

长江重庆段溶解性有机物的荧光特性分析*

蔡文良** 许晓毅 罗固源 杜 娟

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆, 400045)

摘 要 利用三维荧光光谱(EEMs),并结合平行因子分析(PARAFAC)及主成分分析(PCA),研究了长江重庆段溶解性有机物(DOM)的荧光组分特征及其污染来源,并探讨了荧光强度同溶解性有机碳(DOC)及溶解氧(DO)的相关性.结果表明,PARAFAC模型识别出长江重庆段DOM由2类6个荧光组分组成,即类腐殖质荧光组分C1(350/422 nm)、C4(245,305/395 nm)、C5(260,340/420 nm)、C6(260/480 nm)及类蛋白荧光组分C2(275/300 nm)、C3(227,278/329 nm).在DOM来源组成中,陆源的类腐殖质含量占62.56%,类蛋白物质含量占31.31%.类腐殖质组分的荧光强度同DOC的含量存在明显的线性正相关($r=0.73$),类蛋白组分的荧光强度同DO的含量呈明显的线性负相关($r=0.80$).EEMs-PARAFAC不仅可以表征长江重庆段DOM的光谱特征,示踪长江重庆段的有机污染程度,还可以为三峡库区水体保护提供依据.

关键词 三维荧光光谱,平行因子分析,主成分分析,溶解性有机物,长江重庆段.

溶解性有机物(DOM)通常可以分为腐殖类物质和非腐殖类物质(包括蛋白质、碳水化合物和脂类等),它主要来源于动物、植物及微生物的降解.DOM能与水体中的金属离子、化学农药和多环芳烃等相结合,进而影响到它们在水体的分布,降解及对水生生物的毒性,对水体生态系统和生物化学过程产生重要的影响^[1-3].三维荧光光谱,亦称激发发射矩阵光谱(EEMs),可以快速准确地获得水体DOM荧光组分的组成及浓度等信息,而不破坏样品的结构,近年来结合平行因子分析被广泛应用到水体DOM的研究中.近年来,国内外学者对各种水体(河口、湖泊和水库等)DOM的污染特征,及污染来源进行了大量的研究^[4-7].吴济舟等对于DOM与污染物的作用进行了研究,发现DOM对多环芳烃等憎水性有机污染物在水环境中的归宿具有很大的影响^[8],吉芳英等对重庆两江水体DOM的荧光光谱特性进行了重点研究,探讨了重庆两江水体DOM的分布、组成、变化规律及对生态环境的影响^[9],但是关于长江重庆段水体DOM污染来源研究的报道较少.

本研究主要通过三维荧光光谱-平行因子分析(EEMs-PARAFAC)对长江重庆段水体DOM的光谱学特性进行了鉴别和研究,探讨了长江重庆段不同取样点DOM的分布、组成特征和污染来源,为进一步揭示长江重庆段乃至三峡库区水体DOM的环境行为特性及有机污染情况提供支持.

1 材料与方法

1.1 样品的采集与处理

2010年10月中旬,根据重庆市城市布局及沿江污染源的分布情况在长江重庆段水体设置8个取样点(图1),采用分层取样器在每个取样点取表层水样,每个点取3组水样,置于预先用铬酸洗液及二次蒸馏水洗净的棕色玻璃瓶中,立即冰袋保护运回实验室,用孔径为0.45 μm 的GF/F whatman玻璃纤维滤膜(马弗炉中于450 $^{\circ}\text{C}$ 烘4 h至恒重)进行过滤,于4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,并且在12 h内完成样品处理.

1.2 分析方法

荧光分析使用日立F-7000荧光分光光度计进行测定,配1 cm石英比色皿,光源选用150 W 氙弧灯,PMT电压为700 V,荧光激发-发射光谱矩阵(EEMs)的发射波长为300—500 nm,激发波长为

2011年9月6日收稿.

* 科技部国际科技合作项目(2007DFA90660);国家自然科学基金(41101457);重庆市科技攻关计划项目(CSTC, 2006AA7003-1)资助.

