

新建人工深水湖泊沉积物上覆水和孔隙水中溶解性有机质的光谱特征*

张倩, 董靖, 吉芳英**, 牛凤霞, 赵良, 沈秋实, 何强

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 低碳绿色建筑国际联合研究中心, 重庆 400045)

摘要: 为了揭示湖库内源性污染物的分布、来源、组成及垂向分布特征, 以新建人工深水湖泊龙景湖为研究对象, 采用紫外-可见光谱和三维荧光光谱技术, 研究了该湖泊以成湖前用途划分的 3 个特征区域(原河道底部、新淹没区底部和新淹没区边坡)的沉积物上覆水和孔隙水中的溶解性有机质(DOM)的光谱特征。结果表明, 孔隙水中的 DOM 芳香性和腐殖化程度高于上覆水; 孔隙水中疏水组分含量大于上覆水, 且水体中可能存在内源孔隙水释放的低分子量 DOM。龙景湖上覆水和孔隙水中的 DOM 主要源于水体自身的微生物, 自生源特征明显, 且可能存在新近释放到水体的有机质。龙景湖沉积物上覆水和孔隙水中的 DOM 以类腐殖酸和类蛋白质为主, 且随着深度增加, 类腐殖酸峰强度增强, 与龙景湖的建湖背景有明显联系。

关键词: 人工湖; 沉积物; 腐殖化; 紫外-可见光谱; 三维荧光光谱; 内源污染; 龙景湖

Spectral characteristics of dissolved organic matter in overlying water and pore water of newly-built artificial lake sediments

ZHANG Qian, DONG Jing, JI Fangying**, NIU Fengxia, ZHAO Gen, SHEN Qiushi & HE Qiang

(*National Centre for International Research of Low-carbon and Green Buildings, Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P.R.China*)

Abstract: In order to reveal the sources, compositions, distributions and vertical distribution characteristics of endogenous pollutants in lake sediments, the ultraviolet-visible spectroscopy and three-dimensional fluorescence spectrum technology were applied to study the spectral characteristics. Data used in this work including sediment samples collected from the original riverbed, the newly submerged bottom and the newly submerged edge along the lakeside from the newly-built artificial deep-water lake, Lake Longjing. The divisive criterion of sampling sites is the main applications of those lands before impoundment. Results show that the aromaticity and humification of dissolved organic matter (DOM) in pore water is higher than those of overlying water. The proportion of hydrophobic components in pore water is greater than that in overlying water, which means there might be internal input of low molecular weight DOM. Data indicates that DOM of each sample mainly come from aquatic microbial activity within the water body and newly-released organic matter might exist. DOM of overlying water and pore water in Lake Longjing sediments mainly include humic-like parts and protein-like parts with humic-like peaks detected in the deeper layers, which indicates a significant association with the construction background of Lake Longjing.

Keywords: Artificial lake; sediment; humification; ultraviolet-visible spectroscopy; three-dimensional fluorescence spectrum; internal source pollution; Lake Longjing

在湖泊生态系统中, 溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM) 是由腐殖质(包括腐殖酸、富里酸和腐黑物)、氨基酸、脂类、氨基糖、蛋白质和糖类复杂有机物组成的不均匀混合物^[1], 其初始物质主要来自于水体动、植物的分泌物及其残体的微生物降解以及陆源有机物的输入^[2-3]。DOM 作为一种较为活跃的化

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07307-001)和重庆市研究生科研创新项目(CYB15041)联合资助。2016-12-10 收稿; 2017-06-01 收修改稿。张倩(1993~), 女, 硕士; E-mail: zhangqianqu@126.com。

** 通信作者; E-mail: jfy@cqu.edu.cn。

学组分,在湖泊生态系统中扮演着重要角色,主要体现在对水体的酸碱性和、营养物质有效性、重金属及有机污染物等污染物质的环境行为等的重要影响^[4-5].湖泊沉积物是大量聚集和释放天然有机物和人为污染物的载体^[6],湖泊中的沉积物/水界面是物质迁移转化最为活跃的地方,通过表征湖库典型区域沉积物界面上覆水和孔隙水中的 DOM 的光谱特征,可以揭示湖库 DOM 的分布、来源、组成以及源汇特征,对湖库内源性污染以及湖泊富营养化的防控具有积极意义.

