

基于三维荧光光谱 - 平行因子分析法的水中溶解性有机质检测研究

鲍国涵, 蔡艳, 谢语晨, 龚杨勇, 张微微*, 安建鲁

滁州学院生物与食品工程学院, 安徽 滁州

收稿日期: 2024年5月27日; 录用日期: 2024年7月2日; 发布日期: 2024年7月15日

摘要

项目以校园内自然河水为研究对象, 利用三维荧光光谱技术, 结合平行因子法和相关性分析, 对水中溶解性有机质(DOM)的组成和变化进行了研究。结果表明: 自然河水含有两类3个荧光组分, 分别为类腐殖酸荧光组分(C1和C2)和可溶性的微生物副产物荧光组分(C3)。荧光指数(FI)、自生源指数(BIX)、腐殖化指数(HIX)和新鲜度指数($\beta:\alpha$)分别为1.5~1.9、0.8~1.0、0.5~0.7和0.5~1.0, 表明水中DOM由陆源输入和内源释放共同造成, 水体DOM腐殖化程度较弱。结合相关性分析得出, 校园内自然河水组分C3分别与 $\beta:\alpha$ 和BIX呈极显著正相关性, 这表明在特定条件下组分C3对水体中的 $\beta:\alpha$ 和BIX有指示功能。结果表明利用荧光光谱结合平行因子法对水体检测及分析是较快捷、方便的适宜的方法, 同时对水体的环境行为起到一定指导作用。

关键词

溶解性有机质, 三维荧光光谱, 平行因子分析

Research on Detection of Aqueous Dissolved Organic Matter in Water Using Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy-Parallel Factor Analytical Method

Guohan Bao, Yan Cai, Yuchen Xie, Yangyong Gong, Weiwei Zhang*, Jianlu An

School of Biological Science and Food Engineering, Chuzhou University, Chuzhou Anhui

*通讯作者。

文章引用: 鲍国涵, 蔡艳, 谢语晨, 龚杨勇, 张微微, 安建鲁. 基于三维荧光光谱-平行因子分析法的水中溶解性有机质检测研究[J]. 材料科学, 2024, 14(7): 1051-1058. DOI: 10.12677/ms.2024.147118

Abstract

Using three-dimensional fluorescence spectroscopy technology, combined with parallel factor analysis and correlation analysis, the composition and variations of Dissolved Organic Matter (DOM) from natural river water on campus were studied. The results showed that the natural river water contained two types of 3 fluorescent components, namely, humic acid-like fluorescent components (C1 and C2) and soluble microbial by-product fluorescent components (C3). The fluorescence index (FI), autogeny index (BIX), humification index (HIX) and freshness index ($\beta:\alpha$) were 1.5~1.9, 0.8~1.0, 0.5~0.7 and 0.5~1.0, respectively, indicating that DOM was caused by terrigenous input and endogenous release, and the humification degree of DOM was weak. Combined with the correlation analysis, it was concluded that the C3 in natural river water had extremely significant positive correlation with $\beta:\alpha$ and BIX, respectively, which indicated that component C3 had an indicator function on $\beta:\alpha$ and BIX in the water body under certain conditions. The study showed that the fluorescence spectroscopy combined with the parallel factor method is a quick and convenient method for water detection and analysis. Moreover, it plays a guiding role in the water environmental behavior.

Keywords

Dissolved Organic Matter, Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy, Parallel Factor Analysis

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)是一种复杂的有机物质,在水域生态系统中扮演着不可或缺的角色[1]。目前通常采用化学法、色谱法和光谱法等方法来检测水质。化学法主要是通过测定样品中的酸碱度、化学需氧量等指标去分析水样的污染状况,然而利用单个指标进行分析,所得的结果片面性强,因此这种方法往往要求对多个指标进行综合分析[2]。色谱法用于水质指标检测具有高精度和出色的检测能力[3],但这两种方法步骤繁琐、耗时耗力、成本高,无法及时有效地进行实时在线检测。