** 通讯联系人, Tel:15826190182; E-mail:caiwenliang2008@126.com

200—400 nm. 激发和发射带通均为 5 nm, 扫描速度为 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描光谱进行仪器自动校正, 采用 Milli-Q 超纯水作空白, 去除背景的影响, 荧光强度值用 QSU 单位表示, 1 QSU 与溶解于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸奎宁的荧光强度值相当; DOC 采用德国 Elementar 公司的 Liqui TOC II 测定; 溶解氧 (DO) 由美国哈希公司的便携式溶解氧测定仪现场测定. 所有样品的 DOC 及 DO 均测试 3 次取平均值.



图 1 长江重庆段取样点

Fig. 1 Sampling sites in the Chongqing section of Yangtze River.

1.3 平行因子分析

在 MATLAB7.0 软件上应用 DOMfluor 工具箱对样品的三维荧光光谱数据进行平行因子分析, 识别长江重庆段 DOM 荧光光谱的组分及浓度特征. 模型通过对半检验法 (split-half analysis) 将数据分为 2 个随机的子数据库来验证分析结果的可靠性, 如果 2 个子数据库得到的模型模拟结果一致, 则说明模型确定的荧光组分是正确的^[10].

1.4 数据及图形处理

数据统计和分析在 stata11 中完成, 荧光组分图在 sigmaplot 11.0 中完成.

2 结果与讨论

2.1 长江重庆段 DOM 的荧光组分特征

利用 PARAFAC 模型对长江重庆段水体 DOM 的三维荧光光谱数据进行模拟, 模型识别出 6 个荧光组分 (图 2), 6 种荧光组分最大激发-发射波长的位置、与其它应用 PARAFAC 方法的文献对比结果及性质描述如表 1 所示.

组分 C1 (350/422 nm)、C4 (245, 305/395 nm)、C5 (260, 340/420 nm) 和 C6 (260/480 nm) 属于类腐殖质荧光峰. C1 具有单一的激发峰和发射峰, 主要代表了长波陆源腐殖质, 位于传统的 C 峰 (320—360/380—460 nm) 区域; C4 具有两个激发峰和一个发射峰, 其中 245/395 nm 代表了短波陆源腐殖质, 位于传统的 A 峰 (230—260/380—460 nm) 区域, 305/395 nm 代表了传统的海洋腐殖质的荧光峰, 位于传统的 M 峰 (290—310/370—420 nm) 区域, Coble 等^[16] 根据典型陆地淡水 DOM 的三维荧光光谱图中 C 峰显著, 而到海水中该峰蓝移到 M 峰的位置, 认为 M 峰是海洋腐殖质的荧光峰, 长江重庆段出现 M 峰表明, M 峰并不是海洋腐殖质的专属荧光峰, 内陆河流的腐殖质中也会出现 M 峰, 并且还可能是从陆地输入到海洋中的 DOM 荧光物质的重要组分, 它可能更多是反映了结构性质不同于 A 峰 C 峰的陆源荧光团^[14]. C5 也具有两个激发峰和一个发射峰, 代表了陆源腐殖质, 其中 260/420 nm 位于传统的 A 峰区域, 340/420 nm 位于传统的 C 峰区域; C6 具有单一的激发峰和发射峰, 主要代表了陆源腐殖质的荧光峰, 位于传统的 A 峰区域附近, 但相对于传统的 A 峰区域发生了红移^[16,17].

组分 C2 (275/300 nm)、C3 (227, 278/329 nm) 均具有典型类蛋白组分特征. C2 代表了类酪氨酸, 位

于传统的 B 峰(275/305—310 nm)区域;C3 具有两个激发峰和一个发射峰,代表了类色氨酸,位于传统的 T 峰(275/340 nm)区域,传统的 T 峰具有单一的激发峰和发射峰^[16],本研究的 T 峰与九龙江口有色溶解性有机质的组分 C3 相似^[14].

