

# 磨盘山水库溶解性有机质光谱特性及来源分析

李芳圆, 崔崇威\*

(哈尔滨工业大学环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:**结合紫外可见吸收光谱与三维荧光光谱法,利用平行因子分析方法研究哈尔滨市磨盘山水库水体中的溶解性有机质(DOM)。结果表明,水体 DOM 吸收系数  $\alpha_{355}$  平均值为  $(4.71 \pm 0.66) \text{ m}^{-1}$ ,表明水库中有色溶解性有机质(CDOM)较高;水库水体 DOM 存在 3 个荧光组分,分别为类腐殖质 C1(345 nm, 440 nm)、类腐殖质 C2(285 nm, 405 nm)和类富里酸组分 C3(275 nm, 475 nm);C1、C3 呈现显著的正相关性,自生源指数与 C1 呈显著的负相关性;类腐殖质的荧光强度在深层水体中逐渐增加,且深层水体的腐殖化程度较高,较为稳定;水库中心水体中 DOM 的自生源特征较其他区域明显,浮游植物和细菌的有机体降解产物增加。

**关键词:**溶解性有机质;紫外可见吸收光谱;三维荧光光谱;平行因子分析;水库

中图分类号:O657.3;X524 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2023)04-0049-04

## Spectral Characteristics and Source Analysis of Dissolved Organic Matter in Water of Mopanshan Reservoir

LI Fang-yuan, CUI Chong-wei\*

(School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150090, China)

**Abstract:** Dissolved organic matter (DOM) in the water of Mopanshan Reservoir in Harbin was studied by parallel factor analysis method, combining UV-visible absorption spectrum and 3D fluorescence spectrometry. Results showed that the average DOM absorption coefficient  $\alpha_{355}$  was  $(4.71 \pm 0.66) \text{ m}^{-1}$ , indicating that the colored dissolved organic matter(CDOM) in the reservoir water was relatively high. There were three fluorescence components of DOM in the reservoir water: humic-like substances C1 (345 nm, 440 nm) and C2 (285 nm, 405 nm), fulvic acid-like components C3 (275 nm, 475 nm). C1 had significant positive correlation with C3 and significant negative correlation with autochthonous index. The fluorescence intensity of humic-like substances increased gradually in deep water, and the humification degree of deep water was relatively high and stable. The autogenic characteristics of DOM were more obvious in the central of the reservoir than in other areas, and the organic degradation products of phytoplankton and bacteria increased.

**Key words:** Dissolved organic matter; UV-visible absorption spectrum; 3D fluorescence spectrum; Parallel factor analysis (PARAFAC); Reservoir

溶解性有机质(DOM)是以碳为基础的生物地球化学循环的重要组成部分,是地球碳循环的重要参考指标。DOM 作为水体中污染物的一类载体,可以与众多金属成分相结合,从而影响污染物的毒性和生物有效性,并对污染物的迁移和转化产生进一步影响<sup>[1]</sup>。水体中的 DOM 在水处理过程中会产生消毒副产物(DBPs),从而影响水处理过程的工艺设计和处理效率<sup>[2]</sup>。

水体中 DOM 的来源可以分成外源和内源。外

收稿日期:2022-08-15;修订日期:2023-06-20

基金项目:国家科技重大专项研究课题子任务“松花江哈尔滨市辖区控制单元冰封期水环境污染成因与对策研究”基金资助项目(No. 2013ZX07201007-002-02-03);哈尔滨工业大学任南琪工作室环境与生态学基金资助项目(HSCJ201705)

