

太湖河网不同粒径有机物的三维荧光特征解析

贾琦睿, 杨永锐

烟台大学土木工程学院, 山东 烟台

收稿日期: 2022年11月23日; 录用日期: 2022年12月20日; 发布日期: 2022年12月27日

摘要

利用三维荧光光谱(EEMs)结合平行因子分析法(PARAFAC), 分析了太湖河网夏季的真溶液态及胶体态的可溶性有机物(DOM)含量及组分变化。结果表明: PARAFAC识别出3类荧光组分, 分别是C1 ($E_x = 255$ nm, $E_m = 451$ nm, 类腐殖质组分), C2 ($E_x = 240$ nm, $E_m = 392$ nm, 类腐殖质组分), C3 ($E_x = 230$ (275) nm, $E_m = 337$ nm, 类蛋白质物质)。其中主要的可溶性有机物为C1组分, 胶体态中, 类腐殖质C1组分的相对贡献率在32.1%~49.2%之间, 均值为39.1%。真溶液态中, 类腐殖质C1组分的相对贡献率在38.0%~55.5%之间, 均值为48.6%; 其中C1、C2组分表现出外源、陆源双重特性, C3属于生物降解的类蛋白质物质。

关键词

天然有机物, 三维荧光, 平行因子分析

Three-Dimensional Fluorescence Analysis of Different Size Fractions of Organic Matter in Taihu River Network

Qirui Jia, Yongrui Yang

School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai Shandong

Received: Nov. 23rd, 2022; accepted: Dec. 20th, 2022; published: Dec. 27th, 2022

Abstract

Three-dimensional fluorescence spectroscopy (EEMs) combined with parallel factor analysis

(PARAFAC) was used to analyze the soluble organic matter (DOM) content and composition changes in the true solution and colloidal states of the Taihu River Network in summer. The results showed that PARAFAC identified three types of fluorescent components, C1 (Ex = 255 nm, Em = 451 nm, humus-like component), C2 (Ex = 240 nm, Em = 392 nm, humus-like component), C3 (Ex = 230 (275) nm, Em = 337 nm, protein-like substance). The main soluble organic matter was the C1 component. In the colloidal state, the relative contribution rate of humus like C1 component is 32.1%~49.2%, with an average of 39.1%. In the true solution state, the relative contribution rate of humus like C1 component is between 38.0% and 55.5%, with an average of 48.6%. Among them, the C1 and C2 components showed the dual characteristics of exogenous and terrestrial, and C3 was a biodegradable protein-like substance.

Keywords

Natural Organic Matter, Three-Dimensional Fluorescence, Parallel Factor Analysis

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

溶解有机物(dissolved organic matter, DOM)是水生生态系统中一种重要的化学组分, 主要由亲水性有机酸、类蛋白、类氨基酸、类腐殖酸和碳水化合物等组成。不同环境特征的可溶性有机物种类和特征具有明显的差异[1]。一般认为, 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]。由于 DOM 广泛存在水生生态系统并具有环境效应, 对 DOM 的质量和数量的监测可以帮助人们可以更好地了解水生环境[3]。因此, 人们更加意识到对于水生生态系统中 DOM 的来源、质量和数量以及与 DOM 相关的环境因素研究的重要性。三维荧光光谱分析有着高灵敏的特点, 也因此成为研究 DOM 的组成和光谱特征的重要手段, 目前广泛应用于河口[4]和沉积物[5]等环境中 DOM 的特征研究。

太湖是中国第三大淡水湖, 位于长江三角洲, 面积 2338.1 km² [6]。太湖流域面积为 36,900 km², 为流域内约 1000 万人口提供饮用水[7]。它是一个典型的浅水富营养化湖泊, 其北部和西北部以浮游植物为主, 东南部以大面积的大型水生植物为主。湖泊的高度空间异质性被认为是过去 30 年湖泊流域经济繁荣的结果[6] [8]。太湖北部和西北部子流域的特点是高度城市化的城镇和高人口密度, 而西南部支流的特点是流经山地森林和农田[9]。与太湖相连的河流或渠道有 172 条[6], 大部分入湖河流主要分布在流域的西部和西北部; 然后水向东向南流动, 通过太浦河排入中国东海。太湖是附近城市家庭以及工业和农业活动的污水储存库[7]。由于湖水的高营养负荷, 藻类水华发生在整个夏季, 覆盖范围相对较大, 尤其是在太湖北部和西北部海湾[8], 太湖高 DOM 负荷对太湖流域的水质和安全构成威胁[10]。太湖河网作为太湖水体的主要来源, 其 DOM 含量与组成对太湖水质等理化指标的变化有着重大的作用, 太湖河网的 DOM 组成和特性的研究, 对评估太湖水体有机物来源具有重要意义。因此本文以太湖河网为研究对象, 采用三维荧光光谱结合平行因子分析法, 分析太湖河网水体中不同粒级的 DOM 组成结构特征, 揭示 DOM 空间分布规律, 丰富太湖河网的 DOM 相关资料, 为进一步的研究 DOM 在太湖中的相关特性提供基础信息。

