

文章编号:2095-0411(2017)06-0055-08

## 三维荧光组合 PARAFAC 分析评估城市 水体 DOM 特征分布与来源

陈毅忠<sup>1,2</sup>, 杜尔登<sup>2</sup>, 王聿琳<sup>2</sup>, 樊鑫鑫<sup>2</sup>, 高 雯<sup>2</sup>, 王利平<sup>2</sup>

(1.常州大学 怀德学院,江苏 常州 213164;2.常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213164)

**摘要:**基于三维荧光光谱组合平行因子(PARAFAC)分析,考察了太湖流域某城市环境水体溶解性有机物(DOM)的荧光分布特征和来源,结合聚类分析评估环境水体特征差异。从环境水体 DOM 荧光光谱中解析出 5 个有效 PARAFAC 荧光组分,包括 2 种腐殖酸类物质和 3 种蛋白质类物质,蛋白质类组分是水中 DOM 的主要组成部分。荧光指数 FI、腐殖化指数 HIX 和生物源指数 BIX 均显示,城市环境水体 DOM 主要来源于细菌、微生物等生物来源。聚类分析进一步将环境水体分为洁净水体、轻污染水体、较重污染水体等 3 类。研究表明,城市河道水体荧光光谱带有明显的人类活动影响的类蛋白有机物特征。

**关键词:**三维荧光光谱;溶解性有机物(DOM);平行因子分析(PARAFAC);聚类分析;太湖流域

中图分类号:X 522

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.06.008

## Distribution and Source of DOM in Urban Water Bodies by EEMs Spectrum and PARAFAC Analysis

CHEN Yizhong, DU Erdeng, WANG Yulin, FAN Xinxin, GAO Wen, WANG Liping

(1. Huaide College, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Excitation-emission matrix (EEMs) spectrum combined with Parallel factor analysis (PARAFAC) was used to investigate the fluorescent characteristic distribution and source of dissolved organic matter (DOM) in urban water bodies. Cluster analysis was also applied to discuss their differences. Five effective PARAFAC fluorescent components were extracted, including 2 humic-like and 3 protein-like substances. Protein-like substances are the main components of DOM. Fluorescence index (FI), recent autochthonous contribution (BIX), and humification index (HIX) indicates DOM are mainly derived from bacteria and microbes. Water bodies further are divided into three groups, including clean-water bodies, slight-pollution water bodies, and heavy-pollution water bodies. Results

收稿日期:2017-03-20。

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51308078)。

作者简介:陈毅忠(1968—),男,广东澄海人,硕士,讲师,主要从事水处理技术研究。通讯联系人:杜尔登(1978—),  
E-mail: duerdeng@cczu.edu.cn

shows that, EEMs spectrum of urban water bodies has the feature of protein-like substances caused by human activities.

**Key words:** excitation-emission matrix (EEMs) spectrum; dissolved organic matter (DOM); parallel factor analysis (PARAFAC); cluster analysis; Taihu Lake basin

随着城市社会、经济的飞速发展,生产废水和生活污水对城市水环境造成巨大的压力,城市环境水体污染防治面临日益增长的挑战,人们需要快速有效的环境水体分析与评价方法,来进一步强化环境水体污染防治能力,构建环境生态友好的城市环境。

常用水体污染物指标有 COD、氨氮、总磷、总氮等,在水体污染物评价中得到广泛的应用。但常规指标无法识别水中有机污染物的组成结构特征,也无法解析污染物的来源与归趋。三维荧光光谱技术(Excitation-emission matrix, EEMs)是一种新型光谱指纹分析技术,具有高灵敏度、高选择性、高信息量,不破坏样品结构等优点,能够实现实时、在线获取,可以快速揭示水中溶解性有机物(DOM)的结构特征和含量变化。然而 EEMs 荧光信号相互重叠难以进行准确荧光分析与定量<sup>[1]</sup>。三维荧光组合典型化学计量学方法(平行因子<sup>[2-3]</sup>、神经网络<sup>[4]</sup>、体积分<sup>[5]</sup>、三线性分解<sup>[6]</sup>),具有较好的“数学分离”效果,实现水中复杂体系多组分的直接、快速荧光定量分析<sup>[7]</sup>,有效用于表征 DOM 组成结构、来源与归宿。

