



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150240

## 天津大沽排污河及大沽沙航道水体中 CDOM 光谱分析

王凤娟<sup>1</sup>, 董景岗<sup>1,2</sup>

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457)

**摘要:** 应用紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱对大沽排污河及大沽沙航道水体中有色溶解有机物(CDOM)的空间分布、组成、来源进行了分析. 结果显示吸收系数  $a_{355}$  变化范围为  $1.73 \sim 23.62 \text{ m}^{-1}$ , CDOM 丰度空间分布为大沽排污河下游最高, 上游次之, 大沽沙航道最低, 表明大沽排污河下游水体有机污染负荷最大. CDOM 荧光物质包括类蛋白质(T1、T2)和类腐殖质(A、C、M)两类组分, 以类蛋白质组分的百分比最高, 但相关性分析表明类腐殖质组分与 CDOM 的吸收相关性更好. A 峰和 C 峰对应的最大发射波长及紫外-可见吸收光谱参数  $E_{253/203}$  结果显示, 大沽排污河下游水体 CDOM 芳香性较高, 且芳香环取代基中含有较多的羟基、羰基、羧基、酯基. 荧光指数  $\text{HIX}_b$  显示大沽排污河下游水体 CDOM 来源以陆源输入(工业废水)为主, 而排污河上游及航道水体 CDOM 主要由生物活动产生.

**关键词:** 排污河; 有色溶解有机物; 紫外-可见吸收光谱; 三维荧光光谱

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2017)02-0042-07

## Spectroscopic Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Water of Dagu Drainage River and Dagusha Channel in Tianjin

WANG Fengjuan<sup>1</sup>, DONG Jinggang<sup>1,2</sup>

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin 3000457, China)

**Abstract:** The spatial distribution, composition, and sources of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the water of Dagu Drainage River and Dagusha Channel were analyzed by using UV-Vis absorption spectra and excitation-emission matrix spectra. The results indicated that the CDOM absorption coefficient,  $a_{355}$ , ranged from  $1.73 \text{ m}^{-1}$  to  $23.62 \text{ m}^{-1}$ . The abundance of CDOM was highest in the downstream of Dagu Drainage River, followed by the upstream of the river, and then the Dagusha Channel, which showed that the organic pollution loads were the largest in the downstream of Dagu Drainage River. Protein-like peaks (T1, T2) and humic-like peaks (A, C, M) were founded in the studied area, and the protein-like components accounted a larger proportion, while a closer relationship existed between humic-like components and the absorption of CDOM. The results of  $\text{Em}_{\text{max}}$  of peak A and C and the UV-Vis spectrum parameter,  $E_{253/203}$ , suggests that CDOM in the water of the downstream of Dagu Drainage River exhibited a higher aromaticity. Besides, the aromatic rings contained a great deal of hydroxyl, carbonyl carboxyl, and ester groups. The humification index  $\text{HIX}_b$  suggested that the sources of CDOM in the downstream of Dagu Drainage River were mainly terrestrial inputs (industrial sewage), while in the upstream of Dagu Drainage River and Dagusha Channel, CDOM was mainly caused by microbial activities.

**Key words:** drainage river; CDOM; UV-Vis absorption spectra; excitation-emission matrix spectra (EEMS)

溶解有机物(dissolved organic matter, DOM)是具有复杂结构和组成的有机混合物, 其在水环境中较为活跃, 能够影响水体酸碱度、痕量金属的迁移、毒

性、生物有效性以及 N、P 等营养元素的生物地球化学循环, 在水生态系统中发挥重要作用<sup>[1]</sup>. 有色溶解有机物(chromophoric dissolved organic matter,

收稿日期: 2015-12-10; 修回日期: 2016-02-20

基金项目: 天津市科技支撑计划重点资助项目(15ZCZDSF00620)

作者简介: 王凤娟(1991—), 女, 山东人, 硕士研究生; 通信作者: 董景岗, 副教授, dongjinggang@tust.edu.cn

数字出版日期: 2016-12-01; 数字出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20161201.1104.004.html>

CDOM)作为DOM的重要组成部分,具有吸收和荧光特性,利用这一特性不仅可以反映水中有机物的来源和组成信息,还能够一定程度上代替COD、BOD等传统有机污染指标来指示水中有机污染物的相对含量<sup>[2-3]</sup>,具有快速、简便、实时、无需消耗化学试剂的优点。目前对水体中CDOM特性的研究,多采用紫外-可见吸收光谱与三维荧光光谱,国内研究水域主要集中在自然水体,如太湖<sup>[4]</sup>、长江口<sup>[5]</sup>等,而对于典型城市人工纳污河流研究较少。

