

文章编号:2095-0411(2017)03-0034-09

非常规水源补给对受纳河流水体有机质的影响

席北斗¹, 虞敏达^{1,2}, 李定龙², 何小松²

(1. 中国环境科学研究院 地下水环境系统创新基地, 北京 100012; 2. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏常州 213164)

摘要:为研究非常规水源补给对受纳水体有机质的影响, 采用光谱学方法对洸河水体有机质进行分析。结果表明, 补给水源对干流的含氮有机质贡献较大, 同时控制着羧酸有机化合物的水解、羧酸盐的形成及烃基缔合等过程。洸河上游有机质以腐殖化程度强的大分子量的类胡敏酸物质为主, 中下游水体受含氮素有机质污染。下游有机质组成的芳香碳环含量逐渐增加, 但芳香环上脂肪链取代基逐渐减少。水体自净过程产生的相对简单的有机质, 在河道中以芳香碳环为中心发生了聚合反应, 形成了极难降解的高聚合度有机物。

关键词:非常规补给水源; 腐殖质; 光谱学; 受纳水体

中图分类号: TK 8

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.03.006

Research on the Impact of Receiving Water Organic Matter by Unconventional Water Resources

XI Beidou¹, YU Minda^{1,2}, LI Dinglong², HE Xiaosong²

(1. Innovation Base of Ground Water & Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China; 2. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: With the application of spectroscopy, Xiaohu River was selected to investigate the impact of unconventional water sources on receiving water organic matter. The results showed that supply water had a greater contribution to nitrogenous organic matter in main stream, at the same time it controlled the hydrolysis of carboxylic acid compounds, formation of carboxylic acid salt and hydrocarbon association, etc. Due to the infusion of supply water the upstream of Xiaohu River molecular weight of organic matter with the humification degree deep big kinds of humic-like substances, aromatic carbon content and aliphatic chain as the main substitute group, and the downstream aromatic carbon ring of organic matter content increased gradually. But the substituents on the aromatic ring aliphatic chain to reduce gradually, and Xiaohu in the middle and lower reaches of the river water polluted by containing nitrogen and organic. Due to the polymerization, with aromatic carbon ring as the center, occurred in small molecular organic acids and alkyl compounds which formed in water purification process, high polymer organic compounds with extremely difficult degradation of the ultimate structure was formed.

Key words: unconventionally supplement; humus substance; spectroscopy; receiving water

收稿日期: 2016-11-16。

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07203-003)。

作者简介: 席北斗(1969—), 男, 安徽砀山人, 博士, 研究员。通讯联系人: 李定龙(1963—), E-mail: hjaq@cczu.edu.cn

近30年来中国经济快速发展,土地利用形式变化很大,众多流域(长江流域^[1]、塔里木河流域^[2]、海河流域^[3])的天然径流量出现了不同程度的减少,特别是在北方缺水流域,处理或未处理的生活污水逐渐成为城市河流的主要补给水源。随着大量的有机污染物汇入河流,使得许多河流呈现明显的非常规水源补给特点。非常规水源区别于传统意义上的常规的水资源,主要为其再生水或未经处理的废水。而河流的水源补给类型主导着河流水质,此类非常规水源补给属性的城市河流水体污染严重,水质波动大,成为河流环境研究关注的热点^[4]。

海河流域为华北地区典型的缺水型流域,大量处理或未经处理的污水直接汇入河道,导致整个流域水环境质量不断恶化。河北洺河隶属海河流域子牙河水系,水源补给单一,主要接纳污水处理厂尾水及沿岸未经处理的生活污水,是一条典型的非常规水源补给河流^[5]。而城市污水处理厂二级出水受进水水质波动影响其处理工艺的稳定性,进而影响出水的达标排放。未达标排放的污水厂二级出水的补给,成为受纳水体不可忽视的重要污染源。同时溶解性有机质是污水厂的主要处理对象,也是引起此类非常规水源补给河流水质恶化的重要因素^[6]。

水体中溶解性有机质来源迥异、成分复杂,目前很难对其有机成分进行全面分析,因而往往借助其光学特性对其含量、组成及微观分子结构进行解析^[7]。近几年发展起来光谱学技术可以很好的区分溶解性有机质的来源、组成、结构^[8]。本次尝试应用紫外吸收光谱、三维荧光光谱及傅里叶变换红外光谱对受非常规水源补给影响的河流中有机质的特征进行分析,初步揭示非常规水源的补给对受纳水体有机质的影响。

1 材料与方法

1.1 流域概况与样品处理

洺河为滏阳河中游重污染支流,全长85km,流域面积1600多km²。是石家庄市主要行洪、排污河道。河道过水能力665m³/s,排涝标准为3年一遇,最大流量178m³/s。所处地域7、8月为雨季,流域流量能达85m³/s以上,其他月份流量基本维持在70m³/s左右。流域90%水源来自于石家庄市桥东污水处理厂(日处理污水量60万t)、石家庄市桥西污水处理厂(日处理污水量30万t)、赵县污水处理厂(日处理污水量10万t)出水及窦姬工业园区污水(日排放污水3万t),于2014年4月分别对洺河4个主要补给水源(污水处理厂二级出水)进行水样采集,并编号为W1、W2、W3和W4。同时对其干流自上而下设置6个断面进行水体样品采集(依次编号为S1、S2、S3、S4、S5、S6)如图1所示。所采集样品均使用棕色瓶保存,带回实验室后立即用孔径0.45μm的Millipore聚碳酸酯滤膜过滤,保留膜下滤液及膜上颗粒物,避光冷藏保存,在2~3d内对其进行测试。

