

太湖典型湖区水体溶解有机质的光谱学特征

胡春明¹, 张远^{1*}, 于涛¹, 姚波², 胡德胜³

1. 中国环境科学研究院, 流域水生态保护技术研究室, 北京 100012
2. 中国科学院力学研究所, 环境力学研究室, 北京 100190
3. 哈尔滨工程大学水声工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要 应用荧光光谱、紫外光谱及多种紫外参数等光谱学手段对太湖水体溶解有机质(DOM)进行分析测定, 探讨太湖典型湖区水体中DOM的来源及其影响因素。结果表明: 不同湖区水体DOM组成特性呈现出一定的区域特征, 位于入湖河流的T1点和T2点所代表的竺山湾湖区, 结构复杂的大分子物质和腐殖质类物质含量较多, 这些区域受多重来源包括生物来源、陆源及生产生活污水的影响较大; 以T3为代表的梅梁湾湖区、T4为代表的贡湖湾湖区和T5所处的湖心区其DOM复杂化程度相对较低; 而T6点代表的东太湖湖区, 因受外界环境的影响较小, 以结构简单的类蛋白质物质含量居多。

关键词 太湖; 溶解有机质; 荧光光谱; 紫外参数

中图分类号: X524 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-3022-04

引言

湖泊水体溶解有机质(DOM)的组成和来源比较复杂, 它们的时空分布和来源辨识一直是湖泊科学与天然有机质的研究热点^[1,2]。湖泊水体中DOM对污染物的迁移转化行为、毒性和风险评估有十分重要的作用, 其分布特征和来源辨识研究对污染物环境行为的影响有着十分重要的意义。湖泊中不同来源的DOM所含物质的组成和种类不尽相同, 致使水体所体现出来的理化特性存在差异, 在空间上则表现出明显的区域特征。目前关于有机质来源辨识方法的研究主要集中在元素分析、同位素示踪、荧光、紫外光谱及核磁共振分析等方面^[3,4]。在这些方法中, 荧光光谱法因具有检测速度快、灵敏度高、操作简单等优点被广泛应用于有机质结构特征及来源辨识研究^[5,6]。从以往的研究看^[7], 太湖DOM的光谱特性总体上尚缺乏较全面的研究。基于此, 试验利用荧光光谱以及一些紫外光谱参数等光谱学手段多角度地对太湖典型湖区的溶解有机质分布特征、来源及其影响因素做全面分析和探讨, 研究结果可为进一步研究太湖水体DOM组成特性以及定量反演提供有意义的基础资料。

1 实验材料与方法

1.1 样品采集与预处理

2010年8月在全太湖布设采样点, 选取其中具有代表性的湖区共六个点的水样, 装入预先处理过的水样瓶中, 避光用冰袋保藏立即送回实验室, 所有样点的水样用0.45 μm玻璃纤维滤膜(预先于450 °C灼烧)过滤, 过滤后的水样为溶解

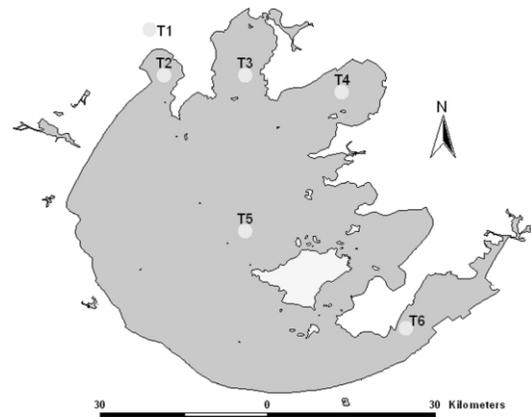


Fig 1 Distribution map of sampling points from typical lake areas in Taihu Lake

收稿日期: 2011-01-27, 修订日期: 2011-05-22

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2008CB418201)资助

作者简介: 胡春明, 女, 1982年生, 中国环境科学研究院助理研究员 e-mail: huchunming666@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zhangyuan@craes.org.cn

有机质(DOM), 置 4 °C 冰箱保存备用。典型区域观测点的分布情况见图 1, 其中 T1 位于北部入湖河流; T2 代表竺山湖湖区; T3 代表梅梁湾湖区; T4 代表贡湖湾湖区; T5 代表湖心区; T6 代表东太湖湖区。

1.2 分析指标与方法

荧光光谱测定仪器采用日立 F-4500。该仪器的主要性能参数如下: 激发光源: 150 W 氙弧灯; PMT 电压: 700 V; 信噪比 > 110; 带通(Bandpass): Ex=5 nm, Em=5 nm; 响应时间设为自动; 扫描光谱进行仪器自动校正。运用该产品自带的软件(FL WinLab software(Perkin Elmer)) 收集数据。

