

水源与饮用水保障

孙贤鹏, 赵燕景, 杨永锐, 等. 不同水源特征水库中溶解性有机物的光学特性对比[J]. 净水技术, 2024, 43(5):61-70.

SUN X P, ZHAO Y J, YANG Y R, et al. Comparison of optical characteristics of dissolved organic matter in reservoirs with different water source characteristics[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(5):61-70.

不同水源特征水库中溶解性有机物的光学特性对比

孙贤鹏^{1,2,*}, 赵燕景³, 杨永锐³, 史建超³, 刘旭阳⁴

(1. 青岛市排水运营服务中心, 山东青岛 266000; 2. 青岛市海润自来水集团有限公司, 山东青岛 266000; 3. 烟台大学土木工程学院, 山东烟台 264003; 4. 青岛百发海水淡化有限公司, 山东青岛 266041)

摘要 为考察 A 水库(“引黄工程”水源水库)与 B 水库(普通类型水库)的溶解性有机物(DOM)在相对分子质量大小、组成特征及来源方面的差异,采用紫外-可见光谱技术以及三维荧光光谱技术结合平行因子分析法,针对 A 水库和 B 水库水体中 DOM 的吸收参数特征和荧光特征进行了研究。结果显示:A 水库和 B 水库的 DOM 均有较强的自生源特征,但两水库的 DOM 在组成特征和来源上存在一定差异。B 水库样本中存在长波类腐殖质 C1($E_s = 350 \text{ nm}$, $E_m = 454 \text{ nm}$)、类色氨酸物质 C2($E_s = 300 \text{ nm}$, $E_m = 361 \text{ nm}$)和类色氨酸 C3($E_s = 220 \text{ nm}/250 \text{ nm}$, $E_m = 347 \text{ nm}$)3 个荧光组分,而 A 水库样本中存在长波类腐殖质 C1、类色氨酸物质 C2 两个荧光组分,说明 A 水库的组成特征相对更加简单。DOM 吸收参数特征分析显示,A 水库水质状况良好,其 DOM 相对分子质量较大,主要来自自生源;而 B 水库处于富营养状态,其 DOM 相对分子质量较小,富里酸成分和水体芳香性较高,水生环境中维管束植物输入较为丰富,主要来自入库河流和自生源。光谱指标差异性分析显示,A 水库 DOM 外源输入比例小于 B 水库,同时 A 水库的水质污染源更多以陆源输入为主。研究揭示了水库中 DOM 的光学特性,可反映水库的环境污染程度和富营养化程度,为进一步探究 DOM 在不同水源特征水库的环境行为特征及水库水质保护等提供参考。

关键词 引黄工程 水源水库 溶解性有机物(DOM) 三维荧光光谱 紫外-可见光谱技术 平行因子分析

中图分类号: TU991 **文献标识码**: A **文章编号**: 1009-0177(2024)05-0061-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.05.007

Comparison of Optical Characteristics of Dissolved Organic Matter in Reservoirs with Different Water Source Characteristics

SUN Xianpeng^{1,2,*}, ZHAO Yanjing³, YANG Yongrui³, SHI Jianchao³, LIU Xuyang⁴

(1. Qingdao Drainage Operation Service Center, Qingdao 266000, China;

2. Qingdao Hairun Water Supply Group Co., Ltd., Qingdao 266000, China;

3. School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai 264003, China;

4. Qingdao Baifa Seawater Desalination Co., Ltd., Qingdao 266041, China)

Abstract To investigate the differences in dissolved organic matter (DOM) in terms of molecular weight, composition, and sources between the A reservoir (a reservoir that receives water from the "Yellow River Diversion Project") and B reservoir (general type reservoir), UV-visible spectroscopy (UV-vis) and three-dimensional fluorescence spectroscopy (EEMs) combined with parallel factor analysis were used to study the absorption and fluorescence characteristics of DOM in the water of the A reservoir and B reservoir. The results showed that both reservoirs had strong autochthonous characteristics in their DOM, but there were differences in composition and

[收稿日期] 2023-10-07

[基金项目] 山东省自然科学基金(ZR2020QE225)

[通信作者] 孙贤鹏(1986—),男,硕士,高级工程师,研究方向为供排水处理技术、运营管理等,E-mail:xianpengandyou@163.com。

sources. In the B reservoir samples, there were three fluorescence components: a long-wavelength humic-like substance C1 ($E_x = 350$ nm, $E_m = 454$ nm), a tryptophan-like substance C2 ($E_x = 300$ nm, $E_m = 361$ nm), and a tryptophan-like substance C3 ($E_x = 220$ nm/250 nm, $E_m = 347$ nm). In the A Reservoir samples, there were two fluorescence components: a long-wavelength humic-like substance C1 and a tryptophan-like substance C2, indicating that the composition of DOM in the A reservoir was relatively simpler. Analysis of the absorption characteristics of DOM showed that the water quality of the A reservoir was good, with larger molecular weight DOM mainly derived from autochthonous sources, while the B reservoir was in a eutrophic state, with smaller molecular weight DOM, higher fulvic acid content, and higher water aromaticity, mainly derived from inflowing rivers and autochthonous sources. Analysis of spectral indices showed that the proportion of exogenous input of DOM in the A reservoir was smaller than that in the B reservoir, and the pollution sources in the A reservoir were mainly from terrestrial inputs. The study reveals that the optical properties of DOM in reservoirs can reflect the degree of environmental pollution and eutrophication in reservoirs, which provides reference for further investigation of the environmental behavior characteristics of DOM in reservoirs with different water source characteristics and the protection of water quality in reservoirs.