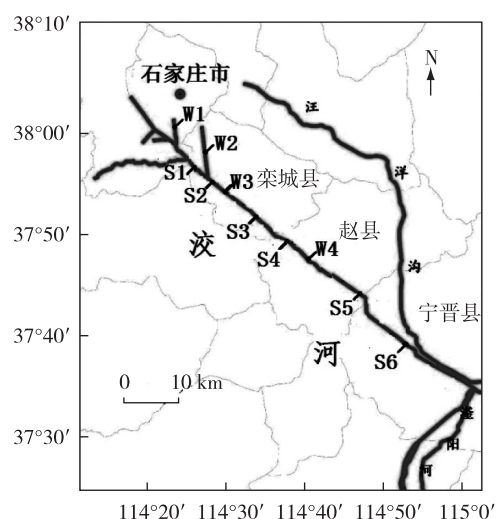


图1 研究区采样点断面分布

1.2 样品分析

1.2.1 基本水质参数分析

pH、溶解氧(DO)在样品采集时使用YSI便携测定仪测定。带回实验室的水样滤液进行基本水质指标测试,其中DOC采用总有机碳分析仪器(multi N/C-2100 TOC, Analytik Jena, GER),NH₄⁺-N采用纳氏试剂法,TN采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法,COD采用重铬酸钾滴定,TP采用钼酸铵分光光度法。

1.2.2 光谱学分析

紫外光谱测定采用日本岛津UV-1700型紫外分光光度计。紫外光谱分析扫描波长范围为200~700nm,扫描间距为1nm。分别测定样品DOM在203、250、253、355nm和365nm下的吸光度。计算样品

在 355nm 下的吸光系数 $a(355)$ ^[9]。计算公式为

$$a(355) = 2.303 \times A(355) / l \quad (1)$$

式中: $a(355)$ 是 355nm 处的吸收系数, m^{-1} ; $A(355)$ 为 355nm 下的吸光度; l 为光程路径,0.01 m。计算吸收系数比值 $E_{250/365}$ 、 $E_{253/203}$ 值。对 275~295nm 和 350~400nm 处吸光度的自然对数拟合的直线斜率^[10],记为 $S_{275\sim 295}$ 和 $S_{350\sim 400}$ 。对 226~250nm 和 260~400nm 处吸收带进行面积积分^[10],记为 $A_{226\sim 250}$ 、 $A_{260\sim 400}$ 。

荧光光谱测定采用日立公司生产的 Hitachi F-7000 型荧光光度计,样品荧光光谱扫描参数如下:激发波长 $E_x=200\sim 450\text{nm}$,发射波长 $E_m=280\sim 520\text{nm}$,扫描速度设为 $12\,000\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。荧光光谱图采用区域积分法进行解析,该方法是基于光谱总荧光强度(TOT)和各荧光团分区强度解析三维荧光方法。根据 Chen 等^[11]的报道,DOM 的三维荧光光谱图可划分 5 个区,激发波长/发射波长范围分别为 200~250/280~325nm,200~250/320~375nm 的 I 区、II 区与类蛋白质(类酪氨酸,类色氨酸,)有关,IV 区在激发波长/发射波长范围大于 250/320~375nm 与可溶性微生物降解产物等类蛋白质有关,III 区与 V 区分布在激发波长/发射波长范围分布在 200~250/375~550nm,>250/375~550nm 与类腐殖质(类富里酸和类胡敏酸)有关。

红外光谱仪采用美国 Nicolet 5DX 傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围在 $4\,500\sim 400\text{cm}^{-1}$,分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数 16 次。取适量经 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后的膜下滤液样品在 -20°C 冷冻成冰块后, -54°C 抽真空冷冻干燥,将所得固体粉末样品以质量比 1:300 与 KBr(光谱纯)混合均匀,在红外灯下研磨,然后再于 $50\sim 100\text{MPa}$ 下压片测红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 受纳水体水质特征

受纳河流水体自上游至下游水质存在一定的差异(表 1)。COD 质量浓度在 $89.3\sim 140.3\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其均值为 $120.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,主要呈现中游较高,下游逐渐降低。受纳水体 DOC 整体质量浓度在 $16.1\sim 34.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $25.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,空间分布特征与 COD 较为类似。水质营养盐元素指标中,呈现氮素指标严重超标,TN 含量在 $19.3\sim 28.9\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值含量为 $23.7\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中 NH_4^+-N 质量浓度在 $1.57\sim 6.62\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均值为 $3.98\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。相对氮素而言水体中 TP 质量浓度较低,其均值为 $0.56\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。干流水体溶解氧含量呈现逐渐减小趋势,属缺氧性水体。补给水源水体中 W2 水质相对较好,W3 与 W4 水质较差,尤其以 COD 及 NH_4^+-N 指标严重偏高。

