

刘润东, 顾鑫才, 陈重军, 等. 典型重污染水体枯水期溶解性有机质光谱特征及其与水质的相关性[J]. 江苏农业学报, 2023, 39(7): 1510-1518.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2023.07.008

# 典型重污染水体枯水期溶解性有机质光谱特征及其与水质的相关性

刘润东<sup>1,2</sup>, 顾鑫才<sup>1,3</sup>, 陈重军<sup>1</sup>, 姜晶<sup>1</sup>

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程实验室, 江苏 苏州 215009; 3. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014)

**摘要:** 利用紫外可见光谱分析、三维荧光光谱结合平行因子法研究了佛山市典型重污染水体(汾江河水系和佛山水道水系)溶解性有机质(DOM)的来源与性质,在此基础上分析了DOM的光谱特征及其与水质的相关性。结果表明,两条水系水质均较差,氮、磷含量超标严重,部分采样点位为重污染水体。两条水系DOM主要包括3个荧光组分,其中C1和C2组分为类腐殖质,C3组分为类蛋白质。2021年1月的汾江河水系有大分子芳香性物质输入,此外其他采样时间两条水系DOM均表现为低相对分子质量、低芳香性和高亲水性特征。DOM荧光组分C1、C2、C3与总磷(TP)含量、溶解性有机碳(DOC)含量、化学需氧量( $COD_{Cr}$ )均极显著正相关( $P < 0.01$ ),C1、C2与DO含量极显著负相关( $P < 0.01$ ),C3与DO含量显著负相关( $P < 0.05$ ),表明在重污染水体中其基本水质指标受到DOM输入、微生物活动和光化学转化等因素的综合影响。主成分分析结果表明,两条水系DOM与总氮(TN)、铵态氮( $NH_4^+-N$ )、TP和 $COD_{Cr}$ 具有较强的同源性,均受陆源输入和内源生物作用的影响,外源输入影响较大。在重污染水体中可用DOM的光谱参数快速预测水体富营养化状态。本研究结果可为重污染水环境治理修复提供理论依据。

**关键词:** 重污染水体; 溶解性有机质; 三维荧光光谱; 平行因子分析; 紫外可见光谱分析

**中图分类号:** X52; X832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2023)07-1510-09

## Spectral characteristics of dissolved organic matter in typical heavy polluted water during dry season and its relationship with water quality

LIU Run-dong<sup>1,2</sup>, GU Xin-cai<sup>1,3</sup>, CHEN Chong-jun<sup>1</sup>, JIANG Jing<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. National and Local Joint Engineering Laboratory of Municipal Sewage Resource Utilization Technology, Suzhou 215009, China; 3. Institute of Agricultural Resources and Environmental Sciences, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

**Abstract:** Sources and properties of dissolved organic matter(DOM) in typical heavily polluted river systems (Fenjiang River system and Foshan waterway system) were studied by using ultraviolet-visible spectroscopy, three-dimensional fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. On this basis, the spectral characteristics of DOM and their relationships with water quality were analyzed. The results showed that the water quality of the two water systems was not optimistic, the nitrogen and phosphorus contents exceeded the standards of China, and some sampling points were heavily polluted water bodies. The DOM in the two water systems mainly included three fluorescent components, with C1 and C2 components being humic-like substances and C3 component being protein-like substances. In January 2021, macromolecular aromatic substances were input into Fenjiang

River system. In addition, the DOM of the two water systems showed relatively low molecular weight, low aromaticity and high hydrophilicity during other sampling times. The fluorescence components C1, C2 and C3 of DOM were significantly

收稿日期: 2022-12-09

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(42007131)

作者简介: 刘润东(1991-), 男, 江苏宜兴人, 硕士, 实验师, 研究方向为水体污染控制与治理。(E-mail) lrd@usts.edu.cn

positively correlated with total phosphorus (TP) content, dissolved organic carbon (DOC) content and chemical oxygen demand ( $COD_{Cr}$ ) ( $P < 0.01$ ), C1 and C2 were significantly negatively correlated with DO content ( $P < 0.01$ ), and C3 was significantly negatively correlated with DO content ( $P < 0.05$ ), indicating that the basic water quality indices in heavily polluted water were affected by DOM input, microbial activity and photochemical transformation. The results of principal component analysis showed that the DOM of the two rivers had strong homology with total nitrogen (TN), ammonium nitrogen ( $NH_4^+-N$ ), TP and  $COD_{Cr}$ , which were affected by terrestrial inputs and endogenous biological processes. Exogenous inputs had a greater impact. The spectral parameters of DOM can be used to quickly predict the eutrophication status of water in heavily polluted water. The results of this study can provide a theoretical basis for subsequent efficient water environment treatments.

**Key words:** heavily polluted water; dissolved organic matter; three-dimensional fluorescence spectroscopy; parallel factor analysis; ultraviolet-visible spectroscopy

溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM),是由多糖、腐殖质、富里酸和类蛋白质等芳香族或脂肪族物质组成的复杂混合物<sup>[1]</sup>,含有丰富的碳、氮、磷等营养元素,能够参与水环境中多种物理、化学和生物过程,在水体生态系统物质循环、污染物迁移转化和生物降解等方面发挥着重要作用<sup>[2]</sup>。目前,国内外对海洋、湖泊、河流及湿地等水环境中 DOM 已经有大量研究,对 DOM 的来源、性质和环境行为都有系统报道<sup>[3-4]</sup>。对水体 DOM 的深入研究结果表明,对 DOM 的来源及其组分的异质性和复杂性进行全面分析,可以为后续的水环境管理及生态修复提供重要的理论支撑。城市、农村的水体污染程度与民众的生活息息相关,也越来越受到关注。尤其是在城市化进程加快的背景下,城市、农村河流接纳超负荷污染的现象普遍。同时,相比于海洋湖泊,城市和农村河流受生活及工农业用水的污染更严重,其水体中 DOM 组分和性质更为复杂<sup>[5-6]</sup>。而目前针对城市和农村重污染水体中 DOM 性质的研究较少,特别是 DOM 性质与水质关系的研究尚不明确。