成湖初期的山地城市景观深水湖泊具有深水位、成湖前土地用途较复杂等特点,成湖导致水动力变化,水深增加,水的流速减缓,湖库多为封闭的静止或缓流水体^[6].成湖初期,湖库具有较差的水体自净能力和较小的环境容量,加之生态环境的变化导致底泥有机质及营养盐的释放,容易引发湖库的富营养化问题.目前,国内外关于新建大型水库成湖初期的水质和营养物质迁移转化有一定报道^[6-7].同时,国内外对于各种水体及其沉积物中 DOM 的光谱特性有一些报道^[8-15],研究对象涉及河流^[8-10]、湖泊^[11,13]、海洋^[14]以及河口^[15]等.王立英等^[13]运用紫外-可见吸收光谱和荧光光谱研究滇池北部沉积物孔隙水中 DOM 的含量组成和剖面分布.傅平青等^[1]利用荧光发射光谱和三维荧光光谱研究云贵高原湖泊红枫湖和百花湖中的 DOM 组成、荧光光谱特性和垂直分布情况.然而在查阅资料范围内,国内外对于水体中 DOM 的研究中很少涉及人工深水湖泊成湖初期沉积物上覆水及孔隙水中 DOM 的光谱特性,也鲜有关于人工湖泊成湖过程中污染物 DOM 来源的探讨.本文旨在探究新建人工湖泊沉积物上覆水及孔隙水中 DOM 的分布、来源、组成及垂向分布特征,进一步分析人工湖泊成湖前底泥特征对其的影响.本文以 2011 年建坝蓄水形成的河道型深水湖泊沉积物为研究对象,按照蓄水前土地用途、沉积物形成时间及水深,将湖泊沉积物划分为原河道底部沉积物、新淹没底部沉积物以及新淹没边坡沉积物^[16],采用紫外-可见光谱和三维荧光光谱表征湖泊典型区域沉积物孔隙水和上覆水中溶解性有机质 DOM 的特征,阐释沉积物/水界面处上覆水与孔隙水中 DOM 光谱特征的垂向变化,分析其中 DOM 的分布、来源以及组成特征,借以掌握湖泊水环境现状.研究成果对湖泊水质保持、污染控制和治理修复等后续工作具有理论指导意义,为进一步揭示人工湖泊成湖过程中 DOM 的组成、来源及其对湖泊富营养化的影响机制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区域位于重庆市园博园龙景湖(图 1)内.龙景湖于 2011 年由大坝拦截蓄水形成,水库水位最高处达 20~30 m,是典型的新建河道型深水水库.龙景湖水面总面积约 0.67 km²,大坝上游常水位标高 306 m,死水位 296 m,总库容 663 万 m³,调节库容 425 万 m³,换水周期约 2.5 年,水源补给主要是降雨径流.为研究龙景湖沉积物上覆水和孔隙水中 DOM 的来源,分析成湖过程中污染物的来源及变化,根据蓄水前土地用途、沉积物形成时间及水深,将沉积物划分为原河道底部沉积物、新淹没区底部沉积物以及新淹没区边坡沉积物^[16].原河道底部沉积物是龙景湖蓄水前就存在的河道,龙景湖闸坝拦截蓄水前未进行原河道清淤处理,原本存在一定深度的沉积物.新淹没区底部沉积物是指蓄水前主要为植被和农地的水位较深的中间沉积物,新淹没区边坡沉积物是指蓄水前为裸露土壤和碎石表层的水位较浅的边缘区域沉积物,建设初期施工拦截蓄水时未进行清库工作,存在有机质的蓄积.龙景湖建设后基本切断了除面源外的其他外源性污染源.

1.2 样品采集与现场测定

用沉积物柱状采样器(Corer 60, Uwitec, Austria)分

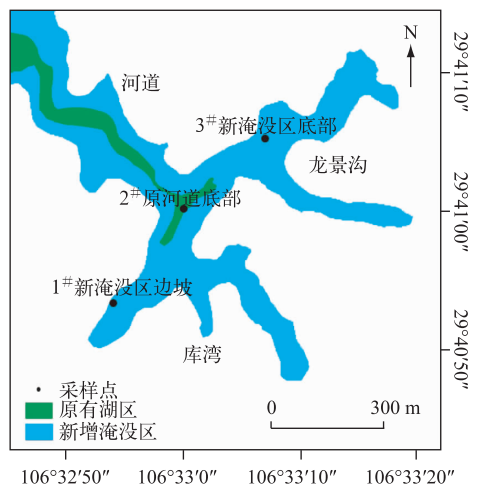


图 1 龙景湖采样点分布

Fig.1 Distribution of sampling sites in Lake Longjing

别采集龙景湖新淹没区边坡(1[#])、原河道底部(2[#])和新淹没区底部(3[#])的沉积物样品. 采样点使用全球定位系统(GPS)定位,具体位置如图1和表1所示. 采样时间为2015年9月20日,采样当日湖库及其上游无降雨. 现场用便携式多参数分析仪(HACH, HQ40d, USA)测定沉积物/水界面上方30 cm上覆水中的pH值、溶解氧(DO)、电导率(Eh)、温度(T)等指标(表1). 然后用橡胶塞密封柱样, 竖直放置, 运回实验室, 24 h内完成样品预处理和各项指标的测定.

表1 龙景湖各采样点基本水质参数

Tab.1 Water quality parameters of each sample site in Lake Longjing

采样点	经纬度	水深/m	pH	T/℃	DO/(mg/L)	电导率/(μS/cm)
新淹没区边坡	29°40'53"N, 106°32'54"E	10.4	6.60	24.3	2.71	439
原河道底部	29°41'00"N, 106°33'00"E	16.1	7.15	21.6	1.14	547
新淹没区底部	29°41'05"N, 106°33'08"E	7.0	8.02	24.6	4.09	403

1.3 样品预处理与测定

为研究沉积物/水界面附近溶解性有机质的种类及分布,按照1 cm间隔分取沉积物/水界面上方1~5 cm的上覆水以及界面以下1~10 cm沉积物(由于3[#]采样点新淹没区底部沉积物较浅,采样分离得1~6 cm沉积物),将沉积物置于冷冻离心机(8000转/min, 10 min)中离心,上清液即为沉积物孔隙水. 将上覆水和孔隙水用0.45 μm玻璃纤维滤膜(滤膜预先于马弗炉中450℃灼烧4 h)过滤,过滤水样于4℃暗处保存,用于溶解性有机碳(DOC)的测定和光谱分析. DOC测定采用总有机碳分析仪(Liqui TOC II, Elementar, Germany),实验用水均为Milli-Q超纯水(Millipore, 18.2 MΩ/cm).

1.4 光谱扫描与数据分析

紫外-可见光谱测定采用U-3010型紫外-可见分光光度计(HITACHI, Japan),于室温下采用1 cm石英比色皿,在波长200~700 nm(间隔为1 nm)下扫描.

