

筲箕湖 CDOM 的三维荧光光谱及其污染示踪研究

卓健富, 郭卫东*, 邓 荀, 张志英, 徐 静, 黄凌凤

厦门大学海洋与环境学院, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘 要 测定了 2008 年 4~5 月厦门筲箕湖 52 个 CDOM 样的三维荧光及吸收光谱, 以探讨利用其光谱特征示踪高污染近海浅水湿地生物修复过程中有机污染程度的可行性。利用平行因子分析对三维荧光光谱进行解谱。结果表明, 筲箕湖 CDOM 可识别出 3 类 5 个荧光组分, 包括类腐殖质荧光组分 C1 (240, 325/422 nm) 和 C5 (260, 380/474 nm)、类蛋白质荧光组分 C2 (225, 275/350 nm) 和 C4 (240, 300/354 nm) 以及有机污染组分 C3 (225/342 nm), 其中 C3 可作为外来有机污染物输入的指纹特征。松柏湖干渠及污水处理厂排放口 C3 组分及 DOC 浓度很高, 表明周边污水输入是筲箕湖有机污染的主要来源。类腐殖质荧光组分 C1 及吸收系数 $a(280)$ 与 COD 之间、类蛋白质荧光组分 C2 与 BOD_5 之间均具有很好的线性相关关系, 表明 CDOM 的光谱特性可很好地指示有机污染程度, 对评价有机污染严重水域生物修复作用机理及效果有重要的参考价值。

关键词 有色溶解有机物; 三维荧光光谱; 平行因子分析; 有机污染; 筲箕湖

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)06-1539-06

引 言

有机污染是水环境污染的一个重要方面, 目前常用的指标如化学需氧量(COD)、生物需氧量(BOD)等都未能直接反映水体中有机物的真实含量, 同时测量过程繁杂, 消耗的试剂也污染环境。此外, 淡水、海水 COD 分析方法也不统一。近年来, 溶解有机物(DOM)的荧光及吸收光谱分析已被用于指示污水^[1,2]、河流^[3,4]、湖泊^[5]及城市供水^[6]等水体中有机污染的程度, 这些光谱分析手段具有简便、快速、不破坏样品、不消耗化学药剂等优点。另外, 利用荧光光谱分析还可实现饮用水、污水等处理过程的实时在线监测^[7]。

有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光光谱(EEMs)提供了水环境中 DOM 荧光性质的大量“指纹”信息, 荧光组分的类型及其强度变化可同时定性及定量地揭示 DOM 的性质及含量变化^[8,9]。传统的鉴别荧光组分的办法是寻峰法^[9], 该法只考虑 EEMs 谱图中的少数几个点, 且荧光峰之间的叠加可能导致有些峰无法识别, 因此这种识谱方法并不可靠, 而且相当费时。近年来, Stedmon 等利用平行因子分析(PARAFAC)方法来对 CDOM 的三维荧光光谱进行解谱, 可

客观地识别出样品中各个荧光组分的特征及其浓度^[10,11]。

筲箕湖位于厦门岛西南部, 是中国东南沿海一处典型的高污染海洋浅水湿地, 近年来的水质仍多为劣四类海水。为此, 我们在该湖区开展了利用浮床植物进行生物修复的关键技术研究。本文于 2008 年 4~5 月对筲箕湖进行了 4 次采样, 利用 PARAFAC 方法对 CDOM 的三维荧光光谱进行组分识别, 观测各荧光组分的分布变化特征, 借以探讨湖区有机污染的来源及其影响因素, 同时分析这些光学性质与传统的有机污染指标(COD、 BOD_5)之间的关系, 为今后深入开展生物修复对水体中有机污染的治理机理及程度评价奠定基础。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与预处理

于 2008 年 4~5 月上、下旬在筲箕湖 13 个站位分别采集表层水样(图 1)。样品带回实验室后立即用孔径 0.7 μm 的玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F)过滤, 收集滤液作 DOC 样, 酸化后冷冻保存待测; 剩余滤液再用孔径 0.2 μm 的聚碳酸酯滤膜过滤, 滤液立即进行光谱分析。