作者简介:李芳圆(1992—),女,湖南邵东人,博士研究生,研究方向为城市供水与水质安全。

\*通信作者:崔崇威 E-mail: cuichongwei1991@126.com

源指的是陆地、大气等生态系统中经渗滤、地表径流及降雨等过程进入水体的有机质<sup>[3]</sup>;内源则与水体中的生物活动密切相关,如藻类等通过自身的腐烂分解而产生有机物<sup>[4-5]</sup>。我国东北地区土壤含有比例较高的腐殖质,可以通过地表径流等方式冲刷进入水体,导致水体中 DOM 浓度偏高。磨盘山水库属于典型的“湖库型”水库,是哈尔滨市的水源水库。今采用紫外可见吸收光谱(UV-VIS)和三维荧光光谱法(EEMs),结合平行因子分析法(PARAFAC),研究磨盘山水库水体的 DOM,分析 DOM 荧光组分特征及其影响因素,探究其来源,为水库水生态环境管理及供水安全提供参考依据。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Jasco FP-6500 型荧光光谱分析仪,日本分光公司;Hydrolab DS5 型水质分析仪,美国哈希;TOC-VCPH TOC/TN 型总有机碳总氮分析仪,日本岛津;TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计。

### 1.2 采样点与样品采集

以哈尔滨市磨盘山水库(E127°41'20", N44°23'40")为研究对象,根据库区的地形特征、水文特征、上游水体的入库情况等,在水库设置 5 个采样点(见图 1),分别为取水口(S1)、库中心(S2)、拉林河入库口(S3)、撒沙河入库口(S4),以及大沙河入库口(S5)。库中心(S2-S、S2-M 及 S2-B)和取水口(S1-S、S1-M 及 S1-B)分别取表层、中层、底层水样进行分析,取样时间为 2018 年 6 月—7 月,取样频率为 1 周 1 次,共取样 8 次,样品数为 72 个。水样采集后立即用 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜过滤后 4 °C 下冷藏保存,24 h 内完成水样的分析。

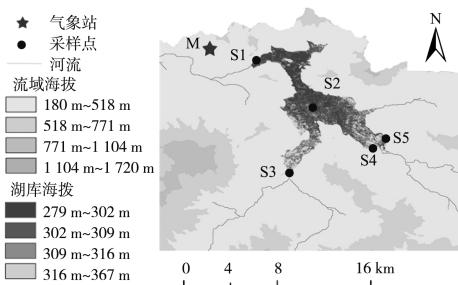


图 1 磨盘山水库水质监测点分布

Fig. 1 Distribution of water quality monitoring sites in Mopanshan Reservoir

### 1.3 测定

荧光光谱  $E_x$  为 220 nm~450 nm,间隔为 1 nm,  $E_m$  为 220 nm~600 nm,间隔为 5 nm,扫描速率为 2 000 nm/min。通过在 Matlab 软件上调用 DOM flour 工具箱,对 EEMs 数据进行 PARAFAC 处理,将所有样品的荧光矩阵组合,构成一个新的三维矩阵组进行平行因子分析<sup>[6]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水库水质特征

磨盘山水库的部分水质指标的监测值见表 1。用于集中饮用的地表水体的水质应符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定的 III 类水体标准。由表 1 可知,水库部分水质的指标超过了标准规定的限值,可能会对供水安全产生负面影响。

表 1 水库水样各项水质指标 mg/L

Table 1 Various water quality indicators of the reservoir

水质指标	标准限值	测定均值	中位数
DO	$\geq 5$	$7.51 \pm 2.35$	8.40
DOC		$6.15 \pm 0.487$	6.08
TN	$\leq 1$	$1.62 \pm 0.303$	1.50
硝态氮	$\leq 10$	$1.75 \pm 0.496$	1.65
氨氮	$\leq 1$	$0.072 \pm 0.038$	0.06
TP	$\leq 0.05$	$0.042 \pm 0.016$	0.04