特定波长处的吸收系数 a_λ 根据公式(1)计算:

$$a_\lambda = 2.303A_\lambda/l \quad (1)$$

式中, a_λ 为波长为 λ 处的吸收系数(m^{-1}), A_λ 为波长为 λ 处的吸光度, l 为光程差(m).

三维荧光光谱测定采用F-7000型荧光分光光度计(HITACHI, Japan),使用150 W氙弧灯作激发光源, PMT电压为700 V. 荧光激发-发射光谱矩阵的激发波长(λ_{Ex})和发射波长(λ_{Em})范围分别为200~450和250~600 nm. λ_{Ex} 与 λ_{Em} 的带通(Bandpass)分别为5和10 nm,激发和发射的间隔均为5 nm,扫描速度为1200 nm/min. 实验空白采用Milli-Q超纯水. 使用SigmaPlot 13.0软件进行三维荧光光谱图的绘制.

2 结果与讨论

2.1 DOM的紫外-可见吸收光谱特征

通常,吸收光谱中波长大于230 nm的区域为不受无机物(如氯化物或溴化物等)干扰的有机物吸收区域,DOM的吸光度值随波长的增大而呈指数减小^[17]. 由于天然水中DOM的发色基团众多,在光谱中难以区分,其紫外-可见光谱表现为谱型较宽、没有特征吸收峰,因此,自然水体的吸光度值仅作为溶解性有机碳(DOC)的半定量指标. 常用 E_2/E_3 、 $SUVA_{254}$ 和 a_{260} 等一系列光谱特征参数和光谱吸收模型来获取DOM的各项信息^[18]. 其中, E_2/E_3 (a_{250}/a_{365} ,即水样分别在250和365 nm处的吸收系数之比)反映了DOM的分子量大小、芳香性、腐殖化程度以及碳的来源. E_2/E_3 值越大,表明DOM的分子量、芳香性和腐殖化程度越小. $SUVA_{254}$ (a_{254}/DOC ,单位为 $L/(mg \cdot m)$ 为水样在254 nm处的吸收系数与DOC值之比)亦可以反映DOM的芳香化和腐殖化程度^[19], $SUVA_{254}$ 值越大,DOM的芳香化和腐殖化程度越高. a_{260} 为波长为260 nm处的吸收系数,可以表征DOM中疏水组分的比例, a_{260} 值越大,疏水组分比例越高^[20]. 3个采样点沉积物上覆水及孔隙水中DOC及紫外-可见光谱参数(E_2/E_3 、 $SUVA_{254}$ 和 a_{260})的值如表2所示.

从表2可以看出,同一采样点的上覆水 E_2/E_3 值均大于孔隙水的 E_2/E_3 值,而 $SUVA_{254}$ 值均小于孔隙水的 $SUVA_{254}$ 值,说明孔隙水中DOM的芳香性和腐殖化程度较高. 临近沉积物-水界面层次的上覆水的 $SUVA_{254}$

表 2 龙景湖沉积物上覆水和孔隙水的紫外-可见光谱特征参数

Tab.2 UV-vis spectra characteristic parameters of overlying water and pore water from Lake Longjing sediments

样品属性	DOC/(mg/L)		E_2/E_3		SUVA ₂₅₄ /(L/(mg·m))		a_{260}/m^{-1}		
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	
新淹没区边坡	上覆水	22.6~25.2	23.6±1.0	3.13~6.67	5.32±1.65	0.968~2.370	1.400±0.657	20.7~53.0	30.8±14.9
	孔隙水	39.0~53.9	44.7±4.7	3.00~5.67	4.46±0.87	1.360~2.290	1.720±0.270	57.6~167.0	106.0±43.9
原河道底部	上覆水	23.2~24.8	24.3±0.7	4.29~5.20	4.82±0.44	0.560~1.300	1.050±0.287	13.4~32.2	25.5±7.1
	孔隙水	42.3~84.3	60.3±14.7	2.56~6.00	4.05±1.03	0.683~2.270	1.480±0.495	97.9~248.0	168.0±50.0
新淹没区底部	上覆水	20.7~22.1	21.6±0.5	5.75~9.50	7.45±1.69	0.892~0.990	0.971±0.091	18.4~24.2	20.7±2.3
	孔隙水	30.6~69.5	46.7±15.8	4.75~5.50	5.12±0.27	1.230~2.230	1.740±0.377	46.1~115.0	80.1±27.9

值与表层沉积物的孔隙水接近,说明界面处上覆水的有机质组成受表层沉积物的影响,或为采样及运输时晃动所致. 3个采样点上覆水的 a_{260} 值显著小于孔隙水的 ($n=41, P<0.05$), 表明孔隙水中疏水组分含量大于上覆水. 由于 DOM 中的疏水组分包含了几乎所有的芳香基, 此结果与 E_2/E_3 以及 SUVA₂₅₄ 的结果一致. 有研究表明^[18], 富里酸 (FA) 的 E_2/E_3 值在 4 左右, 而胡敏酸 (HA) 的 E_2/E_3 值低于富里酸, 本研究可推测新淹没区边坡和原河道底部沉积物中 DOM 的富里酸/胡敏酸小于新淹没区底部. 腐殖化过程主要由微生物作用, 最终将有机质转变为腐殖质, 从而储存营养物质和能量. 石陶然等^[21] 采用平衡渗析法等技术研究了滇池表层沉积物中 DOM 的分子量分布特征, DOM 腐殖化程度和芳香性随着分子量的增加而增大. 本研究发现孔隙水的腐殖化程度和芳香性明显高于上覆水, 表明沉积物孔隙水中大分子量的 DOM 较多, 沉积物中微生物对有机质的转化起到了重要作用, 而界面上覆水中可能存在内源输入的低分子量 DOM.

