

文章编号:1004-8227(2010)03-0323-06

三峡水库小江回水区溶解有机物的 三维荧光光谱特征

方 芳, 翟端端, 郭劲松*, 李 哲, 周 红, 杨 艳

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要: 为了解三峡水库水体中溶解有机物(DOM)的特征及来源,以小江回水区为研究对象,对其 DOM 的三维荧光光谱进行了测定与分析,探讨了荧光强度与 DOC、COD_{Mn}和叶绿素 a 的关系。结果显示:小江回水区 DOM 的三维荧光光谱主要表现出 3 个峰,类腐殖质荧光峰 A、类蛋白荧光峰 B 和 C;DOM 荧光强度与 DOC、COD_{Mn}相关性较好,表明荧光溶解有机物质的含量可以较好反映水体中有机碳和可被氧化有机物的含量;在 8 月份非水华暴发时期荧光强度和叶绿素 a 相关性较差,表明 DOM 荧光物质主要不是由浮游植物产生。综合分析可以推断小江回水区 DOM 的来源既有外源输入,也有内源输入,且外源输入对 DOM 荧光物质的贡献大于内源输入。

关键词: 三峡水库;小江回水区;溶解有机物;三维荧光光谱

文献标识码: A

三峡工程对水生态环境有显著的影响^[1]。蓄水成库后,由于水体的自净能力降低,水生态环境产生了一系列变化^[2]。其中,有机物污染是影响三峡库区水环境质量的重要方面。水体中溶解有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)主要来源于外源和内源输入两方面^[3]:外源输入包括城市污水和工业废水的排入,地面径流和浅层地下水从土壤中渗沥的输入、降雨、水面养殖向水体投加的有机物等;内源输入包括生长在水体中的生物群体(藻类、细菌、水生植物及大型藻类)所产生的和水体底泥释放的有机物。本研究选择三峡水库较典型的小江流域回水区段,采用三维荧光光谱技术研究水体中 DOM 的荧光光谱特征,了解其构成和来源,以期为研究三峡库区水体污染特征、控制水体污染提供理论依据。

1 实验原理

最普遍的三维荧光光谱是由激发波长(Excitation, Ex)、发射波长(Emission, Em)和荧光强度(Fluorescence Intensity, FI)三维坐标所表示的矩阵光谱,是通过同时扫描激发和发射波长而得到的。相对于红外光谱、核磁共振、GC-MS 等其他研究溶

解有机物的方法,三维荧光光谱技术具有高灵敏度、高选择性、高信息量、且不破坏样品结构等优点,因此逐渐被应用于溶解有机物的性质研究^[4,5]。20 世纪 90 年代,海洋化学家 Coble 首先应用三维荧光光谱分析海洋 DOM 的组成,发现其中含有类蛋白和类腐殖质荧光等不同的荧光基团^[4]。Patel 和 Baker 等对河流、湖泊、湿地及沼泽中 DOM 的研究表明,不同来源的 DOM 具有不同的荧光基团,并且荧光峰的位置和荧光强度也相差各异^[6,7]。

河流水体中溶解有机物荧光基团主要可分为类蛋白和类腐殖质两大类^[8]。通常类腐殖质荧光由外源输入中沿岸土壤溶解到水中的腐殖质,以及内源中浮游动植物释放的有机物经由细菌进一步降解后产生;类蛋白荧光主要来源于微生物的生命活动,既包括外源输入中生活污水和工业废水等携带的微生物,也包括水体中自身的微生物。因此,通过各种荧光峰的位置和强度可以区分有机污染物的来源。

2 材料与方法

2.1 样品采集

小江流域,介于北纬30°49'~31°42',东经107°56'~

收稿日期:2009-03-04;修回日期:2009-06-09

基金项目:国家重大水专项(2009ZX07104-002,2009ZX07104-003);国家十一五科技支撑计划(2008BAD98B04)

作者简介:方 芳(1973~),女,重庆市人,副教授,博士,主要研究方向为水污染控制与治理。E-mail:xiduo@tom.com

*通讯作者 E-mail:guo0768@vip.sohu.com

108°54' 之间,流域面积 5 276 km²,干流全长 182 km,河口距三峡大坝约 250 km,是三峡库区中段、北岸流域面积最大的次级河流,流经开县与云阳县两个库区移民县。本研究选择小江 145 m 以下的永久回水区,即云阳县养鹿乡杨家坝至小江河口,约 40 km 河段作为研究区域,在小江回水区共布置 5 个采样点(图 1),具体如下:渠马渡口(N31°07'50.8",E108°37'13.9"),高阳平湖(N31°07'50.5",E108°40'29.5"),黄石镇(N31°00'29.4",E108°42'39.5"),双江大桥(N30°56'51.1",E108°41'37.5"),小江河口(N30°57'03.8",E108°39'30.6")。研究区域主要流经村镇地区,周边以坡耕地为主。

