

The Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Water from Xiangxi River, Three Gorges Reservoir Region

Tiantian Han, Lingli Qin, Liming Liu, Ruiping Li*

Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education China Three Gorges University, YiChang China, 443002 *Email: amylee0289@163.com

Abstract: UV-visible spectroscopy and fluorescence spectroscopy were applied to investigate the spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in water from Xiangxi River. The results showed that the fluorescence intensity of DOM from the bottom water was higher than that in the surface water. In addition, both the surface water and the bottom water displayed characteristic fluorescence peaks in the 280, 330 and 420 nm, respectively. These results suggest that the human activity as well as the plant/soil is the main source of DOM in Xiangxi River.

Keywords: Dissolved Organic Matter; Spectrum Characteristics; Xiangxi River; Three Gorges Reservoir Region

三峡库区香溪河流域水中溶解有机质的光谱性质

韩甜甜, 覃玲莉, 刘立明, 李瑞萍*

三峡库区生态环境教育部工程研究中心,三峡大学,宜昌 湖北,中国,443002 *Email: amylee0289@163.com

摘要:运用紫外-可见吸收光谱法和荧光光谱法对三峡库区的香溪河库湾水中溶解有机质进行了研究。 试验显示底层水中 DOM 的荧光强度较表层水中 DOM 的荧光强度高,表层水及底层水在 280nm、 330nm、420nm 附近均出现特征荧光峰,说明香溪河流域河水中 DOM 不仅与人为排放污染物质有关, 而且植物/土壤对其的贡献也不容忽视。

关键词:溶解有机质;光谱特性;香溪河;三峡库区

溶解有机质 (dissolved organic matter, DOM) 亦称水溶性有机质,是经过 0.45 µm 滤膜过滤后仍能保留在水体中的有机质。一般而言,DOM 的组分包括腐殖酸 (humic acid, HA)、富里酸 (fulvic acid, FA),还有一些亲水性有机酸、羧酸、氨基酸、碳水化合物等^[1]。主要来源于新近凋落物^[2]、土壤腐殖质^[3]、残根腐解^[4]、外源有机物料^[5]、微生物代谢^[6]。

常规化学手段测定的 COD 与 BOD 参数,仅能反映有机物的综合含量,且步骤烦杂费时,难以反映水体 DOM 组成与分布情况。荧光光谱法因具有快速、高灵敏度、易操作等特点也已被广泛应用于有机质研究中。

香溪河是三峡水库湖北库区最大支流,干流全长 94km,流域范围在 30°57′N~31°34′N 与 110°25′E~ 111°06′E 之间,流域面积 3099km²。从 2003 年三峡水 库蓄水后,香溪河下游河段受长江水的顶托形成库湾, 已发生了多次春季水华现象^[7,8]。尤其是 2008 年夏季 香溪河首次大规模暴发蓝藻水华,其产生的藻毒素对 人畜饮水、鱼类生存等都有影响。

本研究对香溪河水体溶解有机质的紫外吸收光 谱、荧光发射光谱以及同步荧光光谱的特征进行了综 合研究,旨在利用荧光光谱定量估算溶解有机质各种 来源的贡献份额;并通过讨论各参数之间的关系,探 讨其区域分布差异特征,为香溪河流域污染的治理提 供有益的参考。

资助项目:国家自然科学基金面上项目(20977058)和环境化学与 生态毒理学国家重点实验室开放基金(KF2008-05)



2 实验部分

2.1 样品的采集

分别于 2010 年 3 月下旬和 2010 年 5 月上旬在香 溪河库湾 XX00 点—XX10 点(图 1)进行了两次采样, 用有机玻璃采水器,通畅流水样采集器,抓斗式采泥 器采集了各点的表层水,底层水和底泥。