2. 材料与方法

2.1. 采样点设置及样品采集

本研究于 2020 年 7 月对太湖河网水体进行采样, 为了探究太湖河网胶体与真溶液的 CDOM 特征, 共设置了 22 个采样点, 样点设置均匀分布于太湖河网, 采样点分布如图 1 所示。采集后的水样放于清洗过的聚乙烯瓶中, 将采样瓶放置于 4℃ 保温箱内避光保存, 寄回实验室分析测试。

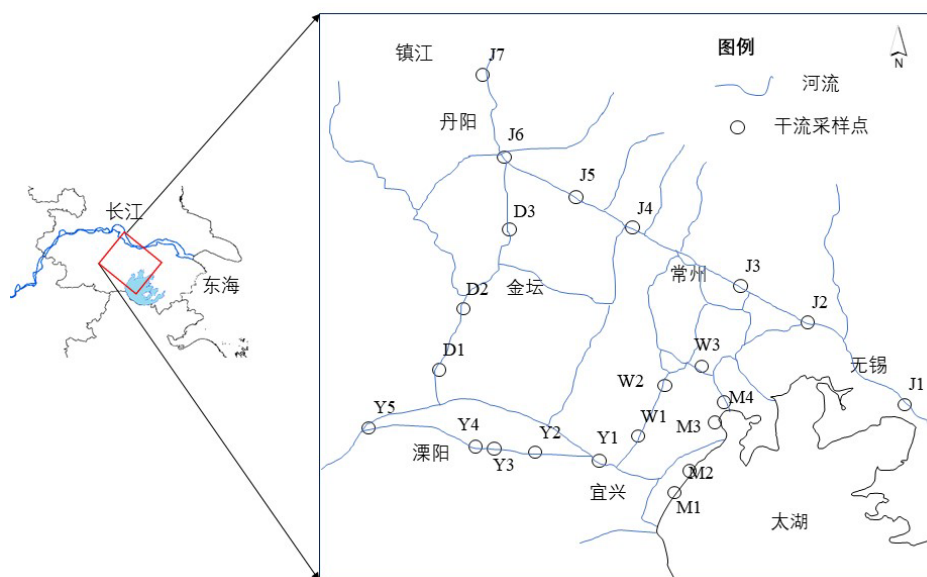


Figure 1. Sample point distribution map
图 1. 样点分布图

2.2. 样品分析方法

2.2.1. 不同粒径分离

将采集回的水样使用真空泵进行初滤(过 0.7 μm 滤膜), 随后将初滤后的水样使用超滤杯充入氮气进行超滤, 其中超滤杯中的膜选用 1KDa 的滤膜, 超滤后的截留液即为胶体态样品(1 KDa~0.7 μm), 过滤液为真溶液态样品(<1 KDa)。随后对以上两种样品进行三维荧光光谱测定。

2.2.2. 荧光光谱检测

三维荧光光谱测定采用 F97 Pro 荧光分光光度计进行三维荧光光谱的测定。设置参数如下: 激发波长(Ex)设置范围 200~450 nm, 波长间隔 5 nm; 发射波长(Em) 250~600 nm, 波长间隔为 1 nm, 扫描速度为 10,000 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 激发和发射带宽设定为 5 nm。使用超纯水的三维荧光光谱作为空白对照, 所有样品的三维荧光光谱均需进行空白扣除及去除拉曼散射。

3. 结果与讨论

3.1. 三维荧光光谱

利用 PARAFAC 方法解析不同水期水样三维荧光图谱, 对胶体态及真溶液态水样进行解析, 共鉴别出 3 种组分(图 2), 其中包括两个类腐殖质组分(C1 和 C2)和一个类蛋白质组分(C3)。结合前人相关研究成果(表 1), 综合分析得到: 组分 C1 (Ex = 255 nm, Em = 451 nm)为类腐殖质物质, 具有一个激发峰和发