### 2.2 水库水体的 UV-VIS 吸收光谱特征分析

采用波长 355 nm 处 DOM 的吸收系数  $\alpha_{355}$  来表征磨盘山水库水体中 DOM 的浓度<sup>[7]</sup>,见图 2(a)。由图 2(a)可见,水体中  $\alpha_{355}$  的变化范围为  $3.92 \text{ m}^{-1} \sim 6.22 \text{ m}^{-1}$ ,平均值为  $(4.71 \pm 0.66) \text{ m}^{-1}$ ,比其他文献中报道的  $\alpha_{355}$  高<sup>[8]</sup>。这是由于我国东北地区所特有的黑土中腐殖质含量较高,会随着降水等地表径流进入水体,导致水库水中 DOM 含量较高。磨盘山水库底层水体的  $\alpha_{355}$  较高,这可能是由沉积物孔隙水的再悬浮过程会释放 CDOM 导致<sup>[9]</sup>。

275 nm~295 nm 和 350 nm~400 nm 波段吸收光谱斜率的比值  $S_R$  可用于反映水体中 DOM 的来源, $S_R$  值会随着 DOM 中陆源组分和内源组分比例的增加而减小<sup>[10]</sup>。一般来说,浅水处的藻类及微生物的活动较为频繁,DOM 内源组分所占比例较高, $S_R$  值应较大。虽然 3 条入库河流的水深较库区浅得多,但如图 2(b)所示,水深较浅的进水口

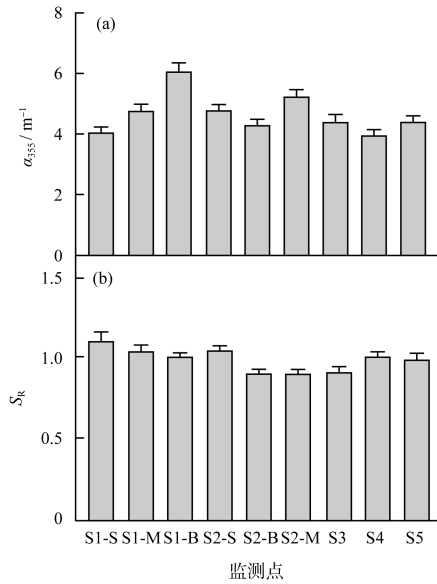


图 2 磨盘山水库水体 DOM 的  $\alpha_{355}$  和  $S_R$   
 Fig. 2  $\alpha_{355}$  and  $S_R$  of DOM in the water of Mopanshan Reservoir

(S3、S4 和 S5) 所取水样的  $S_R$  值却比库中心小, 原因是河流入库处的水体流速较快, 水体停留时间短。 $S_R$  在垂直方向上的数值变化表明, 随着水深的增加, 水体中陆源腐殖质的信号减弱。

2.3 水库 DOM 荧光光谱特征分析

研究人员将使用 EEMs 的几个可视化的峰来表征 DOM 的特征, 这一标准术语被广泛采用<sup>[1]</sup>。两个与陆源紧密相连的峰分别为 A 峰  $E_x/E_m$  [260 nm/(380 nm ~ 460 nm)] 和 C 峰  $E_x/E_m$  [350 nm/(420 nm ~ 480 nm)], 第三个为类腐殖质峰, 最初在海洋中被发现, 被命名为 M 峰  $E_x/E_m$  [312 nm/(380 nm ~ 420 nm)]。由氨基酸所形成的荧光峰被称为 T 峰  $E_x/E_m$  (275 nm/340 nm) (类络氨酸) 及 B 峰  $E_x/E_m$  (275 nm/310 nm) (类色氨酸)。

利用 PARAFAC 对磨盘山水库水样的 DOM 三维荧光光谱进行解析, 得到 3 个荧光组分 C1、C2、C3, 结果见图 3(a) (b) (c)。由图 3 可见, 组分 C1 具有两个激发峰 345 nm (250 nm) 和一个发射峰 440 nm, 属 UVC 类腐殖质, 分子量较大, 该类物质在湿地和森林环境中含量最高。组分 C2 具有一个激发峰和发射峰对应传统的 M 峰, 激发波长、发射波长分别为 290 nm ~ 310 nm、370 nm ~ 410 nm, 为 UVA 类腐殖质。分子量较低, 海洋中常见并与生命活动有关, 在废水、湿地、农业环境中也有发