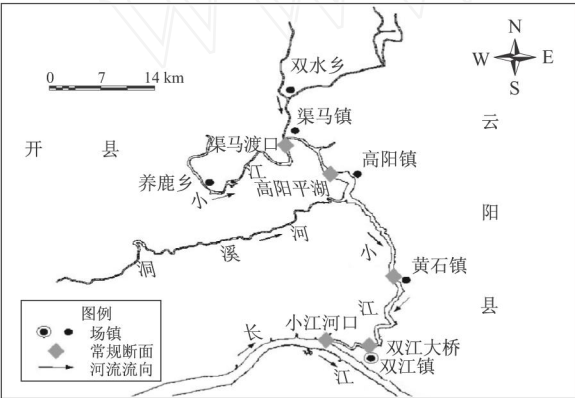


图 1 研究区域及采样点位置示意图
Fig.1 Schematic Diagram of Study Area and Sampling Point Locations

表 1 小江回水区 DOM 荧光峰位置、荧光强度及其它水质数据

Tab.1 Locations of the Fluorescence Peak, Fluorescence Intensity and Other Water Quality Data of the Water Samples in Xiaojiang Backwater Area

采样断面	A 峰		B 峰		C 峰		相关水质数据		
	Ex / Em (nm)	荧光强度 (arb)	Ex / Em (nm)	荧光强度 (arb)	Ex / Em (nm)	荧光强度 (arb)	DOC (mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)	Chla (mg/m ³)
渠马渡口	240/406	3 664	225/338	4 438	275/339	4 955	5.77	3.63	1.28
高阳平湖	240/416	3 658	225/336	4 251	275/335	4 718	5.57	3.56	6.66
黄石镇	235/412	3 137	225/337	4 155	275/336	4 435	4.82	3.34	6.93
双江大桥	240/409	2 743	225/335	3 498	275/338	3 122	4.29	2.73	13.16
小江河口	235/416	3 040	225/337	3 872	275/337	3 499	4.92	2.66	4.68

如图 2 所示,小江回水区各采样断面 DOM 的三维荧光光谱均清晰地显示出 3 个荧光峰:A、B 和 C 峰。根据文献[8,9],A 峰为紫外区类腐殖质荧光峰(UV humic-like),被认为与腐殖质结构中的羰基和羧基有关;B 和 C 峰为类蛋白质荧光峰(protein-like),与 DOM 中的芳环氨基酸结构有关,分别为低激发波长处类色氨酸和高激发波长处类色氨酸。由表 1 可知,5 个采样点 DOM 荧光峰的中心位置有所

各断面采样点均设置于河道中泓线处,所有样品采集于 2008 年 8 月 14 号,实况水位 145 m 左右。

2.2 研究方法

样品采集回实验室后留 300 mL 用于测化学需氧量,剩下的立即用预先于 450 °C 灼烧过 5 h 的玻璃纤维滤膜(GF/F 膜,Waterman, U. K.)过滤,然后保存于 4 °C 的冰箱里。荧光激发发射光谱使用仪器为 HITACHI (日立) F-7000 荧光分光光度计,样品取 0.6 mL 左右放入 10 mm 的石英比色皿中,使用 150 W 氙灯为激发光源,光电倍增管电压为 700 V,通带选择 Ex = 5 nm,Em = 10 nm,扫描范围 Ex = 220 ~ 400 nm,Em = 250 ~ 500 nm,扫描速度为 1 200 nm/min。利用高温催化氧化法进行样品溶解有机碳(DOC)浓度测定,使用仪器为德国 EL E-MENTAR 总有机碳(总氮)分析仪 Liqui TOC/TNb,采用高锰酸钾法测定化学需氧量(COD_{Mn}),单色分光光度法测叶绿素 a(Chla)。