本研究以太湖流域某城市环境水体 DOM 为研究对象,结合平行因子分析(PARAFAC)鉴别和分析荧光组分的类型,解析城市河流、景观水体 DOM 的组成结构特征,揭示 DOM 空间分布规律和特征差异,为环境水体的水质检测和改善提供理论支持,确保环境水体水质安全。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样位置和采样方法

太湖流域是中国城镇密集、区域城市化水平较高的地区。本研究采样点位于江苏南部某市,属于经济、社会较为发达的地区,同时还是拥有我国最典型水网地区建筑风貌的传统城区,城区河网密布,交错纵横;在经济高速发展的同时,城市水环境状况也出现了严重的污染问题,河道水质多数为 VI, V 类水体,时有黑臭现象发生,城市水环境污染已经成为制约社会经济发展的瓶颈问题之一。对水体环境进行有效实施监控已经成为水体污染治理的首要内容。本研究基于城市环境水体分布和特点,总共在 13 个位置采集水样,包括战斗河(S01)、湖塘河(S02)、大寨河(S03)、落鱼湖(S04)、五星公园(S05)、北塘河(S06)、澡港河(S07)、永汇河(S08)、京杭运河(S09)、青枫公园(S10)、红梅公园(S11)、关河(S12)、大湾浜(S13)。采样点位选择既有城区主要河流(北塘河、澡港河等),小型河道河浜(大湾浜),也包括景观水体(五星公园、青枫公园等),以充分涵盖城市建成区内的不同类型的环境水体,采样点分布如图 1 所示。每个位置取 3 个平行样,将 3 次样品混合作为该采样点样品,水样储存于聚四氟乙烯塑料瓶内,带回实验室后 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,4℃ 冰柜中保存待用。所有水样分析在 4 日内完成。

### 1.2 荧光光谱采集和数据预处理

水体 DOM 三维荧光光谱采用荧光分光光度计(Cary Eclipse, 美国安捷伦)在 1 cm 石英荧光比色皿中测定。仪器光源为 150 W 氙灯, PMT 电压 600 V, 激发波长范围为 220~400 nm, 增量 5 nm; 发射波长范围为 280~500 nm, 增量 2 nm; 波长误差为  $\pm 1$  nm, 激发和发射狭缝宽度均为 5 nm; 波长扫描速度为 1 200 nm  $\cdot$  min<sup>-1</sup>。在解析之前首先需要对三维荧光数据进行预处理, 提高荧光光谱解析效率。以 Mill-Q 超纯水做空白参比, 减去超纯水的空白荧光光谱消除拉曼散射的影响<sup>[8]</sup>; 此外, 将瑞利散射上方

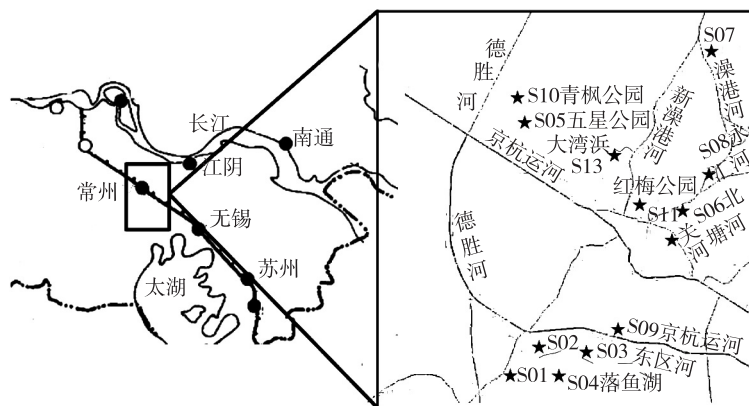


图 1 采样点分布图

数据置 0,以去除瑞利散射的影响<sup>[6,9]</sup>。

### 1.3 PARAFAC 荧光分析方法

采用平行因子分析(PARAFAC)对三维荧光光谱进行解析,实现荧光信息的“数学分离”。PARAFAC 是基于交替最小二乘原理的迭代性三维数据分解算法,可以将三维数据阵分解为 3 个荷载矩阵  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ ,而且每个矩阵都具有实际的物理意义<sup>[10]</sup>。原理及公式见式(1)

$$x_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} + e_{ijk} \quad i=1,2,\dots,I; j=1,2,\dots,J; k=1,2,\dots,k \quad (1)$$