然而 DOM 性质与水质的关系还受水体环境、DOM 来源与组分的影响。如在富营养化的滇池,受到生活污水、蓝藻水华等因素影响,水体有机碳氮含量高,DOM 性质与化学需氧量及总氮的关联性很强。徐兵兵<sup>[7]</sup>发现,在腐殖化程度较低的河流,类腐殖质组分与磷的迁移转化密切相关,有色溶解性有机质在 355 nm 处的吸收系数和溶解性总磷浓度能够较好地表征类腐殖质组分。Feng 等<sup>[8]</sup>发现南四湖相对分子质量高的类腐殖质、含有色氨酸和酪氨酸的芳香蛋白质均与水质显著相关,而相对分子质量低的类腐殖质与水质无显著相关。三维荧光光谱结合平行因子法(EEMs-PARAFAC)以及紫外可见光谱分析(UV-Vis))是研究 DOM 的快速检测手段,具有方便快捷、

信息量丰富、需要水样少,灵敏度高等优点<sup>[9-10]</sup>。利用光谱技术研究城市、农村重污染水体 DOM 性质并明确 DOM 性质与水质的关联,将对未来重污染水体水环境监测与治理起到重要作用。

改革开放以来,佛山市汾江河和佛山水道两岸快速城市化,但是部分城中村村民环保意识薄弱以及工业纳污坑塘和污水处理设施未同步跟进,大量污水排入水体,致使河道污染严重,部分河段甚至达到黑臭水体标准并引起政府和群众的强烈关注。因此,本研究以佛山市重污染水体汾江河和佛山水道水系为研究对象,运用 UV-Vis、EEMs-PARAFAC 研究汇入两条水体的 DOM 含量和光谱特征,分析 DOM 来源、性质及其与水质的关联性,对后续的污染治理或河道修复具有指导意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域

研究区域如图 1 所示,汾江河水系除了主要水道汾江河以外,还有 6 条支涌,分别为:良安截洪沟、罗村涌、良安涌主涌、良安副涌、沙径支涌、王芝截洪沟罗村段。佛山水道水系主要水道为佛山水道,还有 6 条支涌,分别为:谢边涌、水头涌、盐步涌、河东大涌、东秀大涌、牛肚涌。所选采样点均为主支流交汇处。参照《水和废水监测分析方法》(第四版)布设采样点,采样点位置及具体采样点信息分别如图 1 和表 1 所示。

### 1.2 样品采集

本研究的水系全长 25.5 km,河宽 50~200 m,水深 1.5~6.0 m,河床高程变化不大。全年受季风影响,雨量充沛,季节差异性较大,特别是冬季时,雨量明显减少。10 月至次年 3 月为枯水期,为更大程度上反映人类扰动对水体 DOM 性质的影响,减少雨

水对水体 DOM 性质的影响,本研究在枯水期连续采样,采样点位置信息见表 1。2020 年秋季(11 月)和 2021 年冬季(1 月),于河道的中央采集表层水以下 0.5 m 处的水样,并用 0.45 μm 孔径的针式过滤器(水系)过滤,将所得滤液保存于经酸洗的棕色玻

璃小瓶中冷藏,带回实验室进行分析。此外,用经过盐酸酸洗的聚乙烯瓶取 500 ml 水样用于总氮(TN)质量浓度、总磷(TP)质量浓度、化学需氧量( $COD_{Cr}$ )、铵态氮( $NH_4^+-N$ )质量浓度的测定。现场测定水体物理指标,包括透明度( $SD$ )和水温。

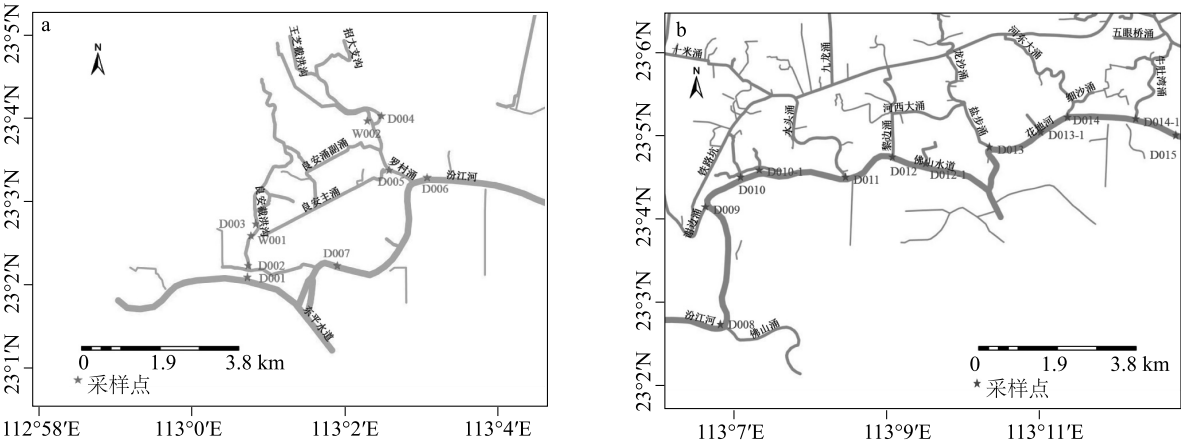


图 1 汾江河水系(a)和佛山水道水系(b)水质监测采样点位置  
Fig.1 Location of water quality monitoring sampling points of Fenjiang River system(a) and Foshan waterway system(b)

表 1 汾江河水系和佛山水道水系水质监测采样点位置信息  
Table 1 Information of sampling points for water quality monitoring of Fenjiang River system and Foshan waterway system