三维荧光光谱: 扫描光谱激发波长 Ex=225~500 nm,

发射波长 Em=300~580 nm, 扫描速度: 1 200 nm · min⁻¹。

紫外光谱: 采用岛津 UV-1800 紫外-可见分光光度计, 波长扫描范围为 200~400 nm, 扫描波长间隔 2 nm。参照 Korshin^[10] 等的测定方法, 在 203 和 253 nm 处测定 DOM 的吸光度值(分别记为 A₂₀₃ 和 A₂₅₃), 计算 A₂₅₃/A₂₀₃ 比, 同时根据 254 nm 处的紫外吸收值(记为 A₂₅₄) 和溶解性有机碳(DOC) 含量计算样品的比紫外吸收值(SUVA 值)。DOC 测定仪器为德国耶拿 multi N/C 总有机碳测定仪。样品的基本理化性质测试方法参照《水和废水检测分析方法(第四版)》。6 个点的基本理化性质见表 1。

Table 1 Physical and chemical properties of water samples from typical lake areas

样品	DOC /(mg · L ⁻¹)	TN /(mg · L ⁻¹)	TP /(mg · L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N /(mg · L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N /(mg · L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ -P /(μg · L ⁻¹)	Chla /(μg · L ⁻¹)
T1	21.48	2.90	0.17	0.93	1.57	71.49	0.29
T2	25.91	2.48	0.13	0.47	1.13	47.48	0.19
T3	25.27	0.74	0.07	0.53	0.12	17.32	0.07
T4	19.24	1.14	0.07	0.52	0.40	34.63	0.14
T5	22.85	0.46	0.02	0.34	0.23	4.47	0.02
T6	21.26	1.23	0.04	0.18	0.46	8.38	0.03

2 结果与讨论

2.1 典型湖区水体三维荧光光谱特征

荧光光谱分析具有灵敏度高, 选择性好, 且不破坏样品结构的优点, 能展现出荧光强度随激发和发射波长随时间变化的信息^[9]。

根据以往的研究报道^[10-13], 从获得的太湖水样三维荧光光谱图(见图 2)可以明显观察到荧光峰 A(记为 Peak A)和荧光

峰 B(记为 Peak B), Peak A 位于 Ex/Em=(275~285 nm)/(310~320 nm), Peak B 位于 Ex/Em=(230~240 nm)/(335~355 nm), 均属于类蛋白荧光峰, 其中 Peak A 为高激发波长类酪氨酸荧光峰, Peak B 为低激发波长类色氨酸荧光峰。例外的是采样点 T1 和 T2 的三维光谱中有明显的紫外类富里酸荧光峰 C(记为 Peak C), 位于 Ex/Em=(250~255 nm/450~460 nm), 而 6 个样点的荧光峰 D(记为 Peak D)均不明显。水样中类蛋白荧光峰极强可能是造成类腐殖酸和类富里酸荧光峰观察不到的原因。在波长 Ex/Em=(240~255 nm)/

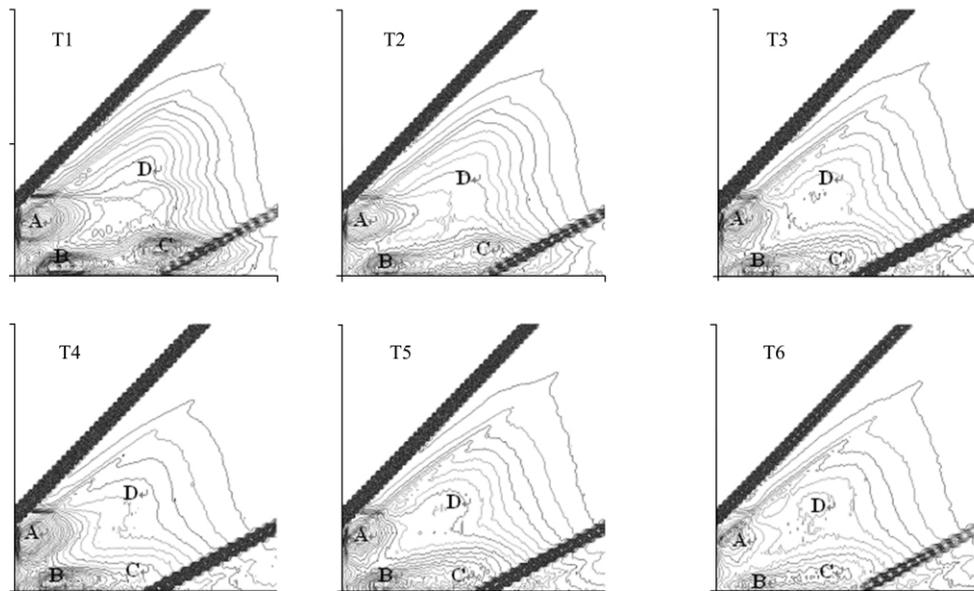


Fig 2 Three-dimensional fluorescence spectra of water from typical lake areas of Taihu Lake

