

不同水体中溶解有机物的荧光光谱特性研究

赵南京, 刘文清, 刘建国, 张玉均, 李宏斌,
丁志群, 李卫华, 周孟然, 杨立书

中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学中心, 安徽 合肥 230031

摘要 用激光诱导荧光(laser induced fluorescence, LIF)方法对几种不同水体中溶解有机物(dissolved organic matter, DOM)的荧光光谱进行了测量和分析, 给出了不同浓度腐殖酸的归一化荧光强度与浓度的关系。结果表明, 可用此种方法进行有效的水体质量监测。

主题词 激光诱导荧光(LIF); 溶解有机物(DOM); 荧光光谱; 水体质量监测

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)07-1077-03

引言

水质监测方法对有效的实施水资源管理非常重要。由于自然和人类的活动, 水体中出现了有害的物质和有机体使自然水质量退化, 导致了水生生态系统失去平衡。在决定水质常用的指标中, 包括自然有机物和技术生产活动产生的有机物, 有机物的含量和组成是重要的特征。各种有机物的浓度随水体类型和水域上人类活动强度的不同而不同。自然界水体中的有机物以溶解和悬浮两种形式存在, 水中浮游植物及其腐殖质的含量和水中有机物的量有关^[1]。水中 DOM 是有机成份的最主要部分。在河口和沿海水域, 主要由活动船只排放或由内陆有机物沿河流输送到海域而产生。水环境中碳和能量的涨落在很大程度上受内陆河流和咸水沼泽产生的有机物的影响, 因此研究水中有机物的含量具有十分重要的意义。DOM 的光谱特征通常由腐殖物质的溶解部分来决定, 棕黄酸是溶解有机物组成的主要部分。腐殖质随不同地域和季节的变化导致它的荧光光谱的改变。国外对此研究开展较早, 利用 SFS(spectral fluorescent signature)、TLS(total luminescence spectroscopy)和 FLUO-IMAGER 等技术对海水中的 DOM 和浮游植物进行了大量的研究^[2, 3], 取得了显著的成果。同时荧光雷达监测技术也得到了广泛的重视^[4], 并取得了迅猛的发展和应用^[5, 6]。本文用 LIF 方法对几种不同水体的荧光光谱进行了实验室测量和分析, 取得了满意的结果。

1 实验原理

使用单色紫外激光激发水体中的 DOM 产生荧光, 由于

荧光光谱的时间和空间变化的一致性, 荧光强度的变化与 DOM 的浓度变化直接相关^[7], 远远超过其成分或环境变化的影响。本文采用 Nd:YAG 的 3 倍频 355 nm 输出波长作为激发光源(其中 532 nm 绿光约 0.2%, 1064 nm 约 0.3%), 脉冲宽度 10 ns, 重复频率 10 Hz, 单脉冲能量 4.2 mJ; 产生的荧光经望远镜系统接收, 由光栅单色仪(北京光学仪器厂, WDM1-3 型)分光进入光电倍增管(日本滨松公司, R212 型)进行探测, 光电倍增管的光谱响应范围是 185~650 nm, 峰值响应波长 340 nm, 阳极暗电流小于 10 μ A, 脉冲上升时间 2.2 ns。光电倍增管输出的电信号经放大后由数据采集系统转换成数字信号, 输入数据采集与控制系统进行数据处理。为了减小激发光源不稳定对测量结果的影响, 采用激光触发信号与光电倍增管荧光接收保持一定的延迟, 以步进 0.5 nm 和 4 次采样(一次采样 1024 点)平均记数一次进行光谱连续采集。对自来水、水库水(董铺水库)、池塘水、董铺污水处理厂处理出水和未处理污水, 以及不同浓度的腐殖酸溶液进行了荧光光谱测量和分析。荧光探测实验原理如图 1 所示。

2 实验结果与分析

2.1 90°方向荧光接收

根据图 1 所示, 接收荧光与激发光束的夹角 θ 为 90°的垂直接收, 望远镜直径 D 为 65 mm, 激发光输出与样品池之间的距离 L 为 800 mm, 望远镜系统与样品池距离 L_1 为 720 mm。图 2 为几种不同水体样品的荧光光谱。在图中 450 nm 波长处, 从下往上样品顺序依次为 1, 2, 3, 4, 5, λ_{405} 为水体拉曼散射峰值波长, λ_{450} 为水体中 DOM 的荧光峰值波长。