Figure 1. The distribution of sampling points in Xiangxi River 图 1. 香溪河库湾采样点分布

2.2 样品处理

所采集的水样立即用 0.45µm 滤膜过滤,并装入 干净的 350 ml 聚氯乙烯瓶中,冷藏。将底泥装入干净 的棕色磨口玻璃瓶中,密封冷藏。所有样品尽快带回 实验室,放入 4℃冰箱。将沉积物放入聚四氟乙烯离 心管中,在离心机上离心,将上清液过 0.45µm 的玻 璃纤维膜以除去杂质。储存于 4℃的冰箱内。

2.3 测定条件

用日本岛津 UV-3010 紫外可见分光光度计测定水 样的紫外吸收光谱。测定条件:1cm 比色皿,扫描范 围为 200~500nm。

采用日本日立 F-4500 荧光分光光度计测定水样的荧光光谱。测定条件: 150W 氙弧灯; PMT 电压: 700V; 信噪比>110; 激发和发射光带通都为 10nm; 响应时间: 自动; 扫描速度: 1200nm·min-1; 对于荧光发射光谱: Ex=370nm, Em =370~600nm; 样品装入 1cm 石英荧光样品池。空白为超纯水。

3 结果与讨论

3.1 DOM 的紫外-可见吸收光谱

由于 DOM 中含有各种亲水性有机酸、氨基酸、 碳水化合物以及腐殖酸和富里酸等,通常其吸光度值 随着波长减小而增大,且没有特征峰值。从图 2 中可 看出孔隙水在 200~400nm 有吸光度,并且随着波长的减小而增大。



Figure 2 The two kinds of UV spectras of the two samplings, pore water on 00 sampling point

图 2 两次采样 00 点的孔隙水紫外光谱图

Chen 等研究认为 E3/E4 (a300 /a400) 是衡量 腐殖质的腐殖化程度、芳香性以及相对分子质量等 有关的参数,且认为随着 E3/E4 的减小,腐殖质的 腐殖化程度、芳香性及相对分子质量相对增大。香 溪河孔隙水 DOM 的 E3 /E4 值绝大多数在 4~7之 间 (图 3),表明孔隙水 DOM 腐殖化程度比较低、 芳香性较小。



Figure3 The E3/E4 diagram of pore water's DOM of these two sampings.

图 3 两次采样孔隙水中 DOM 的 E3/E4 值关系图

3.2 DOM 的荧光光谱特性

3.2.1 DOM 的荧光发射光谱分析

DOM 是含许多荧光基团的复杂混合物^[12],利用 荧光发射光谱检测湖泊 DOM 时,得到宽而无特征的 荧光峰。图四香溪河表层水 DOM 的荧光发射光谱

Conference on Environmental Pollution and Public Health



(Ex=370nm)强度最大值出现在 Em=425nm 左右。



Figure4 The fluorescence emission spectra of surface water in Xiangxi River on 00 sampling point (Ex=370nm) 图 4 香溪河 00 点表层水的荧光发射光谱图 (Ex=370nm)

Battin^[10]和 McKnight 等^[11]利用荧光指数 (Fluorescence Index, f_{450/500})来研究和表征 DOM 的 来源问题。f_{450/500}定义为激发光波长为 370nm 时,荧 光发射光谱强度在 450nm 与 500nm 处的比值。陆源 DOM 和生物来源 DOM 的 f_{450/500} 值分别为 1.4 和 1.9。 香溪河表层水和底层水的 f_{450/500} 值的范围是 1.50~ 1.75 (图 5)。表层水下游荧光指数高于 1.65,上游荧 光指数低于 1.55,说明下游表层水的 DOM 受生物源 影响较大,上游表层水的 DOM 受陆源影响较大。底 层水的数值总体都是高于 1.65 的,说明香溪河底层水 的 DOM 主要是生物源。香溪河孔隙水的 f_{450/500} 值范 围是 1.62~1.78,处于两个端源中间,且数值从河流 下游往上游有逐渐增大的趋势(图 5)。表明香溪河下游 孔隙水受城市生活污水污染较重;香溪河上游孔隙水 中 DOM 主要是生物来源。