水系	序号	监测点位编号	位置坐标		标注
			经度	纬度	
汾江河水系	1	D001	E 113°00'49.62"	N 23°02'04.64"	东平水道
	2	D002	E 113°00'47.68"	N 23°02'09.84"	良安截洪沟
	3	D003	E 113°00'45.89"	N 23°02'30.46"	良安主涌与截洪沟上游
	4	W001	E 113°00'45.32"	N 23°02'27.26"	潜在雨/污排口
	5	W002	E 113°02'28.59"	N 23°03'58.04"	潜在雨/污排口
	6	D004	E 113°02'28.59"	N 23°03'57.46"	王芝涌与王芝截洪沟交汇处
	7	D005	E 113°02'52.72"	N 23°03'15.22"	良安主涌与罗村涌交汇处
	8	D006	E 113°03'08.15"	N 23°03'16.58"	汾江河寨边公园
	9	D007	E 113°01'55.82"	N 23°02'13.68"	汾江河上游新开涌
佛山水道水系	10	D008	E 113°07'11.06"	N 23°02'2.68"	汾江河与佛山涌交汇处
	11	D009	E 113°00'01.44"	N 23°03'55.45"	佛山涌市城北污水处理厂出水口
	12	D010	E 113°07'25.82"	N 23°04'2.87"	铺前涌与佛山水道交汇处
	13	D010-1	E 113°07'39.82"	N 23°04'27.57"	无名小涌
	14	D011	E 113°08'46.10"	N 23°04'20.33"	水头涌与佛山水道交汇处
	15	D012	E 113°09'24.21"	N 23°04'37.58"	黎边涌与佛山水道交汇处
	16	D012-1	E 113°09'50.30"	N 23°04'32.39"	黎边涌附近支涌汇入口
	17	D013	E 113°10'37.24"	N 23°04'42.87"	盐步涌与花地河交汇处
	18	D013-1	E 113°11'16.38"	N 23°04'55.29"	盐步涌附近支涌与花地河交汇
	19	D014	E 113°11'41.07"	N 23°05'06.17"	细沙涌和河东大涌的交汇点
	20	D014-1	E 113°12'33.45"	N 23°05'02.74"	牛肚湾涌与花地河交汇处
	21	D015	E 113°12'56.28"	N 23°04'54.48"	花地河广佛边界点

### 1.3 样品分析

1.3.1 常规理化指标和营养盐指标分析 水样常规指标包括溶解氧含量(DO)、pH和氧化还原电位(ORP),在现场用水质多参数测量仪(HI98196)分析,透明度(SD)在现场用赛氏透明盘测定。总氮(TN)质量浓度用碱性-过硫酸钾消解紫外可见光度法测定,总磷(TP)质量浓度用过硫酸钾消解-钼酸盐分光光度计测定,化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)用重铬酸钾法测定,铵态氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)质量浓度用纳氏试剂法测定<sup>[11]</sup>。

1.3.2 溶解性有机质分析 水样经过0.45 μm水系针式过滤器过滤后用总有机碳测定仪(日本岛津公司产品,型号TOC5000A)测定溶解性有机碳(DOC)质量浓度。紫外可见吸收光谱通过紫外-可见分光光度计(日本岛津公司产品,型号UV-2700)测量,波长和间隔分别设置为200~800 nm和1 nm,扣除700~800 nm的吸光度均值进行光谱结果校正。使用配备有450 W氙灯和CCD检测器的荧光分光光谱仪(美国Horiba公司产品,型号Fluorolog-3)测定DOM的三维荧光光谱(EEM)。激发光谱和发射光谱的波长分别为250~450 nm(5 nm间隔)和250~600 nm(1 nm间隔),积分时间和狭缝宽度分别设置为0.2 s和5 nm,以纯水进行空白校准。

### 1.4 数据分析

紫外可见光谱的吸收系数 $a(\lambda)$ 通过如下公式计算:

$$a(\lambda) = 2.303 \times A(\lambda) / l$$

式中, $A(\lambda)$ 为在 $\lambda$ 处经过700~800 nm波长校正后的吸光度, $l$ 为比色皿的宽度,单位m。

以 $SUVA_{254}$ 表征DOM芳香性, $SUVA_{254}$ 越大,芳香性越强;以 $E_2:E_3$ 表征相对分子质量, $E_2:E_3$ 随着DOM相对分子质量增大而减小<sup>[12]</sup>。

$$SUVA_{254} = \frac{a(254)}{DOC}$$

$$E_2:E_3 = \frac{a(250)}{a(365)}$$

通过三维荧光光谱,以腐殖质指数(HIX)、自生源指数(BIX)<sup>[13-14]</sup>和荧光指数(FI)<sup>[10]</sup>分别表征DOM的腐殖化程度、内源物质对DOM的相对贡献和DOM的来源。HIX是激发波长为254 nm时发射波长 $\Sigma(F435 \rightarrow F480)$ 与 $\Sigma(F300 \rightarrow F345)$ 的比值,

BIX是激发波长为310 nm时,发射波长380 nm与430 nm的比值,FI是激发波长为370 nm时,发射波长470 nm与520 nm的比值。

采用MATLAB<sub>(2012a)</sub>中drEEM和N-way工具箱的EEM矩阵方法进行PARAFAC分析<sup>[15]</sup>。为确保模型的准确性,首先排除掉异常样品,运行并测试模型,采用折半分析和残差分析来验证PARAFAC模型的稳定性和确定DOM的最佳组分数。利用SPSS<sub>20.0</sub>软件对数据进行统计学分析,采用独立样本 $t$ 检验来分析不同水系和同一水系不同月份光谱参数之间是否存在显著性差异。以 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 表示两个独立样本组在不同统计学水平上存在显著性差异或者变量间显著性相关。采用Origin<sub>2021</sub>软件绘图并对荧光组分和荧光指数进行主成分分析(Principal component analysis, PCA)。