采用软件 SigmaPlot9.0 进行三维荧光光谱图的绘制,SPSS16.0 进行数据的相关性分析。

3 结果与讨论

3.1 三维荧光光谱特征

小江回水区 DOM 荧光峰位置,荧光强度及其它水质数据详见表 1,DOM 的三维荧光光谱如图 2 所示,各断面 DOM 荧光强度的空间变化如图 3 所示。

不同,但变动不大,A 峰 Ex/Em = 235 ~ 240 nm/406 ~ 416 nm,B 峰 Ex/Em = 225 nm/335 ~ 338 nm,C 峰 Ex/Em = 275 nm/335 ~ 339 nm。在光谱测定中发现,可见区类腐殖质荧光强度也较强,但没有形成明显的荧光峰,荧光强度从低激发波长向高激发波长处呈逐渐下降趋势。这可能是位于其下方的紫外区类腐殖质和类蛋白荧光强度较强,掩盖了其峰的产生。蒋凤华在对胶州湾海水 DOM 的研究

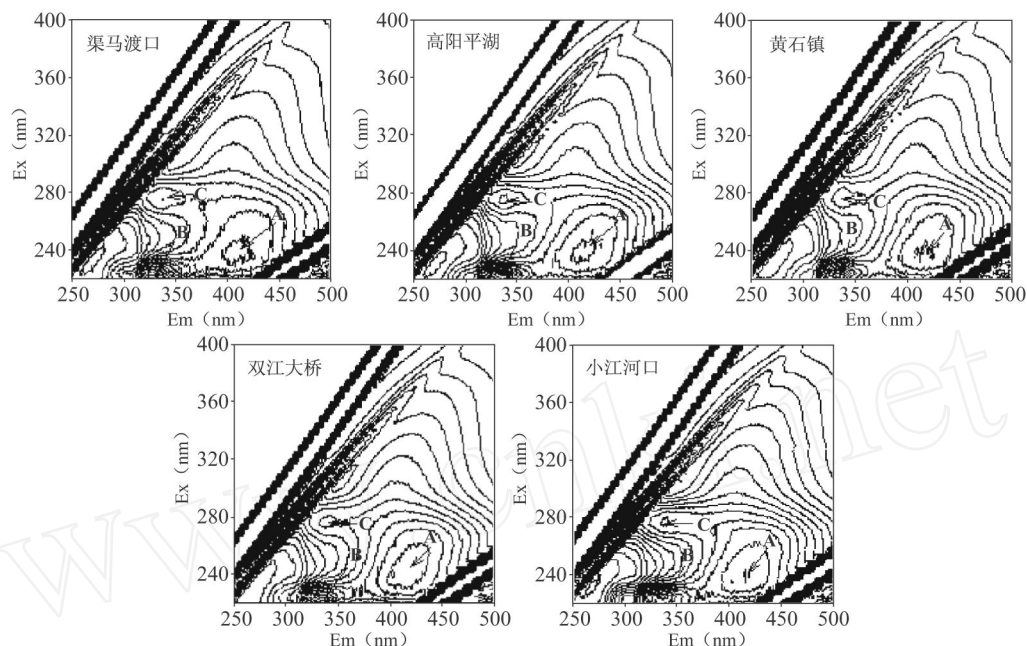


图 2 小江回水区 DOM 的三维荧光光谱

Fig. 2 Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy of the Dissolved Organic Matter in Xiaojang Backwater Area

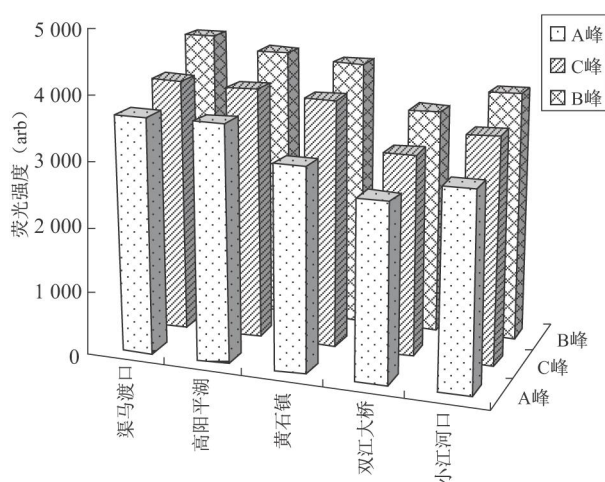


图 3 小江回水区 DOM 荧光强度的空间变化

Fig. 3 Fluorescence Intensity Spatial Variation of the Dissolved Organic Matter in Xiaojang Backwater Area

