

# 水质监测中激光诱导荧光遥测技术的应用

王志刚<sup>1,2</sup>, 刘文清<sup>2</sup>, 张玉钧<sup>2</sup>, 赵南京<sup>2</sup>, 李宏斌<sup>2</sup>, 司马伟昌<sup>2</sup>, 肖 雪<sup>2</sup>, 刘建国<sup>2</sup>

(1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026;

2. 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, 安徽 合肥 230031)

**摘要:** 激光诱导荧光(LIF)遥测是针对大面积水域富营养化状况进行原位、实时、快速测量的一种先进的监测技术。利用自行研制的水体污染 LIF 遥测系统对太湖水域进行了一次较为全面的测量, 以测得的溶解有机物(DOM)荧光因子、瑞利散射因子和叶绿素 a 荧光因子分别代表各测量点的 DOM 浓度、浊度和叶绿素 a 浓度。同时以 Skalar 三维荧光成像仪测量各点 DOM 浓度, 多参数水质分析仪测量浊度和叶绿素 a 浓度。对比分析了 LIF 遥测系统测量 DOM 荧光因子、瑞利散射因子和叶绿素 a 荧光因子与 DOM 浓度、浊度和叶绿素 a 浓度关系。结果表明 LIF 系统测得的 DOM 因子与三维荧光成像仪测量的 DOM 浓度值一致性较好( $R = 0.88733$ ), 而瑞利散射因子和叶绿素 a 荧光因子与多参数水质测量仪测得浊度值和叶绿素 a 浓度值线性相关性较差, 相关系数分别为  $-0.39185$  和  $0.4552$ 。对上述差异产生的可能原因进行了讨论, 并阐述了 LIF 遥测技术在水质监测中的应用前景和潜在的应用限制。

**关键词:** 激光诱导荧光; 溶解有机物; 太湖; 浊度; 叶绿素 a; 水质监测

**中图分类号:** X824 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6791(2008)02-0280-05

工农业的快速发展使得大量的有机污染物进入水体, 造成严重的水体富营养化, 严重威胁人类的工农业生产和身体健康。因此, 针对水体富营养化的水质污染监测已经成为当前环境监测部门的一项重要任务。传统的水质监测通常采用现场取样实验室化学分析的方法(如 TOC、COD 等), 不仅费时费力、成本昂贵, 而且无法实现对大面积水域的实时原位测量。激光诱导荧光(LIF)技术是一种通过激光激发水体中有机物污染物发射荧光, 接收后向散射荧光进行分析得出水体有机物污染种类和浓度信息的先进测量方法, 可以实现对大面积水域的有机物污染状况的遥测, 具有快速、高灵敏度等优点。发达国家在 LIF 相关方面的研究较早, 取得了许多有价值的研究成果<sup>[1-5]</sup>, 而国内则处于刚起步的阶段。北京理工大学阎吉祥等在实验室研究了多种有机污染物的激光诱导荧光光谱特征, 为进一步的 LIF 测量奠定了理论基础<sup>[6]</sup>。安徽光机所系统地研究了水体溶解有机物(DOM)的 LIF 光谱特征, 发展了 LIF 测量水体 DOM 浓度的定量算法, 并研制出了国内首台水体污染 LIF 遥测系统<sup>[7-13]</sup>。该系统可以放置于船上, 对大面积水域的有机污染状况进行测量。本文利用该系统对太湖水域进行了一次较为全面的船载实验测量, 同时将测量数据与国外相关仪器和常规化学法的测量结果进行了比较, 阐明了 LIF 在水体有机污染测量中的应用前景和一些潜在的问题。

## 1 实验方法

### 1.1 太湖水文环境介绍

太湖是我国五大淡水湖之一, 位于江苏省东南部, 面积约  $2400 \text{ km}^2$ , 平均水深  $2 \sim 3 \text{ m}$ , 是长江三角洲经济区重要的水域供应地。近 20 年来, 由于强烈的人类活动影响, 大量有机污染物进水湖体, 水体富营养化非常严重, 蓝藻爆发时常发生。