三维荧光光谱(Excitation-Emission Matrix, EEM)是研究湖泊、河流等自然水体中溶解性有机质荧光组分的一种有效方法,在水质中的检测主要包括溶解性有机物表征和特征有机污染物检测两个方面[4]。施杰根研究指出河道排放检测水质指标如 pH 值、化学需氧量和氨氮等数据显示水质稳定趋势,但三维荧光光谱水质预警装置能够发现异物成分异常情况[5]。三维荧光光谱分析法能够有效应用于水体中 DOM 的快速检测和识别,评估水体整体的污染状况,实现对水体中各种组分的含量变化及整个水体的污染状况的实时监控,是目前国内外学者关注的热点[6]。

然而,在利用三维荧光光谱技术对 DOM 进行分析时,荧光光谱中的各个荧光组分之间存在着微妙的互动关系,出现相互干扰、重叠等现象。这种现象可能会导致一些难以区分的杂散光干扰,影响到我们对真实的 DOM 成分的判断,不可避免地会对研究结果造成影响,进而可能会带来关于 DOM 结构和功

能特性的误解或误判[7]。平行因子法能够高效地识别 DOM 中的荧光组分，是解析三维荧光光谱数据矩阵的关键。国外学者 Coble 利用平行因子分析(Parallel Factor Analysis, PARAFAC)技术，构建发光物质种类与其相应荧光之间的关联模型[8]，并对该模型经过研究人员的持续努力和不断改进，现已得到广泛应用[9]-[13]。

基于以上研究，本项目将以不同月份下采集的校园内自然形成河水为研究对象，运用三维荧光光谱结合 PARAFAC 法对水体中溶解性有机质的组成和变化进行研究，探究各组分之间的相关性，以期为建立基于三维荧光光谱的水质快速监测方法与解析水质的环境行为提供理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 材料、试剂与仪器

样本：校园内自然河水。

试剂：浓硫酸、0.01 mol/L 高锰酸钾溶液、0.02 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液、1% 淀粉溶液、碱性碘化钾溶液、硫酸锰溶液、超纯水、无水乙醇。

仪器：荧光分光光度计(F97XP; 上海棱光技术有限公司)、ME104 型电子天平(Mettlertoledo 公司)。

2.2. 试验样本

样本采集：分别采取不同月份下的校园内自然河水，分装在三个 100 mL 聚乙烯塑料瓶中，每个 100 mL 聚乙烯塑料瓶中加入 0.4 mL 硫酸锰溶液和 0.8 mL 碱性碘化钾溶液，拧紧瓶塞，将瓶子上下颠倒并充分振摇，以确保其混合均匀。在瓶子上贴上标签注明样品名称及日期等，4℃ 条件下避光保存。

2.3. 测定指标及方法

2.3.1. 三维荧光光谱测定

水样用 0.22 μm 的滤膜过滤后得到滤液，用于荧光光谱测定。荧光参数：激发波长扫描范围为 200~650 nm，发射波长扫描范围为 200~800 nm，扫描速度为 15,000 nm/min，扫描间隔 1 nm，激发采样间隔为 10 nm，激发和发射带宽均为 10 nm，增益(PMT)：1000 V，响应时间为自动匹配。测定过滤得到的滤液，每个样品进行平行测量三次，完毕后导出原始数据表格。将得到的数据导入 Matlab R2020b 中制图。

2.3.2. 溶解氧的测定

从 100 mL 的聚乙烯塑料瓶中取水样，向锥形瓶中使用移液管移取 50 mL 水样，用标准 Na₂S₂O₃ 溶液将水样滴定至浅黄色，随后，向锥形瓶中加入 2 mL 的 1% 淀粉溶液，此时溶液变为蓝色。接着，用标准 Na₂S₂O₃ 溶液继续滴定，直至溶液由蓝色变为无色，记录下消耗的 Na₂S₂O₃ 标准溶液的体积，并重复此操作进行三次平行测定，以确保结果的准确性。

$$\bar{V}_{Na_2S_2O_3} (ml) = [V_{Na_2S_2O_3} (I) + V_{Na_2S_2O_3} (II) + V_{Na_2S_2O_3} (III)]$$

$$\text{溶解氧} (ml/L) = \bar{C}_{Na_2S_2O_3} \times \bar{V}_{Na_2S_2O_3} \times 32/4 \times 1000/V_{水}$$