## 2 结果与分析

### 2.1 水质现状

所调查水系的水质较差(表2)。两条水系的SD较低,均接近30 cm。不同采样时间两条水系DO质量浓度较低,其中11月佛山水系DO质量浓度仅为1.87 mg/L,按中国城市黑臭水体污染程度分级标准为轻度黑臭水体。两条水系pH为6~8,总体上符合地表水Ⅰ~Ⅴ标准<sup>[16]</sup>。2021年1月两条水系的氧化还原电位均明显低于2020年11月的对应水系,说明2021年1月两条水系氧化性较弱。两条水系的TN、TP质量浓度均超地表水Ⅴ类水标准,部分点位NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N质量浓度甚至超过15 mg/L,呈现重度富营养化状态,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N质量浓度远超水体自净能力,是典型的重度黑臭水体。值得注意的是,两条水系的COD<sub>Cr</sub>总体处于地表水Ⅲ~Ⅳ水标准,这说明两条水系有较高的氮污染,反硝化作用对生物可利用碳的需求量较大,造成水体碳源不足<sup>[17]</sup>。多数采样点DOC质量浓度低于5 mg/L,与天然湖泊、河流的DOC质量浓度接近。因此,充分理解重污染水体DOM的来源及性质,对评估DOM作为反硝化碳源的生物可利用性也有实际意义。

### 2.2 紫外可见光谱参数特征

2020年11月佛山水道水系和汾江河水系 $SUVA_{254}$ 分别为 $(4.35 \pm 0.36)$  L/(mg·m)和 $(3.99 \pm 0.42)$  L/(mg·m),次年1月佛山水道水系和汾江河水系 $SUVA_{254}$ 分别为 $(4.55 \pm 1.57)$  L/(mg·m)和



( $6.99 \pm 3.90$ )  $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$  (图 2a)。总体而言,2020 年 11 月两水系  $\text{SUVA}_{254}$  波动不大,而次年 1 月两水系  $\text{SUVA}_{254}$  波动较大,这说明 1 月份输入到这两个水系的 DOM 中芳香性物质存在差异,某些芳香性和疏水性强的物质进入水体。一般认为,当  $\text{SUVA}_{254} > 4$   $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$  时,DOM 显现出较高芳香性和疏水性;当  $\text{SUVA}_{254} < 3$   $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$  时,DOM 显现出较低芳香性和高亲水性<sup>[18]</sup>。2021 年 1 月汾江河水系  $\text{SUVA}_{254}$  均值达 6.99  $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$ ,2020 年 11 月汾江河水系  $\text{SUVA}_{254}$  接近 4  $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{m})$ ,这表明 2021 年 1 月份的汾江河水系存在高芳香性物质的输入。 $E_2 : E_3$  可

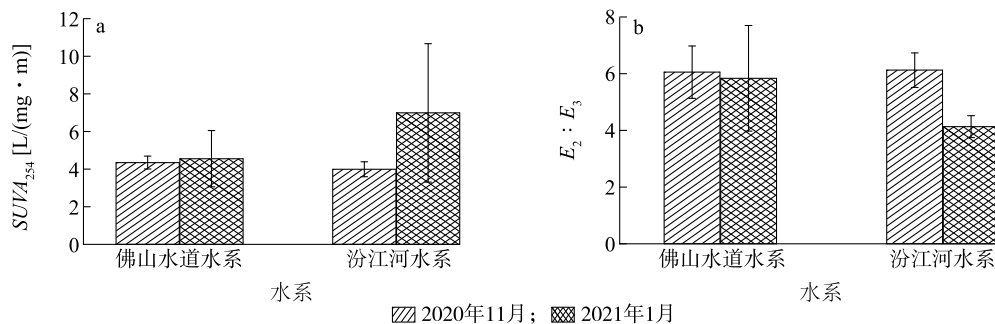
表征 DOM 相对分子质量变化,该比值随 DOM 相对分子质量增大而减小<sup>[19]</sup>。佛山水道水系 2020 年 11 月与次年 1 月  $E_2 : E_3$  无显著差异,而汾江河水系 2020 年 11 月  $E_2 : E_3$  为  $6.13 \pm 0.65$ ,显著高于次年 1 月的  $E_2 : E_3$  ( $P < 0.01$ ),同时汾江河水系次年 1 月的  $E_2 : E_3$  也显著低于佛山水道水系 2020 年 11 月和次年 1 月的  $E_2 : E_3$  ( $P < 0.05$ ) (图 2b),这说明 2021 年 1 月汾江河水系有相对分子质量较大的物质输入,高芳香性的 DOM 相对分子质量大,这与  $\text{SUVA}_{254}$  的结果一致。

表 2 供试水系水质指标

Table 2 Water quality indicators of the tested water systems

水质指标	2020 年 11 月		2021 年 1 月	
	佛山水道水系	汾江河水系	佛山水道水系	汾江河水系
$SD$ (cm)	$32.00 \pm 13.00$	$34.00 \pm 18.00$	$34.00 \pm 15.00$	$36.00 \pm 16.00$
水温 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$25.77 \pm 0.41$	$25.03 \pm 0.96$	$15.77 \pm 0.85$	$15.87 \pm 0.68$
$DO$ (mg/L)	$1.87 \pm 0.88$	$2.35 \pm 0.99$	$3.62 \pm 1.21$	$4.97 \pm 1.66$
pH	$6.10 \pm 0.43$	$6.17 \pm 0.54$	$7.06 \pm 0.95$	$7.23 \pm 0.79$
$ORP$ (mV)	$152.31 \pm 20.82$	$144.37 \pm 32.55$	$84.57 \pm 16.60$	$99.73 \pm 22.29$
$COD_{Cr}$ (mg/L)	$24.73 \pm 17.25$	$20.56 \pm 21.96$	$26.82 \pm 22.20$	$21.72 \pm 16.15$
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度 (mg/L)	$6.56 \pm 4.14$	$4.22 \pm 5.39$	$6.34 \pm 4.97$	$4.72 \pm 3.88$
TN 质量浓度 (mg/L)	$7.82 \pm 4.62$	$5.04 \pm 6.13$	$14.57 \pm 7.28$	$18.75 \pm 7.59$
TP 质量浓度 (mg/L)	$0.78 \pm 0.44$	$0.45 \pm 0.38$	$0.76 \pm 0.45$	$0.49 \pm 0.28$
DOC 质量浓度 (mg/L)	$4.09 \pm 2.29$	$3.50 \pm 1.25$	$5.00 \pm 2.11$	$4.49 \pm 4.17$

