

南淝河不同排口表层沉积物 DOM 光谱特征

沈 烁,王育来,杨长明*,杨殿海 (同济大学,教育部长江水环境重点实验室,上海 200092)

摘要: 在南淝河 15 个排口采集了表层沉积物样品,在测定了其中溶解性有机碳(SDOC)含量的同时,采用紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱分析方法,并结合 PARAFAC 模型对沉积物中溶解性有机质(DOM)的荧光组分和来源进行了解析.结果表明:南淝河不同排口表层沉积物 SDOC 的含量在 0.28~0.95g/kg 之间,平均为 0.63g/kg;老城区采样点沉积物 SDOC 明显高于其他河段,特别是靠近污水厂尾水排放口沉积物 SDOC 明显高于其他采样点.南淝河沉积物紫外-可见光吸收系数 a_{λ} 可以很好表征沉积物 DOM 含量相对大小,而光谱斜率 $S_{275-295}$ 和光谱斜率比 S_R 反映出各采样点沉积物 DOM 中自生源组分的差异;利用 PARAFAC 模型解析出 DOM 四种荧光组分,其中较老的自生源腐殖质 C2 和新近类蛋白 C4 所占比例高.南淝河不同排口沉积物 DOM 自生源组分比例存在显著差异,其中老城区排口沉积物 DOM 以自生源组分为主,而上游排口沉积物 DOM 陆源组分所占比例较高,雨污排口和污水厂尾水排口虽以自生源为主,但陆源的贡献不可忽略.结果表明,光谱分析方法能够有效表征城市河道不同排口污染源强.

关键词: 南淝河; 污水排口; 表层沉积物; 溶解性有机质(DOM); 紫外-可见吸收光谱; 三维荧光光谱

中图分类号: X131

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2014)09-2351-11

Spectral characteristic of dissolved organic matter (DOM) in the surface sediments from different discharging points along the Nanfei River in Hefei City, Anhui Province. SHEN Shuo, WANG Yu-lai, YANG Chang-ming*, YANG Dian-hai (Key Laboratory of Yangtze Water Environment of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2014,34(9): 2351~2361

Abstract: The surface sediments samples were collected from 15 discharge ports of Nanfei River, an urban river in Hefei, Anhui Province. The fluorescence components and the sources of dissolved organic matter (DOM) in sediments were analyzed by the uses of dissolved organic carbon (SDOC) measurement, ultraviolet-visible absorption spectrum, and three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEM) combined with parallel factor analysis (PARAFCT). The results showed that the contents of SDOC ranged from 0.28to 0.95g/kg with the average of 0.63g/kg. The contents of SDOC in the old town were observed significantly higher than others, especially for the discharging ports near sewage plant effluents. It was found that the UV-Visible absorption coefficient (a_{λ}) reflected well the relative quantity of DOM extracted from the sediments. The spectral slop (S) and the spectral slope ratio (S_R) could be used to distinguish the difference in chemical composition of sediment DOM from different discharging ports. Further 3D-EEM analysis and PARAFAC mode studies revealed that there were four fluorescence components, and the autochthonous fractions including C2and C4components were the main sources of sediment DOM. It seems that there existed significant difference in the sources of sediment DOM from different discharging ports, and the sediment DOM of discharging ports from old town mainly originated from autochthonous production, while DOM of the sediment samples from upstream of Nanfei River showed significantly higher terrestrial source than that of the other samples. This study indicates that the spectrum analysis can be a useful tool to characterize the pollution intensity and discharging sources into the urban river.

Key words: Nanfei River; discharging ports; surface sediment; dissolved organic matter (DOM); ultraviolet-visible absorption spectrum; three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEM).

收稿日期: 2013-12-05

项目基金: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2011ZX07303-002)

* 责任作者, 副教授, cmyang@tongji.edu.cn

溶解性有机质(DOM)是化学组成和结构十分复杂的有机混合物,主要来源于沉积物和水环境中的动植物残体,包括亲水性有机酸、类蛋白、类氨基酸、类腐殖酸(胡敏酸和富里酸)以及碳水化合物等,是湖泊和河流沉积物中最活跃的有机质组分^[1-3].研究表明^[4-5],DOM 在生态系统物质和能量循环中起到重要作用,是异氧微生物碳源和能源的主要提供者,同时 DOM 还能与有机或无机环境污染物发生化学反应,从而导致其迁移转化、稳定性和生物可利用性等发生变化,进而改变其潜在生态风险;另一方面,DOM 作为溶解性有机碳(DOC)和溶解性有机氮(DON)的载体,影响着全球有机碳和有机氮循环.近年来,大量学者采用灵敏度高、用量少、重复性好、不破坏样品结构的三维荧光(3D-EEM)分析手段定性区分以及定量测定湖泊或河流上覆水体和沉积物中的 DOM 含量及组成结构,并将此技术应用于海洋^[6-7]、湖泊^[8-9]、河流^[10-11]等水体 DOM 的组成结构及污染物迁移转化规律研究.

城市河流在城市环境和生态景观中扮演重要角色,但随着城市人口数量和规模不断扩增,特别是工业化不断发展,城市水体污染日趋严重,对城市总体环境质量与当地居民的身体健康构成严重威胁^[12].人类排放的各种污染物物通过沿河各种排口直接进入河道,对受纳水体造成严重污染.沉积物是城市河流外源污染物输入的重要汇聚地,其污染状况可以表征所在区域的总体污染物排放负荷^[13-14].由于城市河流不同排口承接的污染物负荷和污染物组成存在差异,从而最终可能影响沉积物 DOM 含量及其组成,但目前相关研究鲜有报道.