大沽排污河是天津市一条城市专用排污河道,污水类型以生活污水和工业废水为主,其河水通过大沽沙航道最终汇入渤海湾。随着天津市工业的快速发展,入河有机废水污染形势较为严峻,然而对大沽排污河水体有机污染的研究,仅见狄晓威等<sup>[6]</sup>对大沽排污河沿河水体CDOM的荧光分布特征的研究,并未涉及航道水体及CDOM吸收特性。紫外-可见吸收光谱具有仪器普及、操作简单、所需样品量少的优点,可实现CDOM的定量和定性分析,因此本文结合紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱对大沽排污河及大沽沙航道水体CDOM空间分布、组成、来源进行研究,进一步了解城市纳污河流水体CDOM的特性,为其他同类排污河水体CDOM的监测与研究提供参考。在一定程度上,也为大沽排污河及天津近岸水体有机污染物监测提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 水样的采集与预处理

为能系统地反映研究区域水体CDOM特征及空间分布情况,结合大沽排污河及大沽沙航道地理特征,在大沽排污河及大沽沙航道设置17个站位(图1)。于2015年5月采集表层水样,装在预先用稀盐酸洗涤过的棕色玻璃瓶中。低温运回实验室后,立即用0.2 μm聚碳酸酯膜(预先用质量分数10% HCl浸泡15 min,再用Milli-Q水充分淋洗)过滤,放入60 mL棕色玻璃瓶中(预先于马弗炉中450 °C灼烧5 h),置于冰箱中4 °C避光保存,待测。

### 1.2 样品的测定

#### 1.2.1 紫外-可见光谱测定

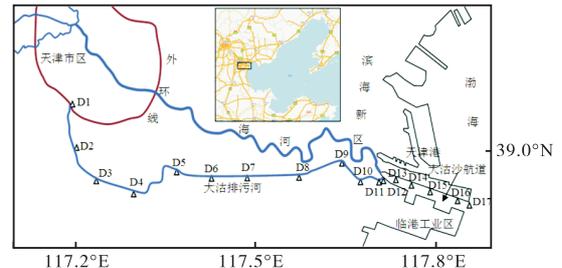
采用PE Lambda 35型紫外-可见分光光度计测定CDOM紫外-可见吸收光谱。石英比色皿光程为1 cm,以Milli-Q水为空白,扫描范围为200~800 nm。本文选用355 nm处的吸收系数来表征CDOM浓度,吸收系数 $a_\lambda$ 通过式(1)进行计算,并通

过式(2)减去680~700 nm范围内吸光度的平均值来校正仪器的基线漂移、散射或折射的影响<sup>[7]</sup>。

$$a_\lambda = 2.303 A_{\lambda_{\text{cor}}}/r \quad (1)$$

$$A_{\lambda_{\text{cor}}} = A_\lambda - A_{680-700} \quad (2)$$

式中: $a_\lambda$ 为特定波长 $\lambda$ 下的吸收系数,  $\text{m}^{-1}$ ;  $A_{\lambda_{\text{cor}}}$ 为校正后的吸光度;  $r$ 为石英比色皿光程, m;  $A_{680-700}$ 为680~700 nm吸光度的平均值。



D1. 津涞桥; D2. 青凝侯; D3. 津淄路; D4. 八二路; D5. 怡静园; D6. 天庆桥; D7. 汉港路; D8. 港塘路; D9. 万年桥; D10. 散货桥; D11. 节制闸; D12. 入海口; D13—D17 位于大沽沙航道内

图1 研究区域及站位分布示意图

Fig. 1 The studied area and the location of sampling sites

#### 1.2.2 三维荧光光谱测定

实验采用日立F-4600型分子荧光光度计测定CDOM三维荧光光谱。仪器参数:光源为150 W氙弧灯;PMT电压700 V;激发波长200~500 nm,步长5 nm;发射波长250~600 nm,步长2 nm;狭缝宽度均为5 nm;扫描速率12 000 nm/min;扫描光谱进行仪器的自动校正。荧光数据需扣除Milli-Q水数据以校正拉曼散射影响,瑞利散射区数据置零以校正瑞利散射影响,荧光强度单位为拉曼(Raman Units, R.U.)<sup>[8]</sup>,用surfer软件绘制三维荧光图谱。为避免高浓度样品内过滤效应,对不同站位水体CDOM样品进行适当稀释,使得 $A_{350} \leq 0.02$ 。所得数据乘以稀释倍数为原始荧光强度<sup>[9]</sup>。

#### 1.2.3 盐度的测定

本文盐度的测定根据《海洋调查规范》(GB 12763.2—2007)进行。

## 2 结果与分析

### 2.1 紫外-可见光谱结果与分析

#### 2.1.1 水体CDOM浓度分析

17个站位水体CDOM紫外-可见吸收光谱见图2。在250~550 nm,吸光度随波长增加而呈指数型衰减,550 nm后吸光度趋于0。根据CDOM吸光强度不同,可将17个站位分为3种类型:I类为高吸收

强度,包括 D1、D6—D11(除 D1 外,均位于大沽排污河下游); II 类为中等吸收强度,包括 D2—D5、D12(除 D12 外,均位于大沽排污河上游); III 类为低吸收强度,包括 D13—D17(均位于航道内). 由此可以看出这 3 类水体 CDOM 浓度总体呈现 I > II > III. 从图 3 可以清晰地看出各站位 CDOM 浓度的具体变化情况.