收稿日期: 2009-07-02, 修订日期: 2009-10-26

基金项目: 国家(863 计划)项目(2007AA091704), 国家自然科学基金项目(40776041, 40676046)和新世纪优秀人才支持计划项目资助

作者简介: 卓健富, 1987 年生, 厦门大学海洋与环境学院硕士研究生 e-mail: zjfwjwin@gmail.com

*通讯联系人 e-mail: wdguo@xmu.edu.cn

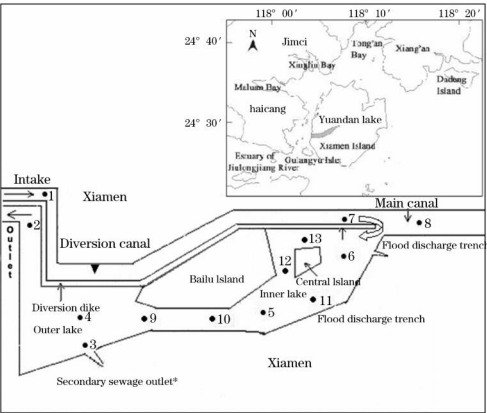


Fig 1 Map of sampling sites in Yundang Lagoon

1.2 CDOM 的光谱分析

1.2.1 三维荧光光谱

采用 Cary Eclipse 荧光光度计(美国瓦里安公司)进行 EEMs 分析。激发光源为 150 W 氙弧灯, PMT 电压 780 V, 激发和发色单色仪的狭缝宽度分别设为 10 和 5 nm, 激发波长(Ex)范围从 220~450 nm, 步长 5 nm; 发射波长(Em)范围从 230~600 nm, 步长 2 nm。扫描光谱进行仪器自动校正。以 Milli-Q 水作为空白。高浓度 CDOM 样品均进行稀释以避免内过滤效应的干扰。

1.2.2 EEMs 的平行因子分析(PARAFAC)

62 个 EEMs 组成一个 $I \times J \times K$ 的三维数据集 X 中, 这些数据集可以分解为一系列的三线性残差矩阵^[12,13], 数学表达式为

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

式中 X_{ijk} 是第 i 个样品的第 j 个发射波长和第 k 激发波长的荧光强度; σ_{ijk} 为残余噪音, 表征模型中不可变部分; c_{if} 为第 f 个组分浓度占 i 个样品的浓度比例; b_{jf} 和 a_{kf} 分别为第 f 个组分在第 j 个发射波长和第 k 激发波长上估算数值; F 为组

分数目; $PC(f)$ 为第 f 主成分 EEMs。

标准的 PARAFAC 算法是基于交互最小二乘算法使得残差平方和(SSR)最小, 可表示为

$$SSR = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \sigma_{ijkl}^2$$

首先确定组分数目 F , 初始化 a 和 b , 根据三维矩阵和初始 a 和 b 估算 c , 再根据三维矩阵和初始 c 和 b 估算 a , 再根据三维矩阵和初始 a 和 c 估算 b , 重复上面 3 个估算过程, 直到残差平方和达到收敛标准收敛, 本文收敛标准为 10^{-6} 。

各组分的荧光强度 F_{max} 以 Raman 单位(R. U., nm^{-1})表示, 即激发波长为 350 nm 时水的 Raman 峰的积分强度^[14]。

1.2.3 吸收光谱分析

采用 UV-2300 紫外-可见分光光度计进行吸收光谱测定^[15]。本文选取波长 280 nm 处的吸收系数 $a(280)$ 表示其相对浓度。

1.3 其他参数的测定

COD_{Mn} 和 BOD₅ 等根据海洋监测规范(GB17378.4—2007)进行测定。叶绿素 a 等在现场用 YSI6600 水质分析仪进行测定。DOC 采用 Multi N/C 3100 TOC-TN 分析仪(德国耶拿), 利用高温催化氧化法进行测定, 以美国 Miami 大学研制的低碳水(LCW)和深海水(DSW)标样进行分析质控。