Figure5 The changes of DOM's fluorescence index among surface water,bottom water and pore water in Xiangxi River 图 5 香溪河表层水,底层水,孔隙水中 DOM 的荧光指数 变化情况





Figure6 The comparision of fluorescence intensity of the water samples on the 00,05 points from both the surface water and the bottom water

图 6 00, 05 点表层水、底层水的荧光强度对比

选取 00,05 采样点,对其表层水及底层水荧光强 度进行对比。从图 6 可知底层水中 DOM 的荧光强度 较表层水中 DOM 的荧光强度高。这可能是因为光化 学作用主要集中在表层水体 5~20cm 之间^[13],光降 解作用导致 DOM 荧光组分的丢失^[13,14],使表层水 DOM 荧光峰比底层水 DOM 的荧光峰低。

3.2.2 DOM 的同步荧光光谱分析

同步荧光光谱^[12,15,16]比起传统的荧光激发或荧光 发射光谱能给出更多的结构和官能团信息。我们选取 △λ=70nm 做为研究香溪河水的同步荧光光谱条件, 所得的典型同步荧光光谱图如图 7 所示。



Figure7 The synchronous fluorescence spectras of surface water(1) and bottom water(2) on 00 sampling point for the first sampling

图 7 第一次采样 00 点表层水(1)及底层水(2)的同步荧光

从图 7 可知,香溪河 00 点表层及底层水均在 280nm、330nm、420nm 附近出现特征荧光峰。De Souza Sierra 等^[11]和 Lombardi 等^[17]的研究表明,280 nm 处的 荧光峰代表蛋白类物质,可能来源于生物活动。Miano 和 Senesi^[18]则指出,在 340 nm、370 nm、480 nm 附近 出现特征荧光峰是由腐殖质产生的。香溪河表层水及

Scientific Research

底层水在 280nm 处均有吸收峰,主要是与人为污染物 质有关。而在 330nm、420nm 附近出现特征荧光峰, 推测植物/土壤对河水中的 DOM 有一定的贡献^[19]。

4 结论

本文运用紫外-可见吸收光谱和分子荧光光谱法 对香溪河水体中 DOM 进行研究,结果表明:

1)香溪河孔隙水 DOM 的 E3 /E4 值在 4~7 之间, 由此判断出,孔隙水 DOM 腐殖化程度比较低、芳香 性较小。据 f_{450/500} 值推断出香溪河下游表层水的 DOM 受生物源影响较大,上游表层水的 DOM 受陆源影响 较大。香溪河底层水的 DOM 主要是生物源。

2) 底层水中 DOM 的荧光强度较表层水中 DOM 的荧光强度高是因为,香溪河表层水受强烈日光照射, 光降解作用导致表层水 DOM 荧光组分的丢失。香溪 河表层水及底层水在 280nm 处有荧光峰,主要与人为 排放污染物质有关。而在 330nm、420nm 附近出现特 征荧光峰,说明香溪河流域植物/土壤对河水中 DOM 的贡献不容忽视。

致 谢

感谢高明磊、毛妙付、孔松及陈媛媛等同学在采 样过程中给予的帮助!

References (参考文献)

- Leenheer J A, Croue J P, Characterizing aquatic dissolved organic matter. Environ[J]. Sci. Technol, 2003, 37(1), 19A-26A.
- [2] Park J H, Kalbitz K, Matzner E, Resource control on the production of dissolved organic carbon and nitrogen in a deciduous forest floor[J], *Soil Biol Biochem*, 2002, 34(6), 813-822.
- [3] Guggenberger G, Zech W. Composition and dynamics of dissolved organic carbohydrates and lign in-degeneration products in two coniferous forests, N. E. Bavaria, Germany [J], *Soil Biol Biochem*, 1994, 26, 19-27.
- [4] William H McDowel, Dissolved organic matter in soils: future direction and unanswered questions[J].*Geoderma*, 2003, 113, 179-186.
- [5] Wang Genmei, Zhou Lixiang, Dynamics of dissolved organic matter in terrestrial ecosystem and its environmental impact[J], *Appl.Ecol*, 2003, 14(11), P2019-2025(Ch). 王艮梅,周立祥,陆地生态系统中水溶性有机物动态及其环 境学意义[J].应用生态学报, 2003, 14(11), P2019-2025.
- [6] Guggenberger G, Zech W, Schulten H.R. Formation and