现<sup>[11]</sup>。组分 C3 具有两个激发峰 275 nm (400 nm) 和发射峰 475 nm, 属 UVA 类腐殖质, 分子量较高, 其荧光特征类似于富里酸, 主要为陆源。

磨盘山水库于 2012 年成库, 成库后水动力减弱, 水力停留时间延长, 这对藻类和水生植物的生长及光化学反应速率产生了影响<sup>[12]</sup>。由图 2(b) 可知,  $S_R$  的值随着取样深度增大呈下降趋势, 反映了磨盘山水库水体 DOM 存在分层特征, 表明随着水深增加水体 DOM 的陆源特征增加, 水体中浮游植物和微生物的有机体降解产物减少。磨盘山水库水体 DOM 的荧光强度见图 4。由图 4 可见, 3 个荧光组分存在显著的空间异质性, 且组分 C1 和 C3 的荧光强度随着水深的增加而逐渐增大。

2.4 主成分分析

为了进一步探讨磨盘山水库的 DOM 来源特

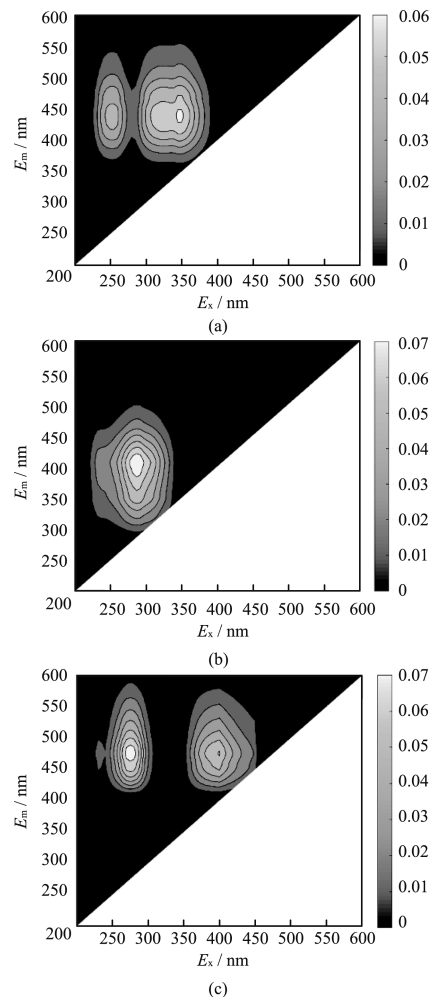


图 3 磨盘山水库水体 DOM 的三维荧光光谱  
 Fig. 3 3D fluorescence spectra of DOM in the water of Mopanshan Reservoir

征, 研究用 SPSS 13.0 将 DOC、生物指数 BIX、SUVA<sub>254</sub> (Specific Ultraviolet Absorbance 254 nm) 和各荧光组分的含量进行主成分分析。识别出两个主因子, 解释了这些参数变化的 91.84%。由于 SUVA<sub>254</sub> 能够指示水体中含有的碳碳不饱和键的化合物浓度, 其值越高, 陆源腐殖质的信号越强, 故第一主成分反映了磨盘山水库水体中大部分 DOM 的来源为陆源, 对水体的贡献率为 66.10%。第二主成分除了 C2、BIX 外, 其余提取因子都很小, 其中 BIX 是用于衡量自生源贡献的参数, 表明水体中 DOM 的来源除了陆源外, 还有内源, 且该成分对 DOM 的贡献率为 25.74%。