收稿日期: 2007-06-18

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性项目(KGCX2-SW-111)

作者简介: 王志刚(1981-), 男, 江苏仪征人, 博士生, 主要从事激光诱导荧光在水质监测中的应用研究。

E-mail: wangzg@aiofm.ac.cn

## 1.2 LIF 遥测系统介绍

LIF 遥测系统(图 1)以 355 nm 激发波长的 Nd-YAG 激光器为激发光源, 脉冲宽度 4 ns, 重复频率 10Hz, 单脉冲能量最大 90mJ。脉冲激光通过卡塞格伦望远镜射入待测水体, 后向散射的荧光进入望远镜, 使用光纤分为两路, 一路通过 405 nm 的干涉滤光片, 光电倍增管测量作为水拉曼光强度, 另一路通过安装有中心波长为 355、450 和 685 nm 三块干涉滤光片的转轮, 马达带动转轮转动, 以光电倍增管测量三种波长处的光强度, 依次为瑞利散射光、DOM 荧光和叶绿素 a 荧光强度。测得的瑞利散射光、DOM 荧光和叶绿素 a 荧光强度以水拉曼光强度进行归一化, 记为瑞利散射因子、DOM 荧光因子和叶绿素 a 荧光因子, 分别与水体浊度、DOM 浓度和叶绿素 a 浓度成线性正相关。

## 1.3 车载测量实验

将 LIF 遥测系统放置于船上, 航行半小时左右停船一次, GPS 定位, LIF 遥测系统开机测量, 共测量 26 个点, 具体测量点位置见图 2。在每个测量点以多参数水质监测仪(美国 YSI 公司, 型号 YSI-6600)测量表层水浊度和叶绿素 a 浓度。同时用表层水样采集器采集各测量点表层水样, 现场以 Skalar 三维荧光成像仪(荷兰 skalar 公司, M153 型)测量 DOM 浓度, 同时将各测量点的表层水样用清洗干净的聚丙烯采样瓶带回实验室作进一步化学分析。

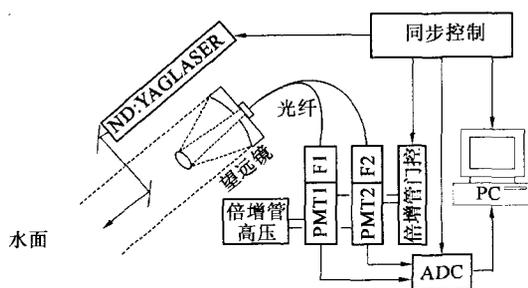


图 1 水体污染 LIF 遥测系统结构原理图

Fig.1 Diagram of LIF remote sensing system for water pollution monitoring

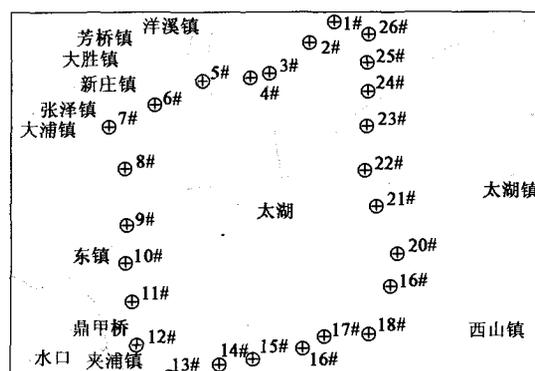


图 2 太湖采样点位置示意图

Fig.2 Sampling sites of Taihu lake

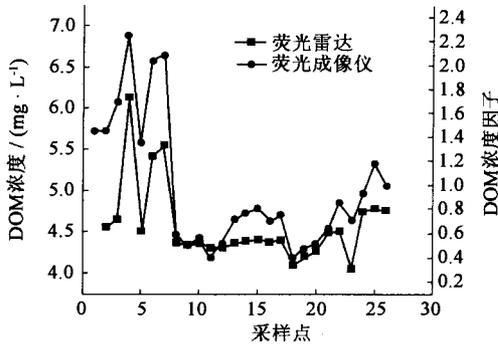
## 1.4 实验室水样 BOD 测量

将取回各采样点水样以 0.45  $\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤, 按照国家环保总局水质监测标准 GB7488-87 测量 BOD 值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 太湖各采样点 DOM 浓度的空间变化