2.4. 数据处理与方法

利用 Matlab R2020b 软件中 dreem6.4 及 NWay 工具箱对水样三维荧光光谱进行去除拉曼散射和瑞利散射，并利用软件中 PARAFAC 工具箱对水样三维荧光光谱数据矩阵进行建模处理，模型通过核心一致性和拆半检验提取出荧光组分，所得最大荧光强度(Fmax)代表各组分荧光强度或相对浓度[14]，利用 Excel、Origin 2018 以及 SPSS 软件分别进行数据统计、绘图和分析的相关操作。

3. 结果与分析

3.1. 三维荧光光谱

3.1.1. 水体 DOM 的荧光组分识别

通过 PARAFAC 分析水体 DOM 的三维荧光光谱数据, 得出自然河水有 3 个荧光组分, 见图 1 所示。根据区域积分法将荧光区域划分为 5 个区域: 区域 I 为($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 220\sim 250\text{ nm}/280\sim 330\text{ nm}$), 区域 II 为($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 220\sim 250\text{ nm}/330\sim 380\text{ nm}$), 区域 III 为($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 220\sim 250\text{ nm}/380\sim 480\text{ nm}$), 区域 IV 为($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 250\sim 280\text{ nm}/290\sim 380\text{ nm}$), 区域 V 为($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 250\text{ nm}/380\sim 480\text{ nm}$), 5 个区域的物质分别为类酪氨酸、类色氨酸、类富里酸、可溶性的微生物副产物和类腐殖酸[15]。

由图 1 可知校园内自然河水 DOM 呈现 3 个荧光组分(C1、C2 和 C3), 根据区域积分法分析结果可知, 组分 C1 ($Ex/Em = 355\text{ nm}/450\text{ nm}$)和 C2 ($Ex/Em = 300\text{ nm}/400\text{ nm}$)都指示为类腐殖酸物质, 组分 C3 ($Ex/Em = 280\text{ nm}/360\text{ nm}$)主要体现为可溶性的微生物副产物。类腐殖酸物质是一种相对稳定、分子结构较为复杂、在人类活动范围内广泛存在的物质, 难以被微生物利用, 主要来源于城市污水和农业废水。可溶性的微

