

# 通过 DOM 的光谱特性对长江源头 典型高原深水湖泊进行评价

田林锋, 胡继伟, 李存雄, 黄先飞, 谢伟芳

(贵州师范大学省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001)

[摘要] 天然溶解有机质(dissolved organic matter, DOM)研究在水体生态环境系统的修复研究中扮演着重要的角色,是近年来水环境研究领域的一个热点和难点。目前,紫外-可见光谱和分子荧光光谱在天然溶解有机质是表征天然溶解有机质的重要有效的手段,也是研究天然溶解有机质的主要手段。红枫湖为贵阳市5个主要饮用水源地之一,对贵阳市社会发展具有重要作用。采用紫外-可见光谱和分子荧光光谱相结合的研究方法,对采自红枫湖中10个点的水样中天然溶解有机质的光谱特性研究。研究表明,红枫湖水体光谱特征主要表现为紫外-可见吸光值参数 $E_3/E_4$ 的变化范围是1.70~8.77。除后五火电厂外,水下10 m比水下5 m的 $E_3/E_4$ 值要高。此外,荧光指数 $f_{450/500}$ 的变化范围是1.38~1.52。初步认为红枫湖目前的主要有机质污染是陆源性的。后五火电厂,北湖湖心和张官三点水样的光谱特征与其他地方不同。同时还表明溶解有机质的腐殖化程度与水深具有一定的相关性。

[关键词] 天然溶解有机质;紫外-可见光谱;分子荧光光谱;相关性

[中图分类号] X132 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2010)06-0080-05

## 1 前言

有机质(organic matter, OM)是全球碳循环的重要组成部分,普遍存在于水生生态系统中<sup>[1~4]</sup>,如海洋、湖泊、河流、沼泽、地下水、沉积物空隙水以及雨水等。水环境中外源性的有机质与氮、磷的外源性污染源相似,主要可以分为点源和面源。面源主要包括农业环境的径流引入以及大气沉降,而点源则主要涉及生活污水及工业排放。溶解有机质(dissolved organic matter, DOM)是指能通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 或 $0.22\ \mu\text{m}$ 孔径滤膜的有机物质,其中粒径小于1 nm部分呈真溶液状态,而1~10 nm部分呈胶体溶液<sup>[5]</sup>,它存在于所有的水环境中,是组成不定、结构复杂和分子量分布很宽的有机化合物的混合体,主要来源于土壤和水环境中动植物残体,它在水生生态系统中可以参与许多物理化学过程:如氧和二氧

化碳的循环、光合作用、与营养元素以及痕量金属或疏水性有机物的相互作用等<sup>[6~8]</sup>。DOM的主要组分为腐殖酸(humic acid, HA),富里酸(fulvic acid, FA),除此之外还含有一些蛋白质,糖类以及亲水有机酸、羧酸、氨基酸等。在水环境中,腐殖质是溶解有机质的重要组成部分,约占DOM的60%。

紫外-可见吸收光谱法是最早应用于表征腐殖质光谱特性的分析方法之一,对于结构复杂的溶解有机质的检测效果很好,它是基于DOM中含有各种亲水性有机酸,如氨基酸、碳水化合物以及腐殖酸和富里酸等,而这些物质都会在该波长下有相应的吸收,通常其吸光度值随着波长减小而增大,且没有特征峰值。Chin<sup>[9]</sup>研究认为 $E_3/E_4$ ( $a_{300}/a_{400}$ )是衡量腐殖质的腐殖化程度、芳香性以及分子量等有关的参数,且认为随着 $E_3/E_4$ 的减小,腐殖质的腐殖化程度、芳香性及分子量相对增大。目前,众多学

[收稿日期] 2009-12-20

[基金项目] 贵州省教育厅自然科学研究重点项目(2005106);贵州省科技厅对外合作项目([2007]400126);贵州省高级人才特助经费(TZJF-2006-27)