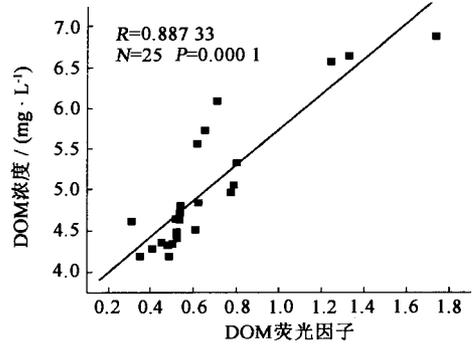
DOM 是自然水体中最为主要的一类有机物, 可以用以指示水体有机污染状况。LIF 遥测系统测得 DOM 荧光因子与水体 DOM 浓度成线性正相关, 因此可以用 DOM 荧光因子表示太湖各点 DOM 浓度变化。Skalar 三维荧光成像仪可以通过三维荧光光谱直接测量给出 DOM 浓度。太湖各采样点的 DOM 浓度以及 DOM 荧光因子的空间变化如图 3 所示, 明显可以看出 Skalar 三维荧光成像仪测得的 DOM 浓度与 LIF 遥测系统测得的 DOM 荧光因子具有近乎一致的变化趋势。图 4 给出了 DOM 荧光因子与 DOM 浓度的线性拟合曲线, 结果表明二者具有良好的线性相关性, 相关系数达到 0.887。图 5 和图 6 分别给出了太湖各采样点水样 DOM 浓度、DOM 荧光因子与 BOD 值的线性拟合关系, 相关系数分别为 0.682 和 0.632。上述分析表明, LIF 遥测系统可以通过测量水体 DOM 荧光因子分析水体 DOM 的浓度。若利用标准方法(如 TOC 总碳测定法)测量出部分水样的实际 DOM 浓度, 进而得出 DOM 浓度与荧光因子的线性关系, 则可以由 DOM 荧光因子直接计算出各测量点的 DOM 浓度值, 根据 DOM 浓度的空间分布反映大面积水域的有机污染状况。因此, 可以将 LIF 遥测系统放置于测量船或者小型飞机上, 用于大面积水域的 DOM 浓度时空分布的快速实时测量。



注：缺 1# 采样点 DOM 荧光因子值

图 3 各采样点 DOM 浓度空间分布曲线

Fig.3 Space distribution of DOM in Taihu lake



缺 1# 采样点

图 4 DOM 荧光因子与 DOM 浓度线性拟合

Fig.4 Linear fitting of DOM fluorescence factor and DOM concentration

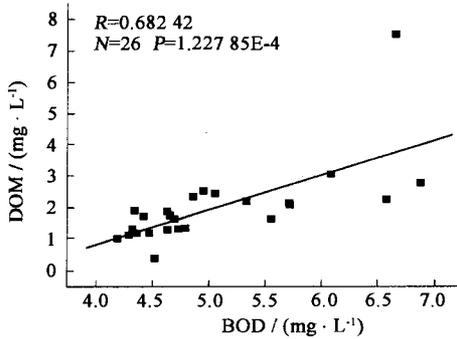
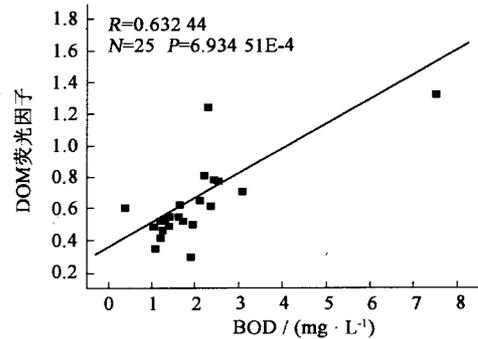


