

# 基于 CDOM 光学参数的近海富营养化快速评价技术

刘艳芳 苏荣国 周倩倩 祝陈坚 石晓勇

(中国海洋大学化学化工学院海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

**摘要** 以发展近岸海域富营养化快速评价技术为目的, 基于有色溶解有机物(CDOM)吸收光谱及三维荧光光谱(EEMs), 结合溶氧(DO)、叶绿素 a(Chl a)、浊度(Tur)等可现场检测的参数, 利用平行因子分析(PARAFAC)、偏最小二乘回归(PLSR)等化学计量学方法, 建立了近岸海域富营养化快速评价技术。利用 PARAFAC 解析 CDOM 的 EEMs, 得到 3 个荧光组分, 即类腐殖质 C1、C2 及类蛋白质 C3; 选择  $a_{220}$ 、 $a_{254}$ 、 $a_{270}$ 、 $a_{350}$ 、C1、C2、C3 等 CDOM 光学参数以及 DO、Chl a、Tur 等水质参数, 考察其与总磷(TP)、总氮(TN)的相关性, 在此基础上, 以富营养化指数(TRIX)方法为参照, 利用 PLSR 建立了富营养化评价模型, 其训练集和验证集的相关系数分别为 0.9721 和 0.9827, 验证集的分类准确率为 89.0%。结果表明以 CDOM 光学参数代替 TP、TN 发展近海富营养化快速评价技术具有可行性。

**关键词** 光谱学; 富营养化评价技术; 偏最小二乘回归; 有色溶解有机物三维荧光光谱; 紫外可见吸收光谱

**中图分类号** O657; X834 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.1215001

## Rapid Modeling Offshore Eutrophication Technique Using Optical Parameters of CDOM

Liu Yanfang Su Rongguo Zhou Qianqian Zhu Chenjian Shi Xiaoyong

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of the Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

**Abstract** The aim of this study is to develop a rapid offshore eutrophication assessment technique by parallel factor analysis (PARAFAC) and partial least squares regression (PLSR) based on fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs) of chromophoric dissolved organic matter (CDOM), UV-visible spectroscopy of CDOM, dissolved oxygen (DO), chlorophyll a (Chl a) and turbidity (Tur). EEM-PARAFAC model identifies three fluorescent components, two humic-like (C1 and C2) and one protein-like (C3).  $a_{220}$ ,  $a_{254}$ ,  $a_{270}$ ,  $a_{350}$ , C1, C2, C3, DO, Chl a and Tur are selected to study their correlations with total phosphorus (TP) and total nitrogen (TN). Using trophic index (TRIX) as the reference, the model for rapidly evaluating eutrophication status is developed by PLSR. The correlation coefficients of the PLSR model are 0.9721 for the training data and 0.9827 for the validation data, and the classification accuracy is 89.0% for the validation data. The results prove that optical parameters of CDOM can be as substitutes for TP and TN in rapid assessment of offshore eutrophication.

**Key words** spectroscopy; eutrophication assessment technique; partial least squares regression; fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy of chromophoric dissolved organic matter; UV-visible absorption spectra

**OCIS codes** 300.2530; 300.1030; 010.1030

## 1 引 言

随着沿海地区经济的发展和人口的增加, 大量富含氮、磷的工业废水和城市生活污水排入海, 导

致我国近岸海域富营养化问题日渐突出<sup>[1]</sup>。对近海富营养化状况进行实时、快速、准确的监测评价, 是海洋生态环境监测的主要任务之一。

**收稿日期**: 2014-07-11; **收到修改稿日期**: 2014-07-28

**基金项目**: 国家科技重大专项(2012ZX07501)、国家自然科学基金(41376106)、山东省自然科学基金(ZR2013DM017)

**作者简介**: 刘艳芳(1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事富营养化快速监测技术方面的研究。

E-mail: 15837080592@126.com

**导师简介**: 苏荣国(1973—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事海洋光学生物地球化学循环方面的研究。

E-mail: surongguo@ouc.edu.cn(通信联系人)

目前常用的近岸海域富营养化评价方法主要是使用营养盐、化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)、溶氧(DO)、叶绿素 a(Chl a)等指标进行指数式或综合式评价<sup>[2-3]</sup>。综合指数法不仅能够较为准确地表示富营养化状况,而且简便易行,是目前常用的富营养化评价方法。综合指数法主要有富营养化指数法(EI)<sup>[4]</sup>、营养状态质量指数法(NQI)<sup>[5]</sup>以及富营养化指数(TRIX)方法<sup>[6]</sup>。其中,EI使用的指标为无机氮(DIN)、无机磷(DIP)和 COD,TRIX法使用的指标为总氮(TN)、总磷(TP)、DO 和 Chl a,NQI使用的指标为 TN、TP、COD 和 Chl a。在这些指标中,营养盐、COD 等参数的测定需要较为复杂的仪器或较长的处理时间,阻碍了富营养化快速、现场评价的实现。为此,2012年,Pinto等<sup>[7]</sup>利用可现场快速监测的溶氧、温度、浊度(Tur)三个指标发展了富营养化风险快速评测技术,评测准确度为72%,但该技术只是将富营养化状态分为高风险和低风险,评测准确度也不够高,难以满足现实需要。