2 结果与讨论

2.1 筲筴湖 CDOM 的荧光组分

根据 PARAFAC 模型, 识别出筲筴湖 CDOM 样有 5 个荧光组分(图 2), 表 1 给出了这些组分的最大激发/发射波长的位置。组分 C1 和 C5 属于类腐殖质荧光团, 它们在河流、河口及近岸海区都曾观测到^[9, 11, 16, 17], 其中 C1 (240, 325/422 nm)主要反映了短波类腐殖质的荧光性质, 成分主要为富里酸(FA), 对应于传统上的 M/A 峰; 而 C5 (260, 380/474 nm)反映了长波类腐殖质的荧光特性, 成分主要为胡敏酸(HA)^[15], 对应于传统上的 C/A 峰。C5 具有最大的发射波长且其激发波长范围较广, 这反映其结构中高分子量和高芳香度基团的存在^[11]。

Table 1 Positions of the fluorescence maxima of the five components

Component in this study	Excitation and emission maxima, Ex/Em/nm	Description	Corresponding component in earlier study
C1	240, 325/422	短波类腐殖质, 成分主要为富里酸	230, 320/420 ^[17] 250, 325/416 ^[14]
C2	225, 275/350	类色氨酸基团	220~230, 270~280/340~350 ^[11]
C3	225/342	外来有害的有机污染物(“Xenobiotic-like substance”)	220~230/340~370 ^[2]
C4	240, 300/354	与游离或结合态蛋白质有关的类色氨酸荧光团	250, 290/356 ^[8] 240, 300/338 ^[15]
C5	260, 380/474	长波类腐殖质, 成分主要为胡敏酸	250, 360/460 ^[14] 260, 370/490 ^[15] 270, 360/478 ^[9]