图 5 各采样点水样 BOD 值与 DOM 浓度线性拟合

Fig.5 Linear fitting of BOD value and DOM concentration



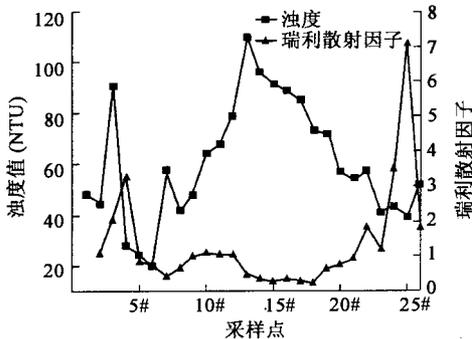
注：缺 1# 采样点 DOM 荧光因子值

图 6 各采样点水样 BOD 值与 DOM 荧光因子线性拟合

Fig.6 Linear fitting of BOD value and DOM fluorescence factor

## 2.2 太湖各测量点浊度的空间变化

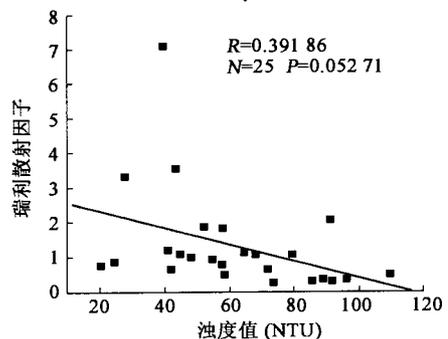
LIF 遥测系统通过测得的瑞利散射因子表示水体浊度大小，多参数水质分析仪则是通过测量 90° 方向散射光强度计算水体浊度值。图 7 为多参数水质监测仪测得的太湖各采样点浊度值和 LIF 遥测系统测得各点瑞利散射因子，图 8 为二者的线性拟合。从图 7 中明显可见，浊度值与瑞利散射因子的变化曲线表现出很大差异。线性相关分析表明二者的线性相关系数为  $-0.39186$ ，无线性关系。



注：缺 1# 采样点瑞利散射因子值

图 7 太湖各采样点浊度空间变化曲线

Fig.7 Turbidity value distribution in Taihu lake



缺 1# 采样点

图 8 浊度值与瑞利散射因子线性拟合

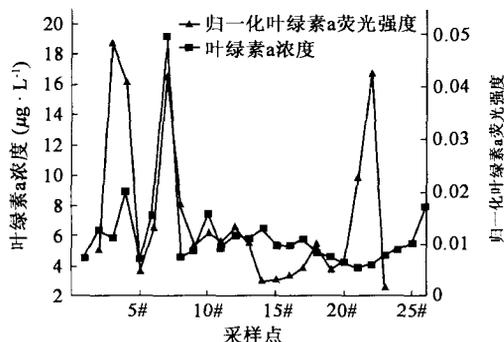
Fig.8 Linear fitting of turbidity value and Rayleigh scattering factor

造成上述结果最主要的原因可能与两种仪器测量浊度的原理不同以及测量水体浊度的不均一有关。多参数

水质分析仪是基于 90° 方向散射光强度测量水体浊度。该仪器测量头上设计有测量槽, 测量槽的作用是隔绝外界自然光, 水流进测量槽的同时被测量, 整个测量过程完成于狭小的测量槽内, 因此测量的仅仅是测量内很小区域水的浊度。然而, LIF 遥测系统是开放式的测量, 测量的是水体后向瑞利散射的强度。激发光束进入水体具有一定深度, 因此测量是一定深度水体综合的浊度。此外, 水体浊度的不均匀性也可能是造成两种仪器测量结果不一致的重要原因之一。车载测量期间, 碰上大风天气, 由于太湖湖水较浅(2~3 m), 风浪会带起湖底的泥沙, 肉眼可见造成局部水体的高浊度。