有色溶解有机物(CDOM)在水环境中普遍存在,是溶解有机物中化学性质较为活跃的部分,在营养元素的生物地球化学循环中起着重要作用,三维荧光光谱(EEMs)是研究水体 CDOM 的主要分析技术之一<sup>[8]</sup>,可有效地揭示 CDOM 的组成特征。然而,由于水体中 CDOM 组成复杂,不同荧光成分的荧光信号交叉重叠,使得 EEMs 的准确解析比较困难。平行因子分析(PARAFAC)采用交替最小二乘算法实现三维矩阵的解析,可以将三维矩阵分解为相对独立的成分<sup>[9]</sup>,在三维矩阵的解析中得到广泛应用。2003年,Stedmon等<sup>[10]</sup>将 PARAFAC 用于解析海水 CDOM 的 EEMs,准确鉴别出 CDOM 荧光成分及其浓度,随后,PARAFAC 在 CDOM 的研究中受到重视<sup>[11-13]</sup>,已成为研究 CDOM 的重要工具。

有研究表明,CDOM 的光学参数与水体 TN、TP、COD 等参数存在较强的相关性。Hendrickson等<sup>[14]</sup>对黑海河口的研究表明,氮磷的循环与溶解有机物中容易降解的部分直接相关。Zhang等<sup>[15]</sup>发现 CDOM 的特征荧光值和吸收系数  $a_{280}$  与水体中 TP 和 TN 具有显著相关性。Osburn等<sup>[16]</sup>利用 CDOM 的 EEMs 和紫外吸收系数  $a_{350}$  建立了 TP 的预测模型,实现了水体 TP 的快速测定,Hur等<sup>[17]</sup>利用 CDOM 的 EEMs 和紫外可见吸收光谱建立了河流及排水系统中 BOD、COD 和 TN 的测定技术,实现了水质的实时监测。以上研究表明,可以利用 CDOM 光学参数取代 TP、TN、COD 等水质参数,

实现富营养化的实时快速监测。

黄海和东海近岸海域由于受陆源输入、海水养殖、工业废水及生活污水大量排入等的影响,海水富营养化问题突出,尤以春夏季为甚<sup>[18]</sup>。基于此,本文以 CDOM 光学参数及 DO、Chl a、Tur 等可现场实时监测的水质参数为指标,以 TRIX 值为参照,利用偏最小二乘回归(PLSR)建立夏季黄海和东海富营养化评价技术,实现富营养化的实时快速评测。

## 2 材料和方法

### 2.1 样品的采集、预处理及保存

2013年7月14~31日搭载国家973计划(2010CB428900)黄海和东海航次,57个站位于黄海南部和东海北部(图1),用 Niskin 采水器进行现场采样,收集于 1 L 洁净棕色玻璃瓶中,立即用  $0.7 \mu\text{m}$  的 GF/F 膜过滤水样,膜样用锡纸包好冷冻保存测定 Chl a 的含量,水样置于棕色玻璃瓶中冷冻保存 ( $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ ),用于 EEMs 和紫外可见吸收光谱分析,水样进行光学测定前用孔径为  $0.2 \mu\text{m}$  的一次性聚醚砜针头过滤器过滤。另外直接取未过滤的 100 mL 水样于聚乙烯瓶中用于样品中 TN 和 TP 的测定。

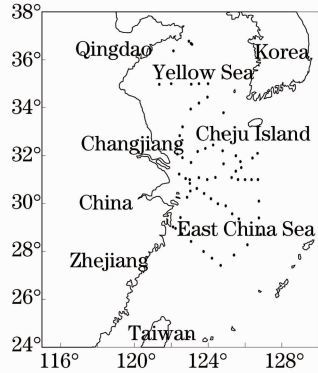


图1 2013年夏季黄海和东海站位图

Fig. 1 Sampling station in the Yellow Sea and the East China Sea in the summer of 2013

### 2.2 水质参数测定

TN 和 TP 的测定:分别用镉-铜还原法和磷钼蓝法测定 TN 和 TP 的浓度,用过硫酸钾氧化法消解海水,取 50 mL 水样于消解罐中,在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  的高压灭菌锅中消解。取 25 mL 消解水样加入磷显色剂,显色 10 min 以后,用分光光度计测定 880 nm 处的吸收值,用 5 cm 比色皿,以 Milli-Q 水做参比。另取 10 mL 水样,用 pH 在 8~9 之间的氯化铵缓冲溶液稀释到 100 mL,过镉-铜还原柱,还原后的样品加入磺胺,2 min 后加入  $\alpha$ -萘乙二胺,显色 15 min,

测 540 nm 处的吸光值。然后,利用工作曲线计算 TP 和 TN 的浓度。

Chl a 的测定:用 10 mL 90% 的丙酮溶液作萃取液,盖紧瓶塞剧烈振摇片刻,放置于 4 ℃ 冰箱中避光浸泡 24 h,离心,将上清液倒入 1 cm 比色皿中,以 90% 的丙酮溶液做参比。取 750,664,647,630 nm 处的吸光值用 Jeffrey-Humphrey 方程<sup>[19]</sup>计算浓度。