表 1 水体样品水质基本理化指标

样品	编号	pH	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					
			DO	NH_4^+-N	TN	DOC	TP	COD
补给水体	W1	5.31	5.22	1.33	32.7	35.80	0.87	120.3
	W2	5.53	6.31	0.69	18.2	25.20	1.88	61.4
	W3	5.96	4.51	34.01	50.7	89.20	3.06	232.3
	W4	5.32	2.92	62.88	84.0	68.10	1.96	159.3
受纳水体	S1	5.49	7.34	2.98	19.3	16.09	0.68	122.2
	S2	4.82	7.35	1.75	20.6	23.94	0.44	114.1
	S3	5.03	6.76	3.88	23.4	24.10	0.46	140.3
	S4	5.43	6.53	4.28	22.5	27.81	0.53	121.5
	S5	5.25	5.98	6.62	28.9	34.46	0.87	132.9
	S6	5.20	6.08	4.39	23.7	26.37	0.40	89.3

受纳河流水质自上游至下游均超过地表水 V 类标准,且呈现有机污染物指标(COD、DOC、TN)严重超标,河流重污染点出现在中游 S3、S4 断面附近。此种现象主要与补给水源水质差异对干流水体的产生的影响。其中在 S3 断面水质出现的严重恶化主要受补给水源 W3 贡献,而 S5 断面水质的超标受补给水源 W4 影响。流域水质特征呈现为有机物含量较高,而含氮素有机物主要由 W3 与 W4 贡献。

2.2 补给水源对受纳水体有机质的影响

从有机质的光学特性分析,水体中代表有机质含量的 DOC 主要由有色和无色两部分组成,两者在水体中的组成比例受来源、水生态系统状况及流域管理方式的影响存在较大差异。一般而言城市河流水体中有色有机质主要来自陆源的及人类活动^[12],而本次研究的受纳水体(汶河)主要受人类生活生产污水排放影响,因此通过分析有机质的光学吸收特性可较好反映受纳水体有机质信息。

对比补给水源水体及受纳水体有机质紫外吸收光谱分析发现,流域水体有机质吸收光谱变化趋势类似。在可见光区吸收较小,当接近 350nm 以后吸收系数趋近于零,当波长处于紫外区时吸收强度成指数变化(图 2)。补给水源水体有机质的吸收强度大于受纳河流水体,尤其在 220~365nm 更为显著。从代表有色溶解性有机质浓度指标 $a(355)$ 值可知,本研究受纳河流水体 $a(355)$ 值介于 $0.216 \sim 1.818 \text{ m}^{-1}$,均值为 0.931 m^{-1} ,而补给水源水体有机质含量显著高于受纳河流水体尤其是 W3 与 W4,且其值也相对高于其他地区水域调查结果^[13-14]。

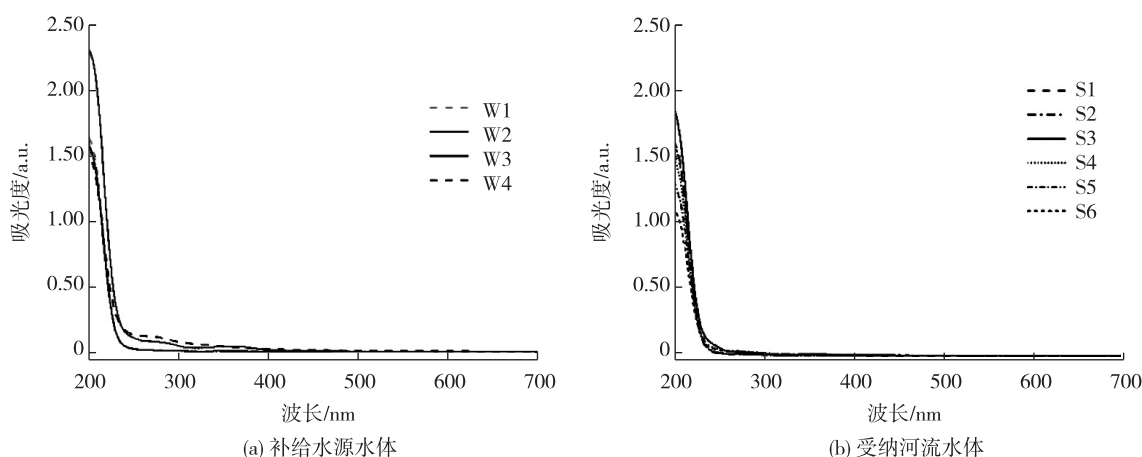


图2 水体样品有机质紫外吸收特征

前人研究表明,通过紫外吸收光谱特定波长或波段间的信号,进行科学运算后能揭示有机质的组成的宏观信息,特定波长下吸收度的比值可以克服特定波段下干扰因素的作用,在波长 250nm 与波长 365nm 处吸收度比值的差异,可以呈现不同有机质的腐殖化程度及分子量信息^[15],其值大小与水体有机质分子量呈反比,水体中小分子富里酸类物质越多其值越大。在波长 253nm 与波长 203nm 处吸收度比值,能反映有机质芳香环上的取代基种类和程度,当取代基中脂肪链含量越多时其值越小,当取代基中 $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ 及酯类含量增多时,该值则变大^[16]。从表 2 中 $E_{250/365}$ 和 $E_{253/203}$ 值变化可发现,受补给水源影响受纳河流上游有机质分子量相对较大,以芳香环取代基为脂肪链的胡敏酸类物质较多,尤其是 W1 和 W2 的输入,而在受纳河流下游其芳香环上脂肪链取代基逐渐减少,逐渐以小分子富里酸类物质为主。