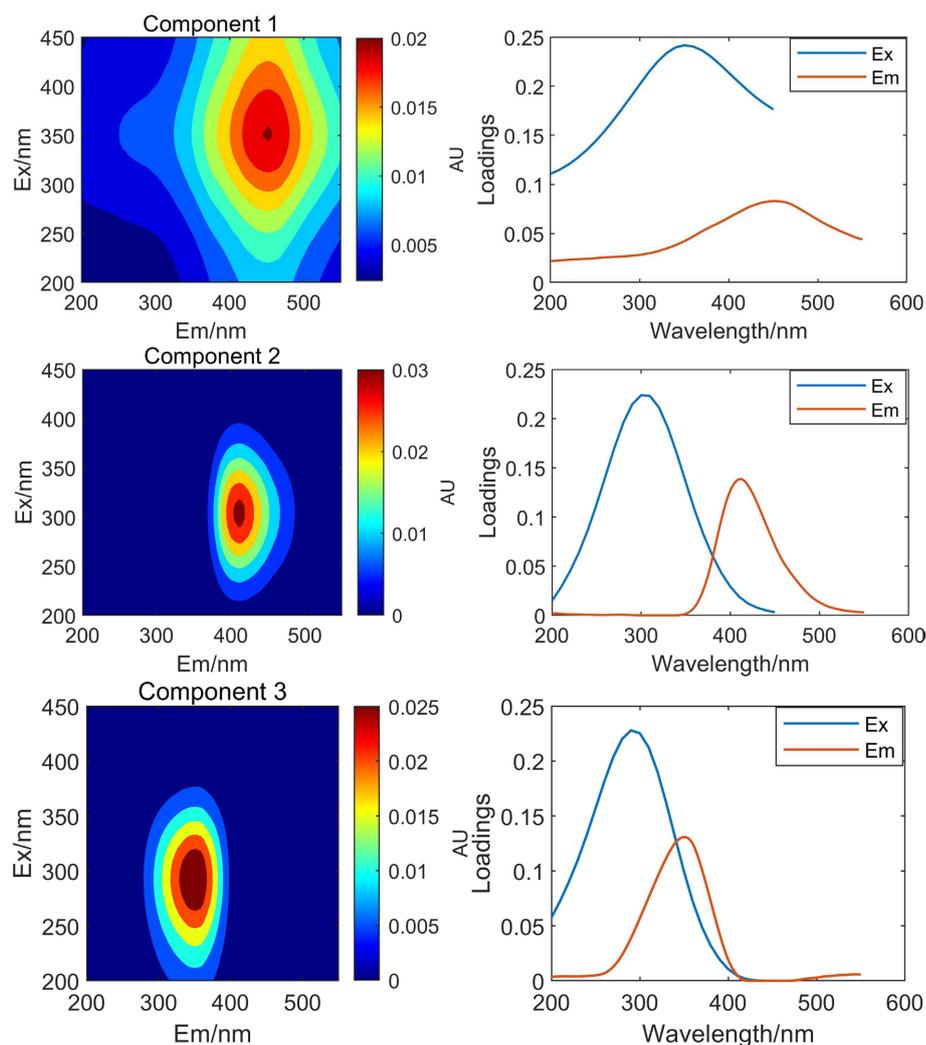


Figure 1. Fluorescence spectra of three components from natural river water in campus by PARAFAC model

图 1. PARAFAC 解析出的校园内自然河水水体的 3 个荧光组分

生物副产物的分子结构不稳定,为水环境下浮游生物活动产物[16]。水体 DOM 荧光组分种类与水体实际情况相符,即附近生活污水直排,水体流动性差,底泥长期淤积。

3.1.2. 水体荧光强度分析

利用 PARAFAC 提取的组分最大荧光强度(Fmax)对校园内自然河水 55 个水样水体 DOM 相对占比进行表征,结果分别如图 2 所示。由图清晰可知水体中类腐殖酸物质质量相对占比最大,对水体影响大。