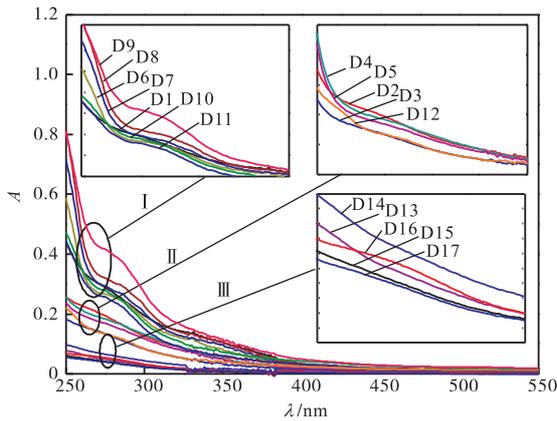


图 2 各站位水体 CDOM 紫外-可见吸收光谱图

Fig. 2 The UV-Vis absorption spectra of CDOM in different sampling sites

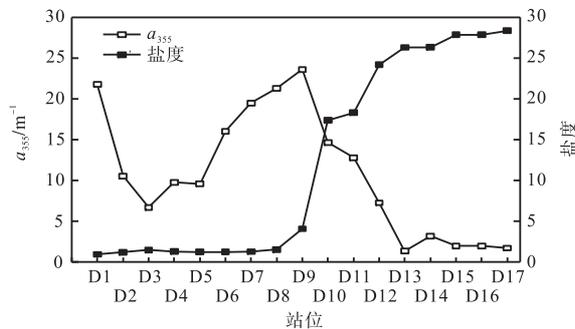


图 3  $a_{355}$  随盐度、站位变化

Fig. 3 The changes of  $a_{355}$  with salinity and sampling sites

由图 3 可见,研究区域吸收系数  $a_{355}$  变化范围为  $1.73 \sim 23.62 \text{ m}^{-1}$ , 均值为  $(10.81 \pm 7.65) \text{ m}^{-1}$ , 与厦门湾排污口处水体 CDOM 浓度  $(0.51 \sim 15.91) \text{ m}^{-1}$  [10] 相比,体现了大沽排污河纳污强度大的特点.  $a_{355}$  高值主要集中在大沽排污河下游,最高值出现在 D9 站位为  $23.62 \text{ m}^{-1}$ . 排污河下游  $a_{355}$  均值分别是上游和航道  $a_{355}$  均值的 1.5 倍和 8.8 倍,说明该段 CDOM 负荷大,水体中有机污染物含量高. 从  $a_{355}$  与盐度的相对变化趋势可以看出,排污河水进入航道后,CDOM 浓度降低,海水稀释作用明显,在盐度  $18.32 \sim 28.37$  变化范围内,  $a_{355}$  变化范围为  $1.72 \sim 12.80 \text{ m}^{-1}$ , 高于长江口咸淡水混合区 ( $a_{355}$  变化范围  $0.27 \sim 1.18 \text{ m}^{-1}$ ,

盐度变化范围  $18.96 \sim 28.00$ ) [11], 表明了污水输入对该区域水体 CDOM 含量影响显著.

### 2.1.2 水体 CDOM 组成分析

CDOM 紫外-可见吸收光谱中肩峰的位置,在一定程度上可以反映其组成信息. 从图 2 可以看出, I 类 CDOM 光谱曲线在  $250 \sim 280 \text{ nm}$  存在明显肩峰,这与 Warnock 等 [12] 对欧洲北海湾南部海域、黄昌春等 [13] 对太湖梅梁湾水域的研究结果相似. 该肩峰处于 B 吸收带,主要是由苯酚类、苯胺衍生物、多环芳烃化合物的  $\pi-\pi^*$  跃迁产生 [14], Hulatt 等 [15] 研究大型海藻释放的 CDOM 吸收光谱时,认为在  $265 \sim 285 \text{ nm}$  范围内肩峰的出现归因于苯酚类物质释放,说明该类水体存在较多的苯酚类、苯胺类、多环芳烃类物质. 此外, I 类光谱曲线在  $300 \sim 340 \text{ nm}$  还存在一个次肩峰,表明其水体 CDOM 中可能存在羰基结构 [14]. 而 II、III 类水体 CDOM 吸收光谱曲线并未发现上述肩峰,说明这两类水体含有苯酚类、芳烃类、羰基结构较少.