南淝河是巢湖流域重要的城市河流之一,也是巢湖的主要入湖污染河流.近几年随着城市污水管网建设和污水纳管率的不断提高,以及政府部门采取相关法律政策和污染控制治理手段,南淝河的外源污染负荷在一定程度上得到削减和控制,但是目前南淝河的水质并未得到根本的改善,这可能与沉积物内源污染的持续高强度释放有关.为了有效表征南淝河不同类型排口污染负荷及其源强的差异,本文采用紫外-可见光吸收

光谱和三维荧光光谱技术对南淝河城区段 15 个不同排口表层沉积物中溶解性有机质进行测定与分析,并应用平行因子分析(PARAFAC)模型对 DOM 的荧光组分和来源进行了解析,以揭示南淝河不同类型排口对表层沉积物 DOM 的分布规律以及组分含量的影响过程,为今后巢湖流域城市河流内源污染控制和外源污染减排提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区域位于安徽省合肥市南淝河主城区河段,该区域人口密集,工业废水和城市生活污水对河流水体污染严重,水质多处于 V 类或劣 V 类.本研究主要是对南淝河城区段不同排口入河附近表层沉积物进行采样,采样点分布如图 1 所示.

考虑到研究区域河段排口类型众多,其入河污染特征和污染负荷存在显著差异,从而可能会影响到受纳水体沉积物溶解性有机质的含量及其结构组成.本论文分别选择城市雨水排口、雨污合流排口、污水厂尾水排口以及南淝河支流排口等附近表层沉积物为采集对象,采样点具体描述见表 1.

1.2 样品采集及 DOM 的提取

于 2012 年 10 月沿南淝河城区段自上游往下游 15 个不同排口处(所有采样点均采用 GPS 定位)采集表层沉积物样,每个样点采集 3 个平行样.表层沉积物样采用金属抓取式采样器,新鲜样品采集后装于聚乙烯封口袋中并编号,放入冷藏箱带回实验室用冷冻干燥机进行冷冻干燥,并将干燥后的沉积物样品研磨过 100 目筛,然后 5g 沉积物与 50mL Milli-Q 超纯水混合进行 DOM 提取^[15],条件为 20℃,避光,振荡速度为 150r/min,时间 24h,所得 DOM 样品浸提液均经 0.45μm 玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F,预先 450℃灼烧 4h)过滤后进行分析.

1.3 沉积物溶解性有机碳(DOC)测定

沉积物 DOM 浸提液用于测定 SDOC 的含量,用于表征 DOM 含量.SDOC 含量采用总有机碳分析仪(岛津 TOC-VCPH 系列,日本)高温燃烧法

测定,每个样品重复测定 3~5 次,保证测定结果变异系数< 2%.

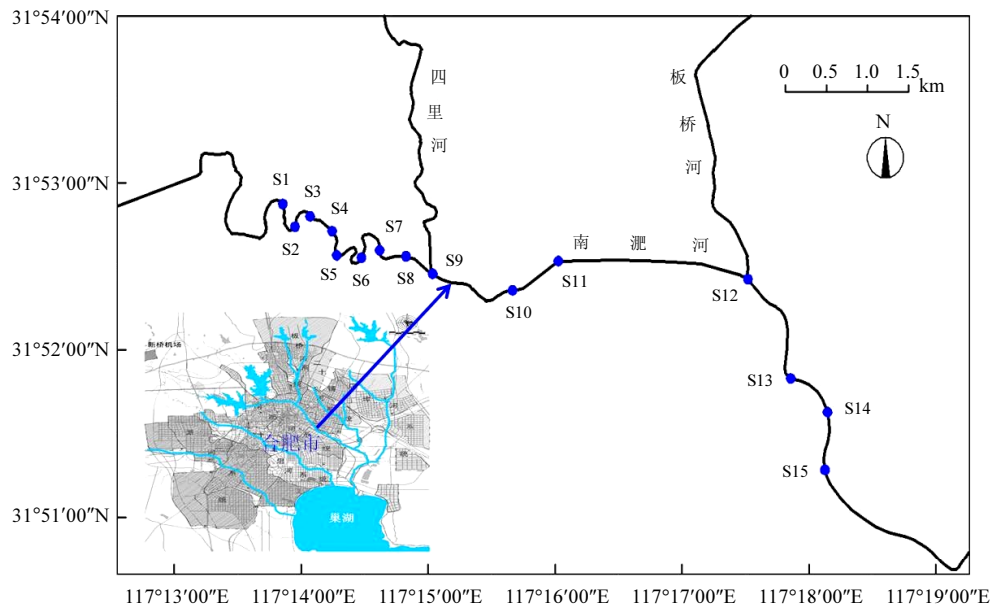


图 1 研究区域位置及沉积物采样点分布
Fig.1 Study area and locations of surface sediment samples

表 1 采样点排口分布状况
Table 1 The description of sampling locations with different discharging ports

采样点	经纬度		位置描述	排口情况
S1	31°52′54.69″ N	117°13′45.30″ E	位于上游森林公园,生态坡岸	无明显排口,主要是面源污染
S2	31°52′46.40″ N	117°13′51.34″ E	转弯处垃圾填埋场附近	有周边雨水排口,量不大
S3	31°52′50.36″ N	117°13′58.04″ E	铁路桥以上,菜园比较集中	雨污合流排口,排量不大
S4	31°52′44.82″ N	117°14′08.06″ E	铁路桥以下,潜山路桥附近	雨污合流排口,排量较大,流速较快
S5	31°52′36.50″ N	117°14′10.12″ E	潜山路桥下游,望塘污水厂排口	尾水排口量大
S6	31°52′34.70″ N	117°14′21.58″ E	望塘污水厂排口下游 60m	无明显大的排口,居民较多
S7	31°52′37.39″ N	117°14′30.70″ E	望塘污水厂以下第二个排口	雨污合流排口
S8	31°52′35.72″ N	117°14′42.95″ E	合作化路桥旁	两边道路雨水排口
S9	31°52′29.82″ N	117°14′54.63″ E	四里河入南淝河口	四里河河口,上游工业发达
S10	31°52′23.63″ N	117°15′32.18″ E	琥珀山庄附近	对开两个雨污泵站
S11	31°52′33.67″ N	117°15′54.15″ E	亳州路桥	泵站排口
S12	31°52′27.32″ N	117°17′22.99″ E	板桥河口	板桥河口,上游工业发达
S13	31°51′51.99″ N	117°17′41.95″ E	长江路泵站	泵站排口
S14	31°51′41.31″ N	117°17′58.79″ E	芜湖路桥	排污口
S15	31°51′18.58″ N	117°17′58.24″ E	二里河排口	二里河排口、暗渠