中也发现,由于类蛋白荧光较强,大部分样品也不存在可见区类腐殖质荧光峰的极大值^[9]。

一般而言,较洁净水体中通常类腐殖质荧光强度会比较高,有时甚至只有类腐殖质荧光^[10],而受污染河流 DOM 的三维荧光光谱图中往往类蛋白荧光强度极强^[7]。小江回水区水体类腐殖质荧光强度介于 2 743 ~ 3 643 arb,表明类腐殖质含量相对较高。由于小江回水区沿岸为小城镇和农村区域,坡耕地面积大,故随水土流失进入水体的腐殖质含量较高,应该是其主要来源之一;而水体内部浮游植物

释放后并经细菌分解产生的有机物应该是类腐殖质的另一来源。相比于类腐殖质荧光强度,小江回水区 DOM 类蛋白荧光强度更高,低激发波长处荧光强度介于 3 498 ~ 4 438 arb,高激发波长处荧光强度介于 3 122 ~ 4 995 arb。类蛋白荧光物质应该与上游开县生活与工业废水的大量输入、周边村镇生活污水的直接排入、以及小江研究区域码头附近往来船舶的污染、网箱养鱼等水产养殖业污水有关。当然,由于水体中大量微生物的存在,由其产生的类蛋白物质也是不容忽视的。因此,小江回水区水质极大地受人为污染和水体内部生物活动的影响,故 DOM 的来源既有外源输入,也有内源输入。

小江回水区 DOM 荧光强度在渠马渡口处最高,沿河流流向从渠马渡口至双江大桥 DOM 荧光强度逐渐降低,不过在小江河口处又有所回升。这可能是受到了上游开县大量废水输入的影响,导致上游来水中含有大量荧光物质,随着河流的稀释自净及分解作用,荧光强度逐渐降低,由于小江河口处有大量水产养殖业污水输入,荧光强度又有所回升。

3.2 荧光强度和 DOC、COD_{Mn}的相关性

表 2 显示了小江回水区荧光强度和 DOC、COD_{Mn}及叶绿素 a 的相关性。

溶解有机碳(Dissolved Organic Carbon,DOC)是以碳含量表示水体中有机物含量的指标。DOM 荧光强度与 DOC 中可发射荧光的物质有关,通常

天然水体 DOC 中荧光物质含量在 40 % ~ 60 % 之间^[11]。De Souza Sierra^[12]、Ferrari^[13] 和傅平青^[10] 的研究表明,海洋和河流水体的荧光强度与 DOC 之间具有良好的正相关关系;Smart 等^[14] 研究了来自喀斯特温泉、土壤水、农业污水及海水等 24 个 DOM 样品,其荧光强度与 DOC 的相关系数 r 达到 0.98。但 Chen 等^[15] 的研究结果显示,某些海洋 DOM 样品的荧光强度与 DOC 之间并无明显相关性。这可能是由于 DOM 的荧光光谱强度受到水体诸多物理化学因素的影响,如温度、pH 值,以及 DOM 组分中腐殖质、蛋白类物质和非荧光物质在不同来源 DOM 中所占比例的不同等,从而导致了 DOM 荧光强度与 DOC 相关性的差异。由表 2 可知小江 DOM 类腐殖质荧光峰 A 和 DOC 存在着显著的相关性, $r = 0.993$,低激发波长处色氨酸荧光峰 B 和高激发波长处类色氨酸荧光峰 C 与 DOC 相关性也较好,相关系数分别为 $r = 0.924$, $r = 0.889$ 。这表明类腐殖质和类蛋白荧光物质是小江回水区 DOC 的重要组成部分,荧光强度可以作为一个反映水体中 DOC 含量的有效参数。

表 2 小江回水区荧光强度和 DOC、COD_{Mn} 及叶绿素 a 的相关性

Tab.2 Correlation of Fluorescence Intensity and Dissolved Organic Carbon, Chemical Oxygen Demand or Chlorophyll a

		DOC	COD _{Mn}	Chla
A 峰	相关系数 r	0.993 **	0.890 *	- 0.734
	P 值	0.001	0.043	0.158
	样本数 n	5	5	5
B 峰	相关系数 r	0.924 *	0.903 *	- 0.833
	P 值	0.025	0.036	0.080
	样本数 n	5	5	5
C 峰	相关系数 r	0.889 *	0.990 **	- 0.700
	P 值	0.044	0.001	0.188
	样本数 n	5	5	5