$253 \text{ nm}$  与  $203 \text{ nm}$  处吸光度的比值  $E_{253/203}$  能反映 CDOM 芳香环的取代基信息. 当  $E_{253/203}$  升高时意味着芳香环的取代基中羟基、羧基、羰基、酯基等极性官能团比例较多,当  $E_{253/203}$  降低时意味着芳香环的取代基中脂肪链 [16] 比例较多.  $E_{253/203}$  及  $E_{250/365}$  随站位变化情况如图 4 所示.

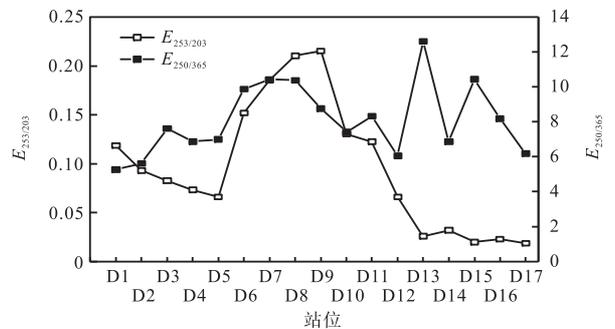


图 4  $E_{253/203}$  及  $E_{250/365}$  随站位变化

Fig. 4 The changes of  $E_{253/203}$  and  $E_{250/365}$  with sampling sites

由图 4 可知:随站位变化,  $E_{253/203}$  呈降低—升高—降低的空间分布趋势,其高值集中在排污河下游站位,说明该类水体芳香化合物的取代基中主要含有较多的羟基、羧基、羰基、酯基等,这与 I 类光谱曲线在  $265 \sim 285 \text{ nm}$ 、 $300 \sim 340 \text{ nm}$  处的肩峰相对应. 大沽沙航道内  $E_{253/203}$  较低,这主要是在咸淡水混合区, CDOM 行为受河口水文动力学影响明显 [17], 陆源输入减少及生物、光化学降解等过程的加剧, CDOM 芳香环上羟基、羧基、羰基、酯基等易发生缺失.

本文分析了  $a_{355}$  与  $E_{253/203}$  的相关性, 其相关关系为

$$E_{253/203} = 0.0082 a_{355} + 0.0079$$

$$(R^2 = 0.8955, P < 0.0001, n = 17)$$

由相关系数可见,  $a_{355}$  与  $E_{253/203}$  显著正相关, 这可能是因为 CDOM 浓度越大, 被羟基、羧基、羰基、酯基取代的芳香化合物相对含量也越高; 另一方面芳香环上的这些取代基本身也是助色团或发色团, 且能与芳香环形成更大的共轭体系, 降低了跃迁所需能量, 增强了 CDOM 的吸收强度。

CDOM 组成较为复杂, 不同水体 CDOM 组成也不尽相同, 但均含有腐殖质类物质. 250 nm 与 365 nm 处吸光度的比值  $E_{250/365}$  可以用来反映富里酸和腐殖酸在 CDOM 中的相对比例. 当  $E_{250/365} < 3.5$ , 表明 CDOM 中腐殖酸相对含量较多; 当  $E_{250/365} > 3.5$ , CDOM 中富里酸相对含量较多<sup>[18]</sup>. 17 个站位水体的  $E_{250/365}$  变化范围为 5.27~12.61(图 4), 与虞敏达等<sup>[19]</sup>对河北滦河水体的研究结果接近.  $E_{250/365}$  均大于 3.5, 说明大沽排污河及航道水体腐殖质中富里酸比例较大, 水体可生化性较差。

## 2.2 三维荧光光谱分析

### 2.2.1 CDOM 荧光组分分析

CDOM 荧光峰解析参照以往文献<sup>[20-21]</sup>, 本研究

区域共有类蛋白质荧光峰(T1、T2)和类腐殖质荧光峰(A、C、M)两大类荧光峰, 各荧光峰及对应的荧光组分见表 1.