1.4 紫外-可见吸收光谱测定

沉积物 DOM 紫外-可见吸收光谱由紫外-可见分光光度计(UV-2450,岛津)测定,扫描波长范围为 200~700nm,步长为 1nm,以 Milli-Q 超纯水为参比,中速扫描.吸光系数按照式(1)计算^[16],

为了消除滤液中可能残留细小颗粒而引起光散射,通过式(2)校正其散射效应^[16].

$$a_{\lambda}' = 2.303A_{\lambda} / L$$
 (1)

$$a_{\lambda} = a_{\lambda}' - a_{700}\lambda / 700$$
 (2)

式中: a_{λ}' 为未经过校正的波长 λ 处的吸收系数,

m^{-1} ; A_{λ} 为波长 λ 处的吸光度(经校正的吸光度); L 为光程路径, m; a_{λ} 为经过校正的波长 λ 处的吸收系数, m^{-1} ; a_{700} 为 700nm 的吸收系数, m^{-1} .

紫外-可见吸收光谱指数能有效的反映沉积物 DOM 信息.光谱斜率 S 值能反映沉积物 DOM 的分子量和芳香性, S 值越高,表明沉积物 DOM 分子量越低,芳香性越弱^[17].

275~295nm 和 350~400nm 等窄波段的光谱斜率 S 值是将吸收系数经自然对数转化后进行线性拟合而得,且本文用到的光谱斜率比(S_R)为光谱斜率 $S_{275-295}$ 与 $S_{350-400}$ 的比值^[18],可以用来反映分子量或光降解历史等信息,例如,光解程度增加, S_R 也随之增大^[18].

1.5 三维荧光光谱测定及平行因子分析

荧光分光光度计(日立 F-4500,日本)用于 DOM 样品的三维荧光光谱测定,扫描光谱波长范围为 $Ex=220\sim400nm$,间隔 3nm; $Em=200\sim550nm$,间隔 2nm.所得三维荧光光谱扣除空白样品(Milli-Q 超纯水)的光谱信号后,进行 Raman 归一化,所得相对荧光强度以拉曼单位(R.U., nm^{-1})表示.三维荧光光谱数据进行 Raman 归一化处理,组成三维矩阵数列,在 Matlab 8.0 软件(美国 Mathworks 公司)中进行平行因子模型分析(PARAFAC),同时,采用裂半分析和残差分析检验 PARAFAC 模型的有效性,并确定最优的 DOM 组分数目^[19].

荧光光谱指数能为 DOM 的组成和性质提供有效的信息^[20-21].荧光指数(FI)是表征微生物来源有机质占总有机质的比例,用于判别 DOM 中腐殖质的来源,可以通过激发波长为 370nm 时,发射波长为 470nm 和 520nm 荧光强度的比值计算^[22];生物源指数(BIX)是表示微生物来源有机质与外源有机质的比例,衡量新近自生源的贡献,可以通过激发波长为 310nm 时,发射波长为 380nm 荧光强度与 430nm 时荧光强度的比值^[21];腐殖化指数(HIX)用来表征有机质腐殖化的程度或成熟度^[23],可以通过激发波长为 254nm 时,发射波长从 435~480nm 的峰值面积比上 300~345nm 的荧光峰值面积计算^[17,21].以上荧光光谱指数可通过公式(3)~(5)计算得出.

$$FI=I(370:470)/I(370:520) \quad (3)$$

$$BIX=I(310:380)/I(310:430) \quad (4)$$

$$HIX=\Sigma(F_{435}-F_{480})/\Sigma(F_{300}-F_{345}) \quad (5)$$

式中: $I(i:j)$ 为 $i:j(Ex:Em,nm)$ 的荧光强度校正值, $\Sigma(F_i-F_j)$ 为发射波长 i 处到 j 处的峰面积.

1.6 数据处理

实验数据采用 Excel2010 进行统计分析;相关性分析(P 值)在 SPSS19.0 中进行,置信度设为 0.05 或 0.01;光谱斜率 S 通过 Origin8.5 进行非线性拟合;三维荧光光谱和 PARAFAC 模型模拟均在 Matlab8.0 中进行分析处理.采用邓肯新复检验法对不同采样点 DOM 含量分布及光谱指数差异进行统计估计,在 $P<0.05$ 视为显著.

2 结果与讨论

2.1 不同排口表层沉积物 SDOC 分析

沉积物溶解性有机碳(SDOC)含量可以用来反映 DOM 的总体分布水平.南淝河不同排口表层沉积物 SDOC 含量如图 2 所示,15 个排口采样点 SDOC 的含量变化范围在 0.28~0.95g/kg 之间,平均值为 0.63g/kg.不同采样点 SDOC 含量差异明显($P<0.05$),其中潜山路桥附近 S4 点表层沉积物 SDOC 含量最小,该样点尽管位于雨污合流排口附近,但是由于雨季排量,流速快,对表层沉积物有一定冲刷作用,表层沉积物污染物沉降速度较慢,S4 表层沉积物样品研磨后也可以看出与其他样点不同,主要以沙粒为主.

通过对不同排口采样点比较还发现,处于南淝河上游的各采样点 SDOC 平均含量明显低于下游老城区采样点,尤其位于老城商业区的长江路泵站(S13)附近表层沉积物 SDOC 高达 0.95g/kg.另外,位于望塘污水处理厂尾水排口下游 60m 的 S6 点沉积物 SDOC 含量也比较高,说明污水厂尾水排放对沉积物的溶解性有机质的积累具有一定的作用.