## 2.3 光谱测定

### 2.3.1 CDOM 的 EEMs 测定

仪器:Fluorolog3-11 荧光分光光度计及配套软件,1 cm 石英比色皿。以 Milli-Q 水为空白,进行扫描。

仪器条件设定:光源为 450 W 氙弧灯,光电倍增管(PMT)电压为 700 V;激发波长为 240~480 nm,发射波长为 250~580 nm,步长为 5 nm,狭缝宽度为 5 nm,扫描速度为 80 nm·s<sup>-1</sup>,扫描信号积分时间为 0.05 s。

数据转换及去散射:用 Origin7.5 将得到的 SPC 光谱文件转换成 ASCII Text File (\*.txt) 格式,并运用 Matlab7.6 处理 CDOM 的 EEMs。采用 Delaunay 三角形插值法去除 EEMs 中的散射峰<sup>[20]</sup>,该技术首先将散射区数据置零,然后以散射区域邻近数据为基准进行三维插值,可有效恢复散射区域的荧光信号。

### 2.3.2 CDOM 紫外可见吸收光谱测定

仪器:UV-2550 紫外可见分光光度计(岛津国际贸易有限公司),1 cm 石英比色皿。以 Milli-Q 水为空白,消除了水在紫外可见波段对海水样品检测的干扰。波长范围为 200~800 nm,分辨率为 1 nm。以 700 nm 处的吸光度校正紫外可见吸收光谱曲线。取 220、254、270 和 350 nm 波长处吸光值作为 CDOM 光学参数的一部分。

## 2.4 TRIX 指数方法

1998 年,Vollenweider 等<sup>[6]</sup>提出了近海富营养化评价方法的 TRIX 指数法,

$$V_{\text{TRIX}} = \lg[C_{\text{Chl a}} D_{\text{O}_2} C_{\text{TN}} C_{\text{TP}} - (-1.5)]/1.2, \quad (1)$$

式中  $C_{\text{Chl a}}$  为水体中的叶绿素浓度,单位为  $\mu\text{g/L}$ ;  $C_{\text{TN}}$ 、 $C_{\text{TP}}$  分别为水体中总氮和总磷的浓度,单位为  $\mu\text{g/L}$ ;  $D_{\text{O}_2}$  为水体中溶解氧的绝对标准偏差。

TRIX 指数方法具有综合指数评价方法所具有的简单、易行的优点,既包含了代表富营养化的压力参数 TN、TP,同时又包含了 Chl a、DO 等富营养化生态响应参数,使得评价更加全面准确。TRIX 值

在 0~10 之间变化,并有明确的分类标准, $V_{\text{TRIX}} < 4$  为较低富营养化; $4 \leq V_{\text{TRIX}} < 5$  为低富营养化; $5 \leq V_{\text{TRIX}} < 6$  为中等富营养化; $6 \leq V_{\text{TRIX}}$  为高富营养化<sup>[21]</sup>。本文用 TRIX 作为参照,建立富营养化快速评价方法。

## 2.5 EEMs 的 PARAFAC

PARAFAC 是基于三线性分解理论采用交替最小二乘算法实现的一种数学模型,可以将三维数据阵  $\mathbf{X}$  分解为三个载荷矩阵  $\mathbf{A}$ 、 $\mathbf{B}$  和  $\mathbf{C}$ ,并且每个矩阵都具有实际的物理意义<sup>[9]</sup>。EEMs 的模型为

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

式中  $K$  为样本数, $I$  为激发波长, $J$  为发射波长,形成的三维矩阵为  $\mathbf{X}(I \times J \times K)$ , $N$  为模型的独立荧光组分数。 $x_{ijk}$  是三维矩阵  $\mathbf{X}$  中的一个元素,代表激发波长为  $i$ 、发射波长为  $j$  处第  $k$  个样本的荧光强度。 $a_n$ 、 $b_{jn}$ 、 $c_{kn}$  分别为负载矩阵  $\mathbf{A}$ 、 $\mathbf{B}$ 、 $\mathbf{C}$  中的元素。 $e_{ijk}$  是三维残差数阵  $\mathbf{E}(I \times J \times K)$  中的元素。

## 2.6 偏最小二乘回归

由于各因子之间存在多重相关性,为了避免多重相关性引起的不稳定问题,本研究尝试用 PLSR 的方法建立富营养化快速评价模型。PLSR 在回归建模的过程中采用了信息综合和筛选技术,不是自变量和因变量之间的回归建模,而是在变量系统中提取具有最佳解释作用的新的主成分,然后利用新的主成分回归建模。PLSR 建模方法归结如下:对于  $n$  个样本点, $m$  个因变量  $y_i$ , $i = 1, 2, \dots, m$  和  $p$  个自变量  $x_j$ , $j = 1, 2, \dots, p$ ,因变量和自变量组的数据阵分别记为

$$\mathbf{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_m)_n = \begin{bmatrix} y_{11} & \dots & y_{1m} \\ \vdots & & \vdots \\ y_{n1} & \dots & y_{nm} \end{bmatrix}_{n \times m}, \quad (3)$$

$$\mathbf{X} = (x_1, x_2, \dots, x_p)_n = \begin{bmatrix} x_{11} & \dots & x_{1p} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & \dots & x_{np} \end{bmatrix}_{n \times p}. \quad (4)$$