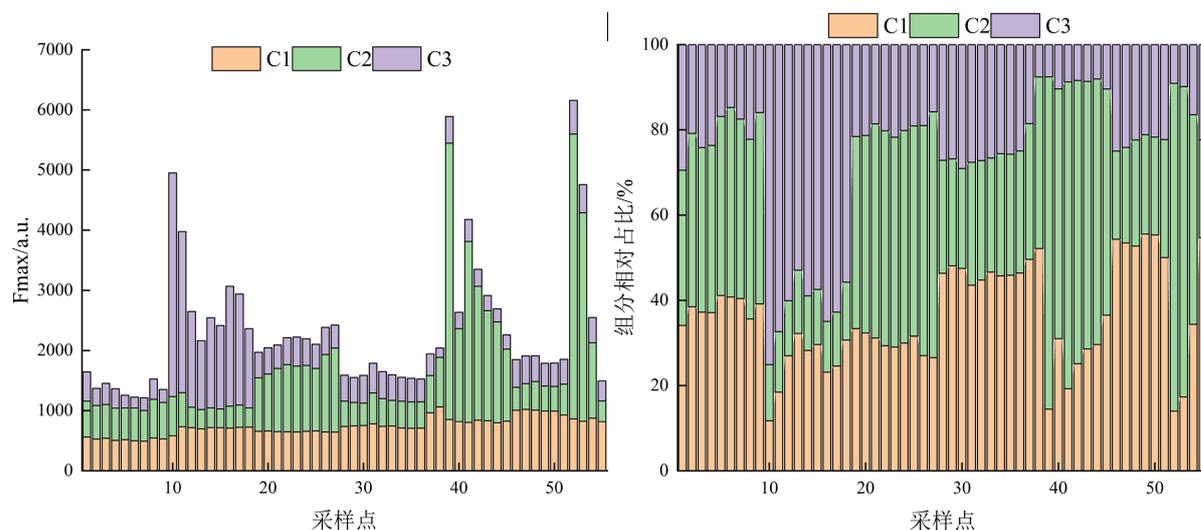


Figure 2. Fmax and relative proportion of DOM fluorescence components from natural river water in campus

图 2. 校园内自然河水水体 DOM 荧光组分的 Fmax 及相对占比

3.1.3. 荧光光谱指数分析

校园内自然河水水体中 DOM 的 4 种荧光参数如图 3 所示。荧光指数(FI)在 DOM 组成和性质方面可表示微生物来源有机质占总有机质的比例,指在激发波长为 370 nm 时,荧光发射波长为 450 nm 与 500 nm 处荧光强度的比值,其大小与腐殖酸分子腐殖化程度呈负相关,FI > 1.9 时 DOM 来源主要以微生物、藻类活动(内源)为主,自生源特征明显,FI < 1.4 时内源贡献相对较低,主要源于外源输入[17]。由图可见,水样的 FI 在 1.4~2.0 附近,且 90% 的水样的 FI 在 1.5~1.9,说明自然河水水体有机污染由陆源输入和内源释放共同造成。水体中均有水样 FI 值在 1.9 以上,这主要是由于周边有养殖、生活废水的排放,导致该区域内的水体生物活动异常活跃,生物活性较强,自生源特征比较明显。

自生源指数(BIX)反映 DOM 自生源相对贡献,在 0.8~1.0、0.7~0.8 和 0.6~0.7 时,分别表示具有较强自源特征、中度新近自生源特征和较少的自生组分[18]。自然河水水体 BIX 为 0.5~3.5,表明其为较强新生自生源特征,部分区域为中度新近自生源特征和较少的自生组分;说明水体整体处于较强的自生源特征,主要为生物活动内源产生。

腐殖化指数(HIX)反映水体 DOM 的腐殖化程度。当 HIX > 3 时,表示水体的腐殖化程度强,当 HIX 为 1.5~3 时,表示水体的腐殖化程度较弱,当 HIX < 1.5 时,则说明水体中的 DOM 主要来源于微生物[19]。由图 3 可知自然河水水体 HIX 为 0.5~0.7,数值远小于 1.5,说明水体 DOM 腐殖化程度较弱,水体 DOM 自生源特征明显,并且与 BIX 结果一致。

新鲜度指数($\beta:a$)反映新产生的 DOM 在整体 DOM 中所占的比例,是评估水体生物活性的重要依据[20]。校园内自然河水的 $\beta:a$ 分别为 0.5~3.0,且水体 90% 的水样的 $\beta:a$ 处于 0.5~1.0。 $\beta:a$ 越大表明水体生物活性越强,由此表明水体中生物活性较强,微生物在水体中的活跃程度较高,内源 DOM 释放速率相