$SD$ :透明度; $DO$ :溶解氧含量; $ORP$ :氧化还原电位; $COD_{Cr}$ :化学需氧量; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ :铵态氮;TN:总氮;TP:总磷;DOC:溶解性有机碳。



$\text{SUVA}_{254}$ :溶解性有机质芳香性; $E_2 : E_3$ :溶解性有机质相对分子质量。

图 2 不同月份河流水体的  $\text{SUVA}_{254}$  和  $E_2 : E_3$

Fig.2  $\text{SUVA}_{254}$  and  $E_2 : E_3$  in water bodies during different months

### 2.3 三维荧光光谱及光谱参数特征

将 PARAFAC 分离的荧光组分与 OpenFluor 数据库已公开的数据<sup>[20]</sup>进行对比,设置激发与发射光谱相似得分参数为 0.95 (图 3)。C1 组分 ( $E_x/E_m =$

325 nm/410 nm),为高芳香性的大分子类腐殖质物质,与人为活动有关<sup>[5,20-21]</sup>;C2 组分 ( $E_x/E_m = 380$  nm/470 nm) 为外源类腐殖酸物质<sup>[5,22]</sup>;C3 组分 ( $E_x/E_m = 280$  nm/335 nm) 为类蛋白荧光物质,在自

然界中该组分能被微生物轻易的利用降解<sup>[22-23]</sup>。C1 和 C2 组分的相关性较高, $R^2$  达 0.98,而 C1 和 C3,C2 和 C3 的相关性则较低, $R^2$  均只有 0.61,这说明 C1 和 C2 具有较好的同源性,而 C1 和 C3,C2 和 C3 的来源存在差异(图 4)。C3 组分主要是内源代

谢贡献,一般为水体微生物代谢产物,本研究生活污水中分解的蛋白质也会对 C3 有较大贡献。C1 和 C3 的  $F_{\max}$  值相当,C2 的  $F_{\max}$  略低(图 5)。总体而言,不同月份不同河道间均值差异性不显著,但是部分采样点位差异明显,这跟污染负荷输入密切相关。

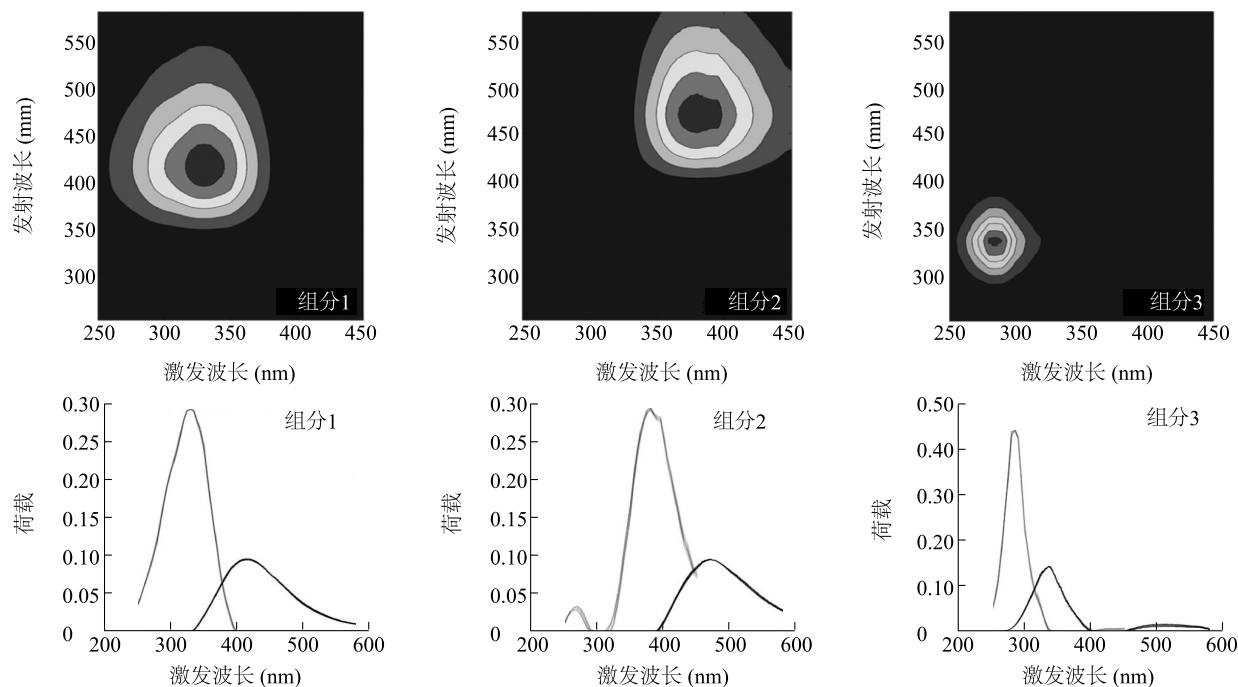


图3 经 PARAFAC 分离的溶解性有机质 (DOM) 的三维荧光组分光谱和组分荷载

Fig.3 Component spectra and component loadings of the three-dimensional fluorescence of dissolved organic matter (DOM) separated by PARAFAC

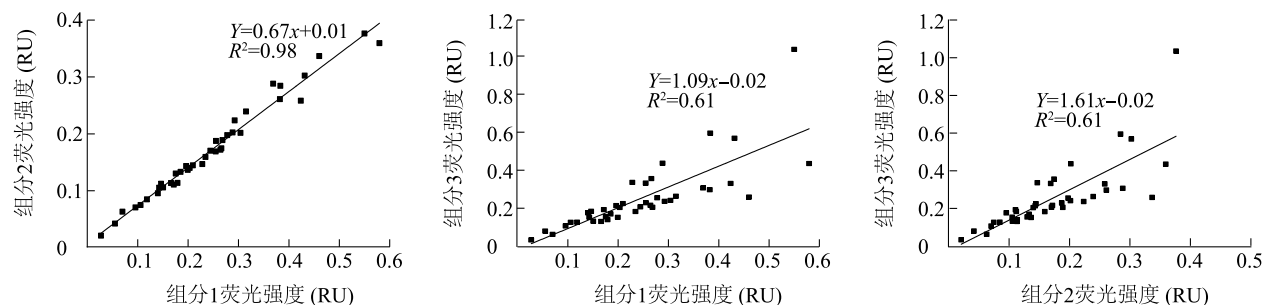


图4 溶解性有机质 (DOM) 中各组分荧光强度相关性

Fig.4 The correlation of fluorescence intensity of each component in dissolved organic matter (DOM)

