

水库型河流溶解有机物三维荧光光谱的平行因子分析

郭卫东, 杨丽阳, 王福利, 陈文昭, 王新红, 洪华生

厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要 利用三维荧光光谱(EEMs)并结合平行因子分析(PARAFAC)模型,研究了2008年6月“水库型”河流闽江中溶解有机物(DOM)的荧光组分特征及其分布变化,以探讨河流DOM的来源、动力学过程及主要控制因素。闽江DOM包括类腐殖质组分C1(<250, 325/424 nm)、C2(270, 395/482 nm)与类蛋白质组分C3(<250, 280/358 nm)等三种荧光组分,其中类腐殖质组分占绝对优势。利用荧光组分可对上游三条支流之间的混合进行灵敏的指纹示踪。闽江干流DOM荧光组分的含量基本一致,反映了大型水库修建对闽江有机碳循环尚未产生显著影响。利用相关和主成分分析揭示出闽江类腐殖质组分主要来源于流域土壤的冲刷,它与吸收系数 $a(355)$ 之间的关系密切;而类蛋白质组分主要在水环境中产生,可用于示踪水体中总溶解氮(TDN)的变化。利用荧光组分的多元线性回归可有效地对溶解有机碳(DOC)的含量进行示踪,表明EEMs-PARAFAC是研究河流DOM动力学过程的重要手段。

关键词 溶解有机物; 激发发射矩阵光谱; 平行因子分析; 水库; 闽江

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0427-04

引言

河流连接着陆地和海洋两大生态系统,是陆源物质向海洋输送的重要途径^[1, 2]。河流的有机碳通量是流域内地貌、生态、水文过程的历史“见证”,更记录着人类活动(如农业耕作、土地利用变化、修库筑坝等)对流域地表自然状态的变化^[3]。研究河流溶解有机物(DOM)的来源及其分布变化,不仅有助于探究河流自身生态系的碳循环过程特征和水质状况,也对了解和揭示陆源有机物入海后对河口近海生态系统的影响有重要意义。

激发发射矩阵光谱(EEMs)是近年来广泛用于研究DOM来源及动力学特征的一种荧光光谱分析技术^[4]。DOM各荧光组分的类型、比值及其荧光强度能够定性、定量地指示其化学组成特征及相对浓度大小^[5-9]。近年来,平行因子分析(PARAFAC)的新手段被用来对DOM的EEMs进行解谱^[10-12],成为研究水环境中溶解有机物的性质及其动力学特征的重要工具^[13, 14]。

闽江是福建省最大的河流,多年平均流量为 $1\ 980\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,上游有建溪、富屯溪和沙溪三条支流^[15],它们在南平附近汇合后,注入近百公里长的水口水库,表现出典型的

“水库型”河流特征。本文利用EEMs-PARAFAC手段鉴别和分析闽江DOM荧光组分的类型和性质,比较不同支流与干流之间荧光组分特征的分布变化及其影响因素,并探讨利用荧光组分示踪河流DOM动力学的可行性,以期为流域及河流生态环境管理提供基础数据。

1 材料与方 法

1.1 样品的采集与预处理

2008年6月26日—28日在闽江干流及上游三条支流的15个站位采集表层水样(图1),其中上游6个(T1~T6)、中

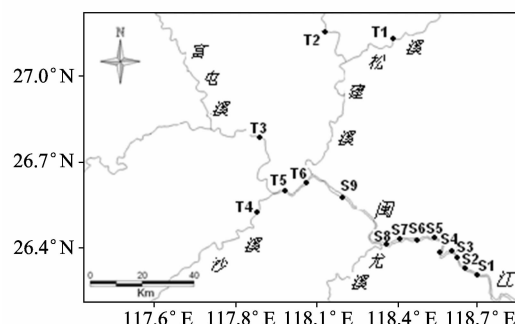


Fig. 1 Sampling map of Minjiang river

收稿日期: 2010-03-26, 修订日期: 2010-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(40776041, 40810069004), 新世纪优秀人才支持计划项目, 福建省环保局科技计划项目闽环科项目[2007]43号和国家(863计划)项目(2007AA091704)资助