根据交叉有效性预测残差平方和最小的准则提取  $r$  个主成分  $t_1, t_2, \dots, t_r$ 。对于确定的  $(t_1, t_2, \dots, t_r)$ ,进行  $y$  在  $t_1, t_2, \dots, t_r$  上的普通多元线性回归:

$$y = \alpha_1 t_1 + \alpha_2 t_2 + \dots + \alpha_r t_r, \quad (5)$$

又由于每个  $t_i$  均为  $x_1, x_2, \dots, x_p$  的线性组合,因此 PLSR 的最终回归模型为

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p. \quad (6)$$

在建立预测模型时,160 个样品作为预测集,100 个样品作为验证集。采用交叉有效性确定模型主成分的个数。由交叉验证均方根误差(RMSECV),预测均方根误差(RMSEP)和相关性系数( $r$ )评价所建模型的精确性。 $r$  值越大, RMSECV 和 RMSEP 越小,预测结果越准确,一般情况下, RMSECV 等于 RMSEP 的(1±0.3)倍时,预测模型是可靠的<sup>[22-23]</sup>。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 TRIX 的评价结果

所采集样品的 DO、Tur、Chl a、TN、TP 等参数以及 TRIX 的统计分析如表 1 所示。总体上,TRIX

的平均值是 5.65,变化范围在 2.66~7.32 之间,只有 6 个样品的 TRIX 值小于 4,属于较低富营养化水平。把较低富营养化的 6 个样品归类到低富营养化中,即  $V_{\text{TRIX}} < 5$  为低富营养化; $5 \leq V_{\text{TRIX}} < 6$  为中等富营养化; $6 \leq V_{\text{TRIX}}$  为高富营养化。将 260 个样品分为 3 类,65 个样品为低富营养化,83 个样品为中等富营养化,112 个样品为高富营养化,说明在夏季黄海和东海海域出现了较为严重的富营养化现象。TN 和 TP 也有较大的变化范围,并且最大值出现在长江口外以及杭州湾外海域。DO、Chl a、Tur 也有着类似的变化趋势和变化范围。各参数统计分析结果表明,所有评价参数都在 TRIX 指定的上、下限范围之内,因此黄海和东海海域适用于 TRIX 评价方法。

表 1 黄海和东海 TRIX 值及水质参数统计表

Table 1 TRIX values and water quality parameters of the Yellow Sea and East China Sea

Parameter	Minimum	Maximum	Mean	Standard deviation
$D_{O_2}$	0	77.97	22.88	20.80
Tur /NTU	0.01	138.94	2.93	9.69
Chl a /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.28	32.59	4.45	4.10
TP /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	4.77	53.16	20.53	13.35
TN /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	62.61	609.59	279.67	89.55
TRIX	2.66	7.32	5.65	0.85

#### 3.2 CDOM 荧光成分

利用 PARAFAC 模型对夏季黄海和东海样品的 EEMs 进行解析,依据残差分析和折半分析确定荧光组分数为 3(图 2),2 个类腐殖质组分 C1(340/435 nm)和 C2[270(390)/500 nm],1 个类蛋白质组分 C3(280/350 nm),各荧光组分的最大吸收波长和发射波长如表 2 所示。其中,组分 C1 的最大激发波长为 340 nm,发射波长为 435 nm,类似于

类腐殖质 C 峰<sup>[8]</sup>,主要受陆源控制。C2 也属于类腐殖质,主要来自陆源<sup>[10,24-25]</sup>,具有较高分子量。组分 C3 的荧光特征类似于色氨酸<sup>[10,25]</sup>,主要受生物活动影响,在近岸海域也会受到人类活动排放的影响。组分 C1、C2 和 C3 占总荧光强度的平均百分比分别为 43.6%、25.7%和 30.7%,说明夏季黄海和东海 CDOM 主要来自陆源。

表 2 夏季黄海和东海荧光组分特征

Table 2 Fluorescent component characteristics of CDOM in the Yellow Sea and East China Sea in summer

Component of this study	Excitation/emission wavelength /nm	Description and probable source	Comparison with other studies
C1	340/435	Terrestrial humic substances	C peak: 342/442 <sup>[8]</sup>
C2	270(390)/500	Terrestrial humic substances	C2: 250(385)/504 <sup>[10]</sup> C3: 260(370)/490 <sup>[24]</sup> C4: 270(390)/508 <sup>[25]</sup>
C3	280/350	Tryptophan-like fluorescent amino acids, free or bound in proteins	C7: 280/344 <sup>[10]</sup> C6: 250(290)/356 <sup>[25]</sup>