在紫外区 200~226nm,存在无机盐离子如 NO_3^- 、 NO_2^- 的紫外吸收,可能对结果产生影响。但发现在 275~295nm 及 350~400nm 2 个狭窄波段区域内,其光谱自然对数的一阶导数值变化显著,可指示有机质组分中芳香碳含量变化^[17]。同时 Careder 等认为斜率分析可以用于半定量的表示富里酸与胡敏酸量的比值^[18]。由表可见,补给水源对受纳河流上游主要贡献腐殖化程度较深、芳香碳含量较多的胡敏酸类物质,而下游水体受更多芳香碳含量较低的物质影响。

在 226~250nm 处的吸收带主要为不饱和 $\pi-\pi^*$ 键产生,而 260~400nm 处吸收带则由具有多个共轭体系的苯环结构引起,因此该波段吸收峰面积积分大小能体现大分子苯环结构变化信息^[19-20]。通过对 $A_{226-250}$ 和 $A_{260-400}$ 值在流域中变化趋势发现,受补给水源影响受纳河流水质芳香碳环相对含量逐渐增加,这与水体中微生物的降解和补给水源水质特征等因素共同决定。

表 2 水体有机质吸收光谱参数

样品	编号	$a(355)$	$E_{250/365}$	$E_{253/203}$	$S_{275\sim295}$	$S_{350\sim400}$	$A_{226\sim250}$	$A_{260\sim400}$
补给水体	W1	0.28	10.33	0.008	0.031	0.026	15.84	14.48
	W2	0.42	17.14	0.008	0.082	0.049	16.84	13.17
	W3	7.42	2.97	0.041	0.018	0.014	8.35	7.80
	W4	7.56	4.32	0.082	0.015	0.017	9.56	6.75
受纳水体	S1	0.37	9.58	0.008	0.036	0.019	13.75	12.15
	S2	0.21	7.65	0.010	0.030	0.012	13.73	12.11
	S3	1.58	30.12	0.038	0.049	0.075	12.55	11.54
	S4	0.61	44.96	0.010	0.026	0.041	12.54	11.23
	S5	1.84	6.08	0.024	0.030	0.051	13.12	12.23
	S6	1.49	6.62	0.033	0.024	0.014	14.62	13.35

2.3 补给水源对受纳水体有机质组成的影响

通过紫外-可见光谱对受纳河流水体有机质的宏观结构的分析,可初步了解由于补给水源的水质差异对受纳水体有机质的整体影响。为进一步掌握受补给水源的影响,受纳河流水体中有机质的组成存在的差异。本次选择了三维荧光光谱对其有机质组成的光谱指纹特征进行描述。

对受纳水体样品进行三维荧光光谱扫描,并采用区域积分方法对其图谱进行解析,结果如图 3 所示。将荧光光谱谱主要分为 5 个主要区域。荧光 I 区范围: $E_x/E_m=200\sim250\text{nm} / 280\sim380\text{nm}$;II 区范围: $E_x/E_m=200\sim250\text{nm} / 280\sim380\text{nm}$;III 区范围: $E_x/E_m=200\sim450\text{nm} / 380\sim550\text{nm}$;IV 区范围: $E_x/E_m=250\sim450\text{nm} / 200\sim250\text{nm}$;V 区范围: $E_x/E_m=250\sim450\text{nm} / 380\sim550\text{nm}$ 。根据报道,I 区、II 区和 IV 区所呈现的荧光物质与类蛋白有关;III 区和 V 区荧光物质与类腐殖质相关^[21-22]。其中荧光 III 区主要体现为紫外区类腐殖酸荧光,V 区可见光区类腐殖酸荧光,紫外及可见腐殖质荧光与其物质所含的羰基和羧基有关。而类蛋白物荧光峰与类酪氨酸和类色氨酸物质密切相关^[23-24]。