作者简介: 郭卫东, 1968年生, 厦门大学海洋与环境学院教授 e-mail: wdguo@xmu.edu.cn

游 9 个(S1~S9)。样品采集后立即用孔径为 0.7 μm 的 Millipore GF/F 滤膜过滤,加盐酸至 $\text{pH} < 2$,冷冻保存,用于 DOC 的测定;再用孔径为 0.2 μm 的 Millipore 聚碳酸酯滤膜过滤,收集滤液于 60 mL 棕色玻璃瓶中,冷冻避光保存,用于荧光和吸收光谱测定。

1.2 样品的测定

1.2.1 三维荧光光谱分析及其平行因子分析

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 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$,激发和发射单色仪的狭缝宽度分别为 10 和 5 nm,扫描光谱进行仪器自动校正。激发波长(Ex)范围从 220~450 nm,增量 5 nm;发射波长(Em)范围从 230~600 nm,增量 2 nm。

利用 MATLAB 7.5 软件,采用 PARAFAC 手段对三维荧光光谱进行模拟^[12]。考虑到信噪比的因素,激发波长 250 nm、发射波长 300 nm 以下的数据不参与 PARAFAC 计算。利用折半分析(split-half analysis)来验证分析结果的可靠性。各个组分的荧光强度以 F_{max} (RU)来表示^[11]。

1.2.2 CDOM 吸收光谱分析

采用 UV-2300 紫外-可见分光光度计(上海,天美)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 355 nm 处的吸收系数 $a(355)(\text{m}^{-1})$ 表示 CDOM 的相对浓度。

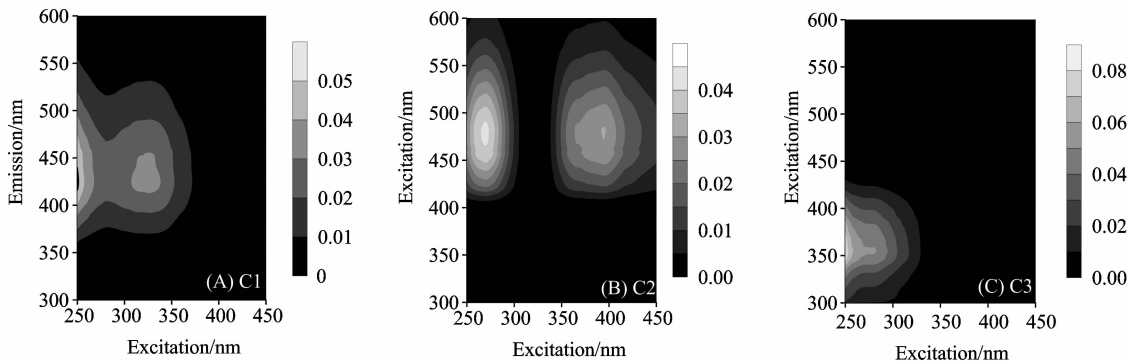


Fig. 2 Fluorescent components of river DOM identified by the PARAFAC model

Table 1 Positions of the peak maxima of the fluorescent components of river DOM

Components	Excitation and emission maxima, Ex/Em/nm	Description	Corresponding components in literature
C1	<250, 325/424	短波激发类腐殖质	<250, 360/440 ^[11] , 345/433 ^[13]
C2	270, 395/482	长波激发类腐殖质	<250, 385/504 nm ^[11] , 275, 390/479 nm ^[13] , 260, 390/482 nm ^[14]
C3	<250, 280/358	类蛋白质(类色氨酸)	280/344 ^[11] , 280/318 ^[13]

组分 C3(<250, 280/358 nm)具有典型的类蛋白质荧光组分特征,其两个荧光峰的位置与色氨酸单体的荧光峰(220~230, 270~280/340~350 nm)相似,说明 C3 应为类色氨酸荧光基团。