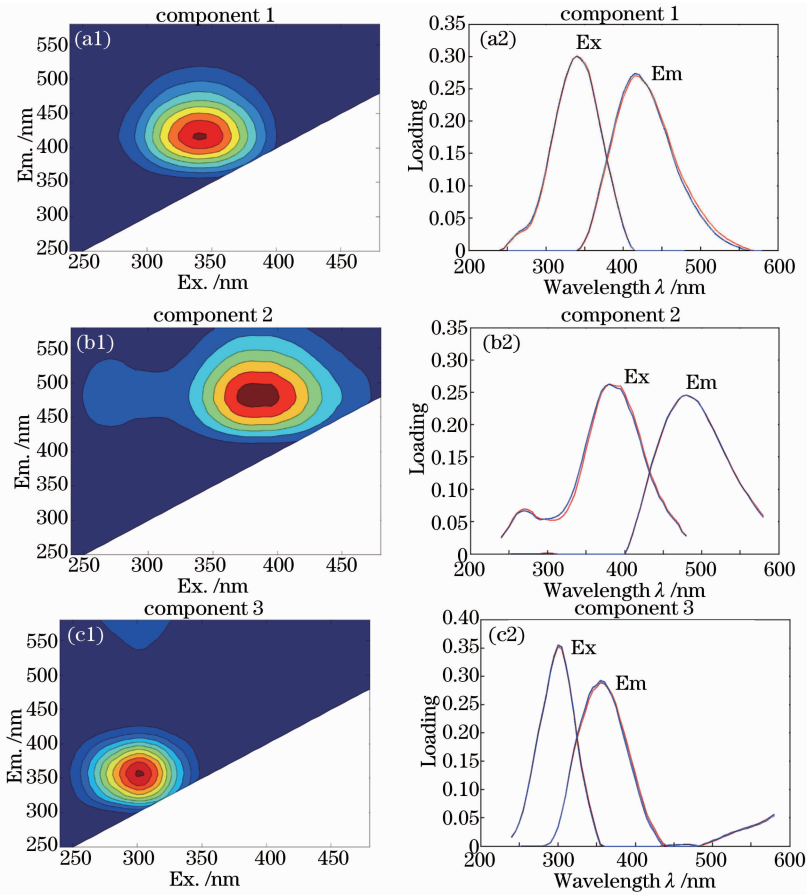


图 2 PARAFAC 模型鉴定出的黄海和东海 CDOM 的 3 个荧光组分

Fig. 2 Three fluorescent components of CDOM in the Yellow Sea and East China Sea identified by PARAFAC model

### 3.3 各水质参数相关性分析

对各参数的线性相关性进行分析,结果如表 3 所示,都具有显著相关性( $p < 0.05$ )。CDOM 特征吸光值和 TN、TP 有着不同程度的相关性,尤其代表无机因子的  $a_{220}$ <sup>[26]</sup> 和 TN、TP 的相关性系数达到 0.495 和 0.594,超过了水质参数 DO、Chl a 与 TN、TP 的相关性。荧光组分 C1、C2 和 C3 与 TN 的相关性系数分别为 0.471、0.488 和 0.230。Tur 和

TN、TP 的相关性系数分别为 0.588、0.577。Song 等<sup>[27]</sup>认为悬浮颗粒物是 TP 的主要载体,因此 Tur 也是衡量水质的一个重要参数。DO 和 Chl a 是富营养化的主要响应因子,可以直接用探头测定。因此,本研究在建立富营养化快速评价模型时使用 CDOM 三维荧光组分、CDOM 特征吸光值以及可现场实时监测的 DO、Chl a、Tur 等水质参数。

表 3 光学参数和水质参数相关系数表

Table 3 Matrix of Pearson correlation coefficients for optical and water quality parameters

N=260	DO	Tur	Chl a	C1	C2	C3	$a_{220}$	$a_{254}$	$a_{270}$	$a_{350}$	TP	TN
DO	1	0.595	0.179				0.522	-0.219	-0.196		0.382	0.326
Tur		1	0.401	0.289	0.290		0.617				0.577	0.588
Chl a			1	0.519	0.539	0.157	0.355	0.305	0.318	0.250	0.396	0.496
C1				1	0.957	0.473	0.425	0.726	0.723	0.538	0.123	0.471
C2					1	0.440	0.356	0.134	0.732	0.508		0.488
C3						1	0.351	0.358	0.358	0.249		0.230
$a_{220}$							1	0.166	0.178	0.281	0.495	0.594
$a_{254}$								1	0.985	0.791	-0.161	0.125
$a_{270}$									1	0.827	-0.144	
$a_{350}$										1		
TP											1	0.565
TN												1

为确定以 CDOM 光学参数及 DO、Chl a、Tur 等水质参数取代富营养化评价方法中 TP、TN 等水质参数的可行性,需要对各参数与 TP、TN 的相关性进行深入分析。本研究以 CDOM 特征吸光值、CDOM 荧光成分、DO、Chl a、Tur 等水质参数为自变量,以 TP、TN 为因变量,利用 PLSR 建立回归模型。为消除各个因子由于单位量纲不同造成的影响,对所有参数进行了标准化处理。由图 3 可知,在

建立 TP、TN 回归模型时,选取主成分个数分别为 4 和 8。TP、TN 的 PLSR 模型的回归系数分别为 0.8037 和 0.7450(图 4)。结果表明,基于 PLSR,将 CDOM 特征吸光值、CDOM 荧光成分、DO、Chl a、Tur 等水质参数结合起来显著提高了各水质参数对 TP、TN 的预测能力(相关性),进一步说明了以 CDOM 光学参数及 DO、Chl a、Tur 等水质参数取代富营养化评价中 TP、TN 等水质参数的可行性。