(435~455 nm)和(305~320 nm)/(405~445 nm)范围内存在较为宽阔的峰带,应该为富里酸和腐殖酸形成的 Peak C 和 Peak D 所体现出来的荧光特征。从图 2 和表 2 可以发现,

6 个点样荧光峰值出现的位置和强度的不同证明了 DOM 中存在不同的荧光物质,也反映出不同湖区 DOM 的来源不同。

Table 2 Locations and intensities of fluorescence peaks in three-dimensional fluorescence spectra of water from typical lake areas of Taihu Lake

样品	peak A		peak B		peak C		peak D	
	强度	位置(Ex/Em)	强度	位置(Ex/Em)	强度	位置(Ex/Em)	强度	位置(Ex/Em)
T1	786.2	324/347	655	279/318	634.6	252/455	254.7	305/444
T2	594.5	236/354	515.7	280/321	395.1	250/450	219.8	318/417
T3	361.7	231/344	365.7	281/317	207.4	244/440	119.4	313/413
T4	694.3	233/341	729.6	279/317	245.5	241/439	120.6	321/424
T5	366.3	232/347	340.5	281/317	223.5	242/438	133.8	309/403
T6	189.0	234/344	215.6	283/315	160.2	243/438	94.6	317/409

表 2 中,6 个点 Peak C 发射波长从 T1 到 T6 点分别为 455, 450, 440, 439, 438 和 438 nm,其中 T1 点和 T2 点较其他点发射波长多右移了 10 nm 还多,同时 T1 点的 Peak C 峰强度最高,为 634.6,是其他点峰强的 2~3 倍。从 Peak C 的发射波长的右移程度以及峰强度等因素综合比较表明,T1 点和 T2 点 DOM 中类富里酸物质的累积,所含物质的芳构化程度和腐殖化程度较强。这是因为 T1、T2 点所在的区域受人为干扰较大,周边如常州、无锡等城市大量工业废水及生活污水的排放,携带了大量的有机物进入湾内,导致入湖河流和竺山湾湖区 DOM 在太湖典型湖区表现出浓度最高、成分最复杂的重要原因。

2.2 紫外光谱参数的特征

2.2.1 紫外参数 A_{253}/A_{203} 值

DOM 在 253 与 203 nm 吸光度的比值(A_{253}/A_{203})可以反映出芳环的取代程度及取代基的种类:当芳环上的取代基以脂肪链为主时, A_{253}/A_{203} 的比值比较低;而当芳环上的取代基中羰基、羧基、羟基、酯类含量较高时, A_{253}/A_{203} 值比较高^[8]。

Table 3 UV spectroscopic parameters of water from typical lake areas of Taihu Lake

	A_{203}	A_{253}	A_{253}/A_{203}	A_{254}	DOC/(mg·L ⁻¹)	SUVA
T1	1.335	0.101	0.076	0.100	12.930	0.773
T2	1.164	0.106	0.091	0.104	14.980	0.694
T3	0.322	0.073	0.227	0.072	15.060	0.478
T4	0.523	0.082	0.157	0.081	17.860	0.454
T5	0.457	0.075	0.164	0.074	14.320	0.517
T6	3.016	0.069	0.023	0.068	9.990	0.681

从表 3 可比较出,6 个点水样的紫外参数 A_{253}/A_{203} 值从小到大的顺序分别为 T6<T1<T2<T4<T5<T3,并且 T3 点所代表的梅梁湾湖区的这一比值远高于其他点,是其他点的 2~10 倍,表明该湖区所含的 DOM 芳构化程度较高。而 A_{253}/A_{203} 值最小的 T6 点所代表的东太湖湖区,其 DOM 芳环取代基以脂肪链为主,分子结构较简单,芳构化程度较低。由于太湖各个湖湾位置、水文等情况不同,DOM 来源也

有所差异。同时由于样品采集时间(8 月份)处在夏季,T3 点所处的梅梁湾湖区水体中浮游藻类浓度较高,DOM 除了来自外源以外,浮游藻类死亡降解的产物也是其重要来源,从而导致 DOM 的复杂化程度较大。