表 1 CDOM 荧光峰位置及组分

Tab. 1 The position of fluorescence peaks and fluorescence components of CDOM

荧光峰	Ex/Em	荧光组分
T1	(225~237) nm/(340~381) nm	类色氨酸
T2	(260~285) nm/(320~350) nm	类色氨酸
A	(237~260) nm/(400~500) nm	类富里酸
C	(300~370) nm/(400~500) nm	类腐殖酸
M	(290~310) nm/(370~420) nm	“海源”腐殖酸

早期研究认为 M 峰是“海源”腐殖酸(marine humic-like)荧光峰<sup>[20]</sup>, 郭卫东等<sup>[22]</sup>研究发现该峰在河口区随盐度增加却呈降低趋势, 并认为 M 峰不一定是海洋特有荧光峰, 陆地淡水中也同样存在 M 峰. 大沽排污河水体中 M 峰的出现支持了郭卫东等的结论, Bai 等<sup>[23]</sup>认为受污染水体中 M 峰的出现主要与微生物活动对陆源输入 DOM 的再加工有关. 此外, D1 站位在 Ex/Em = (260~290) nm/(420~440) nm 有一未知峰, 该峰位置处于 A 峰和 C 峰之间, 在结构和组成上可能与类腐殖质物质相似. 图 5 为代表性站位水体 CDOM 三维荧光图谱。

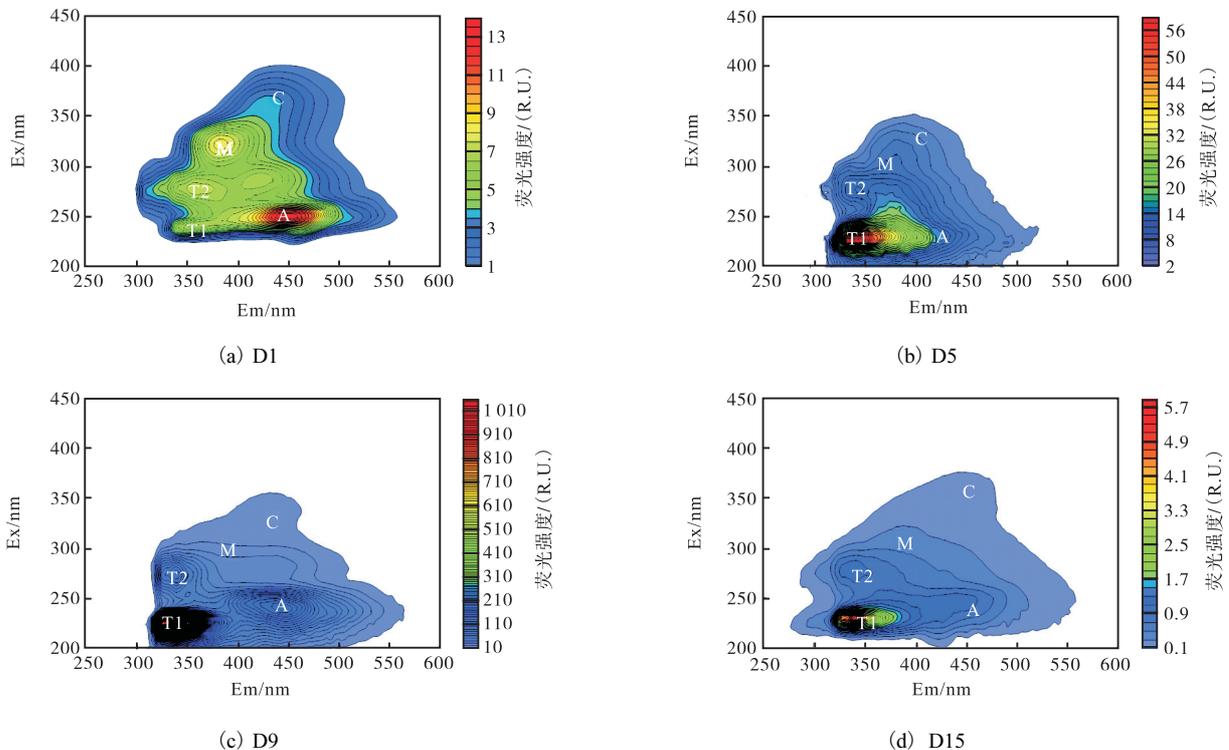


图 5 代表性站位水体 CDOM 三维荧光光谱图

Fig. 5 The EEMS of CDOM at representative sampling sites

A 峰和 C 峰对应的最大发射波长 ( $Em_{max}$ ) 可以反映 CDOM 的芳香性.  $Em_{max}$  红移表明芳香性增强,  $Em_{max}$  蓝移表明芳香性减弱, 且芳香性的减弱与陆源输入量的减少和微生物对 CDOM 的降解有关<sup>[24]</sup>. 图 6 为各站点 A 峰和 C 峰  $Em_{max}$  变化情况. D4—D10 站点  $Em_{max}$  总体呈红移趋势, CDOM 芳香性增强; D11—D17 呈蓝移趋势, CDOM 芳香性有所减弱. 结合 CDOM 浓度空间分布情况, 可知大沽排污河下游接纳污水不仅有机物含量高, 而且芳香程度也较大. 排污河水进入航道后, 尽管陆源输入减少、海水稀释净化下 CDOM 浓度低于大沽排污河上游水体, 但 CDOM 芳香性却高于上游站点, 这归因于大沽排污河下游高芳香性有机废物的输入, 也从侧面反映了接纳工业污水中芳香基团较难降解. 值得注意的是, D14 站点 A 峰对应的  $Em_{max}$  相对航道内其他站点有红移现象, 且该站点  $a_{355}$  也较高, 可能是该站点附近储油库造成的点源污染.