2.2 DOM 的荧光光谱特征

DOM 的来源可以通过两个荧光指数来表征, 即荧光指数 ($FI, f_{450}/f_{500}$) 和生物源指数 (BIX). DOM 的 FI 定义为激发光波长为 370 nm 时, 发射波长为 450 与 500 nm 时的光谱强度之比, 用于腐殖质 (尤其是富里酸) 的来源评估^[15]. Battin^[22] 和 McKnight 等^[23] 利用 f_{450}/f_{500} 对具有复杂发色基团的 DOM 中腐殖质进行溯源, 陆源 DOM 和生物来源 DOM 这两个端源的 f_{450}/f_{500} 分别为 1.4 和 1.9, 且受 pH 影响不大. $FI>1.9$ 时, DOM 主要源于水体自身微生物活动, 自生源特征明显; $FI<1.4$ 时, DOM 以外源输入为主^[24]. BIX 定义为激发波长为 310 nm, 发射波长在 380 和 430 nm 时荧光强度的比值, 用于评估样本中微生物来源的 DOM 的相对贡献率^[15]. BIX 值的增加伴随着 β 荧光团含量的增加, 而 β 荧光团与新近产生的有机质有关^[25]. $BIX<0.6$ 时, 表示 DOM 中含有较少微生物来源的 DOM; BIX 值的范围为 0.6~0.7 时, DOM 具有较少的自生组分; BIX 值的范围为 0.7~0.8 时, DOM 具有中度新近自生源特征; BIX 值在 0.8~1.0 之间时, DOM 具有较强自生源特征; $BIX>1.0$ 时, DOM 为生物或者细菌活动产生^[15].

龙景湖沉积物上覆水和孔隙水中 DOM 的 FI 范围为 1.84~2.17, 平均值为 1.98±0.07, 除新淹没区底部沉积物界面以上 3~5 cm 的上覆水中 DOM 的 FI 值略小于 1.9 外, 其余水样的 FI 值均大于 1.9 (图 2), 这表明龙景湖上覆水和孔隙水中的 DOM 主要源于水体自身微生物活动, 自生源特征明显. 新淹没区底部 (龙景沟) 汇水面积较大, 汇水区地形呈 V 型峡谷状, 在采样前期降雨中大量营养盐颗粒物和有机碎屑随地表径流经该处的雨、污水管携入^[16], 导致该区域上覆水的 DOM 可能同时来自陆源和生物源, 该点的沉积物 DOM 来源为生物源.

除少数上覆水样点外, 龙景湖 3 个样点上覆水和孔隙水 DOM 的 BIX 值大小顺序为原河道底部>新淹没区底部>新淹没区边坡. 上覆水中 DOM 的 BIX 值均大于 1. 对于孔隙水, 原河道底部样点 DOM 的 BIX 值大于 1, 新淹没区边坡和新淹没区底部的孔隙水 DOM 的 BIX 值范围为 0.9~1.0. 龙景湖沉积物-水界面上覆水的 BIX 值大于 1, 表明 DOM 主要由水体内部生物及细菌活动产生, 同时可能存在新近释放到水体的有机质, 孔隙水 DOM 的 BIX 数值也相对较高 (均>0.9), 对应了显著的自生源特征. 该分析结果与 DOM 的荧光指数所揭示的自生源特征的结果明显一致. 3 个采样点上覆水 DOM 的 BIX 均大于孔隙水 DOM, 而原河道底部孔隙水 DOM 的 BIX 值大于新淹没区边坡和新淹没区底部, 表明原河道底部沉积物中的生物或细菌更活跃. 原河道底部沉积物-水界面以下 0~3 cm 的孔隙水的 BIX 值与上覆水差异不大, 这可能是由于原河道采样点水

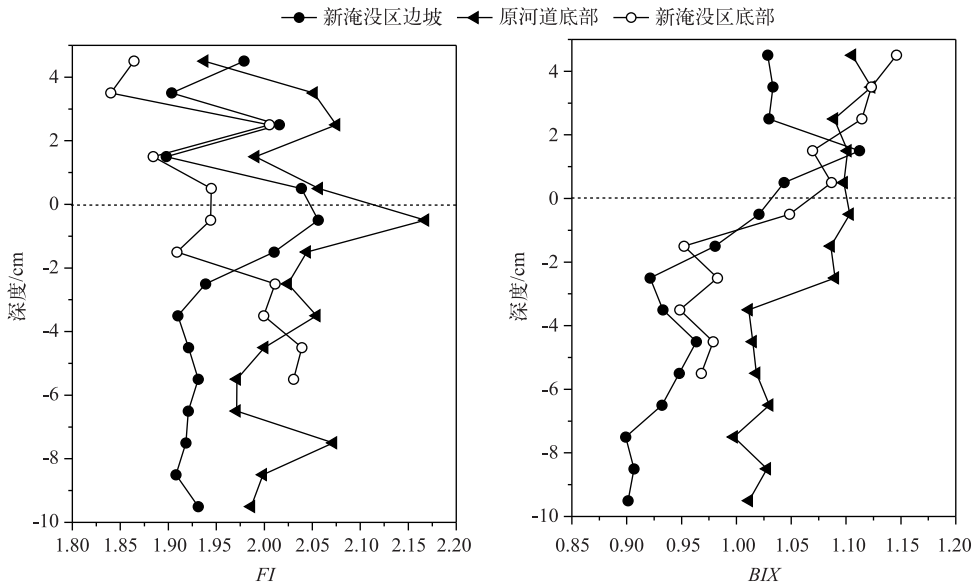


图2 龙景湖沉积物上覆水和孔隙水的荧光指数、生物源指数的垂向分布特征

Fig.2 Vertical profiles of FI and BIX of overlying water and pore water from Lake Longjing sediments

深较深(达 16.1 m),水体底部长期厌氧,沉积物-水界面附近均处于强还原环境,表层沉积物和上覆水体环境差异性较小. 综上所述,FI 和 BIX 这 2 种荧光指数在龙景湖沉积物孔隙水中 DOM 的来源上具有良好的指示性,揭示了龙景湖沉积物上覆水和孔隙水中的 DOM 主要为生物源,具有较强的自生源特征.