式中:  $x_{ijk}$  为成分数;  $a_{in}, b_{jn}, c_{kn}$  分别代表大小为  $I \times N, J \times N$  和  $K \times N$  具有清晰物理意义的成分矩阵  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  的元素;  $e_{ijk}$  为残差立方阵的组成元素。

采用核一致函数(CORCONDIA)分析确定有效荧光组分数  $N$ 。核一致函数是一种常用的三维矩阵化学秩估值方法,通过比较 PARAFAC 模型中超大角阵和最小二乘拟合阵中间的相似程度来判断真实的 PARAFAC 组分数。当所选取的组分数比真实的组分数大时,核一致函数接近于 0 或者为负值;当所选取的组分数比真实的组分数小时,核一致函数等于或接近于 1。此外使用半分裂(split-half)分析和残差分析验证 PARAFAC 模型和组分的有效性。解析和可视化过程在 Matlab 2010 和 DOMFluor 2.0 软件平台上完成。

### 1.4 荧光和紫外特征指标

采用紫外可见分光光度计(Hach DR5000,美国)来测定 DOM 的 UV-Vis 谱图,扫描波长 220~500nm,获得 DOM 的  $UV_{254}$  指标;此外通过荧光指数 FI、腐殖酸化指数 HIX、和生物源指数 BIX 等 3 个特征指标来评估 DOM 的可能来源。荧光指数 FI 是指激发波长 370nm 时,发射波长在 450nm 和 500nm 处的荧光强度比值;腐殖化指数 HIX 为在激发波长 254nm 时,发射波长在 435~480nm 和 300~345nm 波段内的荧光强度积分值的比率;生物源指数 BIX 是指在激发波长 310nm 时,发射波长 380nm 与 430nm 处荧光强度的比值<sup>[11]</sup>。

采用多元统计软件 SPSS 19.0 对所获得荧光组分、强度、特征指标等数据进行聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA),以进一步分析与评估不同水样荧光特征差异。

2 结果与讨论

2.1 环境水样的紫外可见光谱与荧光发射谱图

不同采样点水体的 UV-Vis 谱图见图 2(a)。可以发现 DOM 的吸光度随着波长增加而指数减小。UV<sub>254</sub> 是进行水质评价的常用指标,通常认为有机物在 254nm 出的吸光度吸收主要是由于芳香族化合物中的不饱和共轭双键结构所引起的,该结构越多,紫外吸收强度越高<sup>[12]</sup>。可以发现永汇河、澡港河具有显著的 UV-Vis 紫外特征,UV<sub>254</sub> 分别为 0.187cm<sup>-1</sup>和 0.183cm<sup>-1</sup>。相应永汇河、澡港河在荧光发射波长(图 2(b))也具有明显的发射荧光峰(波长 340nm),通常认为主要属于蛋白质类物质的特征,表明此环境水体受到较多外源有机物污染物(人类活动/污水排放等)的影响。此外,京杭运河、关河等水体 DOM 的 UV<sub>254</sub> 也超过了 0.14cm<sup>-1</sup>,表明京杭运河、关河等城市内河亦受到较多人类活动的影响。