[作者简介] 胡继伟(1963-),男,安徽安庆市人,贵州师范大学教授,博士生导师,主要从事环境与资源化学研究;E-mail: jwhu@gznu.edu.cn

者则认为荧光光谱特征是表征天然水体中的 DOM 以及评估其来源的重要参数<sup>[10-13]</sup>。三维荧光光谱可以检测到 DOM 中不同类型的荧光峰,如类富里酸、腐殖酸的荧光等<sup>[14,15]</sup>。荧光光谱技术研究腐殖质是基于其结构中含有大量的带有各种官能团的芳香结构以及未饱和脂肪链,并且荧光光谱技术具有灵敏度高(10<sup>-9</sup> 数量级),选择性好,不破坏样品结构的优点,非常适合用来研究腐殖质的化学和物理性质。腐殖质内含有几种不同的荧光基团,其荧光特性包含了与结构、官能团、构型、非均质性、分子内与分子间的动力学特征等有关的信息,能够获得激发波长和发射波长同时变化时的荧光强度信息<sup>[16-18]</sup>,为准确描述腐殖质这一自然界最为复杂的天然有机物提供了有用的结构和官能团特征,进而揭示其在环境中的各种地球化学行为。Leenheer 等将 DOM 分为陆源(由流域土壤中动物残体腐烂形成的)和水体生物来源(水体生物活动产生或者由其壳体分解而成的)<sup>[19]</sup>,成分包括各种亲水性有机酸、羧酸、氨基酸、碳水化合物以及腐殖酸和富里酸等。微生物来源的 DOM 具有类蛋白荧光,而陆源腐殖酸的荧光峰主要出现在 Class I (Ex 约为 350~440 nm, Em 约为 430~510 nm) 和 Class II (Ex 约为 310~360 nm, Em 约为 370~450 nm) 位置,根据报道<sup>[20-22]</sup>,陆源 DOM 和生物来源 DOM 这两个端源的  $f_{450/500}$  (当 Ex = 370 nm 时,荧光发射光谱在 450 nm 与 500 nm 处的强度比值) 值分别为 1.4 和 1.9,且 PH 对  $f_{450/500}$  值的测定影响不大。

红枫湖位于贵阳市郊,海拔 1 108 m,长 16 km,平均宽 4 km,平均湖水面积 32.15 km<sup>2</sup>,流域面积为 1 596 km<sup>2</sup>,湖泊补给系数是 49.64,最大水深 45 m,平均水深 9.3 m,湖水寄宿时间为 0.325 年<sup>[23]</sup>。该湖泊属于长江上游,是乌江水系支流——猫跳河上梯级电站的第一级龙头水库,集供水、发电、灌溉、养殖、防洪、旅游及调节自然生态等七大功能于一体,在贵州中部地区具有重要的经济战略地位。随着流域内工业、农业和养殖业的迅速发展,以及生活污水的大量产生,红枫湖水体受到严重的污染。工业废水的大量注入,湖面投饵养殖以及鱼类粪便的大量产生,生活污水的大量排放,都在不断增加水体的有机质含量,最终导致水体的不断恶化,给贵阳市饮水资源造成很大的威胁,同时,水体的恶化也威胁到周边的植被、水产品和旅游业,造成恶性循环,同时,它对长江的水质也有一定的影响,是长江水质污染的

一条潜在污染源,所以有必要对其进行相应的研究。研究基于对红枫湖水域 11 个点的不同水层 DOM 光谱特征研究,进而确定红枫湖水域 DOM 的主要来源以及地球化学行为。

## 2 实验部分

### 2.1 样品的采集与处理

根据湖泊形状大小,结合可能性的潜在污染源,共在 11 个样点采集了水样(见图 1)。由于船无法到达南湖区域,所以所采水样都在北湖区域。样品采用 ETM - 2020 采水器进行采集,每个点分别采集水下 5 m 和 10 m 两个水层。在野外采集后,迅速装入棕色带塞的磨口瓶中带回实验室,用事先处理过(450 °C, 煅烧 5 h)的玻璃纤维滤膜进行过滤,然后将样品储藏在 4 °C 的冰箱内准备分析所用。