由于 DOM 是沉积物中 N、P 和某些重金属向水体中迁移的重要载体,以及微生物生长所需要的能源物质,所以沉积物 DOM 与水体富营养化有密切关系;同时 DOM 作为一种分散剂,会影响到水体中悬浮物质的絮凝沉降过程,从而导致

水体颜色变化和水质下降。从 SDOC 含量分析,南淝河下游老城区沉积物中潜在释放污染物含量高,对水质潜在污染大,这与南淝河水质监测的结果一致,因此,要加强对南淝河下游内源污染释放的控制。

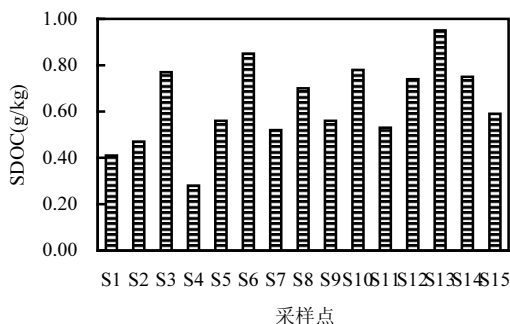


图2 南淝河不同排口采样点 SDOC 含量比较

Fig.2 The SDOC contents of sediment samples from different discharging ports along Nanfei River

2.2 不同排口表层沉积物 DOM 组分特征

利用 PARAFAC 模型对沉积物 DOM 的三维荧光光谱矩阵数据进行分析,成功解析出 4 个 DOM 荧光组分(C1、C2、C3 和 C4),并通过裂半分析残差分析检验,结果证明该 PARAFAC 模型有效,而且 4 个荧光组分均具有单一的最大发射波长。4 个荧光组分的最大激发/发射波长分布及主成分的三维荧光光谱见图 3。

其中:C1 组分在紫外 C 区(UVC: 283nm)和紫外 A 区(UVA: 364nm)存在 2 个明显激发波长,最大发射波长在 454nm,为陆源类腐殖质物质^[17,24-25];C2 组分在 $Ex/Em = 337/410nm$ 存在明显的峰,同样为类腐殖质组分,它们属于较老的自生源类腐殖质物质^[26-27];同样,C3 组分($Ex/Em = 241/426nm$)也是一种单激发波长的类腐殖质物质,被认为是类富里酸物质^[24-25]。相对于前 3 种荧光组分,C4 组分的荧光出现在较短的发射波长处(382nm),为类蛋白质($Ex/Em = 295/382$),C4 组分与 Zhang 等^[17]报道的 N 峰物质非常相似,然而,这显然不是由于藻类物质降解产生的一种海洋类自生源腐殖质物质,而是一种微生物代谢产

物^[27],也是一种与沉积物微生物代谢相关的类蛋白质(包括类色氨酸、类络氨酸)。

2.3 不同排口表层沉积物 DOM 荧光光谱特征

不同排口表层沉积物 DOM 主成分荧光强度(F_{Ci})、荧光指数(FI)、生物源指数(BIX)和腐殖化指数(HIX)见表 2。

从表 2 见,所采集的沉积物样品 DOM 中较老的自生源类腐殖质物质(F_{C2})所占比例高,说明微生物对沉积物中 DOM 的形成起到一定作用;与类蛋白相比,类腐殖质($F_{C1}+F_{C2}+F_{C3}$)是主要的组分,占 63.11%(S4)~79.49%(S11);从来源途径看,自生源($F_{C2}+F_{C4}$)为主(56.35%~79.47%),反映出沉积物 DOM 受上覆水体浮游动植物和沉积物中微生物作用影响明显。不同排口比较可以看出,雨水排口 S2、S8,雨污合流排口 S4、S7、S10 沉积物 DOM 中陆源组分($F_{C1}+F_{C3}$)均大于 35%,表明该类排口沉积物 DOM 组分来源中陆源的贡献不可忽视;南淝河上游受面源污染影响较大的 S1 点,由于径流作用将污染物携带入河流并沉降,其陆源 DOM 组分所占比例(37.96%)相对较高;位于污水厂尾水排口下游 60m 的 S6 点沉积物 DOM 陆源组分所占比例为 39.53%,说明污水厂进水中雨水占有一定的比例;而位于老城区的排口 S12~S15 采样点沉积物 DOM 陆源比例低,而主要是较老的自生源类腐殖质和微生物代谢产生的新近类蛋白质。

FI 指数曾被用于指示 DOM 中腐殖质组分的来源,FI > 1.9 时主要是水体和微生物来源,FI < 1.3 时主要为陆地和土壤来源^[20,28],但是蔡明红等^[6]的研究表明 FI 对指示 DOM 中腐殖质的来源不太敏感。本研究中 FI 指数均大于 1.9,而 PARAFAC 模型解析出的 C2 组分是来源于水体和微生物的腐殖质成分,C1 和 C3 是来源于陆地的腐殖质成分, $F_{C2}/(F_{C1}+F_{C3})$ 范围波动较大,除 S4(0.62)外,其余各点在 1.00~1.93 之间,表明沉积物 DOM 腐殖质中既有水体和微生物来源,又有陆地和土壤来源,这也是受人类活动影响大的城市内河水系显著的特点之一。因此,本研究中 FI 指数用来指示腐殖质的来源也不敏感,有待进一步的研究证明。