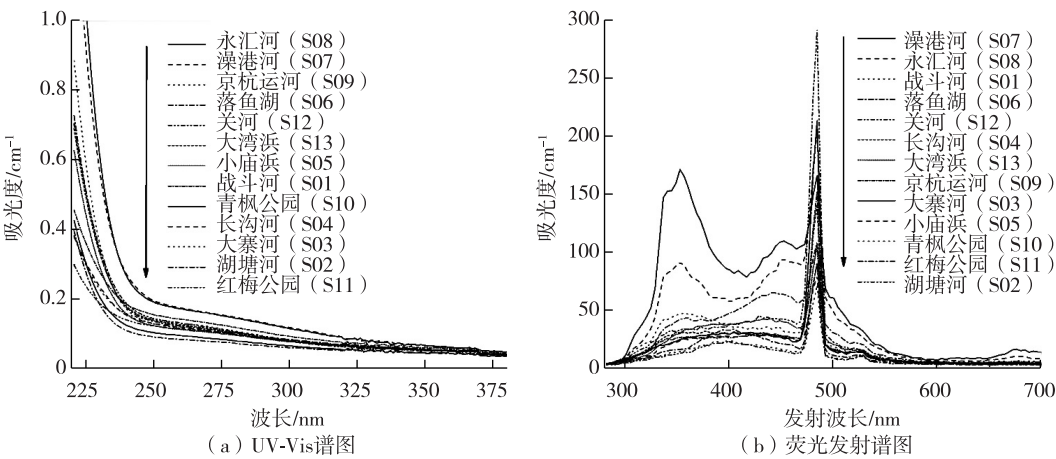


图 2 环境水体样品的 UV-Vis 谱图和荧光发射谱图(激发波长 240nm)

2.2 水体三维荧光谱图和荧光指标

不同环境水体的荧光光谱特征具有较大的差异性,图 3 显示了 4 个典型环境水体(关河、澡港河、青枫公园和红梅公园)的三维荧光谱图。每个水体荧光谱图中大致出现峰 A、峰 B、峰 C、峰 T 等 4 个典型的荧光峰型(图 3(b)),根据 Coble 分类标准<sup>[13]</sup>,峰 B 和峰 T 分别对应为络氨酸类蛋白、色氨酸类蛋白质,峰 A 和峰 C 通常认为属于紫外、可见腐殖酸类物质所对应的荧光区域。关河、澡港河属于典型城市主干河道,较多受到人类活动的影响,此外城市污水处理厂的尾水直接排入城市河道,虽然污水厂污水经过生化处理后大部分有机物得到去除,但是尾水中仍然残留难生物降解物质和微生物代谢产物,因此城市河道水体荧光光谱带有明显的人类活动影响的类蛋白有机物特征。

表 1 环境水体 DOM 的紫外和荧光特征指标

采样点	UV <sub>254</sub> /cm <sup>-1</sup>	FI	HIX	BIX
战斗河(S01)	0.151	2.003	1.439	0.896
湖塘河(S02)	0.090	2.21	2.583	0.993
大寨河(S03)	0.138	1.759	1.998	0.889
落鱼湖(S04)	0.132	1.841	1.870	0.842
五星公园(S05)	0.120	2.151	3.168	0.831
北塘河(S06)	0.135	2.038	3.731	0.557
澡港河(S07)	0.183	1.871	2.087	0.833
永汇河(S08)	0.187	1.784	3.183	0.701
京杭运河(S09)	0.151	2.024	1.875	0.712
青枫公园(S10)	0.138	2.445	2.575	0.941
红梅公园(S11)	0.090	2.020	2.554	1.037
关河(S12)	0.140	1.971	3.268	1.056



腐殖酸类物质荧光峰(峰 B、峰 T)在所有环境水体中均有出现,通常认为这来自于天然物质、树叶、植物根系等。城市景观水体(图 3(c),3(d))的荧光强度明显低于河道水体,类蛋白物质的荧光峰亦非常低或不存在,这表明由于城市景观水体进行了有效维护和管理,较少受到人类活动影响,DOM 中荧光物质浓度较低。

进一步通过荧光指数 FI、腐殖酸化指数 HIX 和生物源指数 BIX 来评估 DOM 的特征来源(表 1)。特征来源通常划分为陆源和生物来源,陆源由土壤中动植物分解后形成,多表现为类腐殖酸类物质;生物来源由水中细菌、微生物等进行生物活动产生,多表现为类蛋白峰占主要优势<sup>[14]</sup>。荧光指数 FI 可以区分陆地来源和微生物来源,使用简单方便灵敏度高。

