

河口区溶解有机物三维荧光光谱的平行因子分析及其示踪特性

郭卫东, 黄建平, 洪华生, 徐静, 邓荀

(厦门大学福建省-教育部共建海洋环境科学联合重点实验室, 厦门 361005)

摘要:利用激发发射矩阵荧光光谱(EEMs)并结合平行因子分析(PARAFAC),研究了九龙江口有色溶解有机物(CDOM)的荧光组分特征及其河口动力学行为,并探讨其作为河口区有机污染示踪指标的可行性.利用PARAFAC模型识别出九龙江口CDOM由2类4个荧光组分组成,即类腐殖质荧光组分C1(240,310/382 nm)、C2(230,250,340/422 nm)、C4(260,390/482 nm)及类蛋白质荧光组分C3(225,275/342 nm).模型结果表明,传统寻峰法指认的短波类腐殖质A峰区域(240~290/380~480 nm)实际上并非一个单独的荧光峰,而是若干荧光组分的组合,并且它与传统上指认的长波区海源类腐殖质M峰、陆源类腐殖质C峰之间存在内在联系.包含M峰的C1组分在河口区随盐度增加呈稀释降低趋势,表明M峰并不能被认为是海洋来源的专有特征峰.类腐殖质组分C1和C2在盐度<6的河口最大浑浊带区表现出一定的添加行为,之后在河口混合过程中呈保守行为,而类腐殖质荧光组分C4则在整个河口混合过程中都呈保守行为.类蛋白质荧光组分C3在河口混合过程中呈不保守行为,并且在总荧光组分中所占比例在高盐度区呈上升趋势.EEM-PARAFAC不仅可示踪九龙江不同支流DOM的特征,并且还可很好地示踪九龙江口的有机污染程度.

关键词:有色溶解有机物;三维荧光光谱;平行因子分析;河口行为;有机污染;九龙江口

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)06-4419-09

Resolving Excitation Emission Matrix Spectroscopy of Estuarine CDOM with Parallel Factor Analysis and Its Application in Organic Pollution Monitoring

GUO Wei-dong, HUANG Jian-ping, HONG Hua-sheng, XU Jing, DENG Xun

(Joint Key Laboratory of Coastal Study(XMU & FJIO), Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The distribution and estuarine behavior of fluorescent components of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) from Jiulong Estuary were determined by fluorescence excitation emission matrix spectroscopy (EEMs) combined with parallel factor analysis (PARAFAC). The feasibility of these components as tracers for organic pollution in estuarine environments was also evaluated. Four separate fluorescent components were identified by PARAFAC, including three humic-like components (C1: 240, 310/382 nm; C2: 230, 250, 340/422 nm; C4: 260, 390/482 nm) and one protein-like components (C3: 225, 275/342 nm). These results indicated that UV humic-like peak A area designated by traditional "peak-picking method" was not a single peak but actually a combination of several fluorescent components, and it also had inherent links to so-called marine humic-like peak M or terrestrial humic-like peak C. Component C2 which include peak M decreased with increase of salinity in Jiulong Estuary, demonstrating that peak M can not be thought as the specific indicator of the "marine" humic-like component. Two humic-like components C1 and C2 showed additional behavior in the turbidity maximum region (salinity < 6) and then conservative mixing behavior for the rest estuarine region, while humic-like components C4 showed conservative mixing behavior for the whole estuarine region. However, the protein-like component C3 showed nonconservative mixing behavior, suggesting it had autochthonous estuarine origin. EEMs-PARAFAC can provide fluorescent fingerprint to differentiate the DOM features for three tributaries of Jiulong River. The observed linear relationships between humic-like components and absorption coefficient $a(280)$ with chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD_5) suggest that the optical properties of CDOM may provide a fast *in-situ* way to monitor the variation of the degree of organic pollution in estuarine environments.

Key words: chromophoric dissolved organic matter (CDOM); excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs); parallel factor analysis (PARAFAC); estuarine behavior; organic pollution; Jiulong Estuary

激发发射矩阵光谱(EEMs)是近年来广泛用于研究有色溶解有机物(CDOM)荧光性质的一种分析技术^[1-6],三维光谱图中荧光峰的位置可定性指示荧光物质的类型和性质,而其荧光强度则可定量指示它们的相对浓度大小.早期鉴别荧光组分的办法

是寻峰法,并鉴别出类腐殖质、类蛋白质等荧光组

收稿日期:2009-08-07;修订日期:2009-10-12

基金项目:国家自然科学基金项目(40810069004, 40776041, 40676046);新世纪优秀人才支持计划项目

作者简介:郭卫东(1968~),男,教授,主要研究方向为海洋化学,
E-mail: wdguo@xmu.edu.cn

分^[1, 2]. 由于 CDOM 的 EEMs 通常是由若干相互叠加的荧光团组成, 这种识谱方法并不可靠, 有些峰可能无法识别, 有些峰可能指认不准确; 同时该法只考虑 EEMs 谱图中的几个峰值点, 大量数据资料被浪费; 此外, 对大量样品而言, 该方法还相当费时费力.

近年来, Stedmon 等^[7, 8]率先提出利用平行因子分析(PARAFAC)的统计手段来对 CDOM 的 EEMs 进行解谱, 鉴别其中的单一荧光组分及其浓度. 此后, PARAFAC 开始应用于确定土壤提取的有机物^[9]、陆地水环境 CDOM^[10, 11]、污染水体 DOM^[12]及大洋海水 CDOM^[13]等的 EEMs 的解谱, 并用于 CDOM 的生物降解和光降解等过程研究^[14, 15]. EEMs-PARAFAC 已成为研究水环境中溶解有机物动力学特征的重要工具. 此外, CDOM 的吸收光谱也是另一种能提供水体中有机物相对含量及相对分子量大小等定性定量信息的光谱分析手段^[16, 17], 常与荧光光谱分析方法同时使用.