通过荧光光谱对补给水源有机质组成分析可发现(如图 3),补给水源有机质浓度及组成均存在较大差

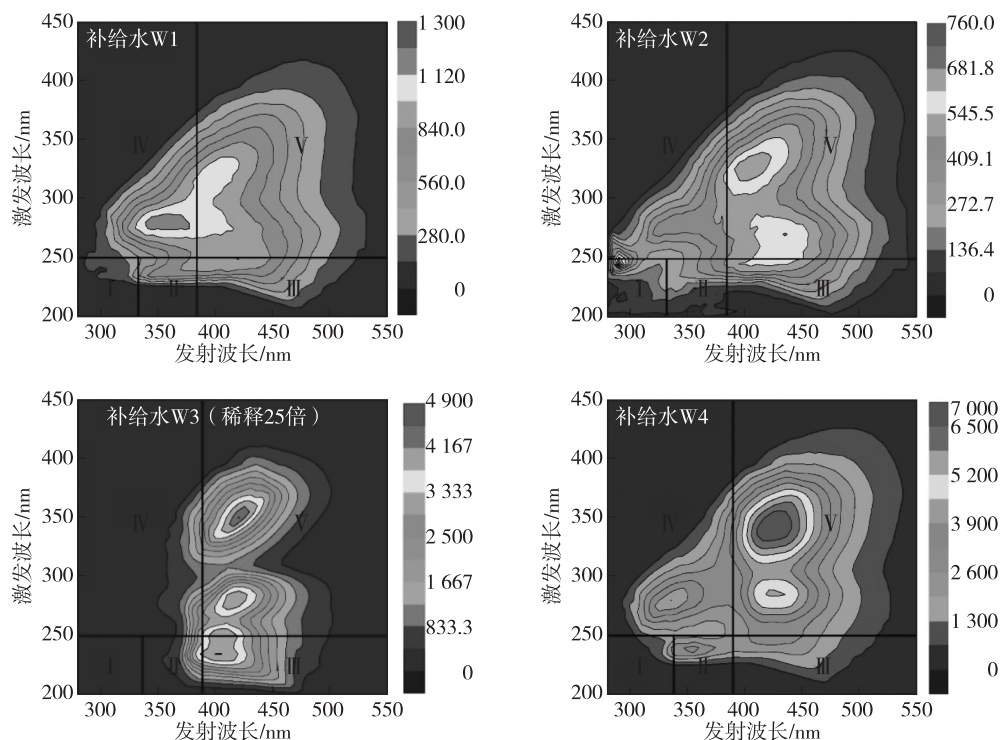


图 3 补给水源水体三维荧光光谱

异。在 W1 水体中类蛋白组分含量较大,其中以 IV 区(与微生物代谢活动产物)和 V 区(类胡敏酸)含量较大。W2 水体中有机质荧光强度显著低于 W1,物质组成主要以 V 区为主。W3 水体中有机质浓度含量最高,除含有较多类胡敏酸外,同时还存在较多 III 区(类富里酸)组分。W4 水体中有机质组成多样,以可见区长激发波段类胡敏酸物质含量最高,类蛋白组分含量均高于其他补给水源。

结合受纳河流水体三维荧光图谱可发现,当有补给水源汇入时,水体中溶解性有机质将会出现明显变化,荧光峰将出现偏移或消失。与上游 S1 断面相比,下游水体类腐殖质荧光峰强度逐渐增强,尤其是 W2 汇入受纳河流后水质中可见区腐殖酸荧光强度显著增强,当 W3 和 W4 的汇入受纳河流后水体荧光将出现蓝移,呈现类蛋白荧光峰,在紫外区富里酸荧光峰强度逐渐增大,同时在可见区出现新的类腐殖荧光峰。