FI 指数通常分布范围为 1.4~19,当 FI 在 1.4 附近时,DOM 主要是由陆源产生,当 FI 在 1.9 附近时,DOM 主要来自水生生物。本研究环境水体 FI 范围为 1.7~2.4,表明采样点生物来源作用大于陆源作用。腐殖化指数 HIX 能够表征 DOM 的腐殖化程度,当 HIX 小于 4 时,DOM 主要由生物活动产生,腐殖化程度低;而当 HIX 超过 15 以后表现出显著的腐殖质特征,主要为陆源输入。13 个采样点环境水体 HIX 指数均小于 4,在 1.4~3.7,表明环境水体腐殖化程度低,呈现出弱腐殖酸特征。生物源指数 BIX 可用于解析水生生物生产(自生源)的贡献<sup>[11]</sup>。BIX 在 0.6~0.7 之间时,具有较小的自生成分,当 BIX 大于 0.8 以后则表现出强烈的自生源特征。13 个采样点 BIX 指数在 0.55~1.05 之间,说明包括永汇河、关河、澡港河等各采样点整体处于强烈的自生源特征,尤其是来自红梅公园和关河的 BIX 指数,达到 1.0。FI、HIX 和 BIX 等 3 个荧光指数对 DOM 的来源表征都具有良好的指示性,显示出 DOM 为生物来源,主要来自微生物、细菌、浮游生物的生物活动。由于城市污水厂尾水是城市环境水体的主要来源之一,因此尾水中的残留难生物降解物质和微生物代谢产物构成了水中 DOM 的主要成分。

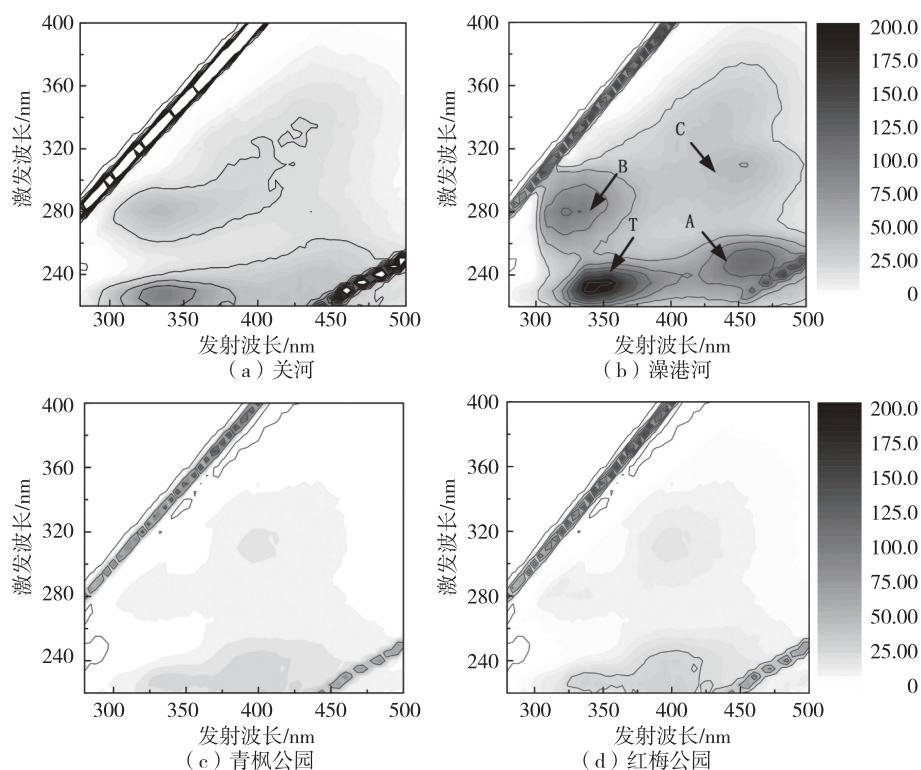


图3 典型城市环境水体的 EEMs 荧光谱图

### 2.3 PARAFAC 荧光组分和强度分布

传统的寻峰法无法对相互重叠的荧光进行识别和鉴定,采用 PARAFAC 分析,从水样三维荧光数据中提取出 5 个有效 PARAFAC 荧光组分(图 4),包括 2 种腐殖酸类物质和 3 种蛋白质类物质,分别记