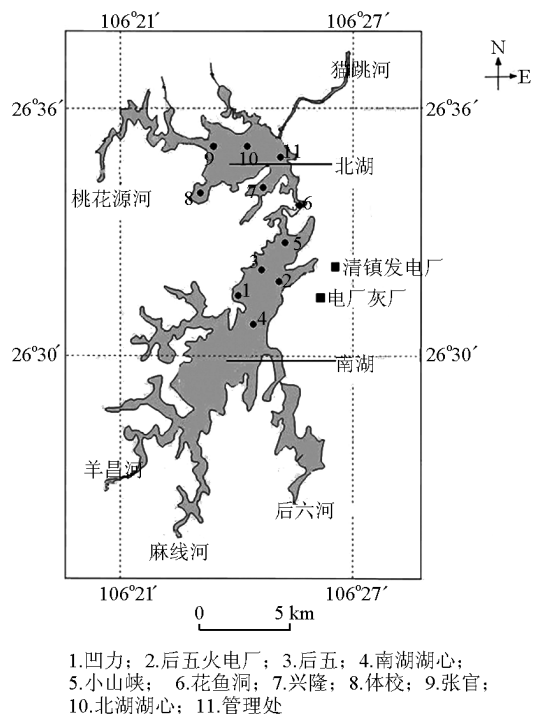


图 1 红枫湖采样点分布图

Fig. 1 The distribution of sampling spots in Hongfeng Lake

### 2.2 仪器与试剂

Cary Eclipse 荧光分光光度计(美国,瓦里安公司);UV - 7504PC 紫外可见分光光度计(上海欣茂仪器有限公司);精密级数字式酸度计 PHS - 3C (上海虹益仪器仪表有限公司);EHSY 抽滤瓶,0.45 μm 滤膜,SHE - III 型循环水真空泵;HS7240B 超声波清洗器(天津市恒奥科技发展有限公司,功

率: 240 W, 频率: 40 kHz); Human Nex Power 2000 水纯化系统; ETM - 2020 采水器 (DI: 15 cm, H: 40 cm)。

### 2.3 光谱分析

#### 2.3.1 紫外-可见光谱分析

样品采用紫外-可见分光光度计进行检测, 室温下将样品置于 1 cm 光程的石英样品池中, 用紫外-可见分光光度计进行样品吸光度测定, 设置波长分别为 300 nm 和 400 nm, 用 Milli-Q 超纯水作空白, 对其进行吸光值的测定; 用 E3/E4 (a300 nm / a400 nm): 在紫外光 300 nm 下的吸光度值与 400 nm 下的吸光度值的比值, 它反映腐殖质的腐殖化程度、芳香性以及 DOC 的分布特征。

#### 2.3.2 荧光光谱特征分析

荧光光谱测定在 Cary Eclipse 型荧光光谱分析仪上完成, 基本操作参数如下: 150-W 闪烁氙灯; PMT 电压: 600 V; 激发和发射光通带都为 5 nm; 响应时间: 自动; 扫描速度:  $600 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 扫描光谱进行仪器自动校正; 对于传统的荧光发射光谱:  $E_x = 340 \text{ nm}$ ,  $E_m = 360 \sim 600 \text{ nm}$ ; 对于荧光指数  $f_{450}/f_{500}$  (fluorescence index): 当  $E_x = 370 \text{ nm}$  时, 荧光发射光谱在 450 nm 与 500 nm 处的强度比值; 样品在装入 1 cm 石英荧光样品池中测定, 测定前保持温度恒定 (恒温水浴  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 空白为超纯水。在测定过程中保持所测水样都在同一温度水平 (室温), 因为温度对荧光强度有比较大的影响。实验过程中使用超纯水的拉曼光谱强度监控荧光仪的稳定性, 在观察范围内没有明显的仪器误差。

## 3 结果与讨论

### 3.1 紫外-可见光谱吸收特征

对水深 5 m 和 10 m 的水样分别在 300 nm 和 400 nm 下进行吸光度测试, 并计算出其吸光度的比值 E3/E4, E3/E4 的具体数值见图 2, 而从图 2 中的实验数据可以看出, 水深 5 m 的样品除后五火电厂和兴隆外, 其余 E3/E4 值都小于 3.5, 范围为 1.70 ~ 3.46, 说明蓝移的程度较小, DOM 的结构复杂, 分子量大, 苯环多, 腐殖化程度较高, DOM 中应该以腐殖酸为主, 富里酸的含量较少; 水深 10 m 的样品基本保持在 3.55 ~ 6.97, 说明蓝移的程度较大, 腐殖化程度较低, DOM 中应该以富里酸为主, 腐殖酸的含量较少。同时, 从图 2 还可以看出水深 10 m 相对于水深 5 m 处腐殖质的腐殖化程度高得多, 可能