表 3 龙景湖沉积物上覆水及孔隙水中 DOM 的主要荧光峰^[23]

Tab.3 Main fluorescence peaks of DOM in overlying water and pore water from Lake Longjing sediments

谱峰名	类型	$\lambda_{Ex}(nm)/\lambda_{Em}(nm)$
C	类富里酸荧光峰	320~380/420~500
A	类富里酸荧光峰	230~260/400~480
T	T ₁ 类色氨酸荧光峰	270~280/334~360
	T ₂ 类色氨酸荧光峰	220~235/334~360
B	B ₁ 类酪氨酸荧光峰	270~280/304~310
	B ₂ 类酪氨酸荧光峰	220~235/304~310

光峰 A、C 属于类腐殖酸荧光,代表较难降解的 DOM,被认为与腐殖质结构中的羰基和羧基有关,主要来自于陆源输入. 荧光峰 C 属于类腐殖酸,通常被临近的荧光峰(如 T₁ 峰)覆盖一部分,对其荧光中心的研究报道较少. 有研究将 C 峰归因于类腐殖有机物,由木质素和其他降解的植物的不同分子组成,是市政固体废物中 C 峰的潜在贡献者. T 峰和 B 峰合称为类蛋白荧光峰,与微生物活动相关,可以通过外源进入湖泊或微生物活动产生^[27]. B 峰(包括两个不同峰位的 B₁ 峰和 B₂ 峰)代表的类酪氨酸物质,可以是自由分子或与氨基酸、蛋白质结合,而与 T 峰(包括两个不同峰位的 T₁ 和 T₂ 峰)相关的类色氨酸化合物,可以是自由分子或与蛋白质、杀虫剂、腐殖质结构相结合.

3 个采样点沉积物上覆水及孔隙水中 DOM 的三维荧光光谱如图 3~5 所示. 3 个采样点所有水样均不同程度地出现 A 峰、B 峰和 T 峰,且在较深层次孔隙水中不同程度地出现 C 峰.

新淹没区边坡沉积物上覆水中显示 4 个类蛋白峰(B₁、B₂、T₁ 和 T₂) 和 A 峰(图 3),其中 B₁ 峰和 T₂ 峰很

2.3 DOM 的三维荧光光谱

由于荧光光谱性质分析中荧光指数等指标在荧光性质的定量分析上缺乏解析芳香族 DOM 异质性的能力,因此需要利用荧光激发-发射光谱矩阵来得到更多的荧光光谱信息,以进一步分析龙景湖沉积物上覆水及孔隙水中 DOM 的组成及来源. 通过荧光激发-发射光谱矩阵绘制的三维荧光光谱图,可以直观地发现不同来源的 DOM 因其含有不同的荧光基团,在图中显示为不同位置的荧光峰. 根据 Chen 等^[26]的研究结果对三维荧光光谱图进行区域划分,龙景湖沉积物上覆水和孔隙水样共得到 6 种主要的荧光峰(表 3). 荧

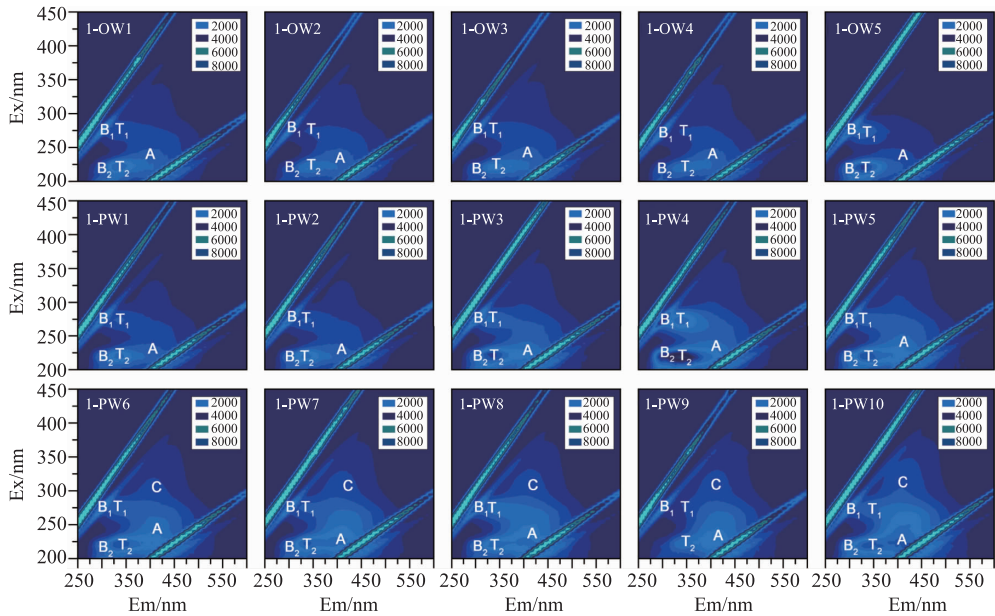


图3 新淹没区边坡沉积物上覆水及孔隙水中 DOM 的三维荧光光谱
(其中,1-OW1~1-OW5 为上覆水,1-PW1~1-PW10 为孔隙水)