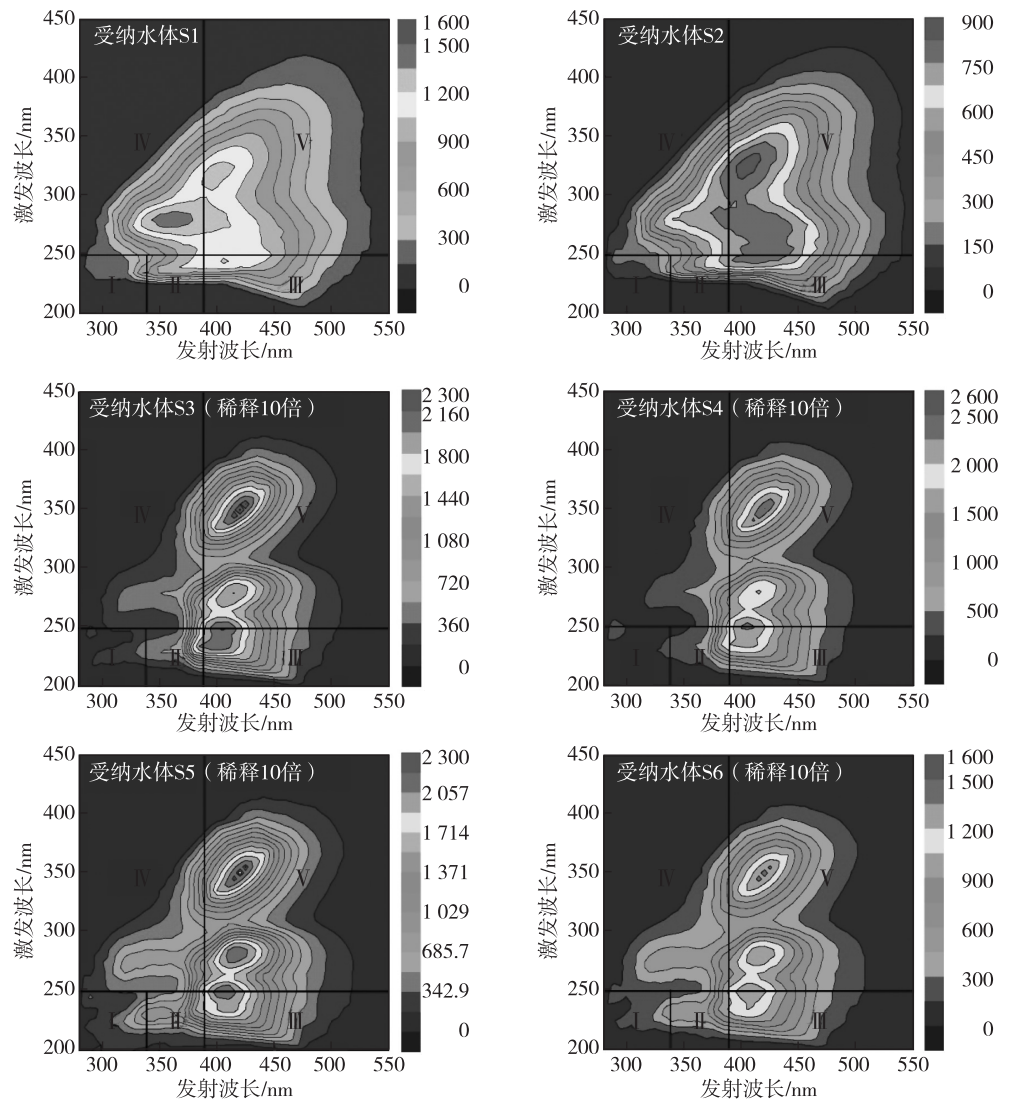


图 4 受纳水体样品三维荧光光谱

采用三维荧光光谱总荧光强度(TOT)和各荧光团分区强度进行的区域积分对水体中有机质的组成进行的定量分析,具体见表 3、表 4,由表 3、表 4 可知,在补给水源水体中有机质含量最高的为 W4,含量最低的为 W2。受纳河流水体中有机质含量在 $1.56\sim28.69\times10^7\text{ au}\cdot\text{nm}^2\cdot[\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{C}]$ 之间,呈现上游至中游逐渐升高,再到下游衰减的趋势。在干流水体中有机质 73% 以上为类腐殖质其中以可见光区类胡敏酸物质为主,类蛋白质逐渐减少。出现以上现象,一方面来自补给水源水量存在较大关系,据本课题组前期调查,补给水源 W2 的补给量占流域 60% 以上,其水体中大量的可见区胡敏酸类对流域水质有机质存在决定因素;另外一方面,微生物将大分子有机物降解成小分子有机物,分子结构发生重排使得具有刚性和共平面结构增

加,减少分子间作用,强化了荧光强度,同时微生物在生长过程中所产生的代谢产物也增加荧光强度^[25]。一般认为分子量小、芳香性低的有机质组分的荧光强度高于分子量大、芳香度高的有机质组分。通过以上分析,可以推断流域水体中有机质由于受补给水源影响,不仅数量上发生了变化,其组分和分子内部结构也同样发生较大变化。

表 3 水体样品三维荧光光谱区域积分结果

$10^7 \text{ au} \cdot \text{nm}^2 \cdot [\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}]$

组分	W1	W2	W3	W4	S1	S2	S3	S4	S5	S6
I	0.04	0.05	1.14	1.00	0.024	0.015	0.31	0.31	0.653	0.35
II	0.12	0.17	4.29	5.17	0.087	0.045	0.87	0.81	1.431	0.83
III	0.42	0.44	11.12	24.80	0.269	0.181	4.88	5.08	5.329	3.18
IV	0.73	0.82	20.43	27.46	0.516	0.290	2.44	2.28	3.365	2.255
V	2.10	1.73	43.27	124.95	1.467	1.033	16.21	16.88	17.912	11.05
TOT	3.42	3.21	80.25	183.39	2.363	1.565	24.71	25.36	28.69	17.67

表 4 水体样品三维荧光光谱区域积分百分含量结果

%

组分	W1	W2	W3	W4	S1	S2	S3	S4	S5	S6
I	1.20	1.40	10.3	7.8	1.02	0.96	1.26	1.23	2.28	1.98
II	3.50	5.30	27.1	18.1	3.68	2.89	3.50	3.2	4.99	4.71
III	12.4	13.8	13.7	14.1	11.41	11.55	19.76	20.04	18.58	18.01
IV	21.4	25.4	33.89	27.6	21.82	18.54	9.88	8.98	11.73	12.76
V	61.5	53.9	14.91	32.2	62.08	66.04	65.60	66.55	62.43	62.54

2.4 补给水源对受纳水体有机质分子结构的影响

依据红外光谱具有解析有机质的官能团组成结构信息的功能,为进一步探讨补给水源的汇入对受纳河流水体有机质的分子结构产生的影响,本次采用傅里叶红外变换光谱对其水体有机质结构进行解析。不同补给水源水体有机质红外光谱如图 4 所示,发现各补给水源水体有机质分子结构官能团组成存在较大差异,主要体现在 $3\ 400 \sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 690 \sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 420 \sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 200 \sim 1\ 050\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 000 \sim 900\ \text{cm}^{-1}$ 及 $900 \sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 区域出现显著差异,其分别对应为羟基的 O—H 伸缩、氨基 N—H 振动吸收峰,酰胺 I 带 C=C 振动、芳香 C=C 骨架振动及分子间或分子内氢键的羧酸 C=O 的伸缩振动峰,芳香环类的吸收峰或对称羧酸根阴离子的伸缩振动峰,醇、脂、醚及羧酸的 C—O 伸缩峰,多糖类或多糖类物质、碳水化合物及酯的 C—O 伸缩峰及肽类、蛋白质物质的 C—N, N—H 及苯环 C—H 面外弯曲振动峰,其透射峰的强弱解释了不同补给水源的有机质结构的差异。