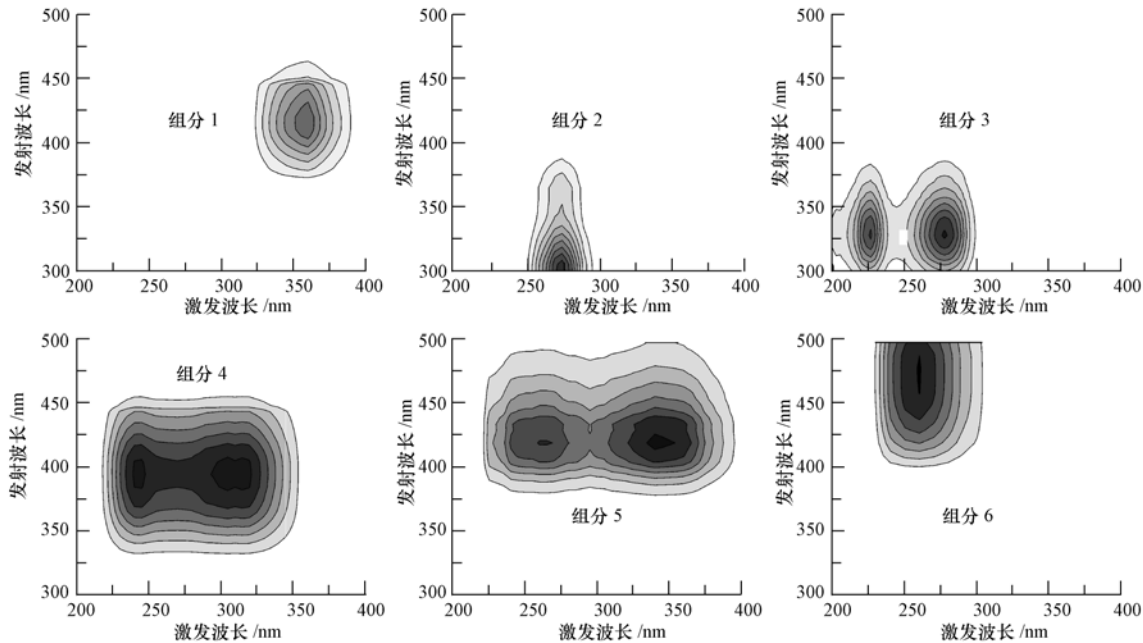


图 2 PARAFAC 模型识别出的 6 个荧光组分

Fig. 2 Six fluorescence components identified by the PARAFAC model

表 1 长江重庆段溶解性有机质 6 组分荧光特征

Table 1 Fluorescence characteristics of six components from the Chongqing section of Yangtze River			
组分	最大激发发射波长/nm	其它文献对应组分	性质描述
C1	350/422	C2:345/433 ^[11]	陆源腐殖质
		C5:345/435 ^[12]	
		C5:325/428 ^[13]	
C2	275/300	C7:270/299 ^[11]	类酪氨酸
		C4:275/306 ^[12]	
		C8:275/304 ^[13]	
C3	227(278)/329	C3:225(275)342 ^[14]	类色氨酸
		C6:280/338 ^[12]	
		C7:280/344 ^[13]	
C4	245(305)/395	C1:240(310)/382 ^[14]	陆源及海洋腐殖质
		C6: <260(325)/385 ^[11]	
		C2:235(300)/404 ^[15]	
C5	260(340)/420	C2:230(340)/422 ^[14]	陆源腐殖质
		C3:250(355)/461 ^[15]	
		C4: <250(360)/440 ^[13]	
C6	260/480	C1: <260/458 ^[11]	陆源腐殖质
		C1: <240/476 ^[12]	
		C1: <250/448 ^[13]	

2.2 长江重庆段 DOM 的污染分析

以平行因子分析得到的 6 种荧光组分的最大荧光强度值作为分析因子,应用 stata 软件进行主成分分析(Principal Component Analysis),根据特征方差大于 1 的原则得到 2 个主成分,其中第 1 主成分的方差贡献率为 62.56%,第 2 主成分的方差贡献率为 31.31%,这两个主成分的方差累计贡献率达到 93.87%,已经包含了原始组分中的大部分信息,可以用这两个主成分对各个取样点的荧光强度进行评价.主成分分析各组分的载荷大小如图 3 所示,由图 3 可知第 1 主成分中载荷值较高的主要是 C1、C4、