河口是陆源有机物输入海洋的重要界面, 这里陆源 DOM 与海源 DOM 相互混合, 界面过程复杂. 虽然河口区 CDOM 的常规荧光及三维荧光光谱已经有大量研究, 但大多是采用传统的寻峰法, 利用 PARAFAC 处理河口区三维荧光光谱的还很少^[18], 国内则还未见报道. 此外, CDOM 的一些吸收和荧光指标已经应用于指示淡水及污水水体的水质变化^[19~21], 但在海水方面应用很少, 而利用 PARAFAC 识别的荧光组分进行海水有机污染程度的示踪研究国内外都未见报道. 本研究首次对九龙江口 CDOM 的三维荧光光谱进行 PARAFAC 分析, 鉴别和分析其荧光组分的类型和性质及其河口混合行为, 同时结合吸收光谱分析手段, 探讨 CDOM 光学性质与化学需氧量(COD)、生物需氧量(BOD₅)等传统有机污染指标的关系, 以期今后开展河口近海有机污染监测提供一种新的技术手段.

1 材料与方法

1.1 样品的采集与预处理

样品采集分两阶段进行: 2009 年 5 月 21 日在九龙江河口区设置 13 个站位(图 1), 每个站取表、底层水样; 2009 年 3 月 16 日、4 月 13 日以及 5 月 10 日在鸡屿南侧 4 号浮标处设置定点站(图 1), 每次从 09:00~14:00, 每隔 1 h 或 0.5 h 取表层水样. 水样均用 Niskin 采水器采集, CDOM 水样带回实验室后, 立即用孔径为 0.2 μm 的聚碳酸酯滤膜过滤, 收集滤液于 60 mL 棕色玻璃瓶中, 当天进行三维荧

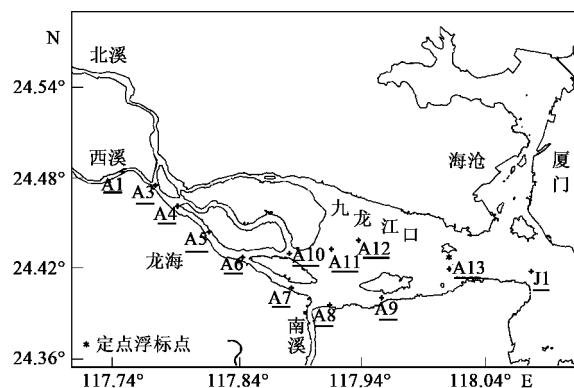


图 1 采样站示意图

Fig. 1 Map of sampling station

光光谱和吸收光谱的测定. 同步采集 COD 样品, 而 BOD₅ 样品只在 4 月 13 日和 5 月 21 日采集.

1.2 样品的测定

1.2.1 CDOM 三维荧光光谱分析

采用 Cary Eclipse 荧光分光光度计(美国, Varian)进行三维荧光光谱测定, 配以 1 cm 石英比色皿. 以 Mill-Q 水为空白, 进行荧光扫描. 扫描速度: 1 920 nm/min, 激发和发射单色仪的狭缝宽度分别为 10 nm 和 5 nm, 扫描光谱进行仪器自动校正. 激发波长(E_x)范围从 220~450 nm, 增量 5 nm; 发射波长(E_m)范围从 230~600 nm, 增量 2 nm.

1.2.2 CDOM 吸收光谱分析

采用 UV-2300 紫外-可见分光光度计进行测定, 以 Mill-Q 水为空白, 用 10 cm 石英比色皿在 240~800 nm 范围内进行光吸收测定, 测量精度为 ± 0.001 . CDOM 的光吸收系数 $a(\lambda)$ 采用非线性回归方法进行计算^[16], 以 280 nm 处的吸收系数 $a(280)$ 表示 CDOM 的相对浓度, 以 275~295 nm 与 350~400 nm 之间的光谱斜率比值 S_R 表示 CDOM 的相对分子量大小^[17].

1.2.3 COD、BOD₅ 的测定

COD、BOD₅ 等参数根据海洋监测规范 GB 17378.4-2007 进行测定.

1.3 CDOM 三维荧光光谱的平行因子分析

利用 MATLAB 软件, 采用最新的 PARAFAC 手段对 CDOM 的三维荧光光谱进行模拟^[8, 22], 以识别九龙江口 CDOM 的荧光组分特征. 利用将数据库随机等分为 2 个子数据库的方法(split-half analysis)来验证分析结果的可靠性, 其原理是如果选择的荧光组分数是合理的, 则利用 2 个子数据库得到的模拟结果是一致的. 荧光强度以 Raman 单位(RU)表

示,即激发波长为 350 nm 时水的 Raman 峰的积分强度^[3].

2 结果与分析

2.1 九龙江口 CDOM 的荧光组分特征

利用 PARAFAC 对 2009 年 3 ~ 5 月九龙江口 46 个 CDOM 样的三维荧光光谱 (EEMs) 进行模

拟,共识别出 4 个荧光组分 (图 2),包括 3 个类腐殖质 (humic-like) 及 1 个类蛋白质 (protein-like) 组分,所有组分都具有单一的发射峰,但都有 2 或 3 个激发峰. 这些组分的光谱特征与文献中利用 PARAFAC 鉴别的荧光组分相似^[7, 8, 13, 18],各组分的最大激发/发射波长、性质描述及与文献结果的对比见表 1.