2.2.2 SUVA 值

SUVA 值可以从某种程度上反映物质的芳香性,并且与 DOM 的种类有关,当 DOM 中存在疏水性化合物或高分子量的有机物(如腐殖质类物质)时,SUVA 值一般较高。SUVA 值计算公式如下

$$\text{SUVA} = A_{254} \times 100/\text{DOC}$$

从表 2 中 6 个点的 SUVA 数据可以看出,T1 点的 SUVA 值最高,为 0.773 其次是 T2 点为 0.694,说明这两个点的样品中所含有的芳香性物质比较多,芳香性物质含量高表明 DOM 的芳构化程度较高并且含有较多的腐殖质类大分子物质。而 T4 点的 SUVA 值最小,为 0.454。从以往的经验上看,太湖周边太滆运河、漕桥河是竺山湾湖区的主要入湖河流,尤其是漕桥河位于常州市武进区与宜兴市的交接处,工业排放密集^[7],导致携带大量 DOM 的工业及生活污水进入河道,因此,入湖河流的 T1 点其 DOM 明显高于竺山湾,也表明入湖河流较单一的陆源特征。位于贡湖湾湖区的 T4 点,虽然有望虞河流入,但自从 2007 年 6 月份之后望虞河一直在引江济太^[14],河水被稀释,对贡湖湾湖区 DOM 的来源影响减小。这一结论与 2.1 节部分三维荧光光谱分析中点 T1 和 T2 的水样中含有较高的紫外类富里酸物质的结果相一致。

3 结 论

太湖典型湖区 DOM 的光谱学手段综合分析表明,典型湖区水体 DOM 的成分存在区域差异,这种差异反映了 DOM 在不同湖区的来源差异。东部湖区和湖心区因受周围影响较小,陆源的影响不大,水质相对较好,DOM 来源以内源为主,蛋白质含量和多糖类物质含量明显较多;北部湖区的入湖河流和竺山湾湖区其 DOM 含有的羧基和芳香族类物质较多,DOM 的芳构化程度比较明显,说明受多重来源包

括生物来源、陆源及生产生活污水的影响, 主要成分趋于复杂化, 呈现富里酸的特征。

References

- [1] Rochelle-Newall E J, Fisher T R. *Marine Chemistry*, 2002, 77: 23.
- [2] Filella M. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, 7: 21.
- [3] LI Yan-xia, WANG Min-jian, WANG Ju-si(李艳霞, 王敏健, 王菊思). *Environmental Science(环境科学)*, 1999, 20(2): 98.
- [4] ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang, SHEN Qi-rong(占新华, 周立祥, 沈其荣). *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 2001, 21(4): 470.
- [5] Senesi N. *Analytica Chimica Acta*, 1990, 232: 77.
- [6] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38.
- [7] ZHANG Yun-lin, QIN Bo-qiang(张运林, 秦伯强). *Advances in Water Science(水科学进展)*, 2007, 18: 415.
- [8] Korshin G V, Li C W, Benjamin M M. *Water Research*, 1997, 31(7): 1787.
- [9] LIU Zhi-hong, CAI Ru-xiu(刘志宏, 蔡汝秀). *Journal of Analytical Science(分析科学学报)*, 2000, 16(6): 516.
- [10] Leenheer J A, Croue J P. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1): 18A.
- [11] Baker A. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(5): 948.
- [12] Mayer L M, Schick L L, Loder III T C. *Marine Chemistry*, 1999, 64: 171.
- [13] Yamashita Y, Tanoue E. *Marine Chemistry*, 2003, 82: 255.
- [14] LIU Ming-liang, ZHANG Yun-lin, QIN Bo-qiang(刘明亮, 张运林, 秦伯强). *Journal of Lake Sciences(湖泊科学)*, 2009, 21(2): 234.

Spectroscopic Characteristics of Dissolved Organic Matter in Water from Typical Area of Taihu Lake

HU Chun-ming¹, ZHANG Yuan^{1*}, YU Tao¹, YAO Bo², HU De-sheng³

1. Riverine Ecological Conservation and Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
2. Key Laboratory of Environmental Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
3. College of Underwater Acoustic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

Abstract Fluorescence spectroscopy, UV spectroscopy, and multiple UV parameters were applied to determine and analyze the dissolved organic matter (DOM) in water of Taihu Lake, in order to find out the sources and influencing factors of DOM in water from typical areas of Taihu Lake. The results showed that the components of DOM in water from different lake areas displayed some regional characteristics. The contents of macro-molecules matters with complex structures and humic substances in water from sampling points T1 (locates in the inflow river) and T2 (represents Zhu Shan Bay Lake) were in majority. This indicated that these areas were subjected to multiple sources, including biological sources, land-based sources, and domestic sewage. In the meanwhile, the complexities of DOM from sampling points T3 (Meiliang Bay Lake), T4 (Gonghu Bay Lake), and T5 (center of Taihu Lake) were relatively low. And protein-like materials with simple structures were in majority in water from sampling point T6 (East Taihu Lake), which suggested that this area was less influenced by the external environment.

Keywords Taihu; Dissolved organic matter; Fluorescence spectroscopy; UV spectroscopy

(Received Jan. 27, 2011; accepted May 22, 2011)

* Corresponding author