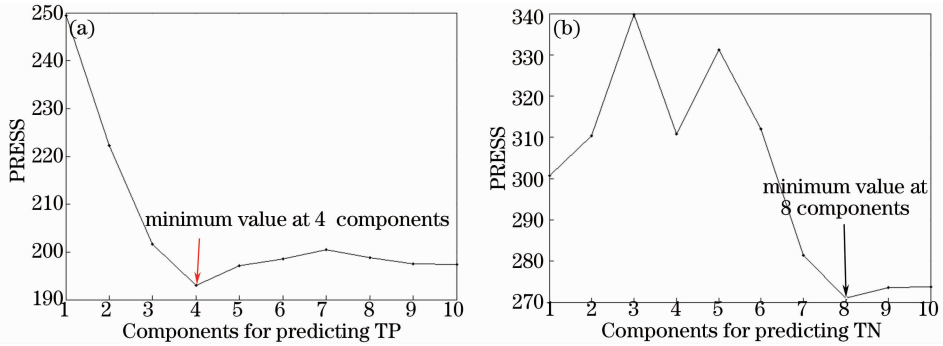


图 3 PLSR 模型预测残差平方和(PRESS)随主成分个数变化的曲线

Fig. 3 Graph of PRESS versus number of components of PLSR

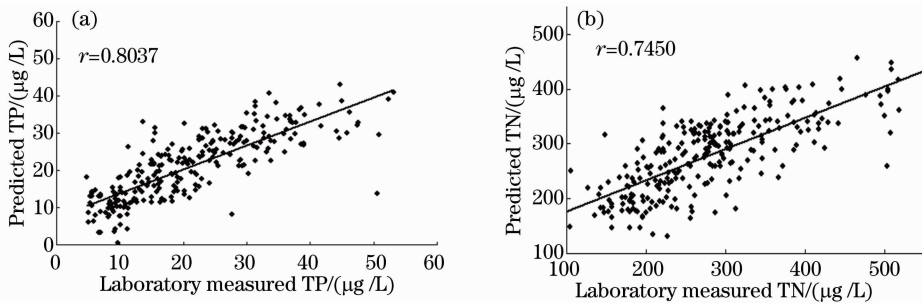


图 4 TN、TP 预测值和实测值相关性分析

Fig. 4 Correlations between the predicted and the laboratory measured TP, TN concentrations by PLSR model

### 3.4 富营养化评价方法的建立和验证

以 CDOM 光学参数及 DO、Chl a、Tur 等水质参数为指标,以 TRIX 为参照,利用 PLSR 建立富营

养化快速评价技术。PLSR 模型预测残差平方和(PRESS)随主成分个数变化曲线如图 5 所示。主成分个数为 5 时,PRESS 最小,确定提取主成分的个数为 5。

以主成分个数为 5 建立的 PLSR 模型预测结果如图 6 所示。训练集样品的 TRIX 值和预测值相关系数为 0.9721, RMSECV 为 0.1890。将所建立的模型用于未参与建模的验证集,得到的预测值和 TRIX 值相关系数为 0.9827, RMSEP 为 0.1794。所建立的偏最小二乘回归模型方程为

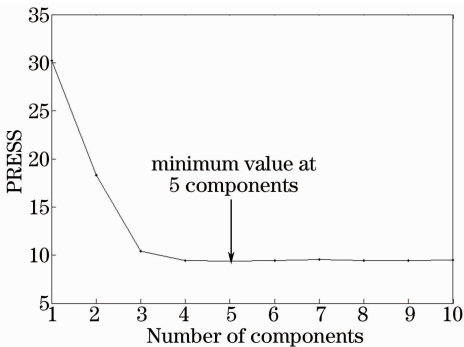


图 5 TRIX 预测残差平方和随主成分个数变化的曲线

Fig. 5 Graph of PRESS versus number of components of TRIX

$$Y = 0.822V_{DO} + 0.107V_{Tur} + 1.080V_{Chl a} + 0.037V_{C1} + 0.143V_{C2} + 0.066V_{C3} + 0.943a_{220} + 0.366a_{254} - 3.418a_{270} + 6.154a_{350} + 3.545. \quad (7)$$

从图 6 可以看出,模型预测值和 TRIX 值的回



归系数接近于 1,因此,以 TRIX 富营养化评价技术的富营养化级别分类临界值作为本技术的分类临界

值(图 7),即  $Y < 5$  为低富营养化; $5 \leq Y < 6$  为中等富营养化; $Y \geq 6$  为高富营养化。

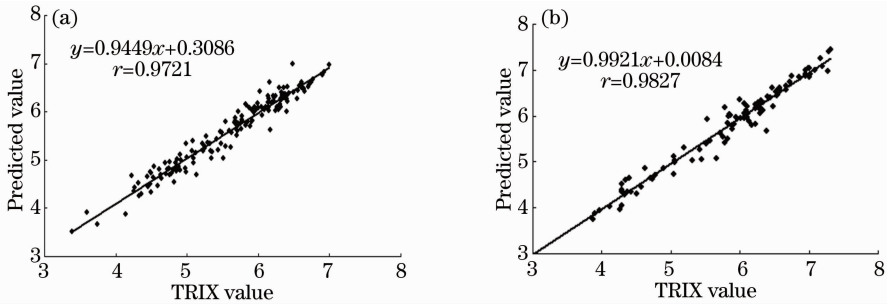


图 6 (a)训练集和(b)验证集的 TRIX 值和预测值相关性分析

Fig. 6 Correlation of the predicted TRIX with the laboratory measured TRIX using PLSR model for (a) training data and (b) validation data