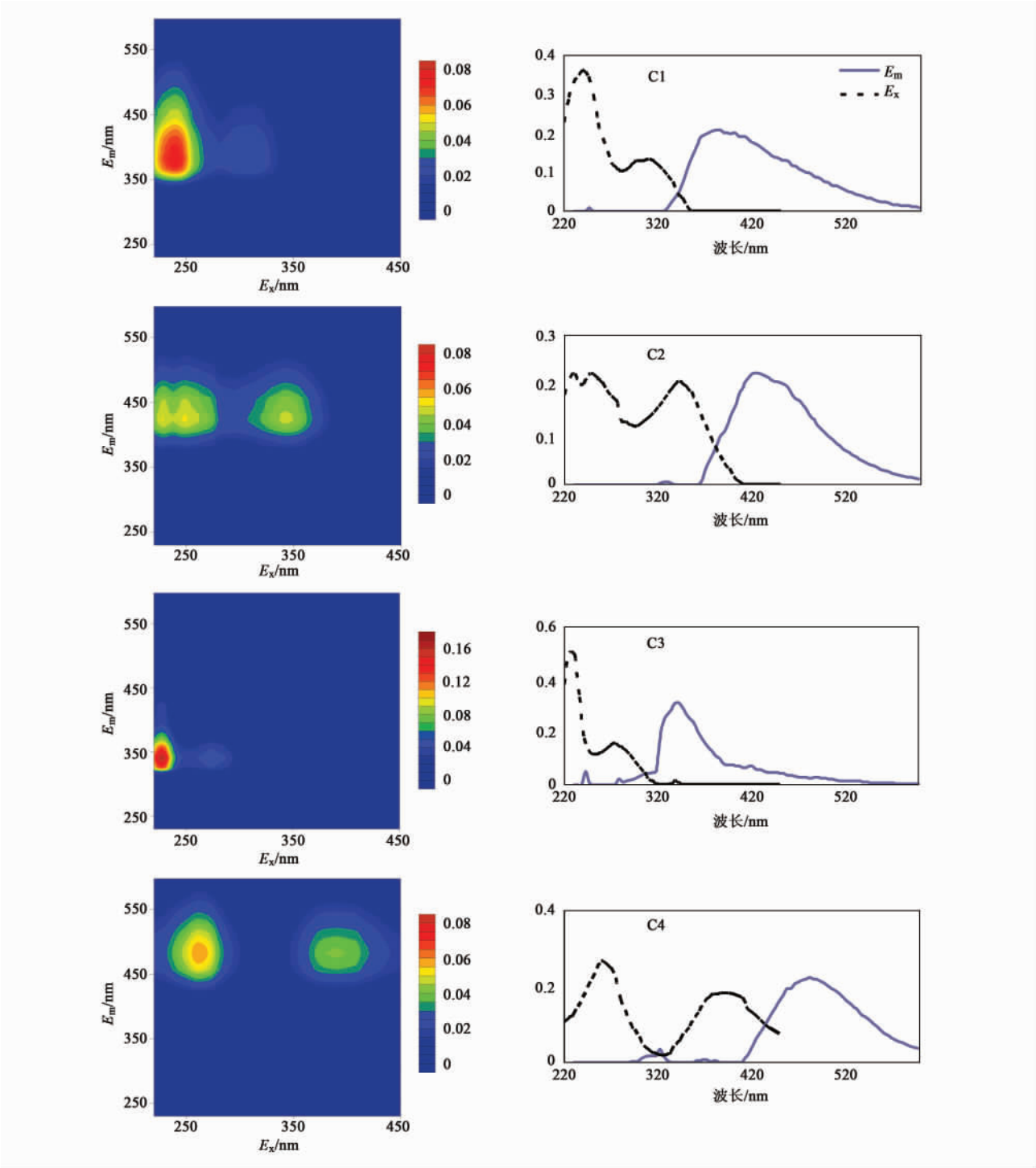


图 2 PARAFAC 模型鉴别出的 4 个荧光组分及其激发发射波长位置

Fig. 2 Four different components identified by the PARAFAC model and their excitation and emission loadings

表 1 九龙江口 CDOM 荧光组分特征

Table 1 Fluorescence components of CDOM from Jiulong River Estuary

荧光组分	最大激发发射波长 E_x/E_m /nm	性质描述	文献中的对应组分 E_x/E_m /nm
C1	240,310/382	短波类腐殖质, 包含 A、M 峰	<250, 305/412 ^[8] ; <260, 325/385 ^[8]
C2	230,250,340/422	长波类腐殖质, 包含 A、C 峰	<250,360/440 ^[8] ;345/433 ^[8]
C3	225,275/342	类色氨酸基团, 包含 R、T 峰	280/344 ^[8] ;280/318 ^[8]
C4	260, 390/482	长波类腐殖质	<250, 385/504 ^[8] ;260, 370/490 ^[3] ;275, 390/479 ^[8]

组分 C1 (240, 310/382 nm)、C2 (230, 250, 340/422 nm)、C4 (260, 390/482 nm) 属于类腐殖质荧光组分. C1 (240, 310/382 nm) 主要反映了短波类腐殖质的荧光性质, 其中 240/382 nm 峰位于传统的 A 峰区域, 而 310/382 nm 峰对应于传统的 M 峰, 被认为代表了海洋来源的腐殖质组分; C2 (230, 250, 340/422 nm) 的发射峰波长较 C1 长, 其中 230, 250/422 nm 双峰也位于传统的 A 峰区域, 而 340/422 nm 峰对应于传统的 C 峰, 被认为代表了陆地来源的腐殖质组分, 但其发射波长相对于通常报道的 C 峰有些蓝移.