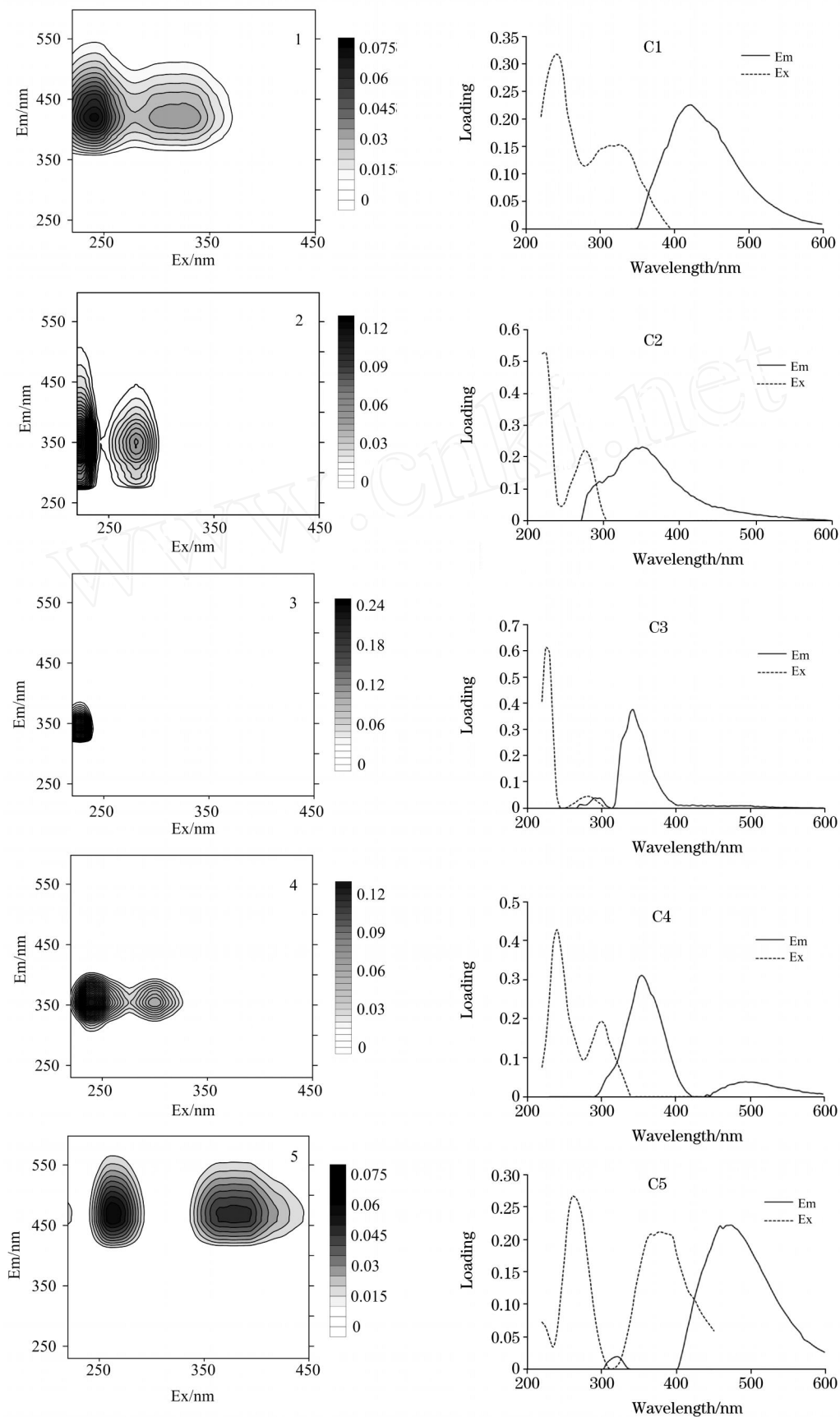


Fig 2 The five different components found by the PARAFAC model and their excitation and emission wavelengths

组分 C2 属于典型的类蛋白质荧光团,它与色氨酸单体的荧光峰一致^[17,18],因而主要为类色氨酸基团,但同时也可观测到类酪氨酸 (225/300 nm) 基团的存在。组分 C4 (240, 300/354 nm) 也被归类为与游离或结合态蛋白质有关的类色氨酸荧光团,但其激发/发射波长相对 C2 发生了红移, Murphy 等^[16]和 Kowalczyk 等^[8]报道的同类组分位置分别在 240, 300/338 nm 及 250, 290/356 nm。这可能是因为类色氨酸组分受到环境影响而发生了改变,也有可能是色氨酸的一些代谢物质的荧光峰。

组分 C3 的位置 (225/350 nm) 与 C2 的短波发射峰基本重合,该峰未在河口、海洋 CDOM 中观测到,但在垃圾渗滤液、污水等中都观测到信号很强的该峰 (220~230/340~370 nm)^[2], Baker 等推测其应为外来有害的有机污染物 (“Xenobiotic-like substance”), 如 PAHs、杀虫剂、表面活性剂等,并简称为“X”组分。

2.2 CDOM 荧光组分、 $a(280)$ 及 DOC 的空间分布

根据 PARAFAC 模型得到的各个组分的得分 (I) 表征了它们在水环境中的含量大小,这里以 5 个组分的得分之和 (I_{tot}) 来表征 CDOM 的荧光物质浓度,筲筴湖 I_{tot} 的范围为 1.11~6.72, 平均为 2.60。从图 3 可见,4 次采样期间 I_{tot} 的空间变化趋势基本一致,其中 3[#] 和 8[#] 点的得分明显高于其他站点。吸收系数 $A(280)$ 和 DOC 的分布趋势与之相似,也是 3[#] 和 8[#] 点最高。3[#] 点靠近污水处理厂二级污水排放口,每天有经过处理但有机物含量仍较高的城市污水输入;8[#] 点位于干渠上,松柏湖每天有大量未经处理的生活污水通过干渠输入筲筴湖。显然,污水输入是导致这些区域高 I_{tot} 的主要原因。位于进水口的 1[#] 站位的 I_{tot} 都很低,表明从西海域输入的海水中荧光有机物含量不高,因此利用涨潮引入海水到筲筴湖,对降低该湖的有机污染程度是有利的。