闽江上游三条支流的荧光组分都以短波激发类腐殖质组分 C1 为主,尤其以建溪和沙溪的比例更高(图 3)。长波激发类腐殖质 C2 所占的比例最小且变化不大,在 13%~17%之间。富屯溪的类蛋白质组分 C3 明显高于其他两条支流,反

1.2.3 溶解有机碳(DOC)、总溶解氮(TDN)的分析

采用 Multi N/C 3100 TOC-TN 分析仪(德国,耶拿)进行测定,以高纯 O_2 为载体,以 Mill-Q 作空白,酸化的样品曝气 8 min 后进样,测定三次取平均值。DOC($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和 TDN($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的工作曲线分别采用邻苯二甲酸氢钾和硝酸钾配制,分析标准偏差均 $\leq 2\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 河水 DOM 的荧光组分特征

根据 PARAFAC 模型识别出闽江河水 DOM 中有三个荧光组分(图 2、表 1)。组分 C1(<250, 325/424 nm)、C2(270, 395/482 nm)属于典型的类腐殖质荧光组分。C1 的短波激发荧光峰(<250/424 nm)对应于传统的 A 峰,长波激发峰(325/424 nm)则与 C 峰接近,但其激发、发射波长都相对 C 峰蓝移。C2 代表了长波类腐殖质的荧光性质,其短波激发峰(270/482 nm)峰也位于传统的 A 峰区域,而 390/482 nm 峰相对传统 C 峰发生红移且其激发波长的范围较宽,反映出其结构中高分子量和高芳香度基团的存在。该组分在许多河流及河口、海湾都曾观测到^[10, 11, 13, 14]。C1 和 C2 都与传统的陆源类腐殖质 C 峰位置(350/450 nm)不一致,表明该位置处的荧光强度不能必然地用于表示陆源类腐殖质的相对浓度变化。

映了该支流微生物来源 DOM 的贡献更大。

2.2 闽江干、支流荧光组分特征及其分布变化

闽江的三条支流中,先是沙溪与富屯溪汇合,其多年平均径流量各占 40% 和 60%,然后再与建溪合流注入闽江干流,两者的径流量百分比为 60% 和 40%^[15]。从图 4 可见,沙溪(T4)三个荧光组分的含量都较低而富屯溪(T3)则较高,T5 和 T6 是这两条溪汇合后的河段,其荧光组分含量介于两者之间,表现出很好的与其径流量比例一致的支流混合特

征。此外，干流各站位三种组分的相对比例也介于三条支流之间(图 3)，同样表现出显著的 3 支流混合的特征。上述结果表明，三维荧光光谱测定结合平行因子分析模型，可作为一种灵敏的指纹技术对一条河流不同支流来源的 DOM 进行

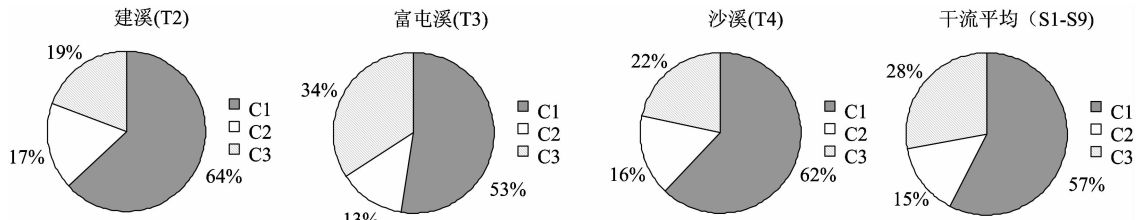


Fig. 3 Relative proportions of DOM fluorescent components from main stream and tributaries of Minjiang river

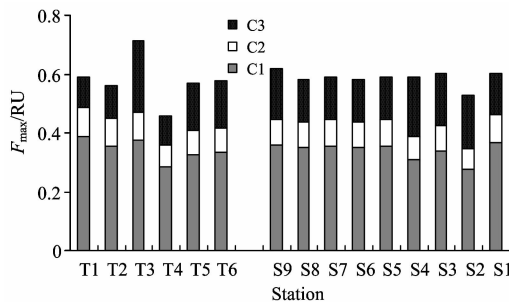


Fig. 4 Comparison of DOM fluorescent components from main stream and tributaries of Minjiang river