Keywords Yellow River Diversion Project source water reservoir dissolved organic matter (DOM) three-dimensional fluorescence spectroscopy UV-visible spectroscopy (UV-vis) parallel factor analysis

青岛是一座美丽的沿海城市,但同时也是我国水资源极度匮乏的城市之一。为了解决城市水资源短缺的问题,青岛采取了“引黄济青”等工程(以下简称“引黄工程”)来引水。胶东“引黄调水工程”属于南水北调工程的重要组成,作为山东境内重要的水利基础设施,该工程具有优化资源配置,缓解胶东地区水资源供需矛盾及改善当地生态环境的重大意义^[1]。据统计,通过长距离调水工程输送的客水水量已经占到青岛城区生活用水水量的90%以上。这一举措对于缓解青岛的水资源压力起到了重要作用。而A水库作为“引黄工程”下游的调蓄水库,该水库的水质安全影响居民的生活质量。因此,有必要对“引黄工程”水源水库的水质进行对比评价,为水库管理措施优化提供数据支持,以保障当地居民的用水安全。

溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)主要由亲水性有机酸、类蛋白、类氨基酸、类腐植酸和碳水化合物等组成。水生生态系统中的DOM主要来源于水体内源(水生植物、浮游植物和微生物的原位生产和分解)和外源输入(包括降水、径流和废水)^[2]。了解DOM的光学特性有助于认识水生生态环境,从而能够有针对性地治理污染水体^[3]。同时,DOM一直是饮用水水处理过程的去除对象,其特征直接关系到饮用水处理工艺的设计、效率和消毒副产品的形成等。紫外-可见吸收光谱法和三维荧光光谱技术(EEMs)是常用于分析水体中DOM的方法。

近年来,国内外研究者对DOM吸收光谱特征

以及组成来源等研究主要集中于富营养型湖泊^[4]、海洋^[5]以及河口^[6]等水域。武俐等^[7]对小浪底库区水体DOM进行解析,分析了水沙调控前、中、后DOM的光谱参数、荧光强度及组分的差异,探讨了水体DOM的变化规律、来源及水沙调控对库区水质的影响。李琛^[8]对比分析了黄河上游中段流域典型梯级水库群冬季与夏季DOM荧光特性,明确了河段DOM的组分特征,解析了水库DOM的来源分布。然而,关于“引黄工程”水源水库的DOM报道尚不多见,完全针对“引黄工程”水源水库与普通类型水库水体的对比研究更鲜有报道。因此,研究对比不同水源特征水库中DOM的光学特性,对探究“引黄工程”水源环境污染和水质富营养化程度,提升水源保障水平有重要意义。

本研究旨在采用紫外可见光谱及三维荧光光谱-平行因子分析法,以B水库(普通类型水库)的水质特征为参照,对比分析A水库(“引黄工程”水源水库)的DOM来源、组成和分子特性,并通过分析两个水库的水质参数与光谱参数的相关性,以揭示水体营养盐与DOM的相关关系,有助于更深入地了解“引黄工程”水源水库和普通类型水库中的DOM来源、组成和分子特性,为优化水库管理措施提供科学依据。研究结果可为改善水质、保护水资源提供指导和参考,同时为流域环境质量的评价、环境提升技术与管理以及地区绿色发展规划等方面提供基础研究资料和技术性支持。

1 材料与方法

1.1 水库和采样点位

(1) A 水库

A 水库位于山东省青岛市西北部,是山东省“引黄工程”下游的调节水库,也是“引黄工程”的调蓄水库。该水库整体围坝呈八边形,坝长约为 14.3 km,总面积为 14 km²,设计水位高度为 14.2 m,总容量为 1.46 亿 m³,是青岛市重要的饮用水水源地,供应青岛市区 90% 以上的居民生活用水^[9]。

(2) B 水库

B 水库位于山东省枣庄市市中区、山亭区及临

沂市苍山县的交汇处,属淮河-南四湖流域运河水系西泇河上游。水库设计集水面积为 121 km²,总的控制流域面积为 14.91 km²,总库容为 8 404 万 m³,日供水量为 4 万 m³,属省重点中型水库,为目前枣庄市主要的城市供水水源地。

(3) 采样点位

图 1 为两个水库的采样点位置。2023 年 3 月对 A 水库表层水体(0.2 m)进行采集,在水库库区内共设置 26 个采样点,涵盖 A 水库库区周边全部水域。B 水库表层水体(0.2 m)于 2023 年 2 月采集,共设置了 24 个采样点,选取的样点覆盖水库整个库区水域。

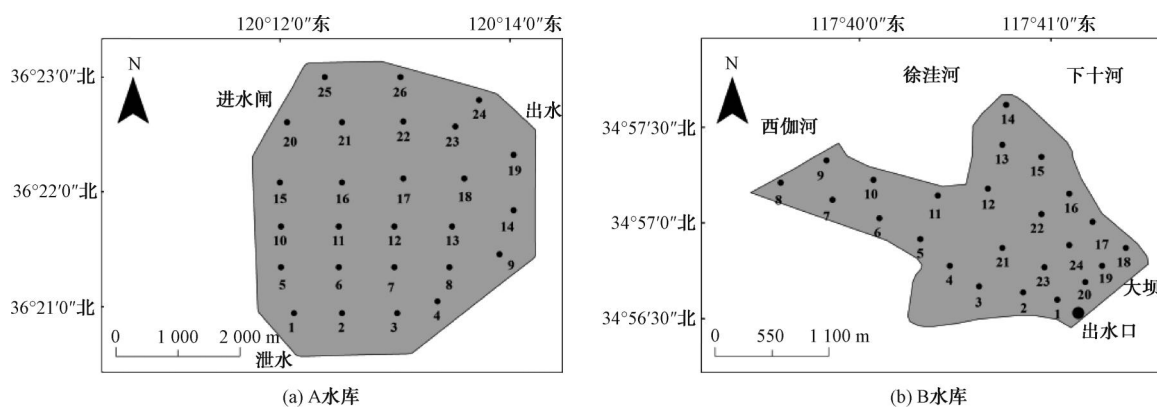


图 1 水库的采样点位置

Fig. 1 Location of Sampling Points in Reservoirs

1.2 试验方法

(1) 紫外-可见吸收光谱分析

试验采用 THERMO 分光光度计进行紫外-可见光谱扫描,首先进行仪器开机预热,时间为 30 min,以超纯水为空白对照,使用 10 mm 石英比色皿在 190~700 nm 进行吸光度测定,扫描间隔采用 1 nm^[1]。所得结果按照式(1)~式(3)计算 DOM 吸收系数^[10-12]。

$$a^*(\lambda) = 2.303 \cdot D(\lambda)/L \quad (1)$$

$$a(\lambda) = a^*(\lambda) - \frac{a^*(700) \cdot \lambda}{\lambda} \quad (2)$$

$$a(\lambda) = a(440)e^{S(400-\lambda)} \quad (3)$$

其中: $a^*(\lambda)$ ——未校正波长 λ 处的吸收系数, m⁻¹;