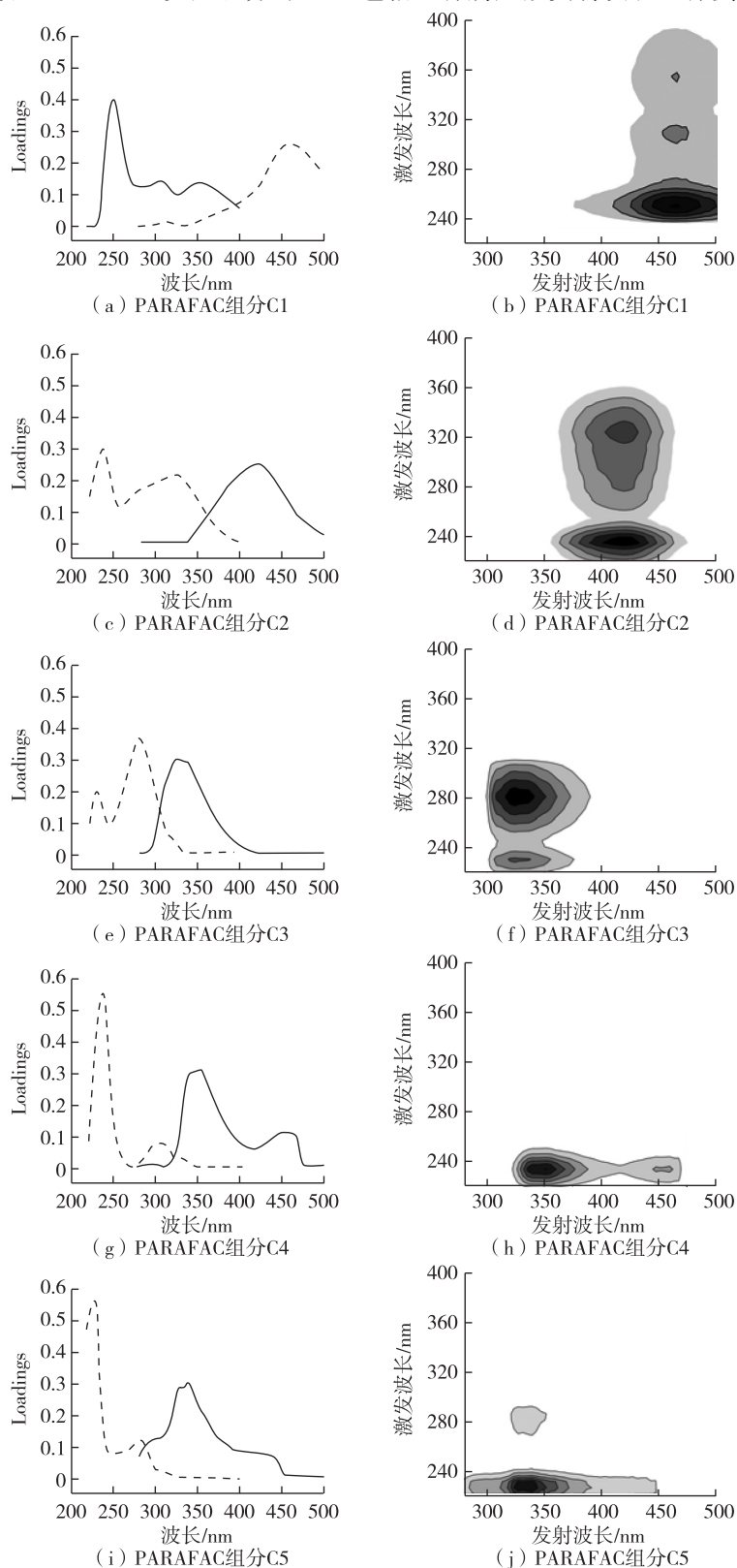


图 4 PARAFAC 分析解析出的 5 种荧光组分(左侧为点线图,右侧为对应等高线图)