荧光指数  $FI$  用于表征 DOM 中腐殖质组分的来源。 $FI$  越高表明 DOM 的生物来源越强。当  $FI > 1.9$  时,微生物代谢产物为 DOM 的主要来源, $FI < 1.4$  表明 DOM 主要受陆源输入的影响。当  $1.4 < FI < 1.9$  时,DOM 成分同时受生物源和陆源的影响<sup>[10]</sup>。两条水系  $FI$  为  $1.4 \sim 1.9$ ,表明水系中 DOM 同时受陆源和生物源的共同影响(图 6)。 $HIX$  用于表征 DOM 的腐殖

化程度,并且其腐殖化程度随  $HIX$  的升高而升高<sup>[20,24]</sup>。两条水系  $HIX$  均小于 4,说明腐殖化程度较低。此外,2020 年 11 月佛山水道水系以及 2020 年 11 月和次年 1 月汾江河水系  $BIX$  ( $>1$ ) 较高,表明水体存在较强的自生源特征及较高的新近 DOM 释放的可能<sup>[13,20]</sup>。2020 年 11 月和次年 1 月汾江河水系  $BIX$  分别为  $(1.06 \pm 0.05)$ 、 $(1.02 \pm 0.05)$ ,生物活性较高。

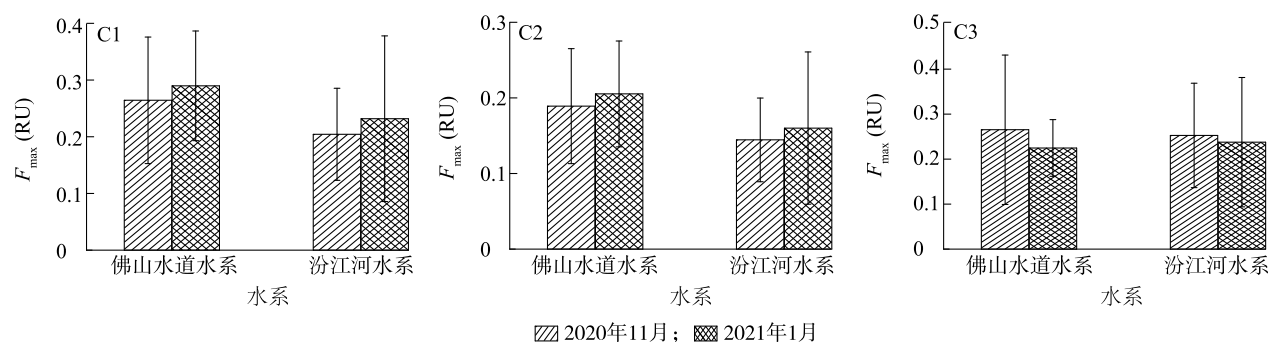


图5 溶解性有机物组分荧光强度

Fig.5 Fluorescence intensity of each component of dissolved organic matter

而次年1月佛山水道水系 *BIX* 显著低于同时期的汾江河水系,也显著低于佛山水道水系2020年11月的 *BIX* ( $P < 0.05$ )。结合2021年1月佛山水道水系 *FI* 显著低于同时期的汾江河水系 ( $P < 0.05$ ),而 *HIX* 值显著高于2020年11月佛山水道水系 ( $P < 0.05$ ),说明2021年1月佛山水道水系陆源输入的DOM主要与地表径流等高腐殖化废水的排入有关,而2021年1月汾江河水系的DOM则很有可能与生物可利用性高的生活污水有关。

#### 2.4 DOM 荧光组分及光谱参数与水质参数的关系

研究DOM荧光组分与水质参数的相关关系,有助于深刻理解城市重污染水体DOM的性质,有助于利用DOM性质快速预测水体水质状况。经过SPSS相关性分析和指标遴选,DOM组分之间及其与水质参数的关系如表3所示,DOC与C1、C2和C3呈极显著正相关 ( $P < 0.01$ ),表明DOM是水体中重要的溶解有机碳库,其与碳在环境中的迁移转化过程密不可分<sup>[25]</sup>。C1和C3与  $SUVA_{254}$  呈显著负相关 ( $P < 0.05$ ),C2与  $SUVA_{254}$  呈极显著负相关 ( $P < 0.01$ ),这说明水体中DOM呈现出低芳香性特征。*HIX*与  $E_2:E_3$  呈显著正相关 ( $P < 0.05$ ),这说明在DOM腐殖化程度较高的采样点位,其相对分子质量较小。这与先前的研究中较高腐殖化程度DOM其芳香性和相对分子质量往往较大的结论相反,造成这种差异的原因可能是由于样品采集时期属于枯水期(11月和次年1月),地表径流和土壤淋溶对水体中DOM分子的影响较弱,而光化学转化则显著影响了DOM的分子结构,使其芳香性降低并由大分子物质转化为小分子物质<sup>[26]</sup>。

从荧光组分与水质参数之间的关系看,C1、C2和C3与DO的质量浓度呈显著负相关,其原因可能是随

着外源碳输入的增强,水体中碳源丰富,好氧微生物活性增强,对碳进行分解,同时产生大量类蛋白质物质从而导致DO质量浓度降低<sup>[27]</sup>。C1、C2和C3与TP质量浓度、 $COD_{Cr}$ 均呈极显著正相关,这说明在城市重污染水体中,可以用DOM的组分快速预测水体营养状态<sup>[28]</sup>。荧光组分(C1、C2和C3)与TP质量浓度、 $COD_{Cr}$ 极显著相关,说明DOM对TP质量浓度和 $COD_{Cr}$ 的贡献较大,但值得注意的是仅C3组分与TN质量浓度呈显著正相关,这可能与类蛋白质物质(C3)中蛋白质、氨基酸和酰胺类等有机氮组分含量有关,而 $NH_4^+-N$ 在TN中占较大比重(表2),也可能是TN质量浓度与C1、C2无显著相关的原因。