2.3 闽江河水荧光组分的来源及其示踪作用分析

利用 SPSS 13.0 对 DOC, TDN, $a(355)$ 和各荧光组分的含量作主成分分析，识别出的两个主因子解释了这些参数变化的 76.8% (图 5)。其中，主因子 1 解释了 47.2% 的变化，并且与类腐殖质组分显著正相关、与类蛋白质组分显著负相关，表明主因子 1 代表 DOM 来源的变化，并且在样品的参数变化中起主要控制作用。陆地水环境中类腐殖质组分主要有外来输入及内部自生两种来源。闽江河水类腐殖质之间的高相关性($r=0.93, n=15$)表明它们应主要来源于流域土壤中腐殖质的冲刷，从图 5 的主成分分析图也可发现，C1 和 C2 之间的关系较密切，同时也与吸收系数 $a(355)$ 的关系较密切，而与 C3 距离较远。这与太湖等严重富营养化的湖泊有所不同，浮游植物的生长及降解可成为该类水域类腐殖质

很好地示踪。另一方面，闽江中游长达近百公里的干流各荧光组分含量的变化不大(图 4)，这可能反映了水库修建后，流速减缓导致库区水质趋于稳定。此外，也与夏季闽江径流量较大、流域地质背景接近等因素有关。

组分的一个重要来源^[17]。

类蛋白质组分主要通过微生物活动所形成，与水环境中生物可利用的 DOC 显著正相关^[18]，作为含氮的有机组分，它与水环境中的含氮营养盐之间应有较密切的联系，在主成分分析结果中，类蛋白质组分 C3 与 TDN 比较接近(图 5)。此外，DOC 的变化则需要 C3 与 C1 或 C2 共同来解释。据此，对 DOC, TDN, $a(355)$ 和各荧光组分进行线性拟合，结果如表 2 所示。可以看出，利用荧光组分能够对这些参数进行有效的示踪。其中，对 TDN 和 $a(355)$ 的拟合关系适用于支流和干流，而在 DOC 的拟合中，将上游支流与干流的样品分开，能够得到更好的效果。

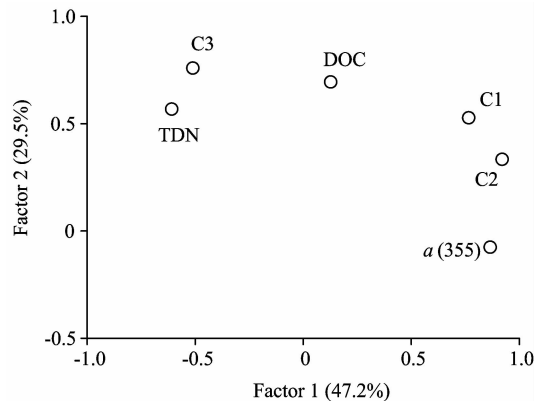


Fig. 5 Principal component analysis of fluorescent components, absorption coefficient $a(355)$, DOC and TDN

Table 2 Linear regression results for DOC, TDN and $a(355)$ versus fluorescent components

Stations	Regression equations	Correlation coefficient(r)	Sample size(n)
All stations	$DOC=7.916 * C2+2.252 * C3+0.678$	0.497	15
Tributary stations	$DOC=5.695 * C2+1.633 * C3+0.849$	0.891	6
Mainstream stations	$DOC=25.30 * C2+5.732 * C3-1.287$	0.661	9
All stations	$TDN=3.364 * C3+0.564$	0.693	15
All stations	$a(355)=-12.82 * C1+82.59 * C2-0.290$	0.830	15