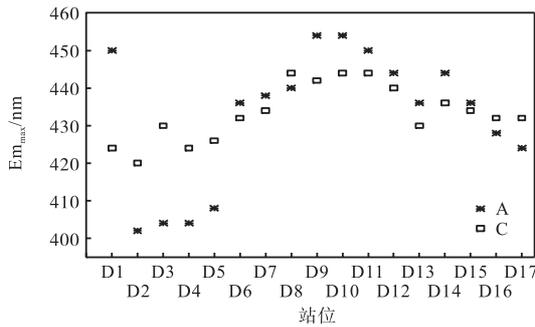


图 6 A 和 C 峰  $Em_{max}$  随站点变化

Fig. 6 The changes of  $Em_{max}$  of A and C fluorescence peaks with sampling stites

### 2.2.2 CDOM 荧光峰强度分析

各峰荧光强度站点分布情况如图 7 所示. 由图 7 可知: T1、T2 峰强变化范围分别为 3.31 ~ 1 006.34 (R.U.), 0.70 ~ 128.03 (R.U.), 且 T1、T2 峰强占 5 峰总强度的 65.64%, 表明水体 CDOM 中荧光组分以类蛋白质峰最为显著. Baker 等<sup>[25]</sup>研究也表明, 未受污染的天然河流中类腐殖质荧光峰的强度比较大或只含类腐殖质荧光峰, 但是受到人类活动污染, 水体 CDOM 会出现极强的类蛋白质荧光峰. 除 D1、D7、D8 外, 其他站点均为 T1 强度最大, 这指示了人类活动产生的污水对大沽排污河及大沽沙航道水体的影响. A、C、M 峰强变化范围分别为 1.21 ~ 180 (R.U.)、0.18 ~ 18.71 (R.U.)、0.27 ~ 13.50 (R.U.), 分别占类腐殖质荧光峰百分含量的 84.40%、7.60% 和 8.00%, 类腐殖质中以 A 峰最为显著.

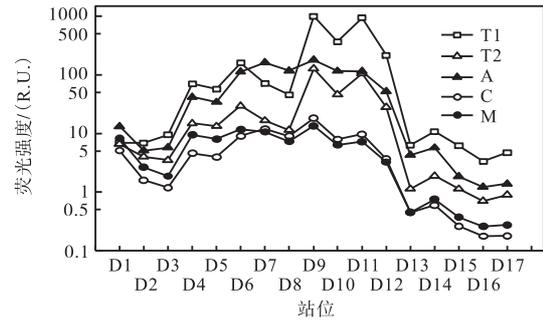


图 7 各峰强度随站点变化

Fig. 7 The changes of the intensity of fluorescence peaks with sampling sites

各峰荧光强度及  $a_{355}$  间的相关性见表 2. 由表 2 可知: T1 与 T2 间, A、C、M 间呈显著正相关, 说明同类荧光物质间有比较接近的来源和化学属性. 而类蛋白质荧光峰 (T1、T2) 与类腐殖质荧光峰 (A、C、M) 相关性较弱, 说明这两类荧光物质在结构、来源上存在差异, 有不同的化学属性和化学行为.

表 2 各峰荧光强度及  $a_{355}$  间的相关性

Tab. 2 Correlation between the intensity of fluorescence peaks and  $a_{355}$

	T1	T2	A	C	M
T2	0.988 1**				
A	0.453 3*	0.526 0**			
C	0.447 6	0.528 1	0.945 7**		
M	0.349 1	0.450 0*	0.674 0**	0.802 2**	
$a_{355}$	0.192 5	0.259 6	0.603 4**	0.772 1**	0.731 7**

注: \*表示  $P < 0.05$ , \*\*表示  $P < 0.01$ .

对比图 7 和图 3 可以发现, 各峰强度与  $a_{355}$  有相似的空间分布规律, 从表 2 可以看出,  $a_{355}$  与类腐殖质峰 (A、C、M) 存在一定的正相关性, 这主要是类腐殖质为多羟基、羰基、羧基取代的具有高度芳香性、大分子质量的共轭体系, 含有较多助色团、发色团, 对 CDOM 紫外-可见吸收贡献率较大. 由此可见, 类腐殖质荧光团与 CDOM 发色团在结构上有密切联系. 而  $a_{355}$  与类蛋白质荧光峰不存在以上相关关系, 说明类蛋白质荧光团不是 CDOM 发色团的主要结构<sup>[22]</sup>.