mobilization pathways of dissolved organic matter:Evidence from chemical structure studies of organic matter fraction in acid forest floor solutions[J], *Org.Geochem*, 1994, 21, 51-56.

- [7] Han Shuang, Wang Huan, etal. Initial dynamic research on the Suspended Particulate Matters during the spring bloom of Three Gorges Reservoir Xiangxi Bay [J], Aquatic, 2006, 30 (1), P123–125(Ch).
 韩霜, 王欢, 蔡庆华等, 三峡水库香溪河库湾春季水华期间 悬浮颗粒物粒度动态的初步研究[J].水生生物学报, 2006, 30 (1), P123–125.
- [8] Ye Ling, Xu Yaoyang, Cai Qinghua, etal. Studies on eutrophication problem and control strategy in the three gorges reservoir[J], Aquatic, 2006, 30(1), P75-79(Ch). 叶麟, 徐耀阳, 蔡庆华等, 三峡水库香溪河库湾春季水华期 间硝酸盐、磷酸盐的时空分布[J],水生生物学报, 2006, 30(1), P 75-79.
- [9] Battin T.J, Dissolved crganic matter and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela[J], Org. Geochem, 1998, 28(9/10), 561 - 569.
- [10] Peng Quancai, Hu Jiwei, Jiang Cuihong,etal. Spectrum Characteristic of Dissolved Organic Matter in Sediment Pore Water from Lake Ba ihua[J], Jiangxi normal college journals, 2009, 33(3), P261-266(Ch). 彭全材,胡继伟, 蒋翠红, 百花湖沉积物孔隙水中溶解有机 质的光谱特性[J]. 江西师范大学学报, 2009, 33(3), P261-266
- [11] Lu X, Jaffe R, Interaction between Hg(Π) and natural dissolved organic matter:A fluorescence spectroscopy based study[J], Water Ressearch, 2001, 35(7), 1793-1803.
- [12] Senesi N, Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part Π. The fluorescence spectroscopy approach[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 232, 77-106.
- [13] Moran M A, and Zepp R G, Role of photoreactions in the formation of biologically labile compound from dissolved organic matter[J], *Limnol. Oceanogr*, 1997, 42(6), 1307-1316.
- [14] Molot L A, Dillon P J, Photolytic regulation of dissolved organic carbon in northern lakes[J], *Global Biogeochemical Cycles*, 1997, 11(3), 357-365.
- [15] GalaPate R P, Baes A U, Ito K, Mukai T, Shoto E.and Okada M., Detection of domestic wastes in Kurose River using synchronous fluorescence spectroscopy[J], *Wat.Res.*, 1998, 32(7), 2232-2239.
- [16] Pullin M J, Cabaniss S E, Physicochemical variations in DOM-Synxchronous fluorescence: Implications for mixing studies[J], *Limnol. Oceanogr*, 1997, 42(8), 1766-1773.
- [17] Lombardi A T, Jardim W J, 1999. Fluorescence spectropy of high performance liquid chromatography fractioned marine and terrestrial organic materials[J], *Wat. Res.*, 33:512-520.
- [18] Miano T M, Senesi N, Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry[J], *Sci.Total.Environ*, 1992,117/118,41-51.
- [19] Barker J D, Sharp M J, Turner R J, Using synchronous fluorescence spectroscopy and principal components analysis to monitor dissolved organic matter dynamics in a glacier system [J], *Hydrol. Process*, 2009, 23, 1487–1500.