对较大。同时，水体受到生活污水中大量营养物质的影响，这有利于水体中生物的繁殖生长。

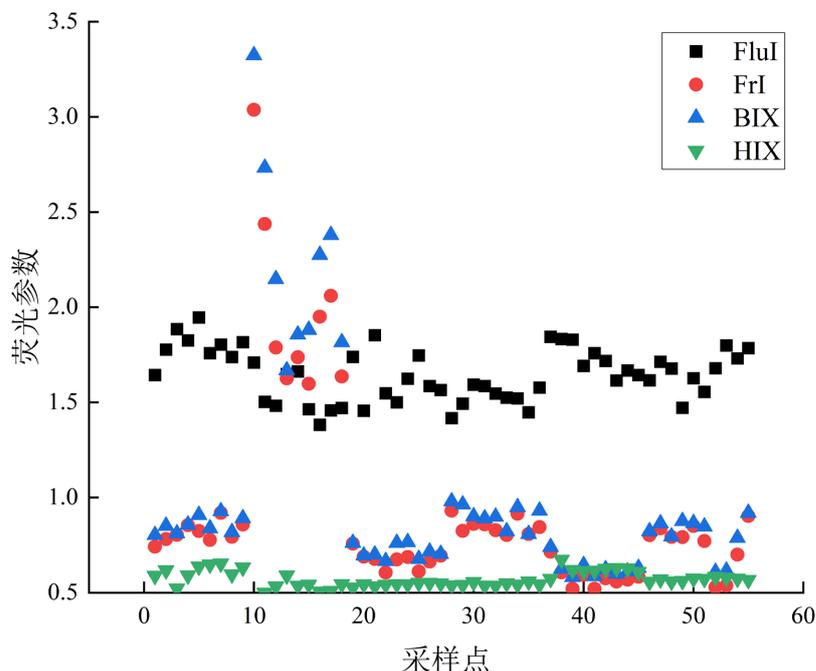


Figure 3. Four fluorescence parameters of DOM from natural river water in campus
图 3. 校园内自然河水水体中 DOM 的 4 种荧光参数

3.2. 相关性分析

为进一步确定水体 DOM 的来源，根据 PARAFAC 分析的结果，使用 SPSS 软件对三种水体的样品 DOM 的荧光组分与荧光指数进行相关性分析[21]，表 1 为校园内自然河水水体荧光组分与荧光参数的相关系数表。由表 1 可知，自然河水组分 C1、C2 和 C3 之间均没有相关性，表明水体污染源来源不同，具有一定的差异性，组分 C3 与 $\beta:a$ 以及 BIX 呈极显著正相关性，说明组分 C3 在一定条件下对水体 $\beta:a$ 以及 BIX 有指示作用。

Table 1. Correlation analysis of the parameters from natural river water in campus
表 1. 校园内自然河水各参数相关性分析

	C1	C2	C3	DO	FI	$\beta:a$	BIX	HIX
C1	1							
C2	0.189	1						
C3	-0.116	-0.176	1					
DO	-0.611**	-0.071	-0.141	1				
FI	-0.118	0.284*	-0.330*	0.233	1			
$\beta:a$	-0.182	-.378**	0.959**	-0.089	-0.330*	1		
BIX	-0.174	-.349**	0.963**	-0.098	-0.355**	0.996**	1	
HIX	0.061	0.309*	-0.608**	0.241	0.548**	-0.558**	-0.559**	1

注：**在 $p < 0.01$ 为极显著相关，*在 $p < 0.05$ 为显著相关。

4. 结论

采用三维荧光光谱结合平行因子分析表征水中 DOM 的光学特征,探究校园内自然河水的环境行为,采用多种荧光光谱指数解析 DOM 来源,得到以下结论:

1) 利用 PARAFAC 对校园内自然河水 DOM 三维荧光光谱进行解析,主要出现荧光组分 2 种,分别为可溶性的微生物副产物和类腐殖酸物质。

2) 荧光光谱指数证实校内自然河水受外源因素影响较小。水体 DOM 自生源特征明显,主要为生物活动内源产生。通过相关性分析得出校园内自然河水组分 C3 分别与 $\beta:\alpha$ 和 BIX 呈极显著正相关性,说明组分 C3 在一定条件下对水体中的 $\beta:\alpha$ 和 BIX 有指示作用。

基金项目

安徽省教育厅重大基金项目(No. 2022AH040154)、滁州市科技局指导性计划(No. 2021ZD025)、校级重点研究项目(No. 2022XJZD22)。