由于补给水源水体有机质组成的显著差异及其汇入受纳水体后,在微生物的作用下有机质的发生了降解与腐殖化,干流水体中有机质分子结构存在较大差异。干流水体有机质的傅里叶红外光谱图谱如图 6 所示,图谱中透射峰主要由水溶性蛋白、氨基酸、单糖、多糖等组分引起。根据官能团与光谱指纹区透射峰比对,可知受纳河流水体有机质存在如下特征:

$3\ 400 \sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 区域是 —COOH、醇和溶解性蛋白中的 —OH 伸缩振动吸收峰,自上游至下游该峰由尖窄峰变为平宽峰,最大峰在上游 S1 断面,随着 W2, W3 的汇入该峰强度逐渐减弱变为平宽,而 W4 的汇入该峰强度存在一定的增强。这说明受补给水源影响受纳河流水体有机质的组成及相应官能团的含量发生变化,主要体现影响干流竣

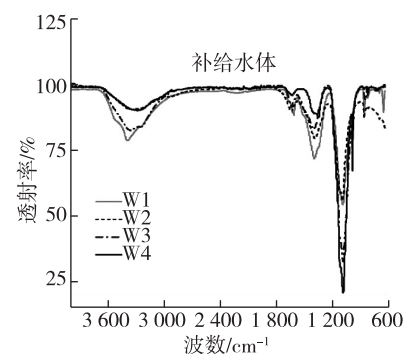


图 5 补给水源水体样品的红外光谱

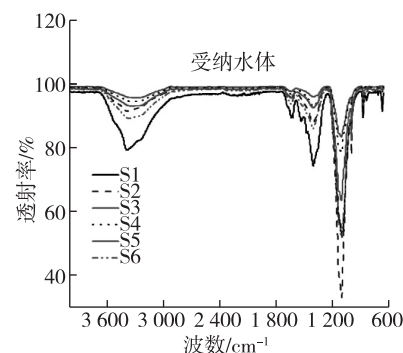


图 6 受纳水体样品的红外光谱

酸化化合物水解及羧酸盐的形成过程,但也不排除是烃基缔合效应^[26]。

1 690~1 600 cm^{-1} 区域为含 N 酰胺 I 带 N—H 弯曲振动、C=C 伸缩振动及芳香 C=C 骨架振动^[27]。通过上游与下游样品、断面样品 S4 与 S3, S6 与 S5 对比可发现,随着自水流而下该峰逐渐变弱,但每当补给水汇入后该峰就均存在增强趋势;表明补给水源对干流的含 N 物质如类脂、蛋白等有机质有加大贡献,同时此类有机质的分子结构在干流中均存在降解。

1 420~1 400 cm^{-1} 区域峰源于脂肪族类化合物和碳水化合物中—CH₃, —CH₂—的弯曲振动,以及脂族类化合物—CH₃的不对称变形振动。该处波峰与含 N 物质分子结构振动区域趋势类似,推测此补给水源对干流有机质中的碳水化合物、脂肪族化合的影响及其在干流可能存在的分解所致。

1 150~1 050 cm^{-1} 区域出现的强峰归属为芳香化合物或醇类化合物中—C—OH 的伸缩振动峰,由此证明有分子结构复杂程度较高的有机质存在^[28]。可发现随着 W1 和 W2 的汇入该峰明显增强,尤其是 W2 的大量输入后在 S2 断面水体中分子结构较复杂的有机质明显增多,而 W3 与 W4 汇入该类物质峰相对减少。同时发现 S3 下游 S4 与 S5 下游 S6 断面水体中分子机构复杂的有机质峰出现增加趋势,说明了流域自净过程中形成的小分子有机酸、烷基化合物可能以芳香环为中心产生聚合反应,形成了高聚合度有机物。

1 000~950 cm^{-1} 区域为多糖或多糖类物质、碳水化合物及酯的 C—O 伸缩振动,870~610 cm^{-1} 为肽类、蛋白类上 C—N、N—H 及苯环 C—H 面外弯曲振动峰^[29]。此两种特征峰随着水流自上游到下游的流动而逐渐减弱,说明在下游糖类、肽类及蛋白物质含量减弱,此结论与荧光结果一致。同时可推测流域下游结构复杂的大分子环状物质逐步被分解为小分子链状结构,在流域下游大分子有机物及杂原子含量减少,流域水质中最终存在极难降解的、残留的终极结构组分。这些相对稳态的物质在河流水体中的逐渐累积,致使流域在下游逐渐产生恶化趋势。