是由于表层腐殖质受较强紫外线的照射, 部分有机质被光解, 加之水下 5 m 的藻类对腐殖质的吸收和分解, 表层生物体的活动、排泄及尸解, 最终使得水下 5 m DOM 的腐殖化程度较高。只有后五处刚好相反, 可能因为该处紧靠电厂灰厂, 所以会有大量的电厂灰排入水中, 这些电厂灰与水形成悬浊液 (在过滤该处水深 10 m 的水样时, 明显观察到了大量的灰物质), 大量的腐殖质就处于水下 10 m, 所以水下 10 m 的腐殖化程度相对上层水较高; 并且该点的水体环境不利于水生生物的生存, 所以该点整体水样的腐殖化程度较低, 对于该点, 可以划定为特殊水域, 进行有针对性的水体悬浮物的治理。

### 3.2 荧光光谱特征

所采集水样的值见图 3, 水深 5 m 处的变化范围在 1.39 ~ 1.50, 水深 10 m 处  $f_{450/500}$  的变化范围在 1.38 ~ 1.52 之间, 由此可以看出, 所有采样点的荧光指数  $f_{450/500}$  值都是比较小的 ( $\leq 1.52$ ), 所以可以推断出整个水库 DOM 主要来源是陆源, 湖区的水产养殖业 (即生物来源 DOM) 对水体的影响不太大。因为在湖区周边地区, 植被覆盖率比较高, 加之贵州雨水较多, 土壤中很大一部分有机质通过雨水进入红枫湖, 在水环境中进一步的腐化分解, 最终成为水生动植物的物质来源。而在 20 世纪 90 年代中期的“黑水”事件后, 湖区的网虾养殖逐渐被禁止, DOM 的水生生物源的输入逐渐减弱, 所以整个水库的 DOM 主要来源于路源。

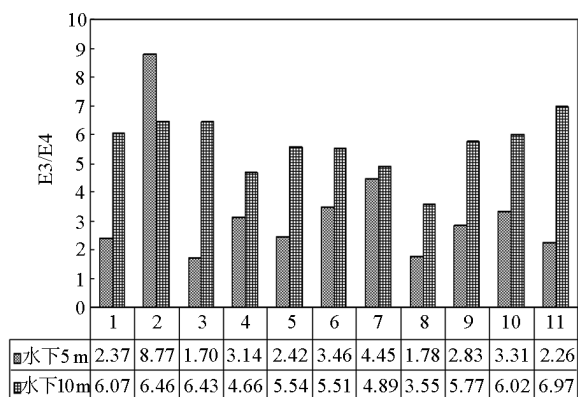


图 2 红枫湖不同水深  $E_3/E_4$

Fig. 2 The values of  $E_3/E_4$  for samples collected from Hongfeng Lake

### 3.3 整体荧光扫描叠加图谱

在对 5 m 和 10 m 的水样进行荧光测试时发现, 各点水样的荧光激发光波长都在 225 nm 附近, 所

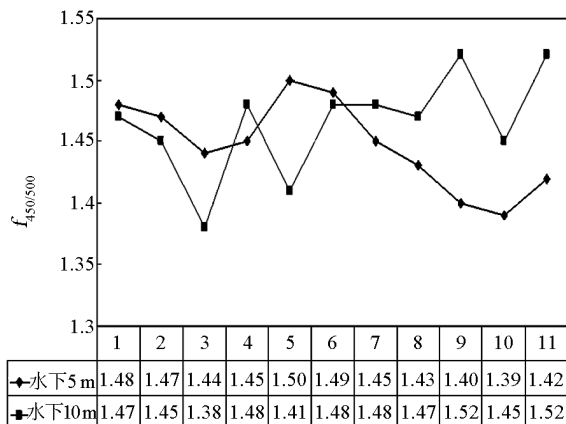


图3 红枫湖不同水层  $f_{450/500}$

Fig.3 The comparison of  $f_{450/500}$  at different water levels in Hongfeng Lake