$D(\lambda)$ ——吸光度;

L ——光程路径, m;

$a(\lambda)$ ——经过散射校正后波长 λ 处的吸

收系数, m⁻¹;

λ ——波长, nm;

S ——指数函数曲线光谱斜率, μm^{-1} 。

$S_{275-295}$ 为波长在 275~295 nm 的光谱斜率,可表征相对分子质量大小、光化学反应活性及 DOM 的组成特征信息,能较好地预测 DOM 的来源。其非线性拟合计算如式(4)。

$$\ln(\lambda) = \ln A(300) - S(\lambda - 300) + \ln \frac{k}{2.303} \quad (4)$$

其中: $A(300)$ ——300 nm 波长下的吸光度;

k ——背景参数。

比紫外吸收系数(SUVA₂₅₄)为 $a(254)$ 和可溶性有机碳(DOC)的比值,它一般与 DOM 的腐殖化程度和芳香性成正比,其值越高表示 DOM 的腐殖化程度和芳香性越高^[13]。SUVA₂₅₄ 计算如式(5)。

$$U = a(254)/C_{\text{DOC}} \quad (5)$$

其中: U —— $SUVA_{254}$ 的值, $L/(mg \cdot m)$;

$\alpha(254)$ ——波长 254 nm 的吸收系数, m^{-1} ;

C_{DOC} ——DOC 的质量浓度, mg/L 。

在本研究中,光谱斜率比值 S_R 为 $S_{275 \sim 295}$ 与 $S_{350 \sim 400}$ 的比值,其值越低说明有更多的外源 DOM 输入,反之,则代表更多自生源 DOM^[14]。250 nm 和 365 nm 处的紫外吸收系数之比为分子质量参数 M 值,与 DOM 分子质量呈负相关^[15]。

(2) 三维荧光光谱分析

水样采用 F97 Pro 荧光分光光度计进行三维荧光光谱的测定^[16]。分别采用荧光指数(FI)、腐殖化指数(HIX)、自生源指数(BIX)和新鲜度指数($\beta : \alpha$)等荧光特征参数对比 A 水库和 B 水库 DOM 来源、腐殖化程度、自生源特性以及水体生物活性。

(3) 水质参数分析方法

TN、TP、氨氮、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 的测定参考了《水和废水监测分析方法》(第四版)^[17]或者相应的标准方法,使用 3 个平行样进行每次指标测定并取平均值,以避免因个别样本误差而导致的不准确性。DOC 浓度的测定使用 TOC 分析仪(TOC-L CPH)。

(4) 其他参数分析方法

采用 IBM SPSS Statistics 27 进行均值、标准差

和均值间差异显著性水平 t 检验(t -test)等数据统计分析;采用 ArcGIS 10.7 软件绘制水库采样点分布图,其余图片采用 OriginPro 2022 软件绘制。

2 结果与讨论

2.1 DOM 吸收光谱特征分析

2.1.1 DOM 吸收参数特征对比

利用吸收参数 $S_{275 \sim 295}$ 、 S_R 、 M 值和 $SUVA_{254}$,对 A 水库(“引黄工程”水源水库)和 B 水库(普通类型水库)的 DOM 相对分子质量的大小、来源和组成特征进行对比分析^[18]。两个水库的参数 DOM 吸收参数特征对比如图 2 所示。

指数函数斜率 $S_{275 \sim 295}$ 与 DOM 的相对分子质量呈现显著的负相关性,A 水库 $S_{275 \sim 295}$ 均值为 0.022 nm^{-1} ,B 水库 $S_{275 \sim 295}$ 均值为 0.027 nm^{-1} ,说明相对于 B 水库,A 水库的 DOM 相对分子质量较大,且自生源有机质较多。两水库 S_R 均值分别为 1.73 和 0.24,A 水库的 S_R 大于 1,说明 DOM 主要来自自生源;B 水库的 S_R 小于 1,说明 DOM 主要以外源输入为主。究其原因,B 水库的水源涵盖了多条入库河流,上游河流不断将陆源有机物带入水库,导致 B 水库中自源产生的 DOM 相对较少。相反,A 水库是一座平原堤坝水库,没有入库河流的输入,其 DOM

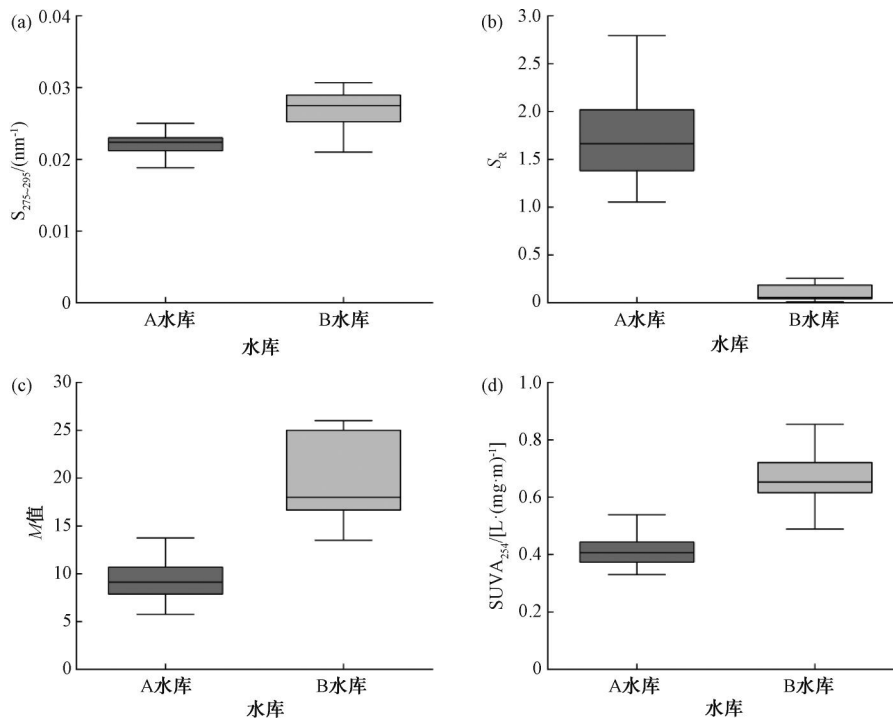


图 2 两个水库的吸收参数对比结果

Fig. 2 Comparison Results of Absorption Parameters between Two Reservoirs

主要来自自生源。这意味着 A 水库内的有机质主要是在水库内自身形成的,而 B 水库的有机质则主要来自入流河流带入的陆源有机物。因此,A 水库的 DOM 相对分子质量较大,且自生源有机质较多,而 B 水库中的 DOM 相对分子质量较小,自源产生的有机质较少。