### 2.3 CDOM 来源解析

腐殖化指数 ( $HIX_b$ ) 为  $Ex$  在 255 nm 处, 发射波长在 435 ~ 480 nm 区域积分值除以 435 ~ 480 nm 与 300 ~ 345 nm 区域积分值之和. 可用于反映水体 CDOM 腐殖化程度及来源. 当  $HIX_b > 0.80$  时, CDOM 腐殖化程度较高, 陆源输入特征明显; 当  $HIX_b < 0.80$  时, 腐殖化程度较低, CDOM 来源主要与生物活动有关<sup>[26]</sup>. 各站点水体 CDOM 腐殖化指数见表 3.

表3 各站位水体CDOM腐殖化指数  
Tab. 3 The value of HIX<sub>b</sub> at 17 sampling sites

站位	HIX <sub>b</sub>	站位	HIX <sub>b</sub>	站位	HIX <sub>b</sub>
D1	0.92	D7	0.96	D13	0.43
D2	0.47	D8	0.96	D14	0.83
D3	0.51	D9	0.96	D15	0.67
D4	0.54	D10	0.85	D16	0.68
D5	0.53	D11	0.80	D17	0.60
D6	0.91	D12	0.74		

由表3可知: D1、D6—D11、D14 站位(基本与图2中I类水体相对应)HIX<sub>b</sub>均在0.80以上,说明这些站位CDOM腐殖化程度大,陆源特征明显,水体纳污强度大. D2—D5、D12—D13、D14—D17 站位HIX<sub>b</sub>均在0.80以下,说明这些站位腐殖化程度较弱,CDOM生物源相对明显. 排污河上游D1站位HIX<sub>b</sub>为0.92,陆源输入明显,该站位CDOM浓度最大. 这是因为D1站位处于市区污水源头且站位附近人类活动密集,除接纳咸阳路泵站和纪庄子泵站出厂污水外,附近生活污水及河岸废弃物渗出液也对水体CDOM含量有所贡献. D2—D5 站位HIX<sub>b</sub>变化范围为0.47~0.54,显示该段CDOM来源以微生物活动产生为主,这主要是该段无明显入河排污口,污水排放量相对较少.

排污河下游D6—D11 站位HIX<sub>b</sub>均大于0.80,变化范围为0.82~0.96. 这些站位附近分布有农药厂、造纸厂、电镀厂、染料厂、钢铁厂等规模不一的工业企业,这些企业所排污水中含有的有机磷类、有机酸类、胺类、芳香烃类、酚类等有机污染物成为水体CDOM的主要来源. 结合图2中I类水体肩峰的出现、图4中光谱参数 $E_{253/203}$ 的空间分布、图6中D6—D10 站位 $Em_{max}$ 逐渐红移,可知这些污水的排入不仅加重了水体有机污染负荷,而且使得CDOM组成更为复杂. 尤其D9(万年桥)CDOM浓度最大,与狄晓威等<sup>[6]</sup>研究结果一致,这主要与万年桥附近大沽化工厂污水大量排放有关. 综上可知,大沽排污河水体CDOM空间分布趋势及组成与排污河沿岸工业分布和外界输入密切相关.

大沽沙航道中D14 站位HIX<sub>b</sub>为0.83,这也说明了该站位附近储油库造成的点源污染. 其余站位HIX<sub>b</sub>均在0.8以下,说明CDOM来源以生物活动为主导. 尽管在海水稀释下,大沽沙航道水体CDOM浓度降低,但大沽排污河对近岸水体输入CDOM总量仍不容小觑,大量有机物的输入会对临近水域水环境产生生态压力.

### 3 结论

(1)研究水域 $a_{355}$ 变化范围为1.73~23.62 m<sup>-1</sup>,大沽排污河下游 $a_{355}$ 均值分别是上游和航道的1.5和8.8倍,说明该段水体中CDOM负荷大,有机污染物含量高.

(2)研究区域水体CDOM荧光物质主要有类蛋白质和类腐殖质. 其中以类蛋白质百分含量最大,指示了污水排放的影响.

(3)相关性分析表明,T1、T2间、A、C、M间具有较好的相关关系,意味着同类荧光组分来源相似;相对于类蛋白质而言,类腐殖质荧光组分对CDOM吸收贡献更大.

(4)荧光指数HIX<sub>b</sub>显示大沽排污河下游水体CDOM来源以工业污水排放为主,且纳污强度较大. 而排污河上游及航道水体CDOM主要由生物活动产生. 结合 $a_{355}$ 、 $E_{253/203}$ 及 $Em_{max}$ 的分析,可知大量污水的注入在加重水体有机污染负荷的同时也使得水体CDOM组成更为复杂.