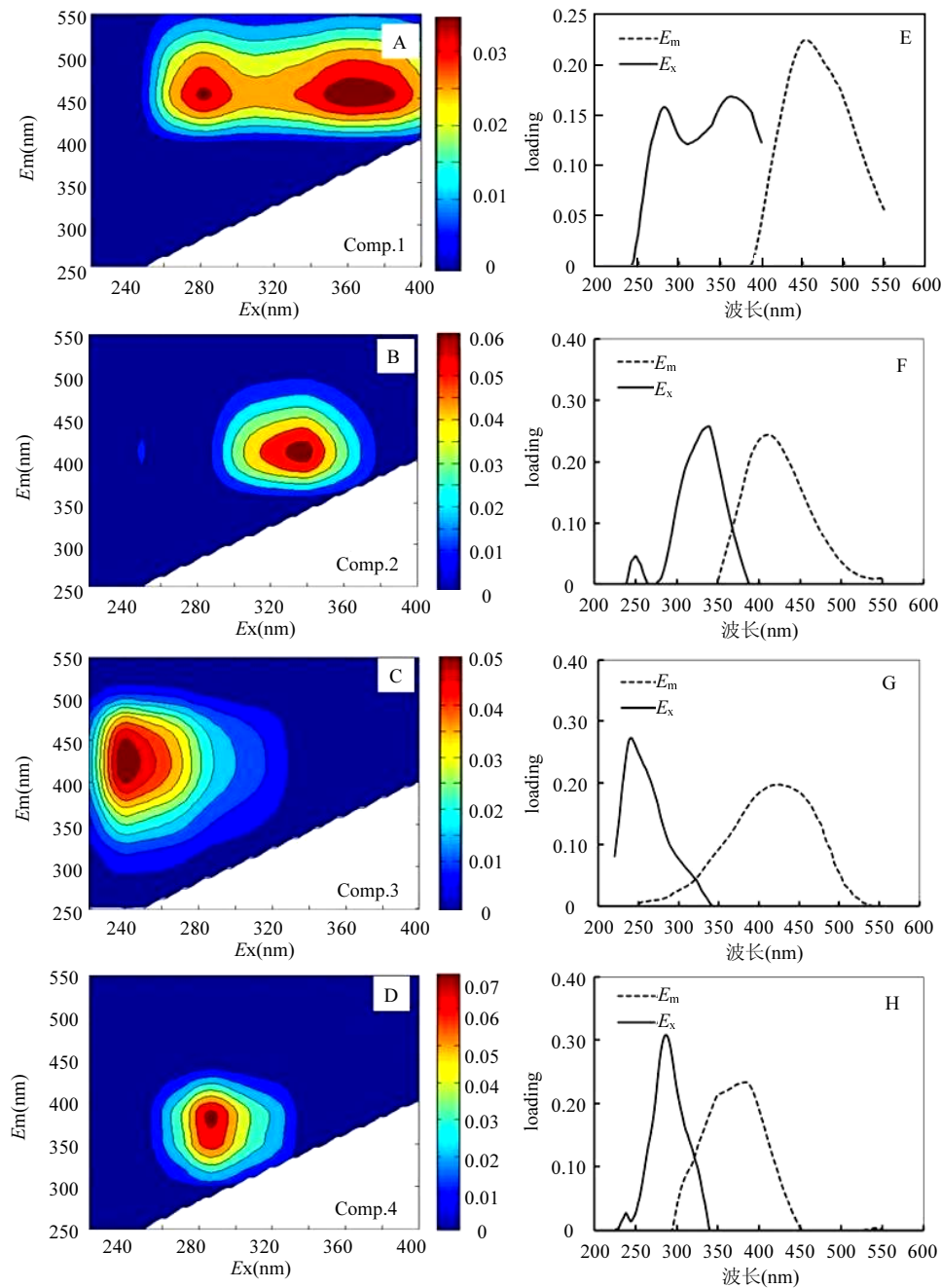


图3 南淝河沉积物 DOM 的 4 个组分的三维荧光光谱及最大激发/发射波长分布

Fig.3 Excitation and emission loadings of four PARAFAC-derived components and their fluorescence excitation-emission matrix contours

本研究中 BIX 可以作为沉积物 DOM 溯源的一个指标,其与类腐殖质中的自生源组分 C2 和较新近自生源组分分类蛋白 C4 均具有相关性($P < 0.05$, 图 4C, 图 4D).这与 Huguet 等^[21]的研究一致,S6 处

BIX 值(0.6630)在 0.6~0.7 之间,具有较少的新近自生源组分,S6 无明显排口,陆源相对少,三维荧光谱图表明该点主要是较老的类腐殖质,S8 处 BIX 值(0.7847)在 0.7~0.8 之间,显示出中度的新近自生源

特征,其余各点 BIX 值均在 0.8 ~ 1 之间,表明有较沉积物 DOM 受上覆水体浮游动植物和沉积物中强的新近自生源特征.这个结果也反映出南淝河微生物作用影响明显,自生源成分为主.

表 2 南淝河沉积物 DOM 的 F_{Ci} 、FI、BIX 和 HIX

Fig.2 The F_{Ci} 、FI、BIX and HIX of DOM of surface sediment from Nanfei River

采样点	$F_{C1}(R.U)$	$F_{C2}(R.U)$	$F_{C3}(R.U)$	$F_{C4}(R.U)$	FI	BIX	HIX
S1	0.4622	0.8725	0.3885	0.5179	2.3613	0.8478	4.6297
S2	0.5882	1.0644	0.3846	0.5946	2.3207	0.8553	4.7090
S3	0.8448	1.2070	0.0341	1.0149	2.2618	0.8534	5.0979
S4	0.5867	0.7076	0.5497	0.7592	2.3387	0.8922	3.7246
S5	0.8772	1.3442	0.0106	1.2713	2.2636	0.9014	4.1345
S6	1.5133	1.7285	0.1971	0.8884	2.2623	0.6630	7.5686
S7	0.8251	1.1517	0.2149	0.9986	2.3054	0.8618	5.0702
S8	0.873	1.1335	0.2357	0.9926	2.2326	0.7847	4.6904
S9	1.0694	1.4383	0.0117	1.1078	2.4094	0.8191	5.2249
S10	1.0123	1.5593	0.0629	1.3155	2.2316	0.8494	4.3923
S11	0.6805	1.2410	0.5547	0.8055	2.3323	0.8786	4.3230
S12	0.6692	1.2763	0.0132	1.1371	2.3493	0.9392	4.3344
S13	0.7593	1.4638	0.0116	0.7448	2.2660	0.8682	8.7062
S14	0.7626	1.4397	0.3007	1.0361	2.4077	0.8728	3.8294
S15	0.7558	1.4316	0.3043	1.0156	2.4744	0.8719	3.9072