Fig.3 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM in overlying water and pore water from newly submerged sediment along the lakeside

明显, B_2 峰和 T_1 峰向沉积物-水界面方向有增强趋势, 上覆水中出现类腐殖酸峰(A 峰), 说明可能存在陆源有机质输入。由于龙景湖在建湖时已经切断了除面源外的其他外源性污染源, 故认为可能是地表径流、降雨等导致的陆源输入。孔隙水中 4 个类蛋白峰、A 峰和 C 峰都存在, 表层孔隙水(0~5 cm)的 B_2 峰和 T_2 峰较深层孔隙水和界面上覆水更为明显, 仅在深层孔隙水中存在 C 峰(6~10 cm)。在深层孔隙水中, A 峰和 C 峰随深度的增加而变强, 而 B 峰和 T 峰逐渐减弱。根据荧光峰的分布及变化规律可知, 新淹没区边坡沉积物上覆水和表层孔隙水中 DOM 以色氨酸和酪氨酸等芳香族类蛋白质物质为主, 且表层沉积物孔隙水中的类蛋白质物质含量高于上覆水, 深层孔隙水中含有大量的类腐殖质。这是由于表层沉积物中有机质含量较高, 微生物通过有氧或厌氧呼吸降解有机物并产生大量的可溶性副产物, 成为上覆水 DOM 的来源之一。结合成湖背景进行分析, 新淹没区边坡在成湖前属山林或农田土地, 建湖后形成新淹没区, 建湖初期并未对湖泊及其周围区域进行清库处理, 边坡残留了原始植被和土壤, 导致深层沉积物中腐殖质含量较高。李昆等^[28]在研究城市雨水管网沉积物中不同分子量 DOM 的空间分布时发现, 腐殖类物质主要集中在大分子量(大于 10 kDa) DOM 区域且随分子量增大 DOM 腐殖化程度升高, 小分子量(小于 3 kDa) DOM 主要是类蛋白质物质, 此结论与紫外-可见光谱特征指标 E_2/E_3 的认定一致。综上, 新淹没区边坡沉积物上覆水和表层孔隙水的 DOM 以小分子量类蛋白质物质为主, 深层孔隙水中含有大量的大分子类腐殖质, 且随着深度的增加, 腐殖化程度升高。此结果与前文紫外-可见光谱分析结论中 E_2/E_3 、 $SUVA_{254}$ 、 a_{260} 所揭示的结果一致。

如图 4 所示, 和新淹没区边坡相似, 原河道底部沉积物上覆水显示 4 个类蛋白峰和 A 峰, B_1 和 T_2 峰较强, B_2 、 T_1 和 A 峰较弱。孔隙水中出现 4 个类蛋白峰、A 峰和 C 峰, 表层孔隙水(1~5 cm)中荧光峰很集中, B 峰和 T 峰较为突出, 这表明类色氨酸和类酪氨酸物质是表层孔隙水 DOM 中的主要组分。随着深度的进一步增加, 孔隙水中 T_1 峰减弱, A 峰增强并在 6~10 cm 孔隙水中出现 C 峰, C 峰的强度也有增强趋势。与新淹没区边坡相比, 原河道深层孔隙水(6~10 cm)中 B_2 和 T_2 峰较强。这可能是由于龙景湖蓄水前未进行原河道的清淤处理, 该区域沉积物较厚且水深较深(16.1 m), 深层沉积物的厌氧还原环境和充足的营养供给等条件, 促使微生物活性较强, 与微生物活性相关的 B 和 T 峰较强。上述荧光光谱 BIX 指标也表明, 原河道沉积物中的

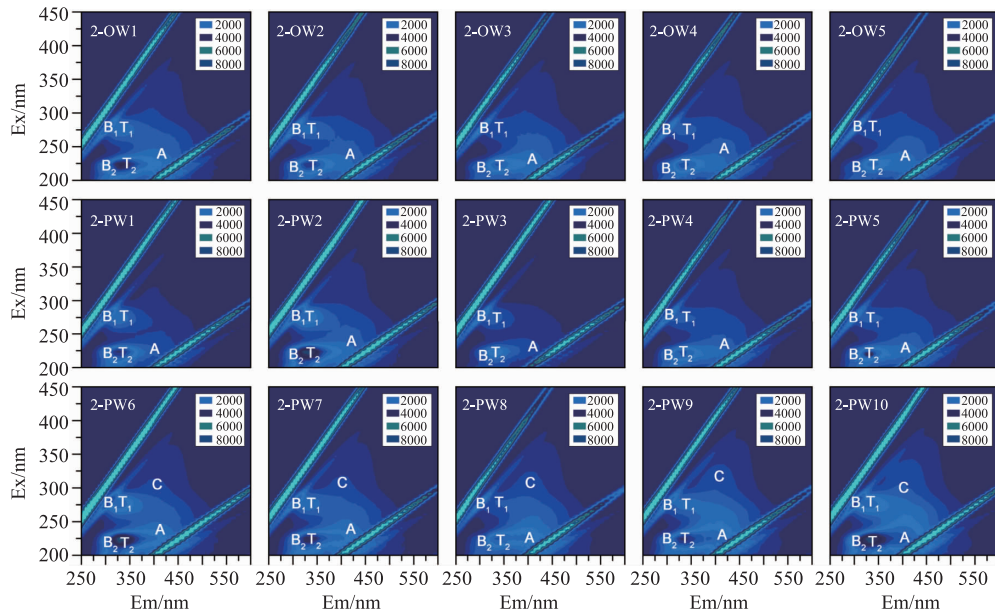


图4 原河道底部沉积物上覆水及孔隙水中 DOM 的三维荧光光谱
(其中,2-OW1~2-OW5 为上覆水,2-PW1~2-PW10 为孔隙水)