3 结 论

1) 受补给水源影响流域水体均超过地表水 V 类标准,且呈有机污染物指标严重超标,河道断面自 S3~S5 受氮素有机质污染,主要由补给水源 W3 与 W4 贡献。由于补给水源 W1 和 W2 的影响,河道上游有机质以腐殖化程度深的大分子量的胡敏酸类物质为主,其芳香碳含量多且脂肪链为主要取代基团,而下游有机质的芳香环相对含量逐渐增加,但芳香环上脂肪链取代基逐渐减少。

2) 补给水源对干流的含氮物质如脂肪族化合物、碳水化合物及蛋白等有机质贡献较大,同时控制着羧酸化合物的水解、羧酸盐的形成及烃基缔合等过程。在流域下游糖类、肽类及蛋白物质含量减弱,而分子结构复杂的有机质相对含量出现增加趋势。此与自净过程中形成的小分子有机酸相关,以及烷基化合物可能以芳香环为中心发生了聚合反应,形成了极难降解的终极结构的高聚合度有机物相关。

参考文献:

- [1]戴仕宝,杨世伦. 近 50 年来长江水资源特征变化分析[J]. 自然资源学报,2006,21(4):501-505.
- [2]费宇红,张兆吉,陈京生. 人类活动与海河平原水资源关系研究[J]. 地球科学进展,2004,19(增):102-106.
- [3]荣楠,单保庆,张洪,等. 海河流域平原河流非常规水源补给特性及其成因分析[J]. 环境科学学报,2016,36(2):483-490.
- [4]李廷,毕见霖,王立硕,等. 暴雨径流对非常规水源补给河流水质冲击研究[J]. 环境科学学报,2015,35(2):443-448.
- [5]虞敏达,张慧,何小松,等. 河北洺河溶解性有机物光谱学特性[J]. 环境科学,2015,36(9):76-84.
- [6]李卫华,刘怡心,王伟,等. 污水处理厂及受纳水体样品的三维荧光光谱解析[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(4):940-945.
- [7]ZHANG Y L, ZHANG B, WANG X, et al. A study of absorption characteristics of chromophoric dissolved organic matter and particles in Lake Taihu, China[J]. Hydrobiologia,2007,592(1):105-120.
- [8]BARKER 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(1/2/3):217-232.
- [9]BAHRAM M, BRO R, STEDMON C, et al. Handling of rayleigh and raman scatter for parafac modeling of fluorescence data using interpolation[J]. Journal of Chemometrics, 2006,20(3/4):99-105.
- [10]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.
- [11] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [12] ROCHELLE-NEWALL E J, FISHER T R. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77(1): 23-41.
- [13] HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratio as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(3): 955-969.
- [14] BLOUGH N V, GREEN S A. Spectroscopic characterization and remote sensing of nonliving organic matter [A]//*The Role of Nonliving Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle*. London: Academic Press, 1995: 23-45.
- [15] SCHMIDT M W I, TORN M S, ABIVEN S, et al. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property[J]. *Nature*, 2011, 478(7367): 49-56.
- [16] PEURAVUORI J, PIHLAJA K. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: comparison of isolation with solid adsorption and tangential membrane filtration[J]. *Environment International*, 1997, 23(4): 441-451.
- [17] WEATHERHOFF P, ANNING D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: Influence of urbanization[J]. *Journal of Hydrology*, 2000, 236(3/4): 202-222.
- [18] CAREDER K G, STEWARD G R, HARVEY, et al. Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll[J]. *Limnology & Oceanography*, 1989, 34(1): 68-81.
- [19] HUO S L, XI B D, YU H C, et al. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages[J]. *Journal of Environment Science*, 2008, 20(4): 492-498.
- [20] XI B D, HE X S, ZHAO Y, et al. Spectroscopic characterization indicator of landfill in the process of stabilizing [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(9): 2475-2479.
- [21] 何小松, 于静, 席北斗, 等. 填埋垃圾渗滤液中水溶液有机物去除规律研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(9): 2528-2533.
- [22] KOWALCZUK P, STONEGIER 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(3/4): 273-292.
- [23] MOUNIER S, PATEL N, QUILLICI L. Three-dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon river[J]. *Water Research*, 1999, 33(6): 1523-1533.
- [24] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解性有机质的三维光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(12): 204-208.
- [25] 王福利, 郭卫东. 秋季南海珠江口和北部湾溶解性有机物的光降解[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(3): 606-612.
- [26] NDEGWA P M, HAMILTON D W, LALMAN J A, et al. Effects of cycle-frequency and temperature on the performance of anaerobic sequencing batch reactors (ASBRs) treating swine waste[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6): 1972-1980.
- [27] SIERRA M M D, GIOVANOLA M, PARLANTI E, et al. Structural description of humic substances from subtropical coastal environments using elemental analysis, FTIR and ^{13}C -Solid State NMR data[J]. *Journal of Coastal Research*, 2005, 42(Suppl): 370-382.
- [28] FUENTES M, BAIGORRI R, GONZALEZ-GAITANO G, et al. The complementary use of ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic material with diverse origin[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(12): 2012-2023.
- [29] DIGNAC M F, GINESTET P, RYBACKI D, et al. Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: Nature of residual organic matter[J]. *Water Research*, 2000, 34(17): 4185-4194.

(责任编辑:李艳)