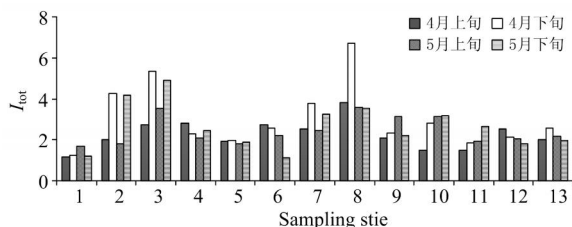


Fig 3 Spatial variations of the total score of the five components in Yundang Lagoon

2.3 近海高污染浅水湿地 CDOM 的荧光指纹特征

CDOM 荧光组分的种类及其强度提供了表征其性质与浓度变化的定性及定量指标。根据 PARAFAC 模型鉴别出筲筴湖有 5 个荧光组分,它们可分为 3 类,即类腐殖质 (C1, C5)、类蛋白质 (C2, C4) 和“X”组分 (C3),其中“X”组分只在污水中被观测到,因而可将其视为污染输入的指示剂。以 4 月下旬的样品为例 (图 4),高污染的 8[#] 和 3[#] 点“X”组分含量很高,与 Baker 等^[2] (2004) 的研究结果一致,因此“X”组分可作为类似于筲筴湖这样的近海高污染浅水湿地的一种荧光指纹特征。

此外,这些受到污水输入影响的站位中类蛋白质荧光组

分的含量也比较高,它们通常在污水中的含量也很高^[13],可能是由于污水中微生物活动作用的结果。因此高含量的类蛋白质荧光组分也可作为污染输入的一种辅助指示。当然,海区现场的浮游生物活动也可产生类蛋白质荧光组分^[19,20],特别是在水华期间,大量的类蛋白质组分可被释放到海水中,因此,该组分并不能作为判断是否存在污染输入的绝对指标。

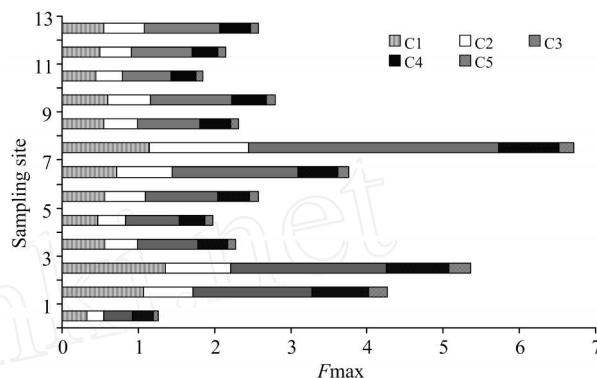


Fig 4 Scores of the five components of CDOM samples in late April

从上述分析中不难发现,利用 PARAFAC 处理污染水体 CDOM 的 EEMs 较之传统的寻峰法具有明显的优越性。“X”组分的位置与类色氨酸组分的短波激发峰 (R 峰)^[17] 几乎重叠,采用传统方法根本不能将其进行识别,也就无法发现该污染指纹特征。反过来也说明,完全将该位置视为类色氨酸的一个荧光峰对污染水域而言实际上是不正确的。此外,传统上,将 A 峰并列视为与 C 和 M 峰性质不同的荧光峰^[9],但 PARAFAC 的结果表明,一方面 EEMs 图中 A 峰所在的区域并不只有一个峰,而实际上是 2 个甚至多个峰的叠加,另一方面这几个峰与 C 和 M 峰之间存在内在的对应关系^[16],因此有关 A 峰的认识也需要进行修正。