C5 和 C6,第 2 主成分中载荷值较高的主要是 C2 和 C3,由于第 1 主成分的方差贡献率为 62.56%,第 2 主成分的方差贡献率为 31.31%,所以长江重庆段 DOM 主要来源于以第 1 主成分为代表的陆源类腐殖质,其次是以第 2 主成分为代表的内源类蛋白质.主成分分析各取样点的得分大小如图 4 所示,这里横坐标可以看成陆源类腐殖质的污染,纵坐标可以看成类蛋白物质的污染,除了重钢和李家沱纵坐标的得分大于横坐标外,各取样点的因子得分基本都是横坐标的得分大于纵坐标,因此长江重庆段 DOM 主要来源于陆源类腐殖质的污染.重钢和李家沱这两个点的类蛋白物质的污染比较严重,水体本身不存在类蛋白类物质,通常认为类蛋白物质主要来源于浮游植物和水生微生物对污染物质的降解,有研究表明,工业废水污染可以导致水体类蛋白物质显著升高^[18],而重钢和李家沱这两个点附近有大量的工业及电厂分布,必然会有一定的污染排放,因而类蛋白物质的污染比较严重.由于长江重庆段的浮游生物和藻类的活动比较不活跃,因而内源 DOM 的来源所占比例相应比较少,而长江重庆段上码头较多,船舶等交通工具活动频繁,加上上游由于降雨导致地表径流引起的有机质的汇入以及城区工业污水、生活污水的排入等人为活动产生的污染,因而陆源的 DOM 占很大比重,这与前面组成分析得到的结果相一致.

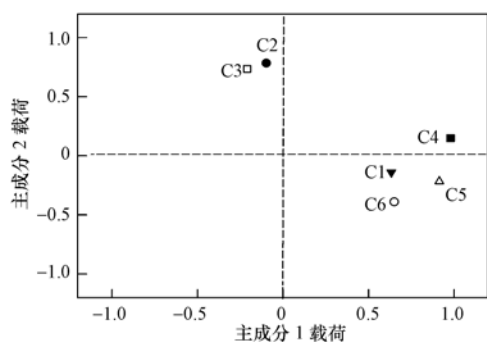


图 3 主成分分析各组分载荷

Fig. 3 PCA factor loadings of all components

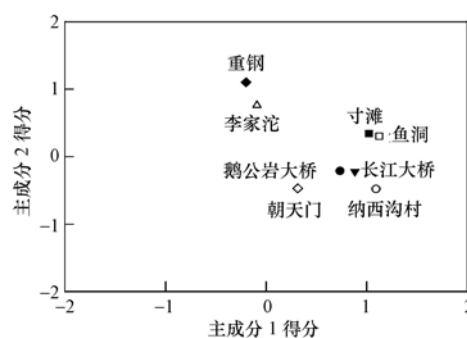


图 4 主成分分析各取样点得分

Fig. 4 PCA factor scores of all samples

8 个取样点总荧光强度大小在空间上的分布规律依次为:朝天门 > 寸滩 > 重钢 > 李家沱 > 鱼洞 > 长江大桥 > 鹅公岩大桥 > 纳西沟村,朝天门位于长江和嘉陵江的交汇处而寸滩邻近大型的寸滩港,这两个点的船舶及各种交通工具活动频繁,加上朝天门位于人口密度很大的渝中区,必然会有一定的生活污水排入,因而这两个点的 DOM 值最高,而重钢和李家沱位于所研究区域的上游,附近有大量的工厂企业,受工业污水的影响比较大,并且接纳了上游一些地表径流携带的有机质,因而 DOM 值比较高,长江大桥和鹅公岩大桥两点的陆源输入较少,位于所研究区域的下游,加上水体自身的净化作用,因而 DOM 值较低,纳西沟村位于研究区域的最下游,附近人口密度较低,工业分布较少,人为的外源有机质输入很少,因而荧光强度值最低.

2.3 DOM 各荧光组分的相关性

组分 C1 和 C6 的荧光峰分别对应传统意义上的 C 峰和 A 峰,组分 C5 的荧光峰包含 2 个荧光峰 A 峰和 C 峰,它们都来源于陆源的输入.因为组分 C5 所包含的荧光峰与组分 C1 和 C6 的相同,并且在载荷图(图 3)上位置比较靠近,因而它的来源应该与组分 C1 和 C6 相似.通过进一步研究它们在各取样点荧光强度的相关性可知,各组分荧光强度的相关系数为 $C1/C6$ $r = 0.77$; $C1/C5$ $r = 0.79$; $C6/C5$ $r = 0.85$,这说明它们的来源具有一定的相似性,这也与其他学者的研究结论相似^[19,20].组分 C4 的荧光峰由传统意义上的 A 峰和 M 峰组成, M 峰的出现意味着组分 C4 的来源可能与 C1、C5 和 C6 不完全相同,组分 C4 与这 3 种组分在载荷图(图 3)上的载荷大小有一些区别,并且组分 C4 与 3 组分在各取样点上荧光强度的线性关系为 $C4/C1$ $r = 0.57$; $C4/C5$ $r = 0.69$; $C4/C6$ $r = 0.45$,说明组分 C4 与组分 C1、C5 和 C6 的来源可能不尽相同,因而长江重庆段 DOM 的陆源输入组成可能存在着一定的差异.组分 C2 和 C3 的荧光峰相当于传统意义上 B 峰和 T 峰,来源于类蛋白质,在载荷图上(图 3)的距离相对各种类腐殖质之间来说更接近,而且它们在各取样点的荧光强度的线性相关系数为 $r = 0.88$,这表明组分 C2 和