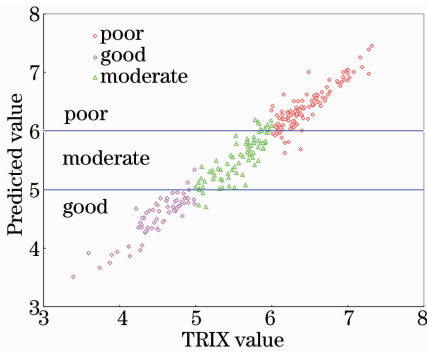


图 7 预测分类结果和 TRIX 分类结果的比较

Fig. 7 Comparison of classification results of predicted values and TRIX values

对于训练集的 160 个样品,按照 TRIX 综合指数法评价结果,43 个样品为低富营养化,58 个样品为中等富营养化,59 个样品为高富营养化。低富营养化、中等富营养化和高富营养化样品的分类准确率分别是 93.2%、79.3%和 96.6%(图 8),总体分类准确率

为 89.4%。对于本研究所用的验证集的 100 个样品,按照 TRIX 综合指数法评价结果,22 个样品为低富营养化,25 个样品为中等富营养化,53 个样品为高富营养化。低富营养化、中等富营养化和高富营养化样品的分类准确率分别是 100%、88.0%和 86.8%,总体分类准确率为 89.0%。错误分类的样品集中在临界值附近。由分类结果可以看出,中等富营养化样品的分类准确率相对较低,这是由于中等富营养化样品的数据集里有两个临界点,增加了临界点附近样品的数目,降低了分类的准确率。

#### 4 结 论

基于偏最小二乘回归技术,以 CDOM 特征吸光值、CDOM 荧光成分、DO、Chl a、Tur 等水质参数为评价指标,以 TRIX 综合指数法为参照,建立了近海富营养化快速监测模型,所建立模型对训练集样品预测值和 TRIX 实测值的相关系数为 0.9721, RMSECV 为 0.1890。验证集样品的预测值和 TRIX 实测值的相关系数为 0.9827, RMSEP 为 0.1794,分类准确率为 89.0%。该技术对实现近海富营养化现场快速监测具有重要的意义。

#### 参 考 文 献

- 1 Yu Zhiming, Shen Zhiliang. Eutrophication in the Changjiang River Estuary and Adjacent Waters[M]. Beijing: Science Press, 2011. 1-12.
- 2 俞志明, 沈志良. 长江口水域富营养化[M]. 北京: 科学出版社, 2011. 1-12.
- 3 S B Bricker, J G Ferreira, T Simas. An integrated methodology for assessment of estuarine trophic status [J]. Ecological Modelling, 2003, 169(1): 39-60.
- 4 Tu Jianbo, Wang Baodong. Assessment of eutrophication status in the Changjiang River estuary and adjacent sea areas [J]. Advance in Marine Science, 2006, 24(4): 532-538.
- 5 屠建波, 王保栋. 长江口及其邻近海域富营养化状况评价[J].

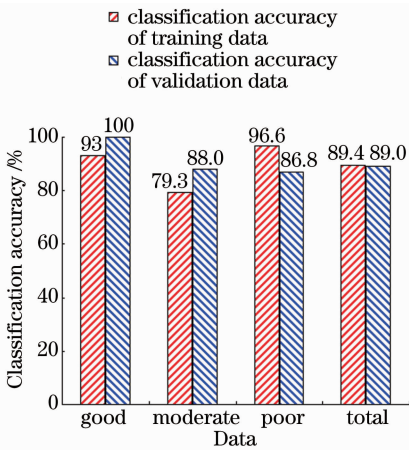


图 8 PLSR 模型训练集和验证集的分类准确率

Fig. 8 Classification accuracy of training data and validation data by PLSR model