对汾江河水系水体的光谱参数与水质参数进行主成分分析,结果表明第一主成分和第二主成分共解释了所选指标59.5%方差变化,其中第一主成分与第二主成分对所选指标的解释率分别为42.6%和16.6%(图7)。第一主成分轴上总氮(TN)质量浓度、铵态氮( $NH_4^+-N$ )质量浓度、总磷(TP)质量浓度和化学需氧量( $COD_{Cr}$ )具有较强的正相关性,表明第一主成分正方向与水体富营养化有关,同时C1、C2和C3与第一主成分荷载呈正相关,表明C1、C2和C3与总氮(TN)质量浓度、铵态氮( $NH_4^+-N$ )质量浓度、总磷(TP)质量浓度和化学需氧量( $COD_{Cr}$ )具有较强的同源性<sup>[29]</sup>。重污染水体中总氮、铵态氮、总磷和化学需氧量( $COD_{Cr}$ )一般为外源输入,与周边生活污水以及工业废水的输入有关<sup>[30]</sup>,因此水体中DOM主要考虑为外源输入。C3、总氮(TN)和自身源指数(*BIX*)与第二主成分组分呈正相关性,表明第二主成分正方向与自生源特征有关,较高含量的类蛋白质组分C3和总氮(TN)为微生物的生长代谢提供了碳源,同时也再次验证了C3中有机氮对总氮(TN)的贡献。

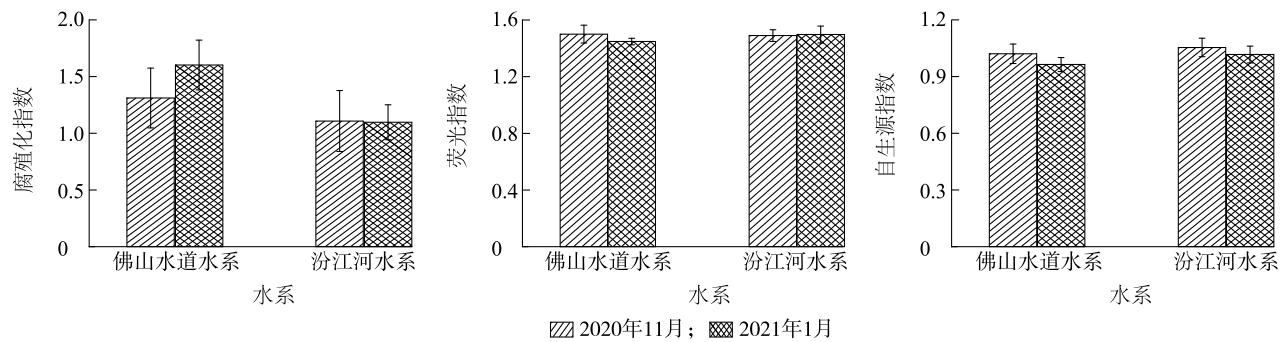


图6 水体中荧光指数(FI)、腐殖化指数(HIX)和自生源指数(BIX)分布

Fig.6 Fluorescence index (FI), humicatin index (HIX) and biogenic index (BIX) in water bodies

表3 荧光组分、光谱参数与水质参数的相关性

Table 3 Correlation between fluorescence components, spectral parameters and water quality parameters

项目	DOC 质量浓度	$E_2 : E_3$	$SUVA_{254}$	$COD_{Cr}$	TN 质量浓度	TP 质量浓度	DO 质量浓度
C1	0.761 **	0.185	-0.396 *	0.592 **	0.169	0.494 **	-0.472 **
C2	0.765 **	0.224	-0.427 **	0.616 **	0.189	0.499 **	-0.470 **
C3	0.833 **	-0.062	-0.359 *	0.689 **	0.346 *	0.504 **	-0.354 *
FI	-0.14	-0.122	0.307	0.062	0.122	-0.129	0.119
BIX	-0.422 **	0.012	0.248	-0.391 *	0.151	-0.436 **	0.641
HIX	-0.002	0.357 *	-0.128	-0.091	-0.234	0.07	-0.242

C1、C2:类腐殖质;C3:类蛋白质;FI:荧光指数;BIX:自生源指数;HIX:腐殖化指数。\*表示在0.05水平显著相关;\*\*表示在0.01水平极显著相关。

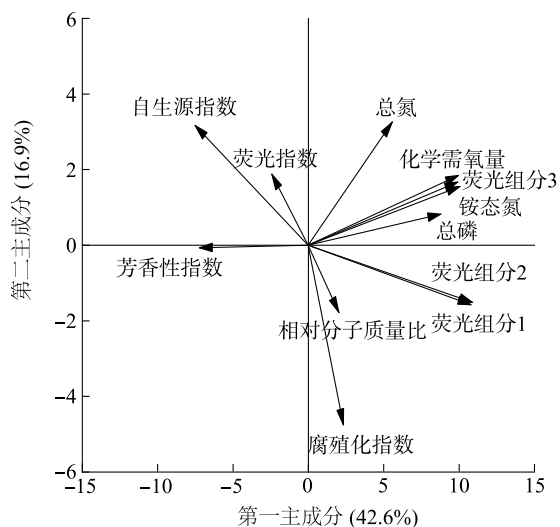


图7 光谱参数与水质参数主成分分析

Fig.7 Principal component analysis of spectral parameters and water quality parameters