C4 (260, 390/482 nm) 反映了长波类腐殖质的荧光特性, 其中 260/482 nm 峰也位于传统的 A 峰区域, 而 390/482 nm 峰与传统 C 峰相比其激发和发射波长都更长一些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^[7, 24]. Coble 等^[1, 2] 过去未定义此组分, 过去在九龙江口利用传统的寻峰法开展的 CDOM 研究中, 也未发现该组分的存在^[25], 但它与 Stedmon 等^[8] 在丹麦河口识别出的组分 2 (<250, 385/504 nm) 很相似, 也与 Cory 等^[6] 报道的陆地还原性醌类 (SQ1) 近似, 此外, 日本 Ise 湾也报道了同类组分 (275, 390/479 nm)^[8].

组分 C3 (225, 275/342 nm) 为典型的类蛋白质荧光组分, 其激发/发射波长与色氨酸单体的荧光峰 (220~230, 270~280/340~350 nm) 一致, 说明 C2 主要为类色氨酸基团, 其中 225/342 nm 和 275/342 nm 分别对应于传统的 R 峰和 T 峰. 该组分在文献中已有广泛报道^[7, 8, 13, 18]. 本研究中未观测到类蛋白质的另一个组分类酪氨酸 (225, 275/300 nm) 基团的存在.

2.2 CDOM 各荧光组分的河口行为

在九龙江河口区, 4 个荧光组分随盐度增加总体上呈现不断稀释的过程, 但它们的河口行为不尽相同. 类腐殖质组分 C1 和 C2 在盐度 <6 时其浓度基本不变, 盐度 >6 后都呈保守混合行为 [图 3(a) 和 3(b)], 而另一个类腐殖质组分 C4 则在整个盐

度范围内都呈保守行为 [图 3(d)].

类蛋白质组分 C3 则明显表现出不同于 3 个类腐殖质荧光组分的行为 [图 3(c)], 盐度 25 以内其浓度变化不大, 并在盐度 6 和 24 处出现峰值, 之后到盐度 30 则迅速下降, 如以河海 2 个端员的 C3 组分浓度作一条理论稀释线, 则可看出 C3 在九龙江口有明显的添加. 其他河口也观测到该组分相似的非保守行为, 类蛋白质组分在 Ise 湾的低盐度区较高并随盐度梯度而升高, 到中盐度区 (盐度 <20) 达到最高, 之后随盐度迅速下降^[8].

此外, 作为西溪最下游站位的 A1 站, 其表、底层水样的 4 个荧光组分的浓度都比其他零盐度站位要高, 特别是 C1、C2、C3 更为明显, 表明输入河口区的西溪的类腐殖质和类蛋白质荧光强度都比另一条支流北溪要高.

2.3 吸收系数 $a(280)$ 及其与各荧光组分之间的关系

图 4(a) 给出了吸收系数 $a(280)$ 在河口区随盐度的变化. 从图 4(a) 可见, $a(280)$ 的河口行为与类腐殖质组分 C1、C2 很相似, 都是在盐度 <6 之前浓度不变, 之后则呈保守行为. 相关性分析表明, $a(280)$ 与 3 个类腐殖质组分 C1、C2、C4 之间均存在很显著的线性正相关关系, 相关系数 r 都大于 0.96; 而与类蛋白质组分之间则不存在类似的线性相关关系. CDOM 的吸收性质是由发色团产生, 而荧光性质是由荧光团产生, 上述关系表明 CDOM 的类腐殖质荧光团与其发色团之间在结构上有很密切的内在联系, 而类蛋白质荧光团则不是 CDOM 发色团的主要成分.

光谱斜率系数比值 S_R 是反映 CDOM 相对分子质量大小的一个指标, 该值越大. 从图 4(b) 可见, 随盐度增加, S_R 总体上呈增加趋势, 尤其在盐度 20 以后更为明显. 这表明, 河口区存在 2 种不同相对分子质量的 CDOM, 陆源输入的河水 CDOM 平均分子质量较低, 而海洋自生来源的 CDOM 平均分子质量较大, 与过去在九龙江口以及世界其他河口区的研究结果一致^[6, 17].