为紫外富里酸类物质(C1)、腐殖酸类物质(C2)、络氨酸类蛋白质(C3)、色氨酸类蛋白质(C4)、色氨酸类蛋白质(C5)。

荧光组分 C1( $E_x/E_m$  250nm/460nm)为典型的紫外腐殖酸类荧光峰。荧光组分 C2 为双峰,荧光区域较为宽广,第一峰(230nm/420nm)的位置和紫外腐植酸类物质(峰 A)的荧光峰位置类似,第二峰(330nm/420nm)和代表可见腐植酸类物质(峰 C)的荧光峰类似,表明荧光组分 C2 所代表的的腐植酸类物质在可见光区和紫外区均有吸收峰,属于同一类物质。荧光组分 C3(280nm/330nm)、C4(230nm/350nm)和 C5(225nm/345nm)均为类蛋白质物质,和人类活动影响有密切的联系。

PARAFAC 分析所获得的载荷得分( $F_{\max}$ )表示当前组分荧光强度的大小,从而能够进一步对 DOM 所含荧光组分浓度进行半定量分析与比较(图 5)。河道水体总荧光强度普遍在 150 R.U. 以上,澡港河(S07)、永汇河(S08)总荧光强度达到 436.2,291.3 R.U.;而青枫公园(S10)和红梅公园(S11)总荧光强度为 54.3,76.9 R.U.,不到澡港河(S07)DOM 总荧光强度的 20%,表明景观水体 DOM 荧光物质浓度较低,水体受污染较轻。

河道水体(澡港河 S07、永汇河 S08),腐殖酸类组分和蛋白质组分均占有较大比例,澡港河 DOM 中,5 种荧光组分的比例分别为 21.9%(C1),8.6%(C2),24.2%(C3),38.9%(C4)和 6.4%(C5),3 种蛋白质类组分占总荧光强度的 69.4%,表明河道水体 DOM 中主要荧光组分以蛋白质类荧光物质为主。尽管常州地区社会经济较为发达,城市污水收集率较高,但在城市建成区仍有污水暗管通达内河,部分居民污水直接排入河道,使得澡港河、永汇河等城市内河水体中蛋白质类组分强度较高。此外蛋白质类组分在所有 13 个 DOM 水样中的比例范围为 52.5%~73.2%,说明尽管景观水体总荧光强度不高,但是蛋白质类组分依然占了水中 DOM 的主要部分,景观水体依然受到人类活动和污水排放的影响。

## 2.4 不同环境水体 DOM 聚类分析

使用 SPSS 对不同水样 DOM 荧光数据进行 Ward's 系统聚类分析,分析结果如图 6 所示。现有采样点可以分为 3 类,即:类 1(洁净水体)、类 2(轻微污染水体)、类 3(较重污染水体)。类 1 主要为景观水体,包括青枫公园、红梅公园、五星公园等,水体中 DOM 浓度较低,受人类活动影响较小;类 2 主要为普通城市河道水体,包括京杭运河、大寨河、关河、北塘河等,水体中总荧光强度较高,受到一定程度人类活性的影响;而类 3 主要包括澡港河和永汇河,严重受到人类活动的影响,DOM 蛋白质类有机物荧光强度高,在城市环境水体治理中需要给予关注。