- 海洋科学进展, 2006, 24(4): 532—538.
- 4 Qin Mingli, Cai Yanhong, Wang Xiaobo, *et al.*. Analysis and assessment on eutrophication in Hangzhou Bay [J]. *Marine Environmental Science*, 2009, 28(A01): 53—56.  
秦铭俐, 蔡燕红, 王晓波, 等. 杭州湾水体富营养化评价及分析 [J]. *海洋环境科学*, 2009, 28(A01): 53—56.
  - 5 Li Chenggao, Cui Yi, Chen Bijuan, *et al.*. Analysis on nutrient status and variation in bottom water of cage culture area of Tangdao Bay [J]. *Marine Fisheries Research*, 2006, 27(5): 52—62.  
李成高, 崔毅, 陈碧鹃, 等. 唐岛湾网箱养殖区底层水营养盐变化及营养状况分析 [J]. *海洋水产研究*, 2006, 27(5): 52—62.
  - 6 R A Vollenweider, F Giovanardi, G Montanari, *et al.*. Characterization of the trophic conditions of marine coastal waters, with special reference to the NW Adriatic Sea: Proposal for a trophic scale, turbidity and generalized water quality index [J]. *Environmetrics*, 1998, 9(3): 329—357.
  - 7 U Pinto, B Maheshwari, S Shrestha, *et al.*. Modelling eutrophication and microbial risks in peri-urban river systems using discriminant function analysis [J]. *Water Research*, 2012, 46(19): 6476—6488.
  - 8 P G Coble. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325—346.
  - 9 A C Olivieri. Computing sensitivity and selectivity in parallel factor analysis and related multiway techniques: The need for further developments in net analyte signal theory [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(15): 4936—4946.
  - 10 C A Stedmon, S Markager, R Bro. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3): 239—254.
  - 11 Duan Yali, Su Rongguo, Shi Xiaoyong, *et al.*. Differentiation of phytoplankton populations by *in vivo* fluorescence based on high-frequency component of wavelet [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(7): 0715003.  
段亚丽, 苏荣国, 石晓勇, 等. 基于小波高频分量的浮游植物活体荧光识别技术研究 [J]. *中国激光*, 2012, 39(7): 0715003.
  - 12 Lai Bo, Zhou Yuexi, Dou Lianfeng, *et al.*. Variation trend of three-dimensional fluorescence characteristics of aromatic organic pollutants in the ABS wastewater treatment process [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(1): 0130001.  
赖波, 周岳溪, 窦连峰, 等. ABS 废水处理过程中芳香类有机污染物三维荧光特性的变化规律 [J]. *光学学报*, 2011, 31(1): 0130001.
  - 13 Yang Lili, Wang Yutian, Lu Xinqiong. Identification and measurement of petroleum pollutant by three-dimensional matrix fluorescence with second-order calibration methods [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(6): 0615002.  
杨丽丽, 王玉田, 鲁信琼. 三维荧光光谱结合二阶校正法用于石油类污染物的识别和检测 [J]. *中国激光*, 2013, 40(6): 0615002.
  - 14 J Hendrickson, N Trahan, E Gordon, *et al.*. Estimating relevance of organic carbon, nitrogen, and phosphorus loads to a Blackwater River estuary [J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 2007, 43(1): 264—279.
  - 15 Y Zhang, E Zhang, Y Yin, *et al.*. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(6): 2645—2659.
  - 16 C L Osburn, C R Wiggdahl, S C Fritz, *et al.*. Dissolved organic matter composition and photoreactivity in prairie lakes of the US Great Plains [J]. *Limnology and Oceanography*, 2011, 56(6): 2371—2390.
  - 17 J Hur, J Cho. Prediction of BOD, COD, and total nitrogen concentrations in a typical urban river using a fluorescence excitation-emission matrix with PARAFAC and UV absorption indices [J]. *Sensors*, 2012, 12(1): 972—986.
  - 18 Zhang Chuansong, Wang Jiangtao, Zhu Dedi, *et al.*. The preliminary analysis of nutrients in harmful algal blooms in the East China Sea in the spring and summer of 2005 [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2008, 30(3): 153—159.  
张传松, 王江涛, 朱德弟, 等. 2005 年春季夏季东海赤潮过程中营养盐作用初探 [J]. *海洋学报*, 2008, 30(3): 153—159.
  - 19 S W Jeffrey, G F Humphrey. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton [J]. *Biochem Physiol Pflanz BPP*, 1975, 167(1): 191—194.
  - 20 C B Barber, D P Dobkin, H Huhdanpaa. The quick hull algorithm for convex hulls [J]. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 1996, 22(4): 469—483.
  - 21 M Pettine, B Casentini, S Fazi, *et al.*. A revisit of TRIX for trophic status assessment in the light of the European Water Framework Directive: Application to Italian coastal waters [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54(9): 1413—1426.
  - 22 Dong Haisheng, Zhang Lifan, Zhong Yue, *et al.*. Determination of serum triglyceride content by Fourier near infrared spectroscopy and partial least squares [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(s1): s130001.  
董海胜, 张丽芬, 钟悦, 等. 傅里叶变换近红外光谱结合偏最小二乘法测定血清甘油三酯含量 [J]. *光学学报*, 2014, 34(s1): s130001.
  - 23 Xiao Haibin, Zhao Jinhui, Liu Muhua, *et al.*. Application study of three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with PLSR for carbaryl residues in duck meat [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(4): 043001.  
肖海斌, 赵进辉, 刘木华, 等. 三维荧光光谱技术结合 PLSR 在鸭肉中西维因残留检测的应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(4): 043001.
  - 24 K R Murphy, C A Stedmon, T D Waite, *et al.*. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2008, 108(1): 40—58.
  - 25 P Kowalczyk, M J Durako, H Young, *et al.*. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Interannual variability [J]. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3): 182—196.
  - 26 M S Finch, D J Hydes, C H Clayson, *et al.*. A low power ultra violet spectrophotometer for measurement of nitrate in seawater: Introduction, calibration and initial sea trials [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 377(2): 167—177.
  - 27 K Song, L Li, S Li, *et al.*. Hyperspectral remote sensing of total phosphorus (TP) in three central Indiana water supply reservoirs [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223(4): 1481—1502.

栏目编辑: 吴秀娟