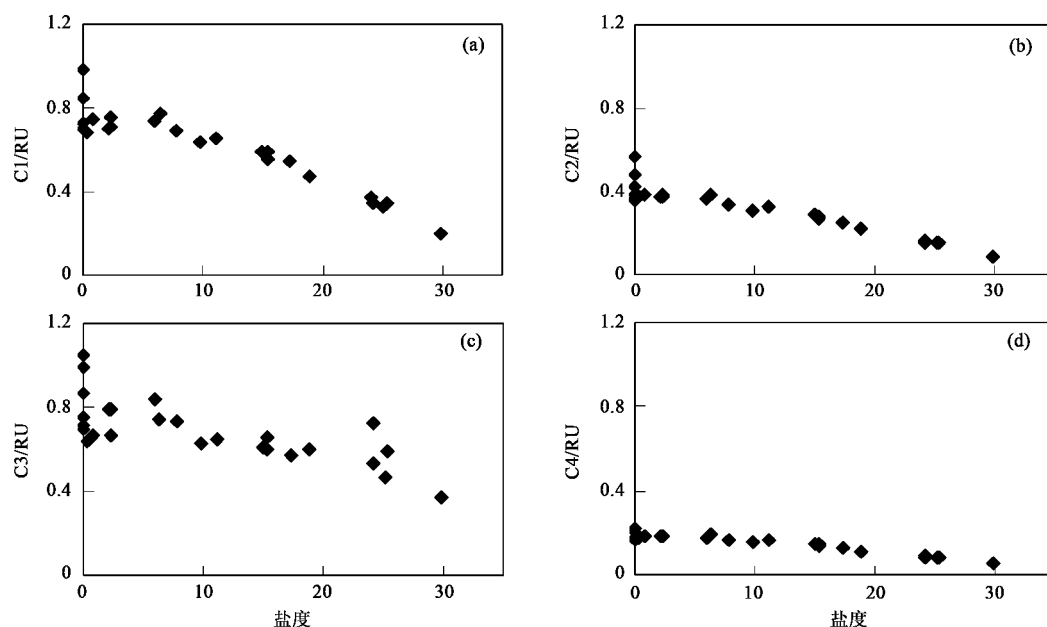
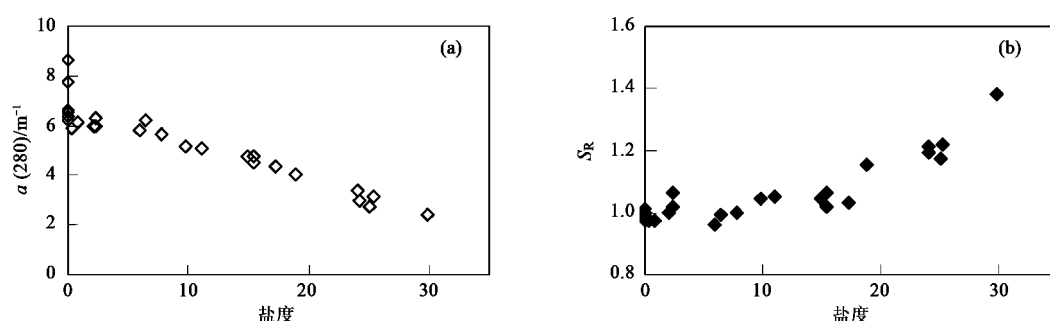


图3 PARAFAC 识别出的 4 个荧光组分的河口行为

Fig.3 Estuarine behavior of four fluorescent components by PARAFAC model

图4 九龙江口 CDOM 吸收系数 $a(280)$ 及光谱斜率系数比值 S_R 随盐度的变化Fig.4 Variation of absorption coefficient $a(280)$ and spectral slope ratio S_R with salinity in Jiulong Estuary

3 讨论

3.1 短波类腐殖质 A 峰及海洋类腐殖质 M 峰

3.1.1 关于 A 峰的新认识

从图 2 及表 1 不难看出,传统寻峰法指认的 A 峰区域(240 ~ 290/380 ~ 480 nm)实际上并非一个单独的荧光峰,而是若干荧光组分的组合, Murphy 等^[3]报道在 A 峰区域存在 5 个荧光组分,而本研究在九龙江口 CDOM 的 A 峰区域发现有 3 个荧光组分.事实上,如果检视文献中报道的 CDOM 的三维荧光光谱图^[1, 2, 6, 25, 27],便很容易发现很多样品的 A 峰区域的等值线比较复杂,要找出一个峰值并不容易,不同研究者的 A 峰位置指认存在很大的随意性,相互之间的可比性很差.另一方面, A 峰区域与

传统寻峰法指认的 C 峰、M 峰是有密切联系的(图 2 和表 1),只是由于传统方法无法识别出 A 峰区域的各个荧光组分,而没有发现这种内在联系.从 PARAFAC 得出的这些结果来看,传统上利用 A 峰与其他峰之间的比值(如 A:C 峰等)来进行讨论可能存在一些问题,讨论各个荧光组分之间的比值更为合适.

3.1.2 关于海洋类腐殖质 M 峰的新认识

Coble 等^[1, 2]最初将 C 峰指认为陆地来源的荧光峰,而 M 峰为海洋来源的荧光峰,其依据是典型的陆地淡水 CDOM 的三维荧光光谱图中 C 峰特别显著,而到海水中该峰蓝移到 M 峰的位置.但从本研究中不难看出,在九龙江口低盐度区,包含 M 峰的荧光组分 C1 的强度反而高于包含 C 峰的荧光组分

C2 的强度, C1 与 C2 的比值达 1.7 ~ 2.2, 这表明 M 峰实际上不能被认为是海洋来源的专有特征峰, 它在陆地淡水 CDOM 中也存在, 并且还可能是从陆地输入到海洋中的 CDOM 荧光物质的主要组分. 另一方面, Murphy 等^[13]也在太平洋的远洋海水 CDOM 样品中发现了包含 C 峰的荧光组分的存在. 因此关于 M、C 峰具有特定来源属性的认识有必要修正, 它们更多是反映了结构性质不同的 2 种荧光团. 显而易见, 相对传统的寻峰法, PARAFAC 可以更好地揭示 CDOM 这一结构和组成都比较复杂的有机物质的荧光组分特征.

3.2 九龙江口 CDOM 荧光组分的类型

根据 4 个荧光组分的河口行为、各自在总荧光组分中所占的百分比以及它们与吸收系数 $a(280)$ 之间的关系, 可将其分为以下 3 种类型.