2.4 CDOM 的光学性质与 COD 和 BOD 之间的关系

CDOM 的吸收与荧光性质与 COD 之间的相关性已有不少报道^[19],表明了用 DOM 光学性质反演水体 COD 浓度的可行性。本文分析了 4 月份及 5 月上旬 3 个航次 39 个样品 CDOM 的吸收系数及各荧光组分与 COD 之间的关系,从表 2 可见, $a(280)$ 、各荧光组分及其总和与 COD 之间都具有一定的相关关系,其中 $a(280)$ 、类腐殖质荧光组分 C1、以及所有荧光组分之和与 COD 的相关性最好,可作为筲筴湖 COD 浓度高低比较好的一类指示剂。

CDOM 的吸收和荧光组分与生化需氧量 (BOD_5) 的相关性普遍不及 COD (表 2),仅类色氨酸荧光组分 C2 例外,它与 BOD_5 线性相关程度最高,相关系数 r 达到 0.88,表明可将其作为筲筴湖 BOD_5 浓度高低的一种替代性指标。类似的结果已有不少文献报道^[3,7]。 BOD_5 反映的是水体中能够被好氧微生物氧化分解掉的有机物的含量,而蛋白质、氨基酸之类正好都是易被微生物降解利用的有机物,通常在污水中的浓度也很高,也常被用作污染的一种荧光“指纹”特征^[7],因此类色氨酸荧光组分与 BOD_5 之间很好的相关性就不难理

解了。

筲箕湖目前已经成为中国近海利用海马齿 (*Sesuvium portulacastrum*) , 盐角草 (*Salicornia europaea*) 等耐全海水修复植物开展高污染浅水湿地生态修复的示范区域^[20]。上

快速监测, 如果采用 CDOM 探头, 则可开展生物修复过程中水体有机污染程度变化的现场长期动态观测, 对评价修复作用机理及修复效果具有重要的参考价值。

Table 2 Linear relationships between the optical properties of CDOM and COD_{Mn} and BOD₅

	<i>a</i> (280)	COD _{Mn}	BOD ₅
<i>a</i> (280)	—	<i>r</i> = 0. 752	<i>r</i> = 0. 627
C1	<i>r</i> = 0. 952	<i>r</i> = 0. 762	<i>r</i> = 0. 589
C2	<i>r</i> = 0. 784	<i>r</i> = 0. 617	<i>r</i> = 0. 885
C3	<i>r</i> = 0. 739	<i>r</i> = 0. 676	<i>r</i> = 0. 472
C4	<i>r</i> = 0. 895	<i>r</i> = 0. 654	<i>r</i> = 0. 561
C5	<i>r</i> = 0. 974	<i>r</i> = 0. 720	<i>r</i> = 0. 529
Sum	<i>r</i> = 0. 914	<i>r</i> = 0. 753	<i>r</i> = 0. 655

注: 样品数 *n* = 39

述结果表明, 利用简便、无污染的 CDOM 吸收和荧光性质的分析, 可实现类似筲箕湖这样的高污染水体有机污染程度的

4 结 论

本文利用平行因子分析 (PARAFAC) 方法对厦门筲箕湖 CDOM 的三维荧光光谱 (EEMs) 进行解谱, 共鉴别出 3 类 5 个荧光组分, 除类腐殖质荧光及类蛋白质荧光组分外, 新发现一个具有外来有机污染输入指纹特征的荧光组分 (225/ 342 nm), 反映了 PARAFAC 处理 EEMs 的显著优越性。CDOM 的类腐殖质荧光组分及吸收系数 *a*(280) 与 COD 之间、类蛋白质荧光组分与 BOD₅ 之间较好的线性相关性, 表明这些光谱参数对有机污染程度有很好的指示作用, 可将其作为筲箕湖生物修复作用机理及修复效果研究的重要参考指标。

致谢: 感谢厦门市筲箕湖管理中心在采样及 COD 等水质参数分析方面提供的帮助。

参 考 文 献

[1] Baker A. Environment Science & Technology, 2001, 35(5) : 948.

[2] Baker A, Curry M. Water Research, 2004, 38(10) : 2605.