Fig.4 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM in overlying water and pore water from original riverbed sediment

生物或细菌较新淹没区边坡和新淹没区底部更活跃。因此,原河道底部沉积物上覆水和表层孔隙水的 DOM 以类蛋白质为主,深层孔隙水中同时含有类蛋白质和类腐殖质。

新淹没区底部沉积物上覆水中主要显示 B_1 、 T_2 峰,界面上 3~5 cm 上覆水中不存在 B_2 峰, B_2 、 T_1 、 T_2 和 A 峰向界面方向逐渐增强。新淹没区底部沉积物孔隙水的三维荧光光谱荧光结构与上述样品的结构稍有不同,在 3~4 cm 孔隙水中就开始出现 C 峰,且随着深度的逐渐增强(图 5)。这表明相比于新淹没区边坡和原河道底部,新淹没区边坡沉积物的孔隙水中类腐殖质含量最高,与前述紫外-可见光谱特征中各指标平均值表征结果相同。再者,在沉积物/水界面附近(界面上 2 cm 上覆水和界面下 2 cm 孔隙水)B 峰和 T 峰较弱,表明新淹没区底部沉积物-水界面附近微生物活性不强。这可能是因为蓄水前新淹没底部主要为裸露土壤和碎石表层,加之该点水深相对较浅(7 m),致使表层沉积物微生物活性较弱。

3 结论

1) 龙景湖沉积物孔隙水中 DOM 的芳香性和腐殖化程度高于上覆水,疏水组分在孔隙水中的相对含量高于上覆水,界面上覆水体中可能存在内源输入的低分子量 DOM;新淹没边坡和原河道底部沉积物中富里酸/胡敏酸比值低于新淹没底部。

2) 龙景湖沉积物上覆水和孔隙水中的 DOM 主要源于水体自身生物或者细菌活动,具有较强的自生源特征且沉积物存在向上覆水释放有机质的潜力。

3) 龙景湖新淹没区边坡沉积物上覆水和表层孔隙水中的 DOM 以小分子量类蛋白质为主,深层孔隙水中含有大量的大分子类腐殖质,且随着深度的增加,腐殖化程度升高。原河道底部沉积物上覆水和表层孔隙水的 DOM 以类蛋白质为主,深层孔隙水中同时含有类蛋白质和类腐殖质。新淹没区底部沉积物上覆水 DOM 主要为类蛋白质,接近沉积物-水界面的上覆水出现类腐殖质物质且浓度向界面方向逐渐升高,孔隙水 DOM 中类腐殖质含量较另外两个采样点更高。以上荧光光谱特征与龙景湖的建湖背景有一定联系,此部分结论与紫外-可见光谱特征结论具有一致性。

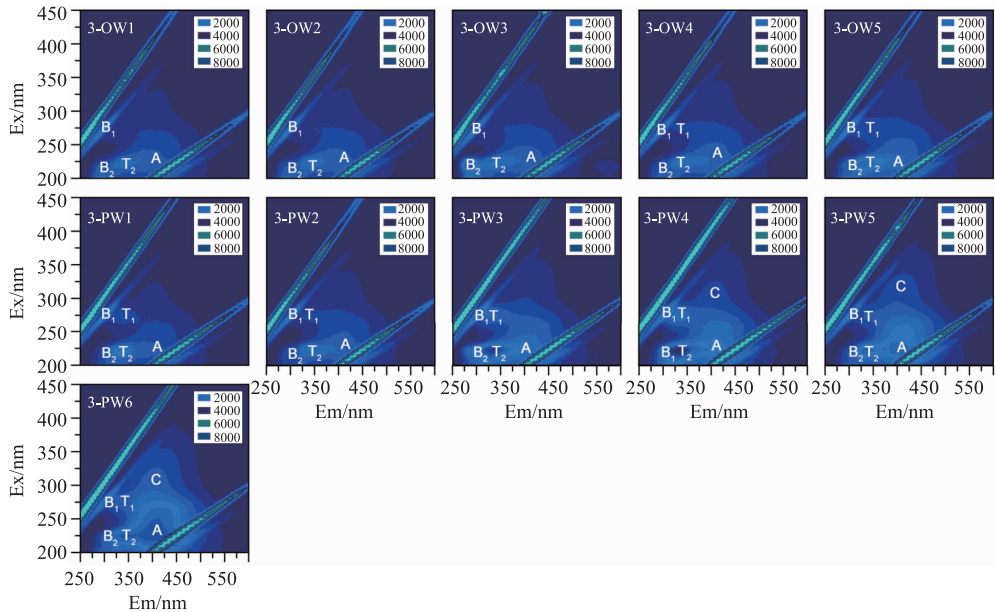


图5 新淹没区底部沉积物上覆水及孔隙水中 DOM 的三维荧光光谱
(其中,3-OW1~3-OW5 为上覆水,3-PW1~3-PW6 为孔隙水)

Fig.5 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM in overlying water and pore water from newly submerged bottom sediment