类型 1 包括类腐殖质组分 C1 和 C2, 这 2 个荧光组分在盐度 < 6 时强度未随盐度增加而减少, 表现出一定的添加行为, 之后在河口混合过程中呈保守行为, 但在总荧光组分中所占比例在高盐度区呈下降趋势 [图 5(a) 和 5(b)], 与 $a(280)$ 相关性很好. 低盐度区的添加表明存在除陆源输入以外的其他来源. 该区域水深较浅, 是九龙江口的最大混浊带, 潮汐作用引起强烈的底质再悬浮作用, 而沉积物间隙水中高浓度的类腐殖质荧光组分^[26, 27]也一起释放出来. Yamashita 等^[8]研究发现, 与 C2 同样的组分在日本 Ise 湾中高盐度区表现出与九龙江口一

致的保守行为, 但与 C1 相同的组分却存在添加行为, 并认为原因是河口区微生物来源 DOM 的转化或生物活动直接输入的贡献, 这显示了不同河口之间控制荧光组分行为的因素的复杂性.

类型 2 包括类腐殖质荧光组分 C4, 它在整个河口混合过程中都呈保守行为, 且在总荧光组分中所占比例保持不变 [图 5(d)], 与 $a(280)$ 相关性也较好. C4 在低盐区未出现类似 C1、C2 的添加行为, 表明它主要来源于陆源河流的输入, 这与 Stedmon 等^[7, 8]认为该组分是来源于土壤的腐殖质的观点是一致的.

类型 3 指类蛋白质荧光组分 C3, 它在河口混合过程中呈不保守行为, 与 $a(280)$ 无直接相关关系, 并且在总荧光组分中所占比例在盐度 > 15 后呈上升趋势, 从 < 40% 上升到 50% 以上 [图 5(c)], 反映出河口区随盐度增加, CDOM 荧光组分从以类腐殖质为主转变为以类蛋白质组分为主, 这与过去用荧光积分法在九龙江口^[25]及 Kowaleczuk 等^[6]在南大西洋湾、波罗的海的观测结果一致.

类蛋白质组分在九龙江口的不保守行为可能与以下因素有关: 一是最大浑浊带的再悬浮作用, 类蛋白质组分也是沉积物间隙水的重要荧光组分^[26-28], 二是陆地输入的浮游植物衰败降解的贡献, 显微镜下的观测表明, A3 ~ A4 站之间的淡水区浮游植物主要为河流携带输入的陆生种类, 这些种类随着河口区盐度的升高因不适应盐度的变化而衰败死亡,

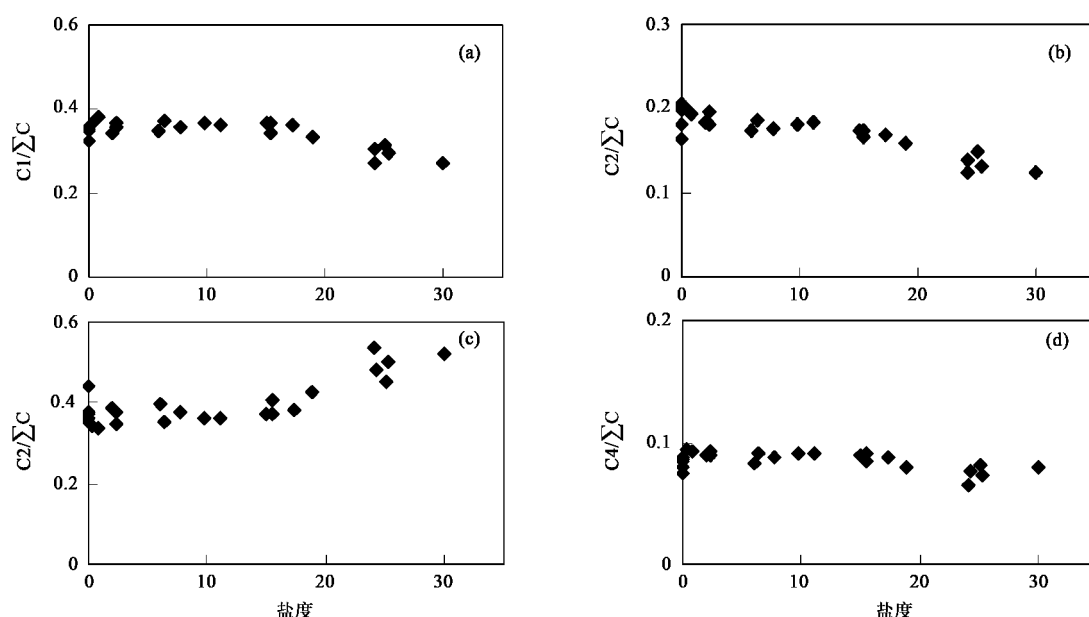


图 5 CDOM 各荧光组分占总组分 (ΣC) 的比例随盐度的变化

Fig. 5 Variation of the ratio of each fluorescent component to total components with salinity

可降解释放出类蛋白质组分;三是中盐度区浮游植物生长的贡献,该区域的浮游植物已经都是硅藻等咸水种,这导致盐度 24 左右出现类蛋白质组分的一个小峰值,日本 Ise 湾情况也是如此,浮游植物的生长导致中盐度出现类蛋白质荧光的峰值^[18]。

3.3 九龙江不同支流 DOM 性质差异的荧光示踪

九龙江主要有北溪和西溪两条支流输入到河口区,此外在河口南岸还有一条较小的南溪注入。北溪流域面积 9 803 km²,年平均径流量 82.30 亿 m³,约占整个流域的 70%;西溪流域面积 3 964 km²,年均径流量 36.8 亿 m³,约占整个流域的 30%。从图 1 可见,A1 为西溪下游站位,而 A3 站位为西溪与北溪汇流处。A1 站位表、底层的吸收系数 $a(280)$ 、荧光组分 C1、C2、C3 都明显高于北溪河水占优势的 A3、A4 等 0 盐度站位,C4 也略高一些,它们的浓度都在整个河口区的理论稀释线之上,表明从西溪输入到河口区的 CDOM 荧光组分特征不同于北溪。此外,受南溪水注入影响,南溪与河口区交汇的 A6 站位荧光组分也略高,这些都表明。利用 EEM-PARAFAC 可以对输入河口区的不同支流 DOM 的性质进行有效地示踪和区分。