图 2(c)和图 2(d)分别为两水库表层水体 M 值和 $SUVA_{254}$ 分布。整体来看,A 水库 M 值均值为 9.23,B 水库 M 值均值为 23。表明 B 水库相对于 A 水库水体中水溶性有机物分子质量小,且富里酸成分较高。究其原因,可能是 A 水库作为“引黄工程”的调蓄水库,其水质状况良好^[19];而 B 水库由于在 20 世纪 90 年代进行网箱养殖对水库水体造成了严重污染,虽然近年来政府已经取缔了网箱养鱼,但水体仍处于富营养状态。A 水库 $SUVA_{254}$ 的均值为 $0.41\text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$,B 水库 $SUVA_{254}$ 的均值为 $0.87\text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$,说明 B 水库相较于 A 水库水体中 DOM 所含不饱和共轭双键更多,水生环境在维管束植物输入更为丰富^[20]。这可能和 B 水库周边人为扰动较大,居民生活污水和高生化指标的禽畜污水输入以及内源污染严重有关。

综上,DOM 吸收参数表明 A 水库相对于 B 水库 DOM 相对分子质量更大,自生源有机质更多。A 水库为“引黄工程”水源水库,相对于普通水库水力停留时间更短,有机质与水解微生物的接触时间也更短,从而导致 DOM 相对分子质量较大。此外,A 水库中丰富的低芳香性的 DOM 有可能是水库中的微生物降解陆地有机质以及浮游动植物的遗骸或者粪便产生的^[21]。

2.1.2 DOM 吸收参数与水质指标的相关性分析

对 A 水库和 B 水库表层水体样本进行了皮尔逊相关性分析,探讨水质指标 TN、TP、DOC、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、氨氮和吸收光谱参数 $a(254)$ 、 $a(355)$ 、 M 、 $S_{275-295}$ 、 S_R 的相关关系,分析结果如表 1 所示。由表 1 可知,B 水库水质指标未表现出与吸收参数之间显著的相关性。A 水库 TN 与 $S_{275-295}$ 呈现显著的负相关性($P<0.01$)。 NO_3^- -N 与 $a(254)$ ($P<0.05$)和 $a(355)$ ($P<0.01$)呈现显著的正相关性,与 M 值($P<0.05$)和 $S_{275-295}$ ($P<0.01$)呈现显著的负相关性,氨氮与 $a(254)$ ($P<0.05$)呈现显著的正相关性,表明 TN、 NO_3^- -N、氨氮等水质指标浓度升高可能导致 DOM 浓度升高,或者这些指标与 DOM 具有一定的同源性。

表 1 两水库的水质指标与吸收参数相关性分析
Tab. 1 Correlation Analysis of Water Quality Indices and Absorption Parameters in Two Reservoirs

水库类型	水质指标	$a(254)$	$a(355)$	M	$S_{275-295}$	S_R
A 水库	TN	0.319	0.353	-0.266	-0.510 **	0.102
	TP	0.290	0.164	-0.029	-0.287	0.379
	DOC	0.103	0.050	-0.005	-0.053	0.124
	NO_3^- -N	0.460 *	0.517 **	-0.451 *	-0.650 **	0.090
	NO_2^- -N	0.116	0.167	-0.268	-0.301	0.107
	氨氮	0.484 *	0.371	-0.309	-0.345	0.320
B 水库	TN	0.220	0.141	-0.273	-0.309	-0.174
	TP	0.080	0.041	-0.263	-0.303	-0.001
	DOC	-0.027	0.016	0.000	-0.176	0.047
	NO_3^- -N	0.038	-0.037	-0.214	-0.170	-0.151
	NO_2^- -N	-0.037	-0.060	-0.077	-0.235	0.012
	氨氮	-0.032	-0.077	0.061	-0.332	-0.040

注: * 表示在 0.05 级别(双尾),相关性显著; ** 表示在 0.01 级别(双尾),相关性显著。

2.2 水库的荧光组分特征分析

由表 2 可知,通过平行因子分析对两个水库的样品进行三维荧光解析,解析出 3 个荧光组分,分别为 C1($E_x=350\text{ nm}$, $E_m=454\text{ nm}$)、C2($E_x=300\text{ nm}$,

$E_m=361\text{ nm}$)和 C3($E_x=220\text{ nm}/250\text{ nm}$, $E_m=347\text{ nm}$)。经过文献对比以及结合前人相关研究结果可知,C1 长波类腐殖质,具有一个激发峰和发射峰;C2 的激发和发射波长均在 M 峰范围内 [$E_x/E_m=$

(290~310) nm/(370~410) nm],为类色氨酸物质; 年在向阿姆斯特丹供应饮用水的两家处理站的样品
C3 为类色氨酸,属于类蛋白质。Baghoth 等^[22] 2011 中,同样发现与本文 C3 相对应的组分。

表 2 3 种荧光组分光谱特征
Tab. 2 Spectral Characteristics of Three Fluorescent Components

组分	物质	本研究 E_x/E_m	其他研究 E_x/E_m
C1	长波类腐殖质	350 nm/454 nm	(320~360) nm/(420~480) nm ^[16]
C2	类色氨酸物质	300 nm/361 nm	(290~310) nm/(370~410) nm ^[23]
C3	类色氨酸	220 nm/347 nm, 250 nm/347 nm	<250 nm/345 nm, 290 nm/345 nm ^[24]