注: * 显著性水平为 0.05; ** 显著性水平为 0.01

化学需氧量(COD)是反映水中可被氧化剂氧化的有机物含量的指标。由表 2 可知,小江回水区三种荧光峰的荧光强度与 COD_{Mn} 存在较好的相关性,相关系数分别为 $r = 0.890$, $r = 0.903$, $r = 0.990$,这表明小江回水区荧光强度在一定程度上也可以反映被氧化的有机物含量。季乃云^[16] 研究了从大沽河到胶州湾的 DOM 荧光特征变化,发现类腐殖质荧光强度与 COD_{Mn} 之间存在较好的相关性, $r = 0.943$ 6 ($n = 7$);傅平青^[10] 在考察南明河 COD_{Mn} 与 DOM 不同荧光峰强度关系时,也获得了类似的结论。

小江回水区水体中 DOM 荧光强度与 DOC、COD_{Mn} 良好的相关性表明,类蛋白和类腐殖质有机物都是水体 DOM 的重要组成部分,荧光强度可以间接反映水体中有机碳与可被氧化有机物的含量,故荧光分析法也可以作为 DOC、COD_{Mn} 半定量分析的一个重要手段。

3.3 荧光强度和叶绿素 a 的相关性

三峡水库蓄水以后,库区支流回水区水体富营养化趋势明显。微生物活动是产生荧光物质的重要来源之一,富营养化水体中存在大量的浮游植物,而浮游植物量的多少常以叶绿素 a 的浓度反映^[17],故叶绿素 a 与 DOM 的相关性受到较多关注。有文献^[14,18] 报道,高叶绿素 a 含量的水域对应着高类蛋白荧光强度,不过 Mayer 等^[19] 对 Maine 河口的研究表明,不同区域类蛋白荧光强度与叶绿素 a 的相关性既有呈正相关的,也有呈负相关的。如表 2 所示,小江回水区 DOM 类腐殖质和类蛋白荧光强度与叶绿素 a 的相关性均比较差。尽管采样时间为 8 月份,但由于并非水华暴发时期,所以浮游植物的含量不高。

除了水体中浮游植物外,类腐殖质荧光物质更为重要的来源是土壤腐殖质。小江回水区主要流经农村地区,土壤、农田堆肥和腐烂植物中的腐殖质会随雨水和灌溉水进入河流,使水体中腐殖质的含量增加,其含量有可能远大于浮游植物释放后经细菌进一步分解产生的荧光腐殖质。相对于类腐殖质荧光物质,类蛋白荧光物质受微生物活动影响更大。不过除了水体中的浮游动植物之外,排入河流的工业废水和生活污水中也携带有大量微生物,且污染物质的大量输入会加剧水体中微生物的生命活动。由于小江回水区沿岸生活污水和工业废水排放量较大,且大多是未经处理排入水体,从而导致了类蛋白荧光强度与叶绿素 a 含量的不对应。这表明在非水华暴发时期,浮游植物不是 DOM 类蛋白荧光和类腐殖质荧光的主要来源。

综上所述,小江回水区 DOM 的来源既有外源输入,也有内源输入;但相对于浮游植物等的内源释放,非水华暴发时期外源输入对 DOM 荧光物质的贡献更大,故可以认为小江回水区 DOM 主要来源于外源输入。

4 结论

(1) 三峡水库小江回水区中 DOM 荧光光谱主

要呈现出类腐殖质荧光峰和类蛋白荧光峰,且类蛋白荧光强度均高于类腐殖质荧光强度;不同断面荧光峰位置变化不大,荧光强度在渠马渡口处最高,在双江大桥处最低。

(2) DOM 类腐殖质和类蛋白荧光强度与 DOC、COD_{Mn} 存在较好的相关性,表明类蛋白和类腐殖质有机物均是 DOC 的重要组成部分,DOM 荧光强度可以间接反映水体中有机碳和可被氧化有机物的含量。在 8 月份非水华暴发时期,DOM 类腐殖质和类蛋白荧光强度与叶绿素 a 相关性较差,表明浮游植物不是类腐殖质和类蛋白荧光物质的主要来源。

(3) 综合小江回水区水体 DOM 荧光峰类型、强度,及其与 DOC、COD_{Mn} 和叶绿素 a 的相关性分析,可以推断小江回水区 DOM 既有外源输入,也有内源输入,且外源输入的贡献大于内源输入。