### 2.3 太湖各测量点叶绿素 a 浓度的空间变化

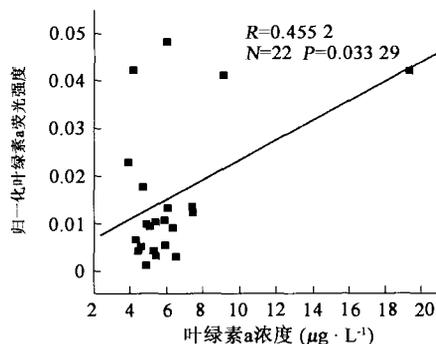
叶绿素 a 浓度在水质监测中通常用以指示浮游植物总量, 是富营养化程度的重要指标之一。多参数水质分析仪测得的叶绿素 a 浓度与 LIF 遥测系统测得的叶绿素 a 荧光因子空间变化如图 9 所示。叶绿素 a 浓度与叶绿素 a 荧光因子在多数测量点表现出相似的变化规律(如 4# ~ 12# 和 15# ~ 19#), 但由于在某些点具有较大的差异(如 3#、21# 和 23#), 总体上两者的线性相关不明显, 相关系数为 0.4552(见图 10)。浮游植物在自然水体中有分层分布的现象, 不同的水深通常具有不同的叶绿素 a 浓度, 多参数水质分析仪测量的是近表层水面(约 20 cm)的叶绿素 a 浓度值, 而 LIF 遥测系统测量的则是激光能够穿透的水深叶绿素 a 浓度, 两者具有一定的差异, 这可能是造成叶绿素 a 浓度与叶绿素 a 荧光因子差异的一个重要原因。同时, 3#、20# 和 21# 测量点叶绿素 a 荧光因子表现出异常高值, 因为在实验过程中观察到上述测量点水域表层漂浮大量的浮游植物, 分析认为可能是由于漂浮的大量浮游植物影响了测量。致密的浮游植物层致使激光无法有效穿透水体, 浮游植物层全部吸收了激发光能量, 同时发射出叶绿素 a 荧光。



注: 缺 1#、24#、25# 和 26# 采样点叶绿素 a 荧光因子

图 9 太湖各采样点叶绿素 a 浓度空间分布曲线

Fig.9 Distribution of Chlorophyll-a concentration in Taihu lake



注: 缺 1#、24#、25# 和 26# 采样点值

图 10 叶绿素 a 浓度与叶绿素 a 荧光因子线性拟合曲线

Fig.10 Linear fitting of chlorophyll a concentration and chlorophyll-a fluorescence factor

## 3 结 论

本次实验应用自行研制的 LIF 遥测系统在太湖进行了一次较为全面的水质调查, 将测得 DOM 荧光因子、瑞利散射因子和叶绿素 a 荧光因子分别与 SKalar 三维荧光成像仪测得的 DOM 浓度以及多参数水质分析仪测得浊度和叶绿素 a 浓度进行了对比分析。通过对比实验, 进一步明确了 LIF 遥测系统在水质监测中的应用范围及其限制:

(1) 结合化学测量法测得的 DOM 荧光因子与 DOM 浓度的线性关系, LIF 遥测系统可以较好地用于对大型湖泊等大面积水域 DOM 浓度的时空分布的快速实时监测。