2.3 荧光组分分布特征分析

采用总荧光强度表征 DOM 的浓度高低。图 3 为 PARAFAC 解析出 3 个荧光组分及其激光发射波长位置。DOM 组分荧光强度及相对比例如图 4 所

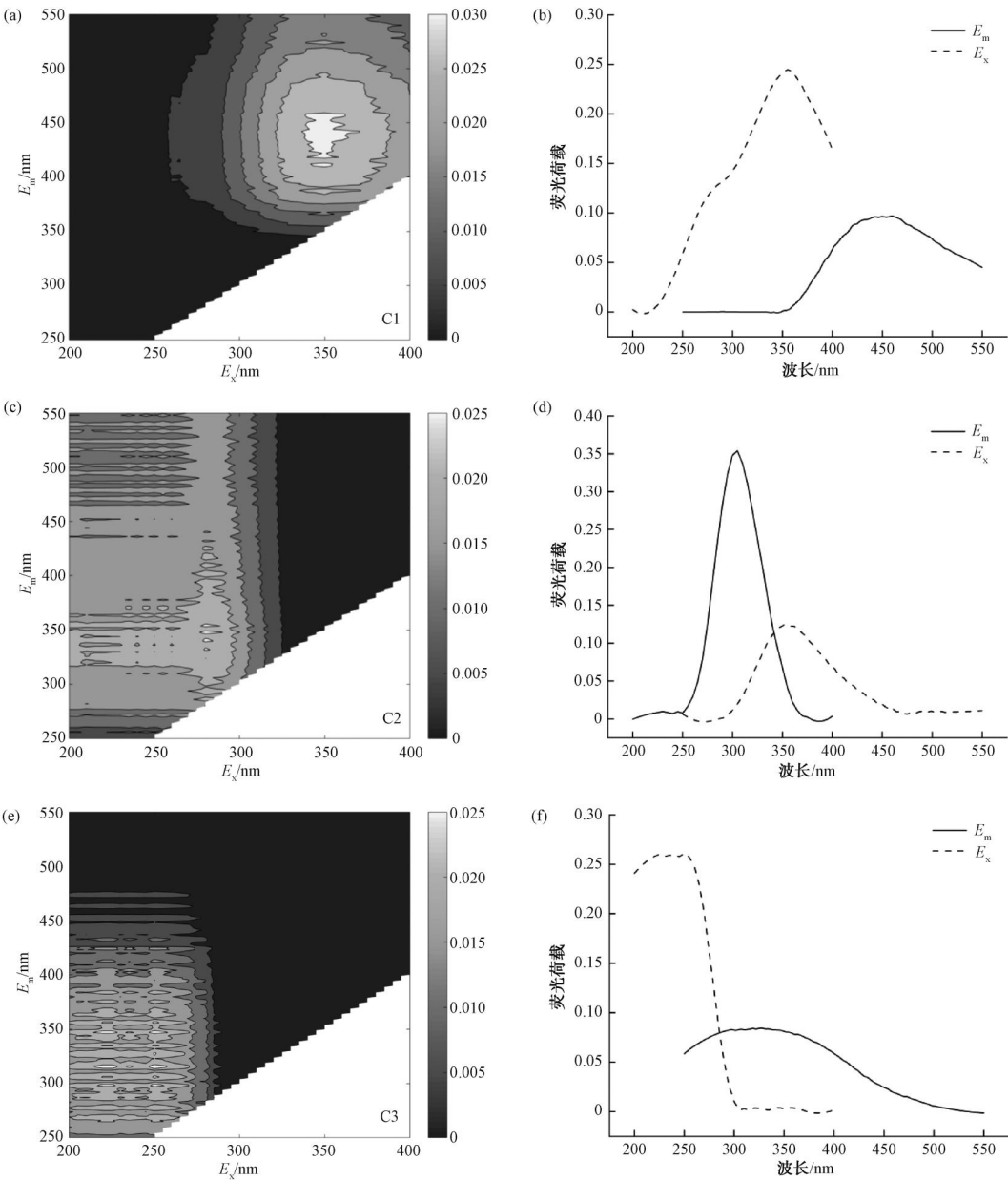


图 3 PARAFAC 解析出 3 个荧光组分及其激光发射波长位置

Fig. 3 PARAFAC for 3 Fluorescent Components Resolve and the Laser Emission Wavelength Positions