### 3 结论

本研究结论如下:(1)汾江河水系和佛山水道水系 DOM 主要包括 3 个荧光组分,分别为类腐殖质 C1

(325 nm/410 nm)、类腐殖质 C2(380 nm/470 nm)和类蛋白质组分 C3(280 nm/335 nm)。除次年 1 月汾江河水系有相对分子质量较大的芳香性物质输入,其他采样时间两条水系 DOM 均表现为低相对分子质量、低芳香性和高亲水性特征。两条水系 DOM 腐殖化程度低。(2)水质参数和 DOM 组成受到面源输入、微生物活动和光化学转化等因素的综合影响。(3)DOM 荧光组分 C1、C2、C3 与水质参数 TP、DOC 质量浓度、 $COD_{Cr}$  均极显著相关( $P<0.01$ ),C1、C2 与 DO 质量浓度极显著相关( $P<0.01$ ),C3 与 TN 质量浓度显著相关( $P<0.05$ )。主成分分析结果表明,DOM 荧光组分与 TN、 $NH_4^+-N$ 、TP 和  $COD_{Cr}$  具有较强的同源性,受外源输入影响较大,即与周边生活污水以及工业废水的输入有关。因此,在重污染水体中可用 DOM 的光谱参数快速预测水体富营养化状态。

### 参考文献:

- [1] HUANG C,ZHANG L,LI Y,et al. Carbon and nitrogen burial in a plateau lake during eutrophication and phytoplankton blooms [J]. Science of the Total Environment,2018,616/617:296-304.
- [2] REN H,FAN T,YAO X,et al. Investigation of the variations in



- dissolved organic matter properties and complexations with two typical heavy metals under the influence of biodegradation; A survey of an entire lake [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150485.
- [3] ASMALA E, MASSICOTTE P, CARSTENSEN J. Identification of dissolved organic matter size components in freshwater and marine environments [J]. *Limnology and Oceanography*, 2021, 66(4): 1381-1393.
- [4] 李帅东, 张明礼, 杨浩, 等. 昆明松华坝库区表层土壤溶解性有机质(DOM)的光谱特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(4): 1183-1188.
- [5] REN W, WU X, GE X, et al. Characteristics of dissolved organic matter in lakes with different eutrophic levels in southeastern Hubei Province, China [J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2021, 39(4): 1256-1276.
- [6] 何杰, 李学艳, 林欣, 等. 光谱特征法辨识不同污染景观河道中溶解性有机物的组分与来源[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(3): 1000-1010.
- [7] 徐兵兵. 南苕溪溶解性有机质光谱特性及其与水质参数的相关性研究[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(9): 1144-1150, 1158.
- [8] FENG L, ZHANG J, FAN J, et al. Tracing dissolved organic matter in inflowing rivers of Nansi Lake as a storage reservoir; Implications for water-quality control [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131624.
- [9] CHEN W, HABIBUL N, LIU X Y, et al. FTIR and synchronous fluorescence heterospectral two-dimensional correlation analyses on the binding characteristics of copper onto dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(4): 2052-2058.
- [10] LI Y, ZHANG Y, LI Z, et al. Characterization of colored dissolved organic matter in the northeastern South China Sea using EEMs-PARAFAC and absorption spectroscopy [J]. *Journal of Sea Research*, 2022, 180: 102159.
- [11] 陈丙法. 湖岸带蓝藻聚积污染物特性变化及控制研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2015.
- [12] NI M, LI S. Biodegradability of riverine dissolved organic carbon in a dry-hot valley region; Initial trophic controls and variations in chemical composition [J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 574: 430-435.
- [13] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706-719.
- [14] HUR J, PARK M H, SCHLAUTMAN M A. Microbial transformation of dissolved leaf litter organic matter and its effects on selected organic matter operational descriptors [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7): 2315-2321.
- [15] ISHII S K, BOYER T H. Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems; a critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4): 2006-2017.
- [16] 国家环境保护总局. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [17] 向衡, 韩芸, 刘琳, 等. 用于河道水反硝化脱氮补充碳源选择研究[J]. *水处理技术*, 2013, 39(5): 64-68.
- [18] MATILAINEN A, GJESSING E T, LAHTINEN T, et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 1431-1442.
- [19] HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(3): 955-969.
- [20] 陈丙法. 水生植物生物炭对水体重金属作用机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.
- [21] LIU C, DU Y, YIN H, et al. Exchanges of nitrogen and phosphorus across the sediment-water interface influenced by the external suspended particulate matter and the residual matter after dredging [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 207-216.
- [22] LEE S A, KIM T H, KIM G. Tracing terrestrial versus marine sources of dissolved organic carbon in a coastal bay using stable carbon isotopes [J]. *Biogeosciences*, 2020, 17(1): 135-144.
- [23] GAO Z, GUEGUEN C. Size distribution of absorbing and fluorescing DOM in Beaufort Sea, Canada Basin [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 121: 30-37.
- [24] SINGH S, D'SA E J, SWENSON E M. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) variability in Barataria Basin using excitation-emission matrix (EEM) fluorescence and parallel factor analysis (PARAFAC) [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3211-3222.
- [25] 许金鑫. 城市河流溶解性有机质的光谱特征研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2020.
- [26] XU H, LI Y, LIU J, et al. Photogeneration and steady-state concentration of hydroxyl radical in river and lake waters along middle-lower Yangtze region, China [J]. *Water Research*, 2020, 176: 115774.
- [27] 蔡文良, 许晓毅, 罗固源, 等. 长江重庆段溶解性有机物的荧光特性分析[J]. *环境化学*, 2012, 31(7): 1003-1008.
- [28] ZHANG Y, ZHOU Y, SHI K, et al. Optical properties and composition changes in chromophoric dissolved organic matter along trophic gradients; Implications for monitoring and assessing lake eutrophication [J]. *Water Research*, 2018, 131: 255-263.
- [29] 李晓洁, 高红杰, 郭冀峰, 等. 三维荧光与平行因子研究黑臭河流 DOM [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(1): 311-319.
- [30] 程庆霖, 郑丙辉, 王圣瑞, 等. 滇池水体有色溶解性有机质 (CDOM) 三维荧光光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(3): 698-703.

(责任编辑: 成纾寒)