[3] Baker A, Inverarity R. Hydrological Processes, 2004, 18(15) : 2927.

[4] ZHONG Run-sheng, ZHANG Xi-hui, GUAN Yun-tao, et al(钟润生, 张锡辉, 管运涛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(2) : 347.

[5] Wang Z G, Liu W Q, Zhao N J, et al. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(7) : 787.

[6] Hur J, Hwang S J, Shin J K. Water Air And Soil Pollution, 2008, 191(1-4) : 231.

[7] Henderson R K, Baker A, Murphy K R, et al. Water Research, 2009, 43(4) : 863.

[8] Kowalczuk P, Durako M J, Young H, et al. Marine Chemistry, 2009, 113(3-4) : 182.

[9] Coble P G. Marine Chemistry, 1996, 51: 325.

[10] Stedmon C A, Bro R. Limnology And Oceanography: Methods, 2008, 6: 572.

[11] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Marine Chemistry, 2003, 82: 239.

[12] Guo W D, Stedmon C A, Han Y C, et al. Marine Chemistry, 2007, 107(3) : 357.

[13] Lu F, Chang C H, Lee D J, et al. Chemosphere, 2009, 74(4) : 575.

[14] Determann S, Reuter R, Wagner P, et al. Deep-Sea Research Part FOceanographic Research Papers, 1994, 41: 659.

[15] Kowalczuk P, Cooper W J, Whitehead R F, et al. Aquatic Sciences, 2003, 65(4) : 384.

[16] Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, et al. Marine Chemistry, 2008, 108(1-2) : 40.

[17] Mayer L M, Schick L L, Loder T C. Marine Chemistry, 1999, 64(3) : 171.

[18] Vignudelli S, Santinelli C, Murru E, et al. Estuarine Coastal And Shelf Science, 2004, 60(1) : 133.

[19] Wu J, Pons M N, Potier O. Water Science and Technology, 2006, 53(4-5) : 449.

[20] JIANG Dan, LI Yin-xin, HUANG Ling-feng, et al(姜 丹, 李银心, 黄凌风, 等). Chinese Bulletin of Botany(植物学通报). 2008, 25 (5) : 533.

Fluorescence Excitation-Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from Yundang Lagoon and Its Indication for Organic Pollution

ZHUO Jian-fu, GUO Wei-dong^{*}, DENG Xun, ZHANG Zhi-ying, XU Jing, HUANG Ling-feng

State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs) combined with absorption spectroscopy were applied to study the optical properties of CDOM samples from highly-polluted Yundang Lagoon in Xiamen in order to demonstrate the feasibility of using these spectral properties as a tracer of the degree of organic pollution in similar polluted coastal waters. Surface water samples were collected from 13 stations 4 times during April and May, 2008. Parallel factor analysis (PARAFAC) model was used to resolve the EEMs of CDOM. Five separate fluorescent components were identified, including two humic-like components (C1: 240, 325/422 nm; C5: 260, 380/474 nm), two protein-like components (C2: 225, 275/350 nm; C4: 240, 300/354 nm) and one xenobiotic-like component (C3: 225/342 nm), which could be used as a good tracer for the input of the anthropogenic organic pollutants. The concentrations of component C3 and dissolved organic carbon (DOC) are much higher near the inlet of sewage discharge, demonstrating that the discharge of surrounding sewage is a major source of organic pollutants in Yundang Lagoon. CDOM absorption coefficient $a(280)$ and the score of humic-like component C1 showed significant linear relationships with COD_{Mn} , and a strong positive correlation was also found between the score of protein-like component C2 and BOD_5 . This suggested that the optical properties of CDOM may provide a fast in-situ way to monitor the variation of the water quality in Yundang Lagoon and that of similar polluted coastal waters.

Keywords Chromophoric dissolved organic matter; Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy; Parallel factor analysis (PARAFAC); Organic pollution; Yundang Lagoon

(Received Jul. 2, 2009; accepted Oct. 26, 2009)

^{*} Corresponding author