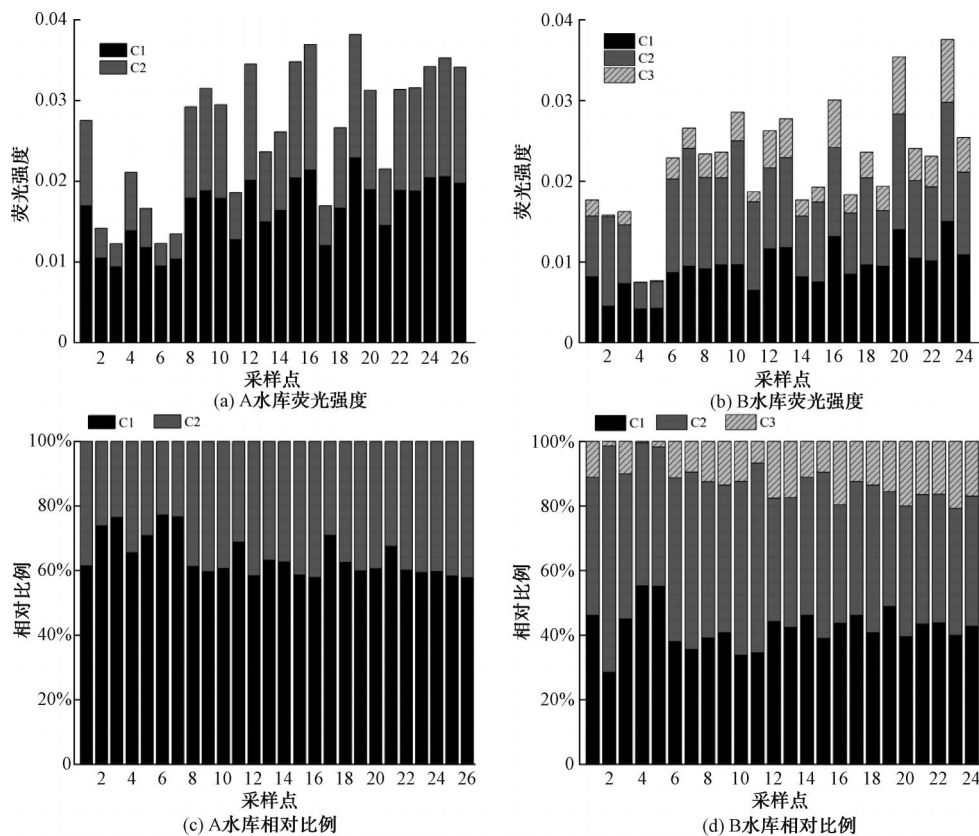


图 4 DOM 组分荧光强度及相对比例

Fig. 4 Fluorescence Intensity and Relative Ratio of DOM Components

示,可知 A 水库的总荧光强度高于 B 水库。此外,还可以看出 A 水库的类腐殖质荧光强度明显高于 B 水库,但 A 水库的类蛋白荧光强度及相对比例却低于 B 水库。由此可见,从总荧光强度表征结果来看,A 水库的水质优于 B 水库。B 水库则是因为人类活动的影响,导致其内源性污染问题十分严重。

进一步对长波类腐殖质组分 C1、类色氨酸物质 C2 和类色氨酸 C3 3 个荧光峰进行相关性分析,结果如表 3 所示。结果显示,A 水库 C1 和 C2 也呈显著相关($P<0.01$),B 水库 C1、C2 和 C3 呈显著相关,表明两水库的 DOM 样本中类腐殖质、类色氨酸物质和类色氨酸存在同源性。A 水库 DOM 组分间的相关性高于 B 水库,表明 A 水库的 DOM 来源相对更加简单,可能与其自生源特性有关,而 B 水库受外源输入影响较大,因此 DOM 来源相对复杂。

2.4 荧光特征指数及差异性分析

2.4.1 不同类型水库 DOM 荧光特征对比

不同水体 DOM 特征光学参数对比结果如图 5 所示。FI 值在两个不同类型水库间的差异较小,A 水库 FI 均值为 1.80,表明水库 DOM 主要以自生源

表 3 DOM 组分间的相关性分析

Tab. 3 Correlation Analysis among DOM Components				
水库类型	组分	C1	C2	C3
A 水库	C1	1	0.994 **	—
	C2	—	1	—
B 水库	C1	1	0.635 **	0.986 **
	C2	—	1	0.619 **
	C3	—	—	1

输入为主;B 水库 FI 均值为 1.71,表明水库 DOM 具有自生源和外源双重来源,并且 B 水库 DOM 外源输入比例大于 A 水库。A 水库 HIX 均值为 1.16,B 水库 HIX 均值为 1.36,两水库 HIX 均值都小于 1.5,表明 DOM 腐殖化程度都较弱^[25]。

BIX 主要表征 DOM 自生贡献的比例,BIX 越大,自生源特性越强^[16]。A 水库 BIX 均值为 1.20,B 水库 BIX 均值为 2.04,两水库 BIX 均值均大于 1,表明水体具有明显的自生源组分,DOM 主要由生物或细菌等产生^[26]。 $\beta:\alpha$ 是评估水体生物活性的重要依据,其值越大表明水体生物活性越强^[25],A 水库 $\beta:\alpha$ 均值为 0.90,B 水库 $\beta:\alpha$ 均值为 0.95,表明两水库的水体微生物活性相差不大。

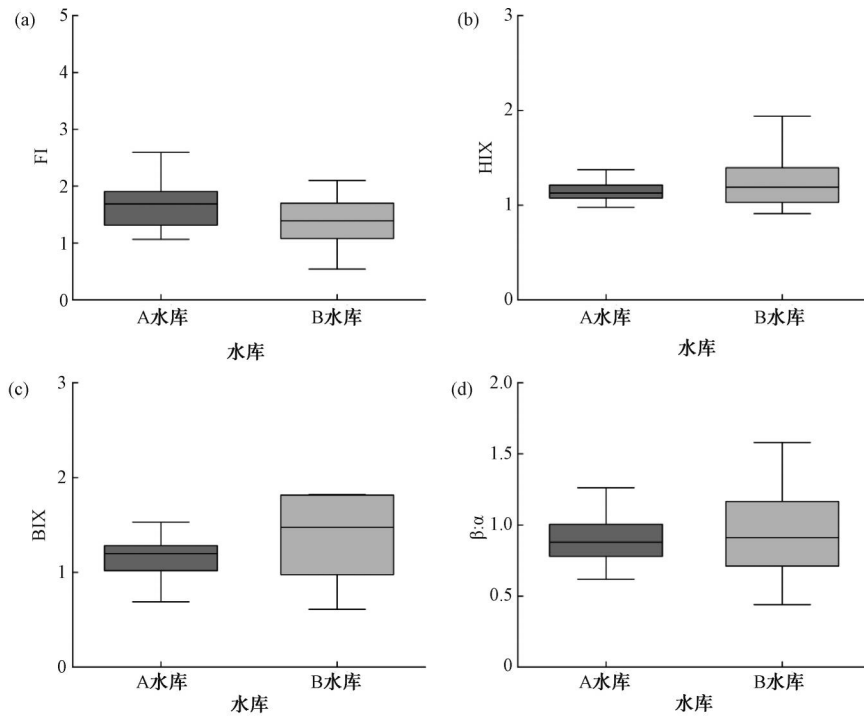


图5 两个水库荧光参数对比

Fig. 5 Comparison of Fluorescence Parameters between Two Reservoirs

综上所述,荧光参数 FI、HIX 和 BIX 均表明 A 水库 DOM 来源以内源为主,具有较强的自生源特性,腐殖化程度较弱,与杨永锐等^[27]对门楼水库(“引黄工程”水源水库)丰水期和平水期研究所得结论相似。B 水库 DOM 具有自生源和外源双重来源,入库河流及人类活动是影响 DOM 来源及性质的重要因素^[28]。在空间角度上,流域内人类活动扰动和城镇化易导致水库水体中 DOM 陆源类腐殖质酸的贡献减少从而使类蛋白质组分增加,造成水质恶化^[29]。

