence lifetime of indole, 3-methylindole and L-tryptophan [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(12): 3758–3762. (in Chinese)
- [19] ISHII S K L, BOYER T H. Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: a critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4): 2006–2017.
- [20] YU H B, SONG Y H, LIU R X, et al. Identifying changes in dissolved organic matter content and characteristics by fluorescence spectroscopy coupled with self-organizing map and classification and regression tree analysis during wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2014, 113: 79–86.
- [21] SHEN J, LIU B, WU J, et al. Characterization of fluorescent dissolved organic matters in metalworking fluid by fluorescence excitation-emission matrix and high-performance liquid chromatography [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124703.
- [22] KUANG L T, LIU R, JIN M, et al. Characterization and recognition of three-dimensional excitation-emission matrix spectra of wastewater from six typical categories [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 157: 206–219.
- [23] MURPHY M P, HOLMGREN A, LARSSON N G, et al. Unraveling the biological roles of reactive oxygen species [J]. *Cell Metabolism*, 2011, 13(4): 361–366.
- [24] CARSTEA E M, BRIDGEMAN J, BAKER A, et al. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: a review[J]. *Water Research*, 2016, 95: 205–219.
- [25] HUANG X M, FU X W, ZHAO Z C, et al. The telltale fluorescence fingerprints of sewer flows for interpreting

- the low influent concentration in wastewater treatment plant[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 349: 119517.
- [26] JI S, LIM J H, CHOI M, et al. Assessment of effluent water quality according to aquaculture activities using absorption and fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2026, 222: 118729.
- [27] ABDELRAKY A, SHARMA S, SEFELNASR A, et al. The fate of dissolved organic matter (DOM) during bank filtration under different environmental conditions: batch and column studies[J]. *Water*, 2018, 10(12): 1730.
- [28] 许金钩,王尊本. 荧光分析法[M]. 3版. 北京:科学出版社,2006.
- XU J G, WANG Z B. Fluorescence analysis method [M]. 3rd ed. Beijing: Science Press, 2006. (in Chinese)
- [29] 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)
- [30] HALL K J, LEE G F. Molecular size and spectral characterization of organic matter in a meromictic lake [J]. *Water Research*, 1974, 8(4): 239-251.
- [31] QIN Y Y, YANG Y R, QIN J J, et al. pH-responsive fluorescence EEM to titrate the interaction between fluorophores and acid/base groups in water-soluble organic compounds of PM_{2.5}[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8(2): 108-113.
- [32] 冯伟莹,王圣瑞,张生,等. pH对洱海沉积物-上覆水溶解性有机质荧光特征影响[J]. *环境化学*, 2014, 33(2): 229-235.
- FENG W Y, WANG S R, ZHANG S, et al. Effect of pH on the fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the sediment and overlying water from Erhai Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(2): 229-235. (in Chinese)
- [33] WEN Z D, HAN J R, SHANG Y X, et al. Spatial variations of DOM in a diverse range of lakes across various frozen ground zones in China: insights into molecular composition[J]. *Water Research*, 2024, 252: 121204.
- [34] 闫淑霞,刘春花,梁岩. 腐殖酸的结构特性与应用研究进展[J]. *天然产物研究与开发*, 2017, 29(3): 511-516.
- YAN S X, LIU C H, LIANG Y. Review on structural properties and multiple functionalities of humic acids[J]. *Natural Product Research and Development*, 2017, 29(3): 511-516. (in Chinese)
- [35] TENG C Y, JING X Y, ZHANG H F, et al. Spectroscopic investigation of the binding behavior of Cd²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺ and Fe³⁺ with humic acid of varying molecular weights [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 71: 107434.
- [36] GONG B, CHEN W, SIT P H L, et al. Multiple spectroscopic insights into the interaction mechanisms between proteins and humic acid [J]. *Water Research*, 2023, 243: 120424.
- [37] BOGUTA P, SOKOŁOWSKA Z. Interactions of Zn(II) ions with humic acids isolated from various type of soils. Effect of pH, Zn concentrations and humic acids chemical properties[J]. *PLoS One*, 2016, 11(4): e0153626.
- [38] 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)

Fluorescence spectrum characteristics of the rinsing wastewater from a steel surface

LI RuiKai^{1,2,3} XIONG QiuRan^{2,4} LIU ChuanYang³ MAO JinTao^{2,4} SHEN Jian^{2,4}
WU XiaoJin^{2,4} CHENG Cheng^{2,3*} KONG LingZhao^{1*} WU Jing^{2,3,4}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009;

2. Research Center of Environmental Technology in Pollution Source Identification and Precise Supervision, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084; 3. Research and Development Center of Advanced Environmental Supervision Technology and Instrument, Research Institute for Environmental Innovation (Suzhou), Tsinghua, Suzhou 215163; 4. State Key Laboratory of Regional Environment and Sustainability, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The wastewater from the surface rinsing of steel products is complex in composition and has a high pollution load, posing significant environmental hazards. To enable precise supervision and traceability of the wastewater from steel surface rinsing, the rinsing wastewater from steel surfaces at a typical enterprise was selected as the research object. Aqueous fluorescence fingerprint technology based on three-dimensional fluorescence spectroscopy (3D-EEM) was employed to investigate the fluorescence characteristics of the rinsing wastewater and the influence of pH and humic acid on the fluorescence spectra. The results show that the fluorescence fingerprint spectrum of the rinsing wastewater presents six characteristic fluorescence peaks: peaks A, B, C, D, E, and F. Their excitation wavelength/emission wavelengths (Ex/Em) are 225/295 nm, 275/305 nm, 230/340 nm, 280/340 nm, 240/395 nm, and 305/395 nm respectively. Peaks A, B, C, and D are protein-like fluorescence peaks, and peak B has the highest fluorescence intensity. Peaks E and F are fluorescence peaks of humic substances. pH has a significant impact on the fluorescence peaks of the rinsing wastewater. As the pH value decreases, peaks D, E, and F gradually disappear. The fluorescence intensity of peak B is most sensitive to changes in pH, and reaches a maximum at neutral pH. When the mass concentration of humic acid is low (0–10 mg/L), the number and position of the fluorescence peaks do not change significantly with concentration. When the mass concentration of humic acid is high (≥ 12.5 mg/L), a new humic-like fluorescence peak (G peak) appears at an Ex/Em of 265–275/395 nm. As the concentration of humic acid increases, the fluorescence intensity of peak A initially increases and then stabilizes, while the fluorescence intensities of peaks E and F initially decrease and then increase. These results not only expand the fluorescence fingerprint database of the rinsing wastewater from steel surfaces, but also provide a scientific basis for the precise pollution source identification of such wastewater in complex water environments.

Key words: rinsing wastewater from a steel surface; three-dimensional fluorescence spectroscopy (3D-EEM); aqueous fluorescence fingerprint; pH; humic acid; precise pollution source identification

(责任编辑: 于少云)