以将激发光波长都设置为 225 nm,发射狭缝宽度设置为 20 nm,激发狭缝宽度设置为 5 nm,保持相同的水样温度 20 °C (现场采样所测水体温度相差不大),离子强度对荧光强度的影响不大,调节整个样品的 pH 值为  $7 \pm 0.1$  以消除 pH 值对荧光强度的影响,对样品进行测定,最后得到图 4 (水下 5 m)和图 5 (水下 10 m)。各自的 A 峰区和 C 峰区重叠度比较大,B 峰是倍频峰,D 区只有很小的波峰,不是很明显。从图 4 和图 5 可以看出,各点出峰波长极其相近,峰形基本相同,荧光强度相差不大,由此可以推断出红枫湖的水体流动性相当强,各点水质交换频繁,水下 5 m 和 10 m 的地球化学行为相差不大,这种结果与喀斯特地区的地形密切相关<sup>[24]</sup>,湖底有大量的水底石洞和暗河,这就给湖泊水体的治理工作带来很大的困难。同时可以看出,在保持激发光强度一定的情况下,各点的荧光强度也具有有一些差异,这可能是因为各点的溶解有机质的种类和含量不同。

#### 4 结语

研究了红枫湖不同深度水样溶解有机质的荧光特征,通过不同水层光谱特征的比较,得出以下结论和建议:

1)红枫湖水体水下 5 m 和 10 m 水中腐殖质的腐殖化相差比较大,整体而言水下 10 m 的腐殖化程度较低,但后五火电厂处例外,这可能与该点的周边环境有密切关系,因为该点离电厂灰场很近,大量的电厂灰物质会随雨水进入红枫湖,从而改变水中有机质的地球化学分布结构。

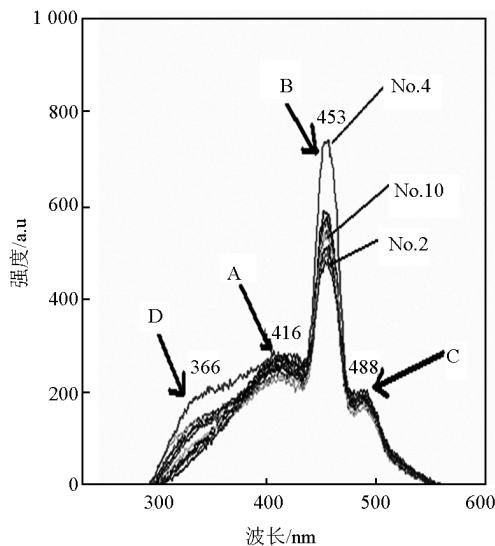


图4 红枫湖水样荧光光谱叠加图(水深 5 m,激发波长 225 nm,发射狭缝 20 nm,激发狭缝 5 nm)

Fig.4 Hongfeng Lake water sample fluorescence scanning stacking chart (water depth = 5 m,  $E_x = 225$  nm,  $E_m$  slit = 20 nm,  $E_x$  slit = 5 nm)

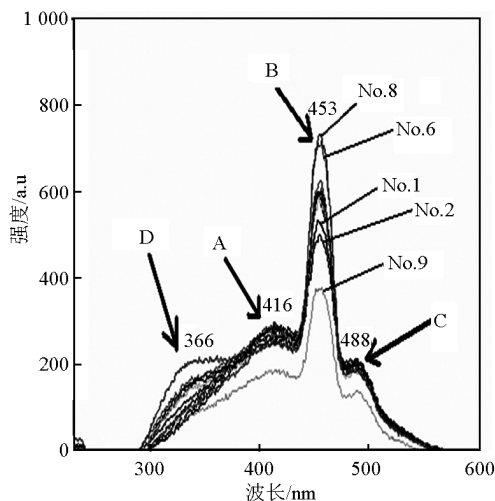


图5 红枫湖水样荧光光谱叠加图(水深 10 m,激发波长 225 nm,发射狭缝 20 nm,激发狭缝 5 nm)

Fig.5 Hongfeng water sample fluorescence scanning stacking chart (water depth = 10 m,  $E_x = 225$  nm,  $E_m$  slit = 20 nm,  $E_x$  slit = 5 nm)