2.4.2 不同类型水库 DOM 荧光参数与水质指标的相关性分析

进一步研究两个不同类型水库表层水体样品的 DOM 特征,本研究对 A 水库和 B 水库表层水体样本进行了皮尔逊相关性分析,探讨了水质指标 TN、TP、DOC、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、氨氮和荧光参数 FI、HIX、BIX、 $\beta:\alpha$ 的相关关系,结果如表 4 所示。由表可知,通过水质指标与荧光参数之间的相关性分析,发现 B 水库 TN 与 FI(均值为 1.71)和 HIX(均值为 1.36)呈现显著正相关($P<0.05$),说明 B 水库的 TN 与强腐殖化特征及陆源特征的 DOM 有关;而 DOC 与 HIX 呈现显著负相关($P<0.05$),说明 B 水库 DOM 具有内源腐殖质特性。而 A 水库 FI(均值为

1.80)与 TN、DOC、 NO_3^- -N 均呈现显著负相关($P<0.01$),即 TN、DOC 和 NO_3^- -N 升高时,A 水库 FI 降低,说明水库中 DOM 受到陆源输入影响,也表明水库水质的污染源更多以陆源输入为主^[30]。此外,氨氮与 HIX 呈现显著正相关($P<0.05$),说明 A 水库氨氮更多来自陆源输入腐殖质的分解过程。

表 4 两水库的水质指标与荧光参数相关性分析

Tab. 4 Correlation Analysis of Water Quality Indices and Fluorescence Parameters in Two Reservoirs

水库类型	水质指标	FI	HIX	BIX	$\beta:\alpha$
A 水库	TN	-0.557 **	-0.197	0.123	-0.012
	TP	-0.180	-0.068	0.024	0.229
	DOC	-0.537 **	-0.269	0.228	0.064
	NO_3^- -N	-0.558 **	-0.256	0.186	-0.052
	NO_2^- -N	-0.282	-0.008	0.046	0.077
	氨氮	0.143	0.391 *	-0.154	-0.031
B 水库	TN	0.458 *	0.474 *	0.248	0.051
	TP	-0.075	-0.091	-0.095	0.360
	DOC	-0.389	-0.513 *	0.346	0.072
	NO_3^- -N	-0.130	-0.090	-0.365	-0.190
	NO_2^- -N	0.119	0.026	0.117	-0.063
	氨氮	-0.223	-0.256	0.344	0.154

3 结论

(1)通过平行因子分析得出 B 水库(普通类型水库)样本中存在长波类腐殖质 C1($E_x = 350 \text{ nm}$, $E_m = 454 \text{ nm}$)、类色氨酸物质 C2($E_x = 300 \text{ nm}$, $E_m = 361 \text{ nm}$)和类色氨酸 C3($E_x = 220 \text{ nm}/250 \text{ nm}$, $E_m = 347 \text{ nm}$)3 个荧光组分,A 水库样本中存在长波类腐殖质 C1、类色氨酸物质 C2 两个荧光组分,引黄水源水库的 DOM 组分来源相对更加简单。

(2)由 DOM 吸收参数特征分析可知,A 水库的 DOM 相对分子质量较大,而 B 水库的 DOM 相对分子质量较小;A 水库的 DOM 主要来自自生源,而 B 水库的 DOM 来源包括入库河流和自生源;A 水库的水质较好,而 B 水库富里酸成分较高,水生环境中维管束植物输入较为丰富,表明富营养化程度较高,可能是内源水体污染导致的。

(3)通过各项光谱指标差异性分析得出 A 水库 DOM 外源输入比例小于 B 水库,同时 A 水库的水质污染源更多以陆源输入为主。两水库均有较强的自生源特征,腐殖化程度都较弱,并且微生物活性相差不大。

参考文献

- [1] 杨永锐,史建超,易齐涛,等. 引黄水源水库平-丰水期有色可溶性有机物(CDOM)的来源、组成及差异分析[J]. 湖泊科学, 2023, 35(5): 1635-1646.
YANG Y R, SHI J C, YI Q T, et al. Variation analysis of source and composition of CDOM in a source water reservoir of Yellow River diversion project during normal and wet seasons [J]. Journal of Lake Sciences, 2023, 35(5): 1635-1646.
- [2] 张天芳,王晶晶,吴春山,等. 水体中溶解性有机质对有机污染物降解机制的研究进展[J]. 海峡科学, 2017(10): 10-12.
ZHANG T F, WANG J J, WU C S, et al. Research progress on the degradation mechanism of organic pollutants by dissolved organic matter in water bodies [J]. Strait Science, 2017(10): 10-12.
- [3] 吴丰昌,王立英,黎文,等. 天然有机质及其在地表环境中的重要性[J]. 湖泊科学, 2008(1): 1-12.
WU F C, WANG L Y, LI W, et al. Natural organic matter and its significance in terrestrial surface environment[J]. Journal of Lake Sciences, 2008(1): 1-12.
- [4] 叶琳琳,吴晓东,刘波,等. 巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3186-3193.
YE L L, WU X D, LIU B, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of dissolved organic matter and influencing factors in Lake Chaohu[J]. Environmental Science, 2015, 36(9): 3186-3193.
- [5] 闫丽红,陈学君,苏荣国,等. 2010 年秋季长江口口外海域 CDOM 的三维荧光光谱-平行因子分析[J]. 环境科学, 2013, 34(1): 51-60.
YAN L H, CHEN X J, SU R G, et al. Resolving characteristic of CDOM by excitation-emission matrix spectroscopy combined with parallel factor analysis in the seawater of outer Yangtze Estuary in autumn in 2010[J]. Environmental Science, 2013, 34(1): 51-60.
- [6] DONG Q, LI P, HUANG Q, et al. Occurrence, polarity and bioavailability of dissolved organic matter in the Huangpu River, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(9): 1843-1850.
- [7] 武俐,宋百惠,杨萌,等. 水沙调控对黄河小浪底水库溶解性有机质的影响研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(3): 216-225.
WU L, SONG B H, YANG M, et al. Influence of water-sediment regulation on dissolved organic matter in Xiaolangdi Reservoir of the Yellow River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(3): 216-225.
- [8] 李琛. 黄河上游梯级开发影响下溶解性有机碳的输移特征及通量研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
LI C. Study on transport characteristics and flux of dissolved organic carbon under the influence of cascade development in the upper reaches of the Yellow River[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021.
- [9] 丁宁. 青岛棘洪滩水库微生物群落季节变化特征及影响因素[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2022.
DING N. Seasonal variation and influencing factors of bacterial community in Jihongtan Reservoir, Qingdao [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2022.
- [10] BRICAUD A, MOREL A, PRIEUR L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains [J]. Limnol Oceanogr, 1981, 26(1): 43-53.
- [11] ZHANG Y L, YIN Y, FENG L Q, et al. Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis [J]. Water Research, 2011, 45(16): 5110-5122.
- [12] KEITH D J, YODER J A, FREEMAN S A. Spatial and temporal distribution of coloured dissolved organic matter (CDOM) in Narragansett Bay, Rhode Island; Implications for phytoplankton in coastal waters[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2002, 55(5): 705-717.
- [13] 宁成武,包妍,黄涛,等. 夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化[J]. 环境科学, 2021, 42(8): 3743-3752.
NING C W, BAO Y, HUANG T, et al. Sources and spatial variation of dissolved organic matter in summer water of inflow rivers along Chaohu Lake watershed[J]. Environmental Science, 2021, 42(8): 3743-3752.