4 参考文献

- [1] Fu PQ, Wu FC, Liu CQ *et al.* Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter from Chinese highland lakes. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2007, **38**(6): 512-520. [傅平青, 吴丰昌, 刘丛强等. 高原湖泊溶解有机质的三维荧光光谱特性初步研究. 海洋与湖沼, 2007, **38**(6): 512-520.]
- [2] Birdwell JE, Engel AS. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 2010, **41**(3): 270-280.
- [3] Yao X, Zhang Y, Zhu G *et al.* Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries. *Chemosphere*, 2011, **82**(2): 145-155.
- [4] Wang L, Wu FC, Zhang R *et al.* Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(5): 581.
- [5] Leenheer JA, Nanny MA, McIntyre C. Terpenoids as major precursors of dissolved organic matter in landfill leachates, surface water, and groundwater. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(11): 2323-2331.
- [6] Zhang Z, Yang DX, Wang B *et al.* Study on water environment characteristics of an incipient artificial lake. *Chinese Journal of Environment Engineering*, 2010, (6): 1321-1326. [张智, 杨冬雪, 王斌等. 某人工湖成库初期水环境特征研究. 环境工程学报, 2010, (6): 1321-1326.]
- [7] Ioriya T, Inoue S, Haga M *et al.* Change of chemical and biological water environment at a newly constructed reservoir. *Water Science and Technology*, 1998, **37**(2): 187-194.
- [8] Wei H, Jung H, Lee JH *et al.* Differences in spectroscopic characteristics between dissolved and particulate organic matters in sediments: Insight into distribution behavior of sediment organic matter. *Science of the Total Environment*, 2016, **547**: 1-8.
- [9] Shank GC, Zepp RG, Whitehead RF *et al.* Variations in the spectral properties of freshwater and estuarine CDOM caused by partitioning onto river and estuarine sediments. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2005, **65**(1/2): 289-301.
- [10] Ji FY, Li S, Zhou GM *et al.* Study of the fluorescence characteristics of DOM from the Yangtze River and Jialing River a-

- round Chongqing's urban areas. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(1): 233-238. [吉芳英, 黎司, 周光明等. 重庆主城区两江溶解有机质的荧光光谱特征. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(1): 233-238.]
- [11] Xu H, Yu G, Jiang H. Investigation on extracellular polymeric substances from mucilaginous cyanobacterial blooms in eutrophic freshwater lakes. *Chemosphere*, 2013, **93**(1): 75-81.
- [12] Feng JY, Jiao LX, Zhang S *et al.* Spectral characteristics of dissolved organic matter in the sediments of Wuliangsu Lake. *China Environmental Science*, 2013, **33**(6): 1068-1074. [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. *中国环境科学*, 2013, **33**(6): 1068-1074.]
- [13] Wang LY, Zhang RY, Wu FC. Spectrum characteristics and spatial distribution of dissolved organic matter in sediment porewater from northern Dianchi Lake. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, **33**(12): 3416-3422. [王立英, 张润宇, 吴丰昌. 滇池北部沉积物孔隙水中溶解性有机质的光谱特性与空间分异. *生态学杂志*, 2014, **33**(12): 3416-3422.]
- [14] Xiao LG, Chen WS, Chen GF *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy of chromophoric organic matter in the South China Sea. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(1): 160-167. [肖隆庚, 陈文松, 陈国丰等. 中国南海 CDOM 三维荧光光谱特征研究. *环境科学学报*, 2014, **34**(1): 160-167.]
- [15] Huguet A, Vacher L, Relexans S *et al.* Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(6): 706-719.
- [16] Ji FY, Yan HB, He Q *et al.* Distribution of nitrogen speciation at the sediment-water interface in Longjingou catchment area of Longjing Lake. *China Environmental Science*, 2015, **35**(10): 3101-3107. [吉芳英, 颜海波, 何强等. 龙景湖龙景沟汇水区沉积物-水界面氮形态空间分布特征. *中国环境科学*, 2015, **35**(10): 3101-3107.]
- [17] Twardowski MS, Boss E, Sullivan JM *et al.* Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, 2004, **89**(1/2/3/4): 69-88.
- [18] Barreto SRG, Nozaki J, Barreto WJ. Origin of dissolved organic carbon studied by UV-vis spectroscopy. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 2004, **31**(6): 513-518.
- [19] Helms JR, Stubbins A, Ritchie JD *et al.* Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(3): 955-969.
- [20] Dilling J, Kaiser K. Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry. *Water Research*, 2002, **36**(20): 5037-5044.
- [21] Shi TR, Zhang Y, Yu T *et al.* Distribution of different molecular weight fractions of dissolved organic matters and their complexation with Cu and Pb in the sediment from Dianchi Lake, China. *Research of Environmental Sciences*, 2013, **26**(2): 137-144. [石陶然, 张远, 于涛等. 滇池沉积物不同分子量溶解性有机质分布及其与 Cu 和 Pb 的相互作用. *环境科学研究*, 2013, **26**(2): 137-144.]
- [22] Battin TJ. Dissolved organic matter and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela. *Organic Geochemistry*, 1998, **28**(9/10): 561-569.
- [23] Mcknight DM, Boyer EW, Westerhoff PK *et al.* Spectrophotometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 2001, **46**(1): 38-48.
- [24] Lu S, Jiang T, Zhang JZ *et al.* Three-dimensional fluorescence characteristic differences of dissolved organic matter (DOM) from two typical reservoirs. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 516-523. [卢松, 江韬, 张进忠等. 两个水库型湖泊中溶解性有机质三维荧光特征差异. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 516-523.]
- [25] Parlanti E, Wörz K, Geoffroy L *et al.* Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(12): 1765-1781.
- [26] Chen W, Westerhoff P, Leenheer JA *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(24): 5701.
- [27] Hudson N, Baker A, Ward D *et al.* Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Science of the Total Environment*, 2008, **391**(1): 149-158.
- [28] Li K, Li HY. Spatial distribution and spectral characteristic of dissolved organic matter with different molecular weight in urban rainwater sewer sediment. *Environmental Monitoring in China*, 2016, **32**(2): 109-115. [李昆, 李海燕. 城市雨水管网沉积物不同分子量溶解性有机质空间分布及光谱特征. *中国环境监测*, 2016, **32**(2): 109-115.]