收稿日期: 2004-01-16, 修订日期: 2004-04-28

基金项目: 中国科学院创新方向性项目(KGCX2-SW-111)资助

作者简介: 赵南京, 1976 年生, 中国科学院安徽光机所在职博士研究生, 助理研究员

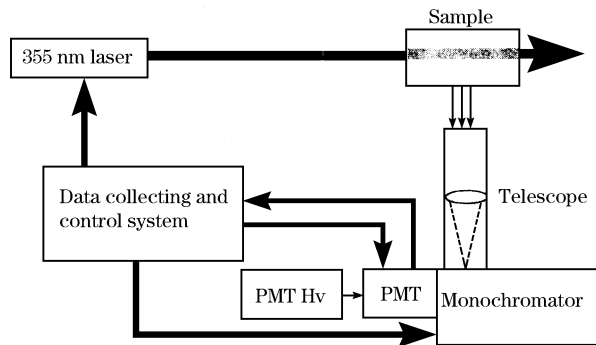


Fig. 1 Schematic diagram of fluorescence detection system

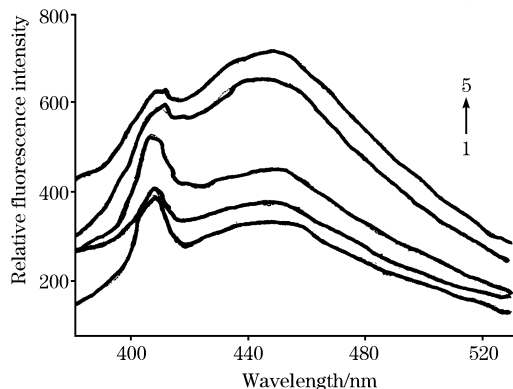


Fig. 2 The fluorescence spectrum of DOM in several types of water samples

- 1, Water supply; 2, Reservoir water; 3, Pond water;
- 4, Worked wastewater; 5, Unsettled wastewater

从图 2 中可以看出, 样品 1 自来水在波长 450 nm 处的有机物荧光峰值强度最低, 样品 5 未处理污水(主要是居民生活污水)的有机物荧光峰值强度最高, 其他样品的有机物荧光峰值均在它们之间; 从 405 nm 波长处的水拉曼散射峰值可知, 随着有机物荧光强度的增大, 水拉曼散射峰值强度相对地在下降。因此, 在不同的水中, 随着有机物浓度的增加, 有机物荧光峰值强度增大, 水拉曼散射峰值强度相对降低。

样品 2 水库水有较高的有机物含量, 这是由于样品是在水库岸边取得, 岸边水有大量的水草及腐殖物质存在。样品 3 池塘水的池塘内, 水上层表面漂浮有绿色的藻类, 将表层抛开取出样品, 其有机物荧光峰值强度相对水体拉曼散射峰值强度较低。样品 4 处理出水与样品 5 未处理污水相比, 有机物荧光峰值强度变化不大, 所以需经生物降解后再排放至水库。

图 3 是测量不同浓度的腐殖酸溶液所得的荧光光谱。在图中 450 nm 波长处, 从下往上样品顺序依次为 1, 2, 3, 4 和 5。可以看出, 随着腐殖酸溶液浓度的增加, 其荧光峰值强度在增大。

在相同的污染物浓度下激光诱导荧光的信号强度与水的衰减系数有关, 而水的拉曼散射强度仅受水体衰减系数的影响。在激光荧光遥感测量中荧光通常用荧光因子来表示, 荧

光因子定义为荧光信号的积分强度和拉曼散射信号强度的比值。大量的实验和理论证明, 荧光光谱的峰值强度与水拉曼散射峰值强度的比值可以直接反映出评价水质的首要指标。因此在此定义一个比较直观的有机物荧光强度因子 Φ

$$\Phi = \frac{\text{有机物荧光积分强度}}{\text{水拉曼散射信号强度}} = \frac{I_{\lambda_{450}}}{I_{\lambda_{405}}}$$