输入河口区的西溪河水中类腐殖质与类蛋白质荧光组分的浓度虽然都高于北溪,但其控制因素却有所不同。与北溪相比,西溪所处的纬度更低一些,气候等对流域土壤冲刷作用的影响会更强,此外,西

溪流域以平原为主,农业生产更为发达,农业活动对土地的利用,特别是近年来对山地丘陵坡地的开发引起的水土流失,导致土壤中的腐殖质类物质更容易被冲刷出来。这些因素都会导致西溪河水中类腐殖质荧光组分的含量高于北溪。

另一方面,西溪下游流经人口多、工业发达的漳州市区,市区工业及生活污水的输入导致西溪下游河水中有机污染物含量升高,自然也引起可指示河流有机污染程度的类蛋白质组分 C3 含量的升高。

3.4 河口区有机污染程度的荧光和吸收参数示踪

CDOM 的荧光与吸收参数与 COD、BOD₅ 之间的相关性研究已有不少报道^[19-21, 29-31],但还未见到利用 EEMs-PARAFAC 进行海水荧光组分识别,再探讨其与传统有机污染指标的关系的研究。考虑到海水样品的采集与快速分析较陆地样品更为困难,这种关系的探讨更有实际意义。本研究分析了 2009 年 3~5 月在九龙江口及鸡屿南生态浮标定点站位采集的 46 个 COD 样、27 个 BOD₅ 样与 CDOM 的各荧光组分及吸收系数 $a(280)$ 之间的相关关系(表 2),发现类腐殖质荧光组分 C1、C2、C4 与 COD 之间都具有较好的相关关系,而类蛋白质组分 C3 与 COD 的相关性较差,此外,吸收系数 $a(280)$ 与 COD 的相关性也较好,因此类腐殖质荧光组分及 $a(280)$ 都可作为表征河口区 COD 浓度高低的指标。

表 2 COD、BOD₅ 与荧光组分 C1、C2、C3、C4 及吸收系数 $a(280)$ 之间的相关关系¹⁾

Table 2 Correlations between COD, BOD₅ and fluorescent components C1, C2, C3, C4 and absorption coefficient $a(280)$

指标	C1	C2	C3	C4	$a(280)$
COD ($n=46$)	$r=0.896$	$r=0.888$	$r=0.641$	$r=0.876$	$r=0.893$
BOD ₅ ($n=27$)	$r=0.787$	$r=0.841$	$r=0.592$	$r=0.773$	$r=0.865$

1) p 均 < 0.01

各荧光组分及 $a(280)$ 与 BOD₅ 之间的相关性总体上不及 COD,其中 C2 及 $a(280)$ 与 BOD₅ 之间的相关性最显著,C1 和 C4 次之,C3 最低。因为 BOD 主要反映水体中可降解有机物的含量,而河口区 DOM 中陆源输入的生物难降解的腐殖质是其主要成分,所以 CDOM 的光学参数与 COD 的相关性好于 BOD 是不难理解的。一般认为水体中的类蛋白质组分与浮游植物或微生物的活动有关^[19],因此通常它们与 BOD₅ 的相关性会比较好,如污水中的情况就是如此^[30, 31]。但九龙江口类色氨酸组分 C3 与 BOD₅ 的相关性却较差,这可能与水体中的颗粒有机物有关。BOD₅ 反映的是水体中包括颗粒有机物在内的

总有机物中能够被好氧微生物氧化分解掉的有机物的含量,而类蛋白质组分只反映溶解态有机物中与生物活动有关的那部分有机物的含量,颗粒有机物中可降解部分的含量变化将影响类蛋白质组分与 BOD 之间的相关性。对污水来说,可降解有机物主要集中在溶解态中,颗粒物的影响比较小,所以污水中类蛋白质组分与 BOD₅ 的相关性会很好。

基于上述分析,可以利用简便、灵敏、易测的 CDOM 荧光组分强度 (RU) 或吸收系数 (m^{-1}) 来反演九龙江口 COD (mg/L) 或 BOD₅ (mg/L) 的浓度:

$$COD = 0.433 \times a(280) - 0.549$$
$$(n = 46, p < 0.01)$$

(1)

$$\text{COD} = 5.138 \times \text{C2} + 0.250$$

$$(n = 46, p < 0.01) \quad (2)$$

$$\text{BOD}_5 = 0.778 \times a(280) - 2.363$$

$$(n = 27, p < 0.01) \quad (3)$$

$$\text{BOD}_5 = 8.782 \times \text{C2} - 0.899$$

$$(n = 27, p < 0.01) \quad (4)$$

厦门湾目前已设置 5 个生态浮标,国内许多近海海域也已经或陆续将设置类似的生态浮标,如果在这些生态浮标中设置 CDOM 探头,在不同的海域找出上述经验关系,就有可能实现对海域有机污染程度的实时在线监测,这对海洋水质监测技术的发展和海域管理都有重要的实用价值。

4 结论

(1) 利用 PARAFAC 模型识别出九龙江口 CDOM 由 4 个荧光组分组成,即类腐殖质荧光组分 C1 (240,310/382 nm)、C2 (230,250,340/422 nm)、C4 (260,390/482 nm) 及类蛋白质荧光组分 C3 (225,275/342 nm)。