#### 参考文献:

- [1] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38-48.
- [2] Baker A, Inverarity R. Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality[J]. *Hydrological Processes*, 2004, 18(15): 2927-2945.
- [3] Guo W D, Xu J, Wang J P, et al. Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(11): 1728-1734.
- [4] Zhang Y L, Qin B Q, Zhu G W, et al. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) absorption characteristics in relation to fluorescence in Lake Taihu, China, a large shallow subtropical lake[J]. *Hydrobiologia*, 2007, 581(1): 43-52.
- [5] Wang Y, Zhang D, Shen Z Y, et al. Characterization and spacial distribution variability of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Yangtze Estuary[J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 353-362.

- [ 6 ] 狄晓威,彭淑龙,刘俊新,等. 天津市典型排污河水体中溶解性有机质的荧光分布特征分析[J]. 环境科学学报,2012,32(9):2140-2148.
- [ 7 ] Loiselle S A,Bracchini L,Dattilo A M,et al. Optical characterization of chromophoric dissolved organic matter using wavelength distribution of absorption spectral slopes[J]. Limnology and Oceanography,2009,54(2):590-607.
- [ 8 ] Lawaetz A J,Stedmon C A. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water[J]. Applied Spectroscopy,2009,63(8):936-940.
- [ 9 ] Kowalczyk P,Stoń-Egiert J,Cooper W J,et al. Characterization of chromophoric dissolved organic matter(CDOM)in the Baltic Sea by excitation emission matrix fluorescence spectroscopy[J]. Marine Chemistry,2005,96(3):273-292.
- [ 10 ] 吴昊,刘四光,陈岚,等. 厦门湾陆源入海排污口有色溶解有机物(CDOM)光吸收特性及荧光光谱研究[J]. 福建水产,2014,36(1):71-76.
- [ 11 ] 陈欣,张霄宇,雷惠. 长江口 CDOM 的光谱吸收特征以及 DOC 物源示踪意义[J]. 海洋环境科学,2012,31(5):626-630.
- [ 12 ] Warnock R E,Gieskes W W C,van Laar S. Regional and seasonal differences in light absorption by yellow substance in the Southern Bight of the North Sea[J]. Journal of Sea Research,1999,42(3):169-178.
- [ 13 ] 黄昌春,李云梅,孙德勇,等. 太湖 CDOM 紫外吸收特性及其分子量时空分布特征[J]. 中国环境科学,2009,29(3):261-268.
- [ 14 ] 谢理,杨浩,渠晓霞,等. 滇池典型陆生和水生植物溶解性有机质组分的光谱分析[J]. 环境科学研究,2013,26(1):72-79.
- [ 15 ] Hulatt C J,Thomas D N,Bowers D G,et al. Exudation and decomposition of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) from some temperate macroalgae[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science,2009,84(1):147-153.
- [ 16 ] Korshin G V,Li C W,Benjamin M M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory[J]. Water Research,1997,31(7):1787-1795.
- [ 17 ] Guo W D,Yang L Y,Zhai W D,et al. Runoff-mediated seasonal oscillation in the dynamics of dissolved organic matter in different branches of a large bifurcated estuary: The Changjiang Estuary[J]. Journal of Geophysical Research:Biogeosciences,2014,119(5):776-793.
- [ 18 ] Minero C,Lauri V,Falletti G,et al. Spectrophotometric characterisation of surface lakewater samples: Implications for the quantification of nitrate and the properties of dissolved organic matter[J]. Annali di Chimica,2007,97(10):1107-1116.
- [ 19 ] 虞敏达,张慧,何小松,等. 河北滦河溶解性有机物光谱学特性[J]. 环境科学,2015,36(9):3194-3202.
- [ 20 ] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry,1996,51(4):325-346.
- [ 21 ] 韩宇超,郭卫东. 九龙江河口有色溶解有机物的三维荧光光谱特征[J]. 环境科学学报,2009,29(3):641-647.
- [ 22 ] 郭卫东,黄建平,洪华生,等. 河口区溶解有机物三维荧光光谱的平行因子分析及其示踪特性[J]. 环境科学,2010,31(6):1419-1427.
- [ 23 ] Bai Y,Su R G,Han X R,et al. Investigation of seasonal variability of CDOM fluorescence in the southern Changjiang River Estuary by EEM-PARAFAC[J]. Acta Oceanologica Sinica,2015,34(10):1-12.
- [ 24 ] Baker A,Spencer R G M. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy[J]. Science of the Total Environment,2004,333(1):217-232.
- [ 25 ] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers[J]. Environmental Science & Technology,2001,35(5):948-953.
- [ 26 ] Wickland K P,Neff J C,Aiken G R. Dissolved organic carbon in Alaskan boreal forest: Sources, chemical characteristics, and biodegradability[J]. Ecosystems,2007,10(8):1323-1340.

责任编辑:周建军