- [14] 高洁, 江韬, 李璐璐, 等. 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 151-162.
- GAO J, JIANG T, LI L L, et al. Ultraviolet-visible(UV-Vis) and fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter(DOM) in soils of water-level fluctuation zones of the Three Gorges Reservoir Region [J]. Environmental Science, 2015, 36(1): 151-162.
- [15] 牛城, 张运林, 朱广伟, 等. 天目湖流域 DOM 和 CDOM 光学特性的对比[J]. 环境科学研究, 2014, 27(9): 998-1007.
- NIU C, ZHANG Y L, ZHU G W, et al. Comparison of optical properties of DOM and CDOM in Lake Tianmuhu catchment[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(9): 998-1007.
- [16] 黄廷林, 方开凯, 张春华, 等. 利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性[J]. 环境科学, 2016, 37(12): 4577-4585.
- HUANG T L, FANG K K, ZHANG C H, et al. Optical characteristics of dissolved organic matter from two different full mixed reservoirs in winter based on UV-vis and EEMs [J]. Environmental Science, 2016, 37(12): 4577-4585.
- [17] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- State Environmental Protection Administration, Editorial Committee of *Analytical Methods for Water and Wastewater Monitoring*. Analytical methods for water and wastewater monitoring[M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press. 2002: 243-57.
- [18] 陈立国, 宋美华, 赵文竹. 棘洪滩水库水质模糊评价[J]. 山东水利, 2016(7): 51-52, 54.
- CHEN L G, SONG M H, ZHAO W Z. Fuzzy evaluation of water quality in Echinohontan Reservoir [J]. Shandong Water Resources, 2016(7): 51-52, 54.
- [19] ZHOU L, ZHOU Y Q, HU Y, et al. Hydraulic connectivity and evaporation control the water quality and sources of chromophoric dissolved organic matter in Lake Bosten in arid northwest China [J]. Chemosphere, 2017, 188: 608-617. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.006.
- [20] LI S J, ZHANG J Q, MU G Y, et al. Spatiotemporal characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) and CDOM-DOC relationships for highly polluted rivers [J]. Water, 2016, 8: 399. DOI: 10.20944/preprints201608.0193.v1.
- [21] 施静, 董晓晨, 汤庆会, 等. 阳澄湖原水中溶解性有机物变化特征及来源分析[J]. 净水技术, 2022, 41(11): 33-39.
- SHI J, DONG X C, TANG Q H, et al. Variation characteristics and source analysis of dissolved organic matter in Yangcheng lake raw water[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(11): 33-39.
- [22] BAGHOTH S A, SHARMA S K, AMY G L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC [J]. Water Research, 2011, 45(2): 797-809.
- [23] WEI H, JIN H. Conservative behavior of fluorescence EEM-PARAFAC components in resin fractionation processes and its applicability for characterizing dissolved organic matter [J]. Water Research, 2015, 83: 217-226. DOI: 10.1016/j.watres.2015.06.044.
- [24] 药怡良, 赵卫红, 苗辉. 基于三维荧光光谱结合平行因子分析对春季北黄海有色溶解有机物的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(8): 2532-2537.
- YAO Y L, ZHAO W H, MIAO H. A study of colored dissolved organic matter in the northern Yellow Sea in spring based on three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(8): 2532-2537.
- [25] ZHANG Y, ZHANG E, YIN Y, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude [J]. Limnology and Oceanography, 2010, 55(6): 2645-59.
- [26] 黄廷林, 方开凯, 张春华, 等. 荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3394-3401.
- HUANG T L, FANG K K, ZHANG C H, et al. Analysis of distribution characteristics and source of dissolved organic matter from Zhoucun Reservoir in summer based on fluorescence spectroscopy and PARAFAC[J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3394-3401.
- [27] 杨永锐. 引黄水源水库水质与溶解性有机物特征研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2023.
- YANG Y R. Study on water quality and DOM characteristics in source water reservoir of the Yellow River diversion project[D]. Yantai: Yantai University, 2023.
- [28] TANG J F, WANG W D, YANG L, et al. Seasonal variation and ecological risk assessment of dissolved organic matter in a peri-urban critical zone observatory watershed [J]. Science of the Total Environment, 2020, 707: 136093. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136093.
- [29] 俞晓琴, 孟先强, 吴华武, 等. 青海湖流域有色可溶性有机物来源与特征分析[J]. 环境科学, 2022, 43(2): 826-836.
- YU X Q, MENG X Q, WU H W, et al. Source and optical dynamics of chromophoric dissolved organic matter in the watershed of Lake Qinghai [J]. Environmental Science, 2022, 43(2): 826-836.
- [30] 陈雪霜, 江韬, 卢松, 等. 典型水库型湖泊中 CDOM 吸收及荧光光谱变化特征: 基于沿岸生态系统分析[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4168-4178.
- CHEN X S, JIANG T, LU S, et al. Spectral characteristics of chromophoric dissolved organic matter (DOM) from a typical reservoir lake from inland of Three Gorges reservoir areas; In the view of riparian ecosystem analysis[J]. Environmental Science, 2016, 37(11): 4168-4178.