(2) 传统寻峰法指认的 A 峰区域 (240 ~ 290/380 ~ 480 nm) 实际上并非一个单独的荧光峰,而是若干荧光分组的组合,并且它与 M、C 峰之间存在内在联系。包含 M 峰的 C1 组分在河口区随盐度增加呈稀释降低趋势,表明传统寻峰法指认的 M 峰并不能被认为是海洋来源的专有特征峰。

(3) 九龙江口的荧光组分可分为 3 种,类型 1 包括类腐殖质组分 C1 和 C2,它们在盐度 < 6 时表现出一定的添加行为,之后在河口混合过程中呈保守行为,类型 2 包括类腐殖质荧光组分 C4,它在整个河口混合过程中都呈保守行为,而类型 3 包括类蛋白质荧光组分 C3,它在河口混合过程中呈不保守行为,并且在总荧光组分中所占比例在高盐度区呈上升趋势。

(4) EEM-PARAFAC 不仅可示踪九龙江不同支流 DOM 的特征,并且还可很好地示踪九龙江口 COD、BOD₅ 等有机污染指标。

参考文献:

- [1] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Mar Chem, 1996, **51**: 325-346.
- [2] Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. Distribution and optical of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon [J]. Deep-Sea Res II, 1998, **45**: 2195-2223.
- [3] De Souza-Sierra M M, Donard O F X, Lamotte M. Spectral identification and behavior of dissolved organic fluorescent material during estuarine mixing processes [J]. Mar Chem, 1997, **58**: 51-58.
- [4] Del Castillo C E, Coble P G, Morell J M, et al. Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy [J]. Mar Chem, 1999, **66**: 35-51.
- [5] Wu F C, Evans R D, Dillon P J. Separation and characterization of NOM by high-performance liquid chromatography and on-line three-dimensional excitation emission matrix fluorescence detection [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**: 3687-3693.
- [6] Kowalczyk P, Stoń-Egert J, Cooper W J, et al. Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Baltic Sea by excitation emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. Mar Chem, 2005, **96**: 273-292.
- [7] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy [J]. Mar Chem, 2003, **82**: 239-254.
- [8] Stedmon C A, Markager S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PRAFAC analysis [J]. Limnol Oceanogr, 2005, **50**: 686-697.
- [9] Ohno T, Bro R. Dissolved organic matter characterization using multiway spectral decomposition of fluorescence landscapes [J]. Soil Sci Soc Am J, 2006, **70**: 2028-2037.
- [10] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 8142-8149.
- [11] Hall G J, Clow K E, Kenny J E. Estuarial fingerprinting through multidimensional fluorescence and multivariate analysis [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 7560-7567.
- [12] Teymouri B. Fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis of waters from municipal waste sources [D]. Columbia: University of Missouri, 2007.
- [13] Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, et al. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy [J]. Mar Chem, 2008, **108**: 40-58.
- [14] Stedmon C A, Markager S. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis [J]. Limnol Oceanogr, 2005, **50**: 1415-1426.
- [15] Stedmon C A, Markager S, Tranvik L, et al. Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea [J]. Mar Chem, 2007, **104**: 227-240.
- [16] Guo W D, Stedmon C A, Han Y C, et al. The conservative and non-conservative behavior of chromophoric dissolved organic matter in Chinese estuarine waters [J]. Mar Chem, 2007, **107**: 357-366.
- [17] Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. Limnol Oceanogr, 2008, **53**: 955-969.

- [8] Yamashita Y, Jaffé R, Maie N, *et al.* Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) [J]. *Limnol Oceanogr*, 2008, **53**: 1900-1908.
- [9] Baker A, Inverarity R. Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality [J]. *Hydrol Process*, 2004, **18**: 2927-2945.
- [20] Lee S, Ahn K H. Monitoring of COD as an organic indicator in waste water and treated effluent by fluorescence excitation-emission (FEEM) matrix characterization [J]. *Water Sci Technol*, 2004, **50**: 57-63.
- [21] Holbrook R D, Derose P C, Leigh S D, *et al.* Excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy for natural organic matter characterization: A quantitative evaluation of calibration and spectral correction procedures [J]. *Appl Spectrosc*, 2006, **60**: 791-799.
- [22] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnol Oceanogr: Methods*, 2008, **6**: 572-579.
- [23] Determann S, Reuter R, Wagner P, *et al.* Fluorescent matter in the eastern Atlantic Ocean. I: Methods of measurement and near-surface distribution [J]. *Deep-Sea Res I*, 1994, **41**: 659-675.
- [24] Mcknight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnol Oceanogr*, 2001, **46**: 38-48.
- [25] 韩宇超,郭卫东. 九龙江河口有色溶解有机物的三维荧光光谱特征 [J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(3): 641-647.
- [26] Burdige D J, Kline S W, Chen W H. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters [J]. *Mar Chem*, 2004, **89**: 289-311.
- [27] 程远月,郭卫东,胡明辉. 近岸沉积物再悬浮期间所释放溶解有机物的荧光特征 [J]. *地球化学*, 2008, **37**: 51-58.
- [28] Mayer L M, Schick L L, Loder T C. Dissolved protein fluorescence in two Maine estuaries [J]. *Mar Chem*, 1999, **64**: 171-179.
- [29] Reynolds D M, Ahmad S R. Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique [J]. *Water Res*, 1997, **31**: 2012-2018.
- [30] Hudson N, Baker A, Ward D, *et al.* Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England [J]. *Sci Total Environ*, 2008, **391**: 149-158.
- [31] 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**: 863-881.