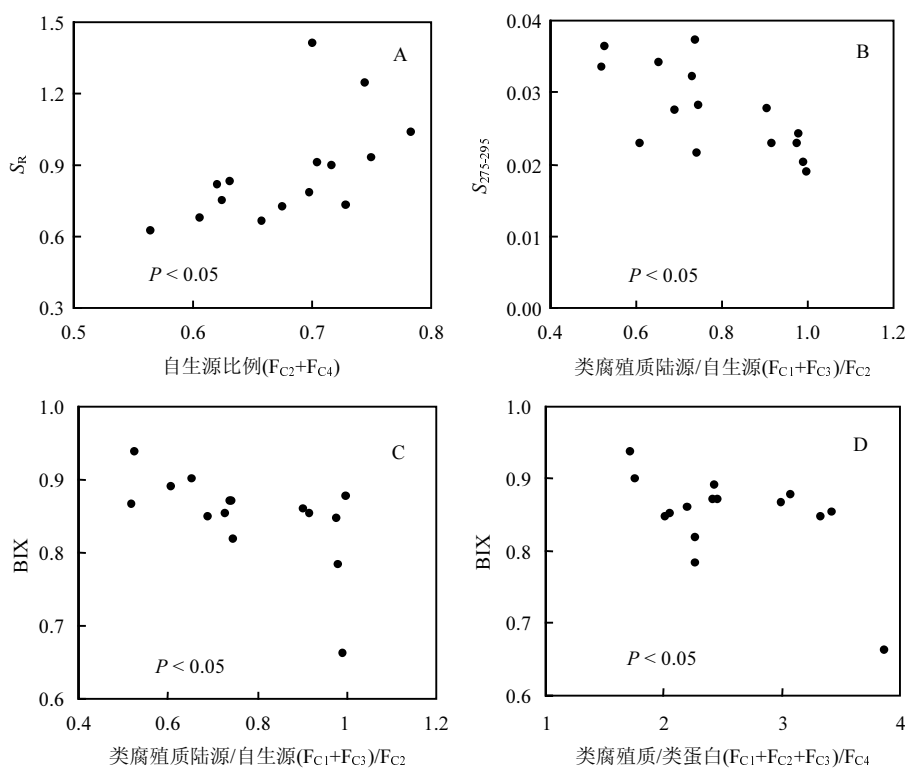


图 4 $S_{275-295}$ 、 S_R 和 BIX 与 DOM 组分之间的关系

Fig.4 The relationship between $S_{275-295}$, S_R , BIX and components of DOM

沉积物 DOM 的 HIX 值在 3.7246~8.7062 之间.按 Huguet 等^[21]提出的 HIX 溯源指标体系,S4、S14 和 S15 的 HIX 值均小于 4,属于生物或水生细菌来源,S6 和 S13HIX 值在 6~10 之间,属于重要腐殖质特征和微弱的新近自生源,其余各点 HIX 值在 4~6 之间,属于微弱腐殖质特征和重要的新近自生源,这与解析出的 DOM 各组分比例吻合度不高;根据 Zhang 等^[17]对 HIX 的划分标准,3<HIX<6 属于强腐殖质特征和微弱的新近自生源,HIX>6 属于强腐殖质特征和重要的陆源贡献,本研究中有 13 个样点的 HIX 位于 3~6 之间,这与解析出的 DOM 中各组分吻合度较好,属于强腐殖质(F_{C1}+F_{C2}+F_{C3})特征和微弱的新近自生源(F_{C4}).因此,对于本研究体系来说,Zhang 等^[17]对 HIX 的划分标准相比 Huguet 等划分的标

准更为合适.但是,这两种分类标准均不能很好的区分本研究中通过 PARAFAC 模型解析出的腐殖质组分来源的差异性.

2.4 不同排口表层沉积物 DOM 紫外-可见光谱特征

南淝河不同排口采样点表层沉积物紫外-可见吸收光谱各指数见表 3.从表 3 可见,不同采样点紫外-可见吸收光谱指数存在显著差异.研究表明^[29],DOM 的紫外-可见光吸收系数随其中化合物的芳环缩合程度、芳环上碳的比例以及总碳量的增加而增加,因此,可以用 DOM 吸收光谱中某一特定波长的吸收系数来指示 DOM 的浓度或含量的相对大小.例如,Fichot 等^[30]利用 2 个波长处的吸收系数(*a*₂₇₅、*a*₂₉₅)对墨西哥湾表层水体的 DOC 相对浓度进行了预估(*R*²>0.90).

表 3 南淝河不同排口沉积物 DOM 紫外-可见光吸收光谱指数

Table 3 The ultraviolet-visible absorption spectrum index of DOM in the sediments

采样点	<i>a</i> ₂₅₄ (m ⁻¹)	<i>a</i> ₃₅₀ (m ⁻¹)	<i>a</i> ₃₅₅ (m ⁻¹)	<i>a</i> ₄₄₀ (m ⁻¹)	<i>S</i> ₂₇₅₋₂₉₅ (10 ⁻² nm ⁻¹)	<i>S</i> ₃₅₀₋₄₀₀ (10 ⁻² nm ⁻¹)	<i>S_R</i>
S1	150.37	14.73	13.35	1.14	2.31	2.82	0.82
S2	172.73	17.96	16.12	1.84	2.30	2.77	0.83
S3	352.57	26.92	24.39	3.89	3.23	3.58	0.90
S4	100.95	14.82	13.43	2.38	2.30	3.66	0.63
S5	353.61	23.13	20.83	3.78	2.43	3.69	0.93
S6	331.96	55.60	51.23	11.38	2.04	2.99	0.68
S7	231.22	22.57	20.50	3.45	2.79	3.84	0.73
S8	221.88	27.97	25.43	5.17	2.43	3.65	0.67
S9	390.36	35.01	31.78	6.68	2.83	3.08	0.92
S10	317.57	30.62	27.86	5.52	2.76	3.78	0.73
S11	134.07	18.92	16.84	2.34	1.89	3.52	0.75
S12	408.09	20.04	17.96	2.76	3.65	2.50	1.04
S13	584.14	33.03	29.81	5.40	3.36	2.70	1.25
S14	589.38	21.92	19.62	2.35	3.74	2.64	1.41
S15	193.98	22.40	20.10	2.83	3.16	2.75	0.78

南淝河 15 个不同排口沉积物系统中,沉积物溶解性有机碳(SDOC)与紫外-可见光吸收系数(包括 *a*₂₅₄,*a*₃₅₀,*a*₃₅₅ 和 *a*₄₄₀)呈现显著线性相关(*P*<0.05/0.01,图 5).这表明南淝河沉积物系统与地表水和土壤系统类似,紫外-可见光吸收系数 *a_λ* 可以表征沉积物 SDOC(或 DOM)的相对含量大小.