2)水下 5 m 和 10 m 的  $f_{450/500}$  值都比较小 ( $\leq 1.52$ ),从而判断出红枫湖的 DOM 主要来源于陆地,生物来源对湖水影响不大,湖区治理的重点放在陆源控制上。

3)整体扫描叠加图谱表现出很强的相似性,说明整个湖区水体的流动性很强,并且说明污染物的

来源基本相同。由于水体的流动性比较强,所以某些特殊点的治理能够影响到整个湖区,所以对于特殊区域(如后五火电厂、北湖湖心和张官)应该进行具有针对性的治理。

### 参考文献

- [1] Senesi N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals Part II. The fluorescence spectroscopy approach [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 23 (2):77-106
- [2] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation - emission matrix spectroscopy [J]. *Mar Chem*, 1996, 51(4):325-346
- [3] Matthews B J H, Jones A C, Theodorou N K, et al. Excitation - emission - matrix fluorescence spectroscopy applied to humic acid bands in coral reefs [J]. *Mar Chem*, 1996, 55(4):317-332
- [4] McKnight D M, Aiken G R. Source and age of aquatic humus [A]. Hessen D O. Tramik L J. *Aquatic Humic Substances Ecology and Biogeochemistry* [C]. Berlin; Springer - Verlag, 1998. 9-39
- [5] Candler R, Zech W, Alt H G. Characterization of water - soluble organic substances from a type dystrochrept under spruce GPC, IR, <sup>1</sup>H NMR, and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy [J]. *Soil Science*, 1988, 146:445-452
- [6] Kang K H, Shin H S, Park H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications [J]. *Water Research*, 2002, 36:4023-4032
- [7] Fookan U, Libezeit G. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy [J]. *Marine Geology*, 2000, 164:173-181
- [8] Alborzfar M, Jonsson G, Gron C. Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration [J]. *Water Resource*, 1998, 32:2983-2994
- [9] Chin Y P, Aiken G, O' Loughin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substance [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(11):1853-1858
- [10] Kilduff J E, Karanfil T, Chin Y P, et al. Adsorption of natural organic polyelectrolytes by activated carbon: A size - exclusion chromatography study [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(4):1336-1343
- [11] Amy G L, Sierka R A, Bedessem J, et al. Molecular size distribution of dissolved organic matter [J]. *Journal of American Water Works Association*, 1992, 84(6):67-75
- [12] Newcombe G, Drikas M, Hayes R. Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect of pore volume distribution and adsorption of 2 - methylisoborneol [J]. *Water Research*, 1997, 31(5):1065-1073
- [13] Cabaniss S E, Zhou Q, Maurice P A, et al. A log - normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34:1103-1109
- [14] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation - emission matrix spectroscopy [J]. *Marin Chemistry*, 1996, 51(4):325-346
- [15] Parlanti E, Worz K, Geoffroy L, et al. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31:1765-1781
- [16] Mopper K, Schultz C A. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components [J]. *Marine Chemistry*, 1993, 41:229-238
- [17] Coble P G, Green S A, Blough N V, et al. Gagosian, Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy [J]. *Nature*, 1990, 348(6300):432-435
- [18] Yamashita Y, Tanoue E. Chemical characterization of protein - like fluorescences in DOM in relation to aromatic amino acids [J]. *Marine Chemistry*. 2003, 82:255-271
- [19] Leenheer J A, Croue J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(1):19-26
- [20] Battin T J. Dissolved organic matter and its optical properties in blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28(9/10):561-569
- [21] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Andersen, Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology & Oceanography*, 2001, 46(1):38-48
- [22] Jaffé R, Boyer J N, Lu X N, et al. Scully and S. Mock, Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove - dominated estuary by fluorescence analysis [J]. *Mar. Chem*, 2004, 84:195-210
- [23] 梁小兵,朱建明,刘丛强,等. 贵州红枫湖沉积物有机质的酶及微生物降解 [J]. *第四纪研究*, 2004, 23(5):555-572
- [24] 邓自民. 喀斯特地下水库与成库条件 [J]. *贵州科学*, 1995, (3):5-9

(下转 112 页)