(2) 对于较浅的湖泊, 风浪会造成局部水体浊度的不均一, 因此用 LIF 遥测系统测量大面积水域浊度应选择风浪较小的天气进行。

(3) 水体表层致密的浮游植物层可能会干扰 LIF 遥测系统对水体叶绿素 a 浓度的测量, 因此, LIF 系统不适合用于藻类爆发水域叶绿素 a 浓度的监测。

## 参考文献:

- [1] Baumann T, Haaszio S, Niessner R. Applications of a laser-induced fluorescence spectroscopy sensor in aquatic systems[J]. *water research*, 2000, 34(4):1318 - 1326.
- [2] Nuens R A, Tabares R H, Bunkin A, *et al.* Compact lidar for remote sensing of water pollution[J]. *Water pollution IV-modeling, measuring and prediction*, 1997, 401 - 408.
- [3] Measures R M. *Laser remote sensing fundamentals and applications*[M]. New York: A Wiley-Interscience publication, 1984. 414 - 460.
- [4] Victor I Y, Yevsyukhina K G, Svetlana V P. Laser-induced saturation offluorescence for complex organic molecules[C]. *Limoges: SPIE*, 1998, 3404:388 - 396.
- [5] Bristow M, Nielsen D, Bundy D, *et al.* Use of water Raman emission to correct airborne laser fluorosensor data for effects of water optical attenuation[J]. *Appl Opt*, 1981, 20 (17):2889 - 2906.
- [6] 阎吉祥, 张雁, 李家泽, 等. 水污染物的激光诱导荧光测定[J]. *光学技术*, 1999, (5):51 - 53.
- [7] 王志刚, 刘文清, 李宏斌, 等. 三维荧光光谱法分析巢湖 CDOM 的空间分布及其来源[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(2):275 - 279.
- [8] 赵南京, 刘文清, 张玉钧, 等. 水体中溶解有机物的荧光光谱特性分析[J]. *光子学报*, 2007, 36(3):476 - 480.
- [9] 赵南京, 刘文清, 刘建国, 等. 不同水体中溶解有机物的荧光光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(7):1077 - 1079.
- [10] 赵南京, 刘文清, 崔志成, 等. 利用特征光谱荧光标记技术分析水体中溶解有机物的特性[J]. *光学学报*, 2005, 25(5):687 - 690.
- [11] 李宏斌, 刘文清, 张玉钧, 等. 基于径向基函数网络的激光诱导荧光特征光谱分离算法[J]. *物理学报*, 2005, 54(9):4451 - 4457.
- [12] 李宏斌, 刘文清, 张玉钧, 等. 激光诱导荧光水体污染遥测数据定量分析方法[J]. *光学技术*, 2007, 36(31):476 - 480.
- [13] 赵南京, 刘文清, 李宏斌, 等. 水体溶解有机物的激光诱导荧光与浊度的激光散射实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(9):1460 - 1462.

## Application research of laser-induced fluorescence technique for water quality monitoring\*

WANG Zhi-gang<sup>1,2</sup>, LIU Wen-qing<sup>2</sup>, ZHANG Yu-jun<sup>2</sup>, ZHAO Nan-jing<sup>2</sup>, LI Hong-bin<sup>2</sup>,  
SIMA Wei-chang<sup>2</sup>, XIAO Xue<sup>2</sup>, LIU Jian-guo<sup>2</sup>

(1. School of Earth and Space Science University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Key Laboratory of Environmental Optics&Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** Technique of laser induced fluorescence (LIF) remote sensing can be used in water quality monitoring for large water area. A detail water quality investigation for Taihu lake is conducted with the LIF remote sensing system. According to the principle of LIF remote sensing for water quality, the dissolved organic matter (DOM) fluorescence factor, the Rayleigh scattering factor and the chlorophyll-a fluorescence factor correspond to DOM concentration, the turbidity and the chlorophyll-a concentration respectively. The concentrations of DOM are determined by three dimension fluorescence imager, and the turbidity and the chlorophyll-a concentrations are determined by YSI multi-parameter water quality meter. The results of LIF remote sensing system, three dimension fluorescence imager and multi-parameter water quality meter are compared, which indicates that DOM fluorescence factors determined by LIF remote sensing system and DOM concentrations determined by three dimension fluorescence agree very well ( $R = 0.88733$ ). However, the Rayleigh scattering factors and the chlorophyll-a fluorescence factors determined by LIF remote sensing system do not agree with the turbidity and the chlorophyll-a concentrations determined by YSI multi-parameter water quality meter, respectively. The linear relative coefficient are  $-0.39185$  and  $0.4552$ , and the causes are discussed. The application potential and the probable limits of LIF remote sensing in the water quality are expatiated further.

**Key words:** laser-induced fluorescence; DOM; Taihu lake; Turbidity; Chlorophyll-a; water quality monitoring

\* The study is financially supported by the Key Programs of Chinese Academy of Sciences(No. KGCX2-SW-111).