相比于紫外光谱的吸收值,光谱斜率及光谱斜率比更能解释 DOM 的特性^[31].本研究利用

*S*₂₇₅₋₂₉₅ 和 *S*₃₅₀₋₄₀₀ 来区别沉积物 DOM 中的腐殖酸^[32-33],表明 *S*₂₇₅₋₂₉₅ 更能够反应腐殖酸的变化,且 *S*₂₇₅₋₂₉₅ 与类腐殖质陆源/自生源(F_{C1}+F_{C3})/F_{C2}呈现较好的相关性(*P*<0.05,图 4B),即光谱斜率 *S*₂₇₅₋₂₉₅ 随腐殖质中陆源组分与自生源组分比值的增加而减小.南淝河上游(S1~S9)均具有较小的 *S*₂₇₅₋₂₉₅ 值,表明上游雨水污水排口沉积物 DOM 腐殖质中含有较多来自陆地和土壤的 C1

和 C3 组分,而位于下游老城区的排口以及汇流河口附近(S12 ~ S15),由于长期以来的累积作用,含有较多的较老的自生源腐殖质 C2 成分,其沉积物 DOM 的 $S_{275-295}$ 值较大.

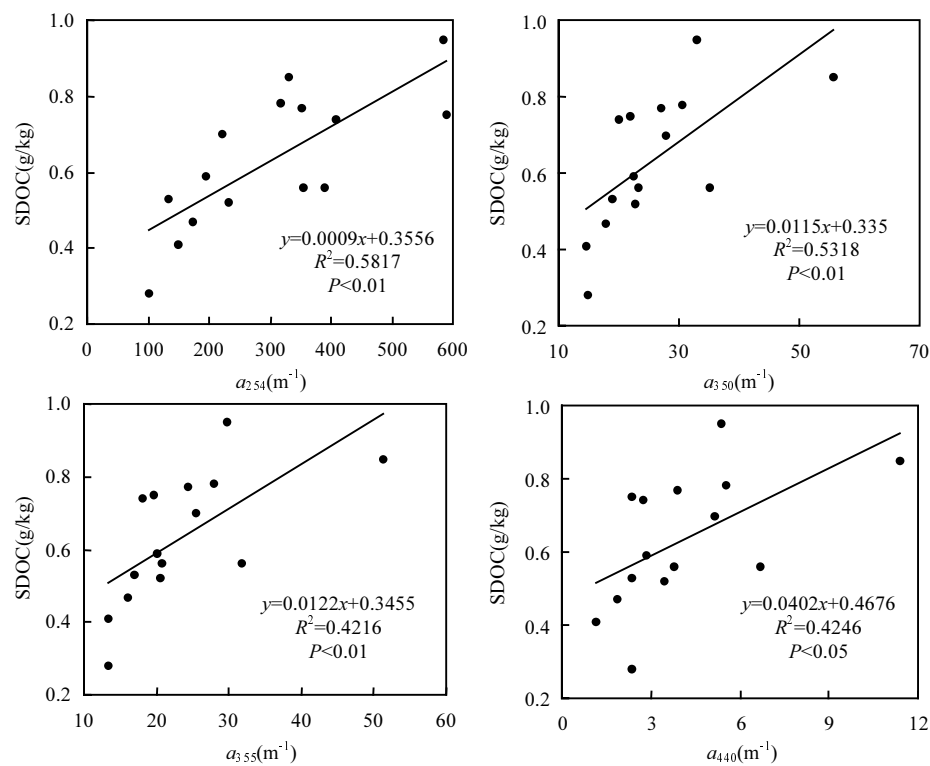


图 5 SDOC 与紫外-可见吸收系数之间的关系
Fig.5 Relationship between the SDOC and ultraviolet-visible absorption coefficient

光谱斜率比 S_R 的变化范围为 0.63~1.41,可以用来表征自生源在 DOM 中所占的比例($P < 0.05$,图 4A),DOM 中自生源比例越大, S_R 值越大.S12 ~ S14 的 S_R 值相对较大,反应出 4 个点 DOM 中自生源组分 C2 和 C4 所占比例大,这与 $S_{275-295}$ 表征的结论基本吻合.因此,综合 $S_{275-295}$ 和 S_R ,南淝河下游老城区和汇流河口与与上游雨水污水排口相比,沉积物 DOM 中自生源成分比例增加,同时二者可用于区别汇流河口和雨水污水排口沉积物 DOM 的组成差异.

3 结论

3.1 南淝河沿河排口沉积物溶解性有机碳 (SDOC)分布存在显著差异,流量大的雨污合流制排口、污水厂尾水排口、老城区的排口以及汇

流河口处表层沉积物中 SDOC 的含量相对较高,潜在释放风险大,并严重影响河流水质.未来在控制南淝河内源释放的过程中,要特别加强对以上类型排口附近沉积物的污染治理.

3.2 利用 PARAFAC 模型对南淝河不同排口表层沉积物 DOM 的三维荧光光谱矩阵数据进行分析,解析出 4 个 DOM 荧光组分,其中较老的自生源腐殖质和新近类蛋白所占比例高,说明微生物对沉积物中 DOM 的形成起到至关重要的作用;下游老城区的排口自生源组分占绝大部分,雨污排口和污水厂尾水排口自生源为主,但陆源的贡献不可忽略.