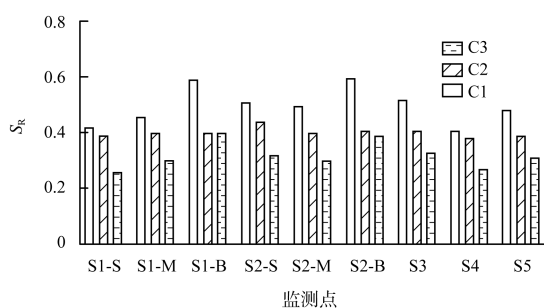


图 4 磨盘山水库水体 DOM 的荧光强度

Fig. 4 Fluorescence intensity of DOM in the water of Mopanshan Reservoir

组分 C1 为 UVC 类腐殖质, C3 为可见类富里酸, 这两种组分在第一主成分上的提取因子分别为 92.7% 和 93.2%, 显示出了很强的陆源特征。由图 2(b)  $S_R$  的分布来看, 入库口及表层水体的外源性较强, 故 C1、C3 组分经地表径流与渗透冲刷土壤后进入水体的可能性很大。组分 C2 为 UVA 类腐殖质, 其在第二组分上的提取因子较高 (65.9%), 故内源性较强, 其来源主要为浮游植物的生长和降解, 也有部分来源于生活污水及禽畜废水随河流输入。

### 3 结语

磨盘山水库水体中 DOM 呈两类 3 个组分, 其中组分 C1 (345 nm、440 nm) 和组分 C3 (275 nm、475 nm) 属于典型的陆源类腐殖质荧光组分, 组分 C2 (285 nm、405 nm) 主要体现的是微生物活动产生的类腐殖质组分。类腐殖质 (C1、C3) 的荧光强度在深层水体中逐渐增加, 且深层水体的腐殖化程

度较高, 较为稳定; 库中心水体中 DOM 的自生源特征较其他区域明显, 水体中浮游植物和细菌的有机体降解产物增加。该研究方法与成果可为水库水生态环境管理及城市供水安全提供参考依据。

### [参考文献]

- [1] KOHL S D, RICE J A. The binding of contaminants to humin: A mass balance[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(2): 251-261.
- [2] YANG X, GUO W, ZHANG X, et al. Formation of disinfection by-products after pre-oxidation with chlorine dioxide or ferrate[J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5856-5864.
- [3] LIU D, DU Y, YU S, et al. Human activities determine quantity and composition of dissolved organic matter in lakes along the Yangtze River[J]. *Water Research*, 2020, 168: 115-132.
- [4] 杨文丽, 夏品华, 李惠男, 等. 万峰湖水体浮游植物调查及富营养化评价[J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(1): 41-45.
- [5] 李艳红, 胡春华. 鄱阳湖浮游藻类群落特征及与环境因子典范对应分析[J]. *环境监测管理与技术*, 2022, 34(1): 33-37.
- [6] CORY R M, MCKNIGHT D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(21): 8142-8149.
- [7] WEISHAAR J L, AIKEN G R, BERGAMASCHI B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(20): 4702-4708.
- [8] 方开凯, 黄廷林, 张春华, 等. 淮河流域周村水库夏季 CDOM 吸收光谱特征、空间分布及其来源分析[J]. *湖泊科学*, 2017, 29(1): 151-159.
- [9] JOHN R H, 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, 54(3): 10-23.
- [10] KLINKHAMMER G P, CHIN C S, WILSON C, et al. Distributions of dissolved manganese and fluorescent dissolved organic matter in the Columbia river estuary and plume as determined by in situ measurement[J]. *Marine Chemistry*, 1997, 56(1/2): 1-14.
- [11] BITTAR T B, BERGER S A, BIRSA L M, et al. Seasonal dynamics of dissolved, particulate and microbial components of a tidal saltmarsh-dominated estuary under contrasting levels of freshwater discharge[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016, 182 (Part A): 72-85.
- [12] MOSTOFA K M G, LI W, WU F, et al. Environmental characteristics and changes of sediment pore water dissolved organic matter in four Chinese lakes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(3): 2783-2804.