参考文献:

- [1] 罗专溪,张远,郑丙辉. 三峡水库蓄水初期水生态环境特征分析[J]. 长江流域资源与环境,2005,14(6):781~785.
- [2] 张彦春,王孟钧,戴若林,三峡库区水环境安全分析与战略对策[J]. 长江流域资源与环境,2007,16(6):801~804.
- [3] 钟润生,张锡辉,管运涛,等. 三维荧光指纹光谱用于污染河流溶解性有机物来源示踪研究[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(28):347~350.
- [4] COBLE P G, GREEN S A, BLOUGH N V, et al. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy[J]. Nature, 1990, 348(29):432~435.
- [5] 钟润生,张锡辉,管运涛,等. 三维荧光指纹光谱用于污染河流溶解性有机物来源示踪研究[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(28):347~350.
- [6] PATEL SORRENTINO N, MOUNIER S, BENAÏM J Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers[J]. Water Research, 2002, 36(10):2571~2581.
- [7] BAKER A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(7):1377~1382.
- [8] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996, 51:325~346.
- [9] 蒋凤华,杨黄浩,黎先春,等. 胶州湾海水溶解有机物三维荧光特征研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,9(27):1765~1769.
- [10] 傅平青. 水环境中的溶解性有机质及其与金属离子的相互作用——荧光光谱学研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2004.
- [11] LEENHEER J A, CROUE J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(1):18A~26A.
- [12] DE SOUZA SIERRA M M, DONARD O F X, LAMOTTE M, et al. Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters[J]. Marine Chemistry, 1994, 47:127~144.
- [13] FERRARI G M. The relationship between chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the European Atlantic coastal area and in the West Mediterranean Sea (Gulf of lions) [J]. Marine Chemistry, 2000, 70:339~357.
- [14] SMART P L, FINLAYSON B L, RYLANDS W D. The relation of fluorescence to dissolved organic carbon in surface waters[J]. Water Research, 1976, 10(99):805~811.
- [15] CHEN R F, BADA J L. The fluorescence of dissolved organic matter in seawater [J]. Marine Chemistry, 1992, 37:191~221.
- [16] 季乃云. 胶州湾荧光溶解有机物及其与环境因子关系的研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2005.
- [17] 李崇明,黄真理,张晟. 三峡水库藻类“水华”预测[J]. 长江流域资源与环境,2007,16(1):1~6.
- [18] COBLE P G, DEL CASTILLO C E, AVRIL B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon [J]. Deep-Sea Research, 1998, 45:2195~2223.
- [19] MAYER L M, SCHIK L L, LODER T C. Dissolved protein fluorescence in two Maine estuaries[J]. Marine Chemistry, 1999, 64:171~179.

THREE-DIMENSIONAL FLUORESCENCE SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF DISSOLVED ORGANIC MATTER IN XIAOJIANG RIVER BACKWATER AREA, THREE GORGES RESERVOIR

FANG Fang, ZHAI Duan-duan, GUO Jing-song, LI Zhe, ZHOU Hong, YANG Yan

(Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education,

Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract : To understand the characteristics and the sources of the dissolved organic matter (DOM) in Three Gorges Reservoir, taking Xiaojiang River backwater area as the research object, three-dimensional fluorescence spectroscopy was measured and analyzed. The relationship between fluorescence intensity and DOC, COD_{Mn} or chlorophyll a was studied. The results showed that: three major peaks, humus-like fluorescence peak A, protein-like fluorescence peaks B and C appeared on the three-dimensional fluorescence spectroscopy; the DOM fluorescence intensity was well related with DOC and COD_{Mn}, indicating that fluorescence dissolved organic matter content can reflect both the organic carbon content and the organic matter content by oxidation in the water in August, during the non-algae bloom outbreak period, fluorescence intensity had a poor correlation with chlorophyll a, indicating that phytoplankton was not the main source of the fluorescent substances. Based on the comprehensive analysis, it can be inferred that both internal pollution sources and external pollution sources existed in the Xiaojiang River backwater area, and the contribution of the external pollution sources to the fluorescence dissolved organic matter was bigger than the internal pollution sources.

Key words : Three Gorges Reservoir; Xiaojiang River Backwater Area; dissolved organic matter (DOM); three-dimensional; fluorescence spectroscopy