3.3 DOM 的紫外-可见光吸收系数 a_i 可以用来表征沉积物 DOM 含量的相对大小,光谱斜率 $S_{275-295}$ 和光谱斜率比 S_R 能够用来区别汇流河口

和雨水污水排口.生物源指数(BIX)也可较好区分南淝河不同排口沉积物 DOM 自生源组分特征,这为今后城市河流沿河排口入河污染负荷监测和评估提供新的思路.

参考文献:

- [1] Wu F C, Tanoue E, Liu C Q, et al. Fluorescence and amino acid characteristics molecular size fractions of DOM in the waters of Lake Biwa [J]. *Biogeochemistry*, 2003,65(2):245-275.
- [2] 甘淑钗,吴莹,鲍红艳,等.长江溶解有机质三维荧光光谱的平行因子分析 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(6):1045-1052.
- [3] 王峰,黄清辉,肖宜华.不同来源溶解有机质与镉和锑的相互作用 [J]. *中国环境科学*, 2012,32(5):829-836.
- [4] Ziegelgruber K L, Zeng T, Arnold W A, et al. Sources and composition of sediment pore water dissolved organic matter in prairie pothole lakes [J]. *Limnology and Oceanography*, 2013, 58(3):1136-1146.
- [5] Guo Xu-jing, Yuan Dong-hai, Li Qiang, et al. Spectroscopic techniques for quantitative characterization of Cu (II) and Hg (II) complexation by dissolved organic matter from lake sediment in arid and semi-arid region. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012,85(11):144-150.
- [6] 蔡明红,肖宜华,王峰,等.北极孔斯峡湾表层沉积物中溶解性有机质的来源与转化历史 [J]. *海洋学报*, 2012,34(6):102-111.
- [7] DePalma S G, Arnold W R, McGee J C, et al. Variability in dissolved organic matter fluorescence and reduced sulphur concentration in coastal marine and estuarine environments [J]. *Applied Geochemistry*, 2011,26(3):394-404.
- [8] 闫彩红,王圣瑞,薛南东,等.不同氮氮添加量下沉水植物对沉积物 DOM 荧光特性的影响 [J]. *环境科学研究*, 2011,24(7): 740-746.
- [9] Fu P Q, Wu F C, Liu C Q, et al. Spectroscopic characterization and molecular weight distribution of dissolved organic matter in sediment pore waters from Lake Erhai, Southwest China [J]. *Biogeochemistry*, 2006,81(2):179-189.
- [10] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage impacted rivers [J]. *Environ Sci. Technol.*, 2001, 35(5):948-953.
- [11] Yang F, Huang Q H, Li J H, et al. Characterization of chromophoric dissolved organic matter in the Yangtze Estuary by absorption and fluorescence spectroscopy [J]. *Journal of Environmental Science for Sustainable Society*, 2007,1:55-60.
- [12] Suthar S, Sharma J, Chabukdhara M, et al.. Water quality assessment of river Hindon at Ghaziabad, India: impact of industrial and urban wastewater [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010,165(1-4):103-112.
- [13] Kevin G T, Philip N O. Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities [J]. *J. Soils Sediments*, 2009, 9:281-303.
- [14] Franz C. Makeschin F. Weiß H, et al. Geochemical signature and properties of sediment sources and alluvial sediments within the Lago Paranoá catchment, Brasília DF: A study on anthropogenic introduced chemical elements in an urban river basin [J]. *Science of The Total Environment*, 452-453:411-420
- [15] Bror O T. Dissolved organic matter characterization using multiway spectral decomposition of fluorescence landscape [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006,70(6):2028-2037.
- [16] Bricaud A., Morel A, Pfeur L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains [J]. *Limnology and Oceanography*, 1981,26(1):43-53.
- [17] Zhang Y, Zhang E, Yin Y, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010,55(6):2645-2659.
- [18] 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.
- [19] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008,6:572-579.
- [20] Nebbioso A, Piccolo A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013,405:109-124.
- [21] 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.
- [22] Copy R M, Mcknight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter [J]. *Environ Sci. Technol.*, 2005,39(21): 8142-8149.
- [23] Zsolnay A, Baiair E, Jimenez M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the source of dissolved organic matter in soils subjected to drying [J]. *Chemosphere*, 1999,38(1):45-50.
- [24] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996,51(4):325-346.
- [25] Leenheer J A, Nanny M A, McIntyre C. Terpenoids as major precursors of dissolved organic matter in landfill leachates, surface water, and groundwater [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003,37(11):2323-2331.
- [26] Cai Y H, Guo L D, Wang X R, et al. The source and distribution

- of dissolved and particulate organic matter in the Bay of St. Louis, northern Gulf of Mexico [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2012,96:96-104.
- [27] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003,37(4): 5701-5710.
- [28] Alberts J J, Takacs M. Ultraviolet-visible and fluorescence spectral evidence of natural organic matter (NOM) changes along an estuarine salinity gradient [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(3):243-256.
- [29] Mcknight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. spectro fluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001,46(1):38-48.
- [30] 肖宣华.溶解有机质对典型有机污染物有效性的影响 [D]. 上海:同济大学, 2011.
- [31] Fighot G G, Benner R. A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011,38(3):1-5.
- [32] 冯伟莹,焦立新,张 生,等.乌梁素海沉积物溶解性有机质荧光光谱特性 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(6):1068-1074.
- [33] Hur J, Lee D H, Shin H S. Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments [J]. *Org. Geochem.*, 2009, 40(10):1091-1099.
- 致谢:** 本研究现场采样工作得到了合肥市排水管理办公室相关部门的大力支持,在此表示感谢。
- 作者简介:** 沈 烁(1989-),男,山东淄博人,同济大学硕士研究生,研究方向为城市水体污染控制与生态修复,发表论文 2 篇。

《中国环境科学》被 Ei 收录

根据 Ei 总部 2013 年颁布的期刊收录情况,《中国环境科学》已被 Ei 数据库作为源期刊收录,详见 <http://www.chinaeidata.com/periodical.htm>

《中国环境科学》编辑部

2013-03-14