3 结 论

闽江 DOM 的荧光组分以土壤冲刷输入的外源腐殖质为主，现场自生贡献的类蛋白质组分较少。EEMs-PARAFAC

可作为一种光谱指纹技术，灵敏地示踪闽江的三条支流 DOM 的时空分布与变化特征。闽江中游干流受水口水库建设的影响，DOM 荧光组分的时空分布趋于均一。因此，闽江可作为一个相对天然的亚热带“水库型”河流生态环境的典型代表。

References

- [1] Dagg M, Benner R, Lohrenz S. *Continental Shelf Research*, 2004, 24: 833.
- [2] Sempere R, Charriere B, Wambeke F V, et al. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14: 669.
- [3] Kao S J, Liu K K. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14: 189.
- [4] Coble P G. *Marine Chemistry*, 1996, 51: 325.
- [5] Nieto-Cid M, Alvarez-Salgado X A, Perez F F. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51: 1391.
- [6] Reynolds D M, Ahmad S R. *Water Research*, 1997, 31: 2012.
- [7] Saadi I, Borisover M, Armon R, et al. *Chemosphere*, 2006, 63: 530.
- [8] ZHUO Jian-fu, GUO Wei-dong, DENG Xun, et al(卓健富, 郭卫东, 邓 荀, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2010, 30(6): 1539.
- [9] Romera-Castillo C, Sarmiento H, Alvarez-Salgado X A, et al. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55: 446.
- [10] Stedmon C A, Markager S, Bro R. *Marine Chemistry*, 2003, 82: 239.
- [11] Stedmon C A, Markager S. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50: 686.
- [12] Stedmon C A, Bro R. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6: 572.
- [13] Yamashita Y, Jaffé R, Maie N, et al. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53: 1900.
- [14] GUO Wei-dong, HUANG Jian-ping, HONG Hua-sheng, et al(郭卫东, 黄建平, 洪华生, 等). *Environmental Science(环境科学)*, 2010, 31(6): 1419.
- [15] ZHANG Zhang-xin(张章新). *Hydrology(水文)*, 2000, 20(6): 55.
- [16] Guo W D, Stedmon C A, Han Y C, et al. *Marine Chemistry*, 2007, 107: 357.
- [17] Zhang Y L, van Dijk M A, Liu M L, et al. *Water Research*, 2009, 43(18): 4685.
- [18] Fellman J B, Hood E, D'Amore D V, et al. *Biogeochemistry*, 2009, 95 (2): 277.

Parallel Factor Analysis for Excitation Emission Matrix Fluorescence Spectroscopy of Dissolved Organic Matter from a Reservoir-Type River

GUO Wei-dong, YANG Li-yang, WANG Fu-li, CHEN Wen-zhao, WANG Xin-hong, HONG Hua-sheng
State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract The fluorescent components and their distribution and variation of dissolved organic matter (DOM) were examined using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy-parallel factor analysis technique (EEMs-PARAFAC) for samples collected during June, 2008 from Minjiang River, a typical subtropical reservoir-type river ecosystem. Three separate fluorescent components were identified by PARAFAC, including two dominant humic-like components (C1: <250, 325/424 nm; C2: 270, 395/482 nm) and one protein-like component (C3: <250, 280/358 nm), of which humic-like components were dominant. Fluorescence analysis provided a 'fingerprint' technique to trace the mixing of DOM between three tributaries in the upstream of Minjiang River. The nearly constant concentration and composition in the main stream of Minjiang River reflected the effect of dam construction. Correlation and principal component analysis (PCA) revealed that humic-like components were principally derived from flushing of watershed soils, while protein-like component was formed from in-situ production which could be used as a proxy of the concentration of total dissolved nitrogen (TDN). Multi-linear regression of fluorescent components C2 and C3 can be used to trace the variation of dissolved organic carbon (DOC) concentration. This study demonstrates that Minjiang is a typical subtropical reservoir-type river which still keeps relatively 'unpolluted' aquatic environment.

Keywords Dissolved organic matter; Excitation-emission-matrix spectroscopy; Parallel factor analysis (PARAFAC); Reservoir; Minjiang river

(Received Mar. 26, 2010; accepted Jun. 28, 2010)