C3 具有相似的来源.

2.4 DOM 各组分荧光强度及同 DOC 及 DO 的相关性

将各取样点的荧光强度分为 A(类腐殖质)和 B(类蛋白质)两类,其中 A 和 B 是应用平行因子算法分类之后各类物质荧光强度的总和,A、B 类同 DOC 及 DO 的相关性关系如图 5、图 6 所示,由图 5 可知类腐殖质的荧光强度同 DOC 的含量存在明显的线性正相关($r=0.73$),但是类蛋白物质的荧光强度同 DOC 的含量没有明显线性相关,这可以解释为,随着 DOC 含量的增加,类蛋白质和类腐殖质荧光强度均增大,但是长江重庆段水体 DOM 主要是由类腐殖质组成,它的含量占主导地位,因而类腐殖质的荧光强度同 DOC 的线性关系比较明显.图 6 表明类蛋白物质的荧光强度同 DO 的含量呈明显的线性负相关($r=0.80$),水体的类蛋白质主要来源于浮游植物和水生微生物对污染物质的降解,在这个过程中必然会消耗 DO,引起水体 DO 含量的下降.而类腐殖质荧光强度与 DO 含量呈现负相关关系是因为微生物在代谢的过程中会消耗一定的碳源,当类腐殖质的含量高时,可以提供给微生物的碳源增加,引起微生物代谢活动的增加,必然会引起 DO 含量的降低.

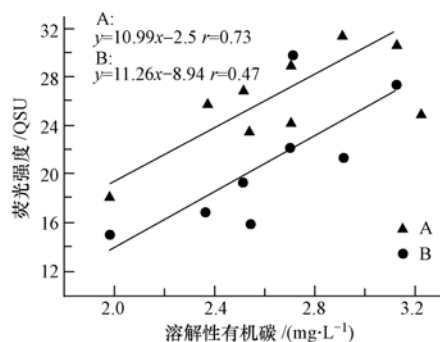


图 5 溶解性有机碳与荧光强度的相关性

Fig. 5 Correlation between DOC and fluorescence intensity

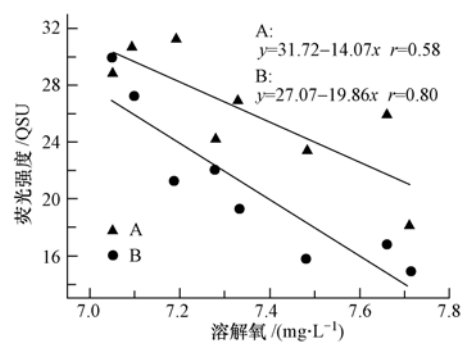


图 6 溶解氧与荧光强度的相关性

Fig. 6 Correlation between DO and fluorescence intensity

3 结论

利用平行因子模型可识别出长江重庆段 DOM 由 6 个荧光组分组成,分别为类腐殖质荧光组分 C1 (350/422 nm)、C4(245,305/395 nm)、C5(260,340/420 nm)、C6(260/480 nm)和类蛋白荧光组分 C2 (275/300 nm)、C3(227,278/329 nm).长江重庆段 DOM 污染来源中,陆源的类腐殖质含量占 62.56%,类蛋白质含量占 31.31%,且类蛋白物质的含量受工业污染源的影响比较明显.

各种陆源类腐殖质的陆源输入组成存在一定差异,两类类蛋白质具有相似的来源.类腐殖质组分的荧光强度同 DOC 的含量呈明显的线性正相关($r=0.73$),类蛋白的荧光强度同 DO 的含量呈明显的线性负相关($r=0.80$).