$I_{\lambda_{450}}$ 为有机物荧光峰值强度, $I_{\lambda_{405}}$ 为水拉曼散射峰值强度。

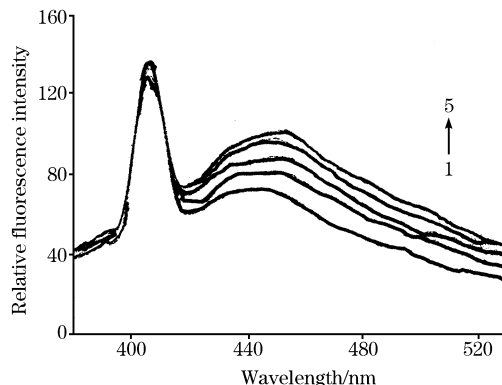


Fig. 3 The fluorescence spectrum of humic acid at different concentrations

- 1, 1 mg · L⁻¹; 2, 1.33 mg · L⁻¹; 3, 1.67 mg · L⁻¹
- 4, 2 mg · L⁻¹; 5, 2.5 mg · L⁻¹

对于图 3 中各样品, 按照从 1~5 的顺序其归一化荧光强度因子依次为 0.772, 0.911, 0.789, 1.095 和 1.211。图 4 给出了腐殖酸溶液在不同浓度下的归一化荧光强度与浓度的关系曲线; 可以看出, 归一化荧光强度与浓度几乎为线性关系, 其线性回归方程为

$$I_F = 0.154c + 0.290$$

式中 I_F 为归一化荧光强度, c 为腐殖酸样品浓度 (mg · L⁻¹), 相关系数为 0.990 3, 可见腐殖酸溶液归一化荧光强度与其浓度之间具有良好的线性关系。图中归一化荧光强度曲线未能交于原点, 是由于在 400~670 nm 范围可见光区的背景光叠加在有机物荧光上的影响, 使腐殖酸溶液的荧光强度上移。如果能去除背景光以及实验系统整体噪声的影响, 归一化荧光强度关系将为一过原点的直线。因此, 可以根据所测

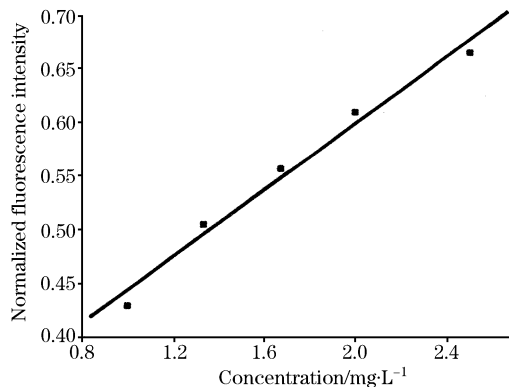


Fig. 4 The curve of normalized fluorescence intensity and concentration of humic acid

有机物归一化荧光强度因子在相对应的横坐标中返演出所含有机物的浓度。

2.2 小角度荧光接收

在上述实验条件基础上, 改变接收荧光与激发光束的夹角 θ 、激发光输出和望远镜系统与样品池之间的距离 L 和 L_1 的条件下进行自来水样品的荧光接收。荧光光谱如图 5 所示, 图中荧光光谱由上至下分别对应 1, 2, 3。

可以看出, 随着激发光与接收荧光距离的增加, 所接收到的荧光强度大大降低。在不同接收角度和激发距离下, 对

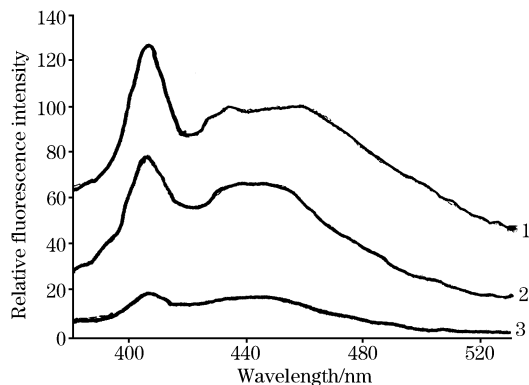


Fig. 5 The fluorescence spectrum at different receiving angle and excitation distance