参考文献

- [1] 崔兵, 高红杰, 郑昭佩, 等. 基于三维荧光和二维相关光谱的城市河流溶解性有机质组成及其空间分异特征[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(3): 369-377.
- [2] 夏鹏田. 基于三维荧光光谱的海水荧光溶解有机光谱特征与检测方法研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- [3] Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., *et al.* (2015) Study of a Large Scale Powdered Activated Carbon Pilot: Removals of a Wide Range of Emerging and Priority Micropollutants from Wastewater Treatment Plant Effluents. *Water Research*, **72**, 315-330. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.047>
- [4] Andrade-Eiroa, Á., Canle, M. and Cerdá, V. (2013) Environmental Applications of Excitation-Emission Spectrofluorimetry: An In-Depth Review II. *Applied Spectroscopy Reviews*, **48**, 77-141. <https://doi.org/10.1080/05704928.2012.692105>
- [5] 施杰根. 基于三维荧光光谱的城市河道特征有机污染物检测与识别研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- [6] 杨金强. 基于三维荧光光谱技术的城市生活污水处理过程在线监测方法研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥学院, 2021.
- [7] 祝鹏, 华祖林, 李惠民. PARAFAC 法解析太湖水体 DOM 三维荧光光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(6): 1619-1625.
- [8] 吴正华, 钱益武, 刘小勇, 等. 基于水质三维荧光技术的城市河流水质污染分析[J]. 水资源与水工程学报, 2020, 31(6): 41-46.
- [9] Vila Duplá, M. (2022) Characterization of cDOM in the Elkhorn Slough Estuary Using EEM Spectroscopy and Its Potential for Macrophyte Monitoring. *Journal of Marine Systems*, **226**, Article ID: 103661. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2021.103661>
- [10] 杨臣强, 杨瑞, 于玉洁, 等. 基于三维荧光光谱-平行因子分析及紫外-可见吸收光谱对制药污水不同处理工艺单元溶解性有机物特征分析[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3444-3453.
- [11] 靳百川, 蒋梦云, 白文荣, 等. 三维荧光光谱-平行因子法解析再生水补给人工湿地 DOM 的光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(4): 1240-1245.
- [12] 张乐天, 张文强, 单保庆, 等. 白洋淀悬浮颗粒物中有机质的组分特征研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(7): 37-47.
- [13] 李佳璐, 左其亭, 冯峰, 等. 沙颍河水体中 CDOM 光学特征及其来源解析[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(9): 90-97.
- [14] Zhang, Y., Yin, Y., Feng, L., Zhu, G., Shi, Z., Liu, X., *et al.* (2011) Characterizing Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Tianmuhu and Its Catchment Basin Using Excitation-Emission Matrix Fluorescence and Parallel Factor Analysis. *Water Research*, **45**, 5110-5122. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.014>
- [15] 胡万金, 瞿杨, 吴雁, 等. 天然气净化厂废水处理过程中溶解性有机物的变化[J]. 工业水处理, 2024, 44(5):

164-170.

- [16] 张晓亮, 王洪波, 杨芳, 等. 山东省平度市农村黑臭水体 DOM 三维荧光光谱的平行因子分析[J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(3): 651-659.
- [17] 杜红霞, 肖波, 张军, 等. 西安城市河岸带土壤溶解性有机质荧光特性[J]. 干旱区资源与环境, 2019, 33(3): 137-144.
- [18] 杨毅, 赵睿, 郑振泽, 等. 城市污水处理厂二级出水 DOM 的荧光组分、分子特性和来源[J/OL]. 环境工程: 1-7. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20240410.1555.004.html>, 2024-07-09.
- [19] 孟佳靖, 窦红, 陈哲, 等. 白洋淀夏季汛期入淀河流水体溶解性有机物的光谱特征及来源[J]. 环境科学, 2024, 45(5): 2640-2650.
- [20] 黄廷林, 方开凯, 张春华, 等. 荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3394-3401.
- [21] 张晓亮. 沿海某市农村黑臭水体污染源析及其微生物菌群特征研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东建筑大学, 2023.