## 3 结 论

采用三维荧光光谱,联合 PARAFAC 分析、荧光参数指标和聚类分析,可以揭示城市环境水体中有

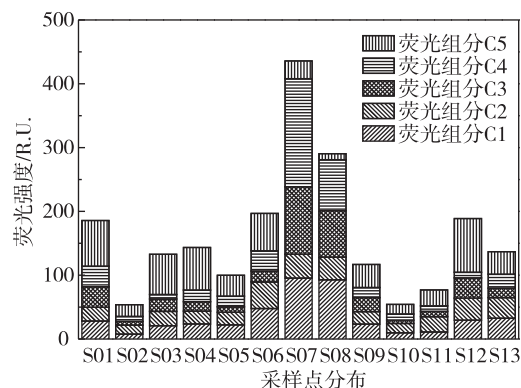


图5 不同水体 DOM 的荧光强度分布

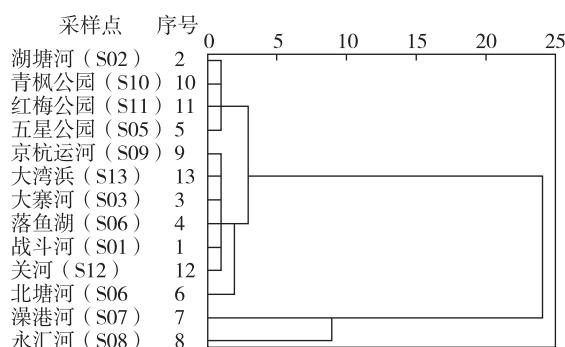


图6 不同水样 DOM 荧光数据的聚类分析

机物的特征和分布特点。3 种荧光参数指标都显示城市环境水体 DOM 主要来源于细菌、微生物等生物来源。城市环境水体 DOM 的有效 PARAFAC 组分为 2 种腐殖酸类物质和 3 种蛋白质类物质。澡港河水体 DOM 3 种蛋白质类组分的 3 种蛋白质类组分占总荧光强度的 69.4%, 表明其 DOM 来源可能为污水通过暗管直接排放、和污水厂尾水的排放。在城市市域水环境管理中, 应当强化对污水收集和接管的控制, 避免小区污水直接排入河道, 同要提高污水厂排放标准, 减少污水厂尾水中有机物对受纳水体的影响和生态风险。

## 参考文献:

- [1]冯欣欣, 杜尔登, 刘翔, 等. 碳基材料对污水厂尾水和太湖水体中 CDOM 的吸附特征[J]. 环境工程学报, 2015, 9(4): 1534-1540.
- [2]郑璐, 许光明, 陈俊, 等. 污水厂深度处理过程中有机物三维荧光光谱的平行因子分析研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(10): 89-91, 96.
- [3]李冬冬, 杜尔登, 李志宏, 等. 基于 EEMs 和 PARAFAC 的典型碳材料吸附水中 DOM 特征研究[J]. 环境工程, 2016, 34(11): 29-34.
- [4]杜尔登, 郭迎庆, 孙悦, 等. 三维荧光结合自组织映射神经网络考察自来水厂有机物去除效果[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(7): 1846-1851.
- [5]李海波, 孙晨, 刘晓玲, 等. 三维荧光光谱解析城市污水有机物的去除特征[J]. 中国环境科学, 2016, 36(8): 2371-2379.
- [6]彭明国, 杜尔登, 宋澄杰, 等. 基于三维荧光和交替三线性分解的有机物去除研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(23): 32-37.
- [7]吴海龙, 李勇, 康超, 等. 三维荧光化学多维校正方法研究新进展[J]. 分析化学, 2015(11): 1629-1637.
- [8]于会彬, 高红杰, 宋永会, 等. 城镇化河流 DOM 组成结构及与水质相关性研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2): 435-441.
- [9]YANG L, HAN D H, LEE B M, et al. Characterizing treated wastewaters of different industries using clustered fluorescence EEM-PARAFAC and FT-IR spectroscopy: Implications for downstream impact and source identification[J]. Chemosphere, 2015, 127: 222-228.
- [10]周倩倩, 苏荣国, 白莹, 等. 舟山渔场有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光-平行因子分析[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 163-171.
- [11]肖隆庚, 陈文松, 陈国丰, 等. 中国南海 CDOM 三维荧光光谱特征研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(1): 160-167.
- [12]杨楠, 于会彬, 宋永会, 等. 应用多元统计研究城市河流沉积物孔隙水中 DOM 紫外光谱特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(7): 1751-1757.
- [13]COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996, 51(4): 325-346.
- [14]王书航, 王雯雯, 姜霞, 等. 基于三维荧光光谱—平行因子分析技术的蠡湖 CDOM 分布特征[J]. 中国环境科学, 2016, 36(2): 517-524.

(责任编辑:李艳)