1, $L=2\ 100\ \text{mm}$, $\theta=5.46^\circ$; 2, $L=4\ 800\ \text{mm}$, $\theta=2.4^\circ$;
3, $L=6\ 900\ \text{mm}$, $\theta=1.66^\circ$

同一自来水样品所测得的有机物荧光强度归一化数值如表 1 所示。 L_2 为激发光输出与望远镜系统之间的距离, 平均误差是指不同接收角度和激发距离下的归一化荧光强度(见表 1)与其平均值之差。由表 1 可知, 所测同一自来水样品中有机物归一化荧光强度因子几乎为一常数, 平均误差为 1.19%, 这说明了利用此种方法进行激光遥感监测的可行性。

Table 1 The normalized fluorescence intensity at different receiving angle and excitation distance

| L/mm | L_1/mm | L_2/mm | $\theta/(\text{^\circ})$ | Φ | 平均误差/% |
|---------------|-----------------|-----------------|--------------------------|---------|--------|
| 2 100 | 2 100 | 200 | 5.46 | 0.783 2 | 0.15 |
| 4 800 | 4 800 | 200 | 2.4 | 0.790 1 | 1.04 |
| 6 900 | 6 900 | 200 | 1.66 | 0.772 7 | 1.19 |

3 结 论

本文利用 LIF 方法对几种不同水体中 DOM 的荧光光谱进行了测量和分析, 给出了不同浓度腐殖酸溶液的归一化荧光强度与浓度的关系曲线以及腐殖酸浓度与归一化荧光强度的线性回归方程; 可以根据所测有机物归一化荧光强度因子返演出相对应的有机物浓度。结果表明可用此种方法进行有效的水体质量监测, 并可以进行远距离水激光诱导荧光遥测。本工作对环境保护有重要意义。先前, 刘岩等^[8]曾用紫外吸收光谱法测定过水中的腐殖酸。

参 考 文 献

- [1] Babichenko S, Leeben A, Poryvkina L, et al. J. of Environmental Monitoring, 2000, 2(4): 378.
- [2] Babichenko S, Kaitala S, Leeben A, et al. Journal of Marine Systems, 1999, 23: 69.
- [3] Poryvkina L V, Babichenko S M, Lapimaa J. AMBIO, 1992, 21(7): 465.
- [4] Nuens R A, Tabares R H, Bunkin A, et al. Compact Lidar for Remote Sensing of Water Pollution. Water Pollution IV-Modeling, Measuring and Prediction, 1997, 401.
- [5] Patsayeva S, Yuzhakov V, Lamotte M, et al. Variation of the UV-to-BLUE Fluorescence Ratio for Organic Matter in Water under Conditions of Fluorescence Saturation. 20th EARSeL Symposium in Dresden, 2000, June, 14.
- [6] Barbini R, Colao F, Fantoni R, et al. ICES Journal of Marine Science, 1998, 55: 793.
- [7] Chen Robert F. The Fluorescence of Dissolved Organic Matter in the Marine Environment. University of California, San Diego(USA), 1992, 149.
- [8] LIU Yan, WNAG Xue-mei(刘岩, 王雪梅). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 930.

Study on Characteristics of Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter with Different Water Quality

ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, ZHANG Yu-jun, LI Hong-bin, DING Zhi-qun, LI Wei-hua, ZHOU Meng-ran, YANG Li-shu

Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Circumstance and Optics Centre, Chinese Academy Sciences, Hefei 230031, China

Abstract The fluorescence spectra of dissolved organic matter (DOM) in several types of water samples in combination with laser-induced fluorescence(LIF) measurements were measured in the laboratory, and the spectral characteristics of DOM were analysed. The curve of normalized fluorescence intensity against corresponding concentration of humic acid is showed. The results demonstrate the possibilities of water quality monitoring based upon fluorescence spectral characteristics of DOM by means of LIF method.

Keywords Laser induced fluorescence(LIF); Dissolved organic matter(DOM); Fluorescence spectrum; Water quality monitoring

(Received Jan. 16, 2004; accepted Apr. 28, 2004)