参 考 文 献

- [1] Huguet A, Vacher L, Saubusse S, et al. New insights into the size distribution of fluorescent dissolved organic matter in estuarine waters [J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(6): 595-610
- [2] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(6): 706-719
- [3] Chen M, Price R M, Yamashita Y, et al. Comparative study of dissolved organic matter from groundwater and surface water in the Florida coastal Everglades using multi-dimensional spectrofluorometry combined with multivariate statistics [J]. Applied Geochemistry, 2010, 25(6): 872-880
- [4] 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
- [5] 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(11): 2321-2331
- [6] Guo W, Stedmon C A, Han Y, et al. The conservative and non-conservative behavior of chromophoric dissolved organic matter in Chinese estuarine waters [J]. Marine Chemistry, 2007, 107(3): 357-366

- [7] Gone D L, Seidel J, Batiot C, et al. Using fluorescence spectroscopy EEM to evaluate the efficiency of organic matter removal during coagulation-flocculation of a tropical surface water (Agbo reservoir) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172 (2-3) : 693-699
- [8] 吴济舟,张稚妍,孙红文. 无机离子对茈与天然溶解性有机质结合系数的影响 [J]. *环境化学*, 2010, 29 (6) : 1004-1009
- [9] 吉芳英,黎司,周光明,等. 重庆主城区两江溶解有机质的荧光光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010 (1) : 233-238
- [10] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6 : 572-579
- [11] 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]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53 (4) : 1900-1908
- [12] Stedmon C A, Markager S. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50 (5) : 1415-1426
- [13] Stedmon C A, Markager S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50 (2) : 686-697
- [14] 郭卫东,黄建平,洪华生,等. 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 [J]. *环境科学*, 2010 (6) : 1419-1427
- [15] Yao X, Zhang Y, Zhu G, et al. Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries [J]. *Chemosphere*, 2011, 82 (2) : 145-155
- [16] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51 (4) : 325-346
- [17] 黄昌春,李云梅,王桥,等. 基于三维荧光和平行因子分析法的太湖水体 CDOM 组分光学特征 [J]. *湖泊科学*, 2010 (3) : 375-382
- [18] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 (5) : 948-953
- [19] 刘明亮,张运林,秦伯强. 太湖入湖河口和开敞区 CDOM 吸收和三维荧光特征 [J]. *湖泊科学*, 2009, 21 (2) : 234-241
- [20] 岳兰秀,吴丰昌,刘丛强,等. 红枫湖和百花湖天然溶解有机质的分子荧光特征与分子量分布的关系 [J]. *科学通报*, 2005, 50 (24) : 2774-2780

Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the Chongqing section of Yangtze River

CAI Wenliang* XU Xiaoyi LUO Guyuan DU Xian

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing, 400045, China)

ABSTRACT

Excitation-Emission Matrix spectroscopy (EEMs) combined with Parallel Factor Analysis (PARAFAC) and Principal Component Analysis (PCA) was applied to investigate the fluorescence characteristics and pollution source of dissolved organic matter (DOM) in the Chongqing section of Yangtze River. The results indicated that six fluorescence components were identified by PARAFAC, including four fulvic-like components C1 (350/422 nm) ; C4 (245,305/395 nm) ; C5 (260,340/420 nm) ; C6 (260/480 nm) , and two protein-like components C2 (275/300 nm) ; C3 (227, 278/329 nm). The contribution rates to the total fluorescence intensity of fulvic-like components and protein-like components were 62.56% and 31.31% respectively, suggesting terrestrial sources for DOM. The fluorescence intensity of fulvic-like components showed positive linear correlation with the concentration of dissolved organic carbon (DOC). Meanwhile, significantly negative linear correlation was found between the fluorescence intensity of protein-like components and the concentration of dissolved oxygen (DO) in water. The application of EEMs-PARAFAC can not only reveal the DOM characteristic and monitor the variation degree of organic pollution in the Chongqing section of Yangtze River, but also provide evidence for water protection in the Three Gorges Reservoir.

Keywords: excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs), Parallel Factor Analysis (PARAFAC), Principal Component Analysis (PCA), dissolved organic matter (DOM), Chongqing section of Yangtze River.