射峰, 对应荧光峰 A 峰(250~260 nm/380~480 nm)区域, 该类物质为外部输入的陆源类腐殖质。组分 C2 (Ex = 240 nm, Em = 392 nm)具有一个激发峰和发射峰, 与组分 A 一样同为外部输入的陆源类腐殖质。组分 C3 (Ex = 230 (275) nm, Em = 337 nm)具有两个激发峰和一个发射峰, 位于传统的 T 峰区域(220~230 (275)/320~350 nm), 该荧光组分与类色氨酸物质产生的光谱峰相似[11] [12], 属于生物降解的类蛋白质物质, 大多数是陆生植物或土壤有机质自生源产生过程生成的蛋白质成分, 或其降解出来的较少的色氨酸[12]。

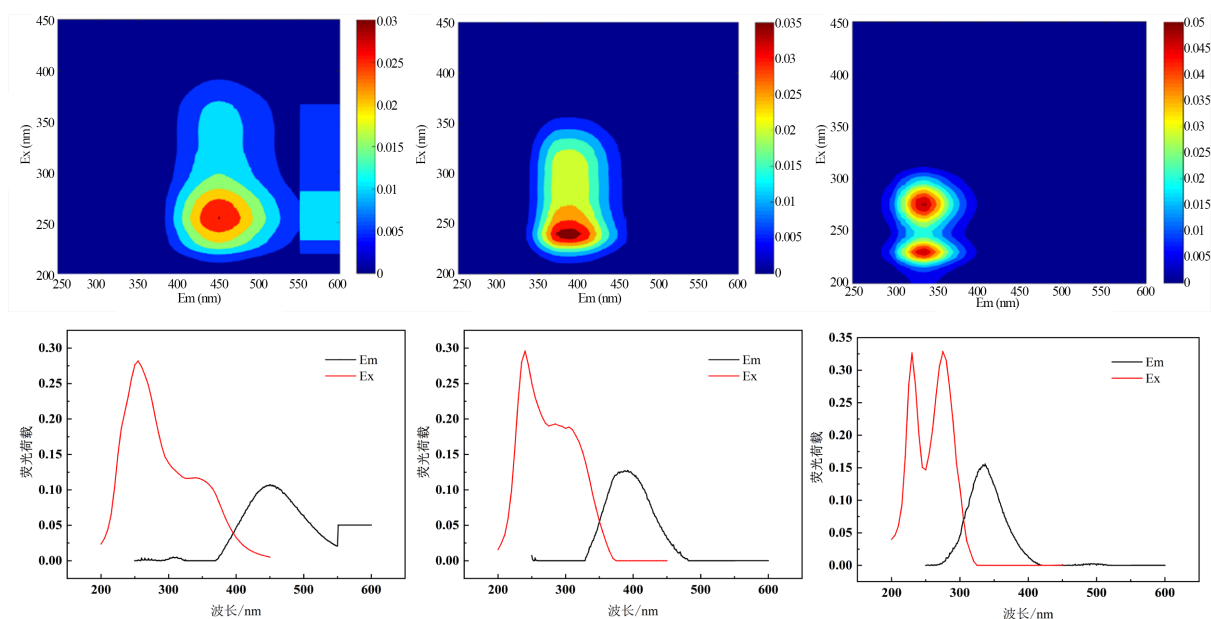


Figure 2. PARAFAC resolves three fluorescence components and their excitation emission wavelength positions
图 2. PARAFAC 解析出 3 个荧光组分及其激发发射波长位置

Table 1. Spectral characteristics of three fluorescence components
表 1. 3 种荧光组分光谱特征

组分	物质	本研究		其他研究	
		激发波长/nm	发射波长/nm	激发波长/nm	发射波长/nm
C1	类腐殖质	255	451	230~260	380~460 [13] [14] [15]
C2	类腐殖质	240	392	220~230	320~350 [13] [14]
C3	类蛋白质	230 (275)	337	225~230 (275)	340~350 [13] [14]

为了明确 DOM 组分的相对贡献情况, 对各组分荧光强度数据进行分析计算, 得出太湖河网 22 个点胶体态和真溶液态各组分荧光强度及相对贡献率(图 3)。整体来看, 真溶液态的 C1 组分荧光强度相较于胶体态 C1 组分略高, 真溶液态的 C2 组分荧光强度相较于胶体态的 C2 组分略低。胶体态类腐殖质 C1 组分的相对贡献率在 32.1%~49.2%之间, 均值为 39.1%; 胶体态类腐殖质 C2 组分的相对贡献率在 27.2%~39.1%之间, 均值为 33.5%; 胶体态类蛋白质物质 C3 组分的相对贡献率在 15.3%~36.5%之间, 均值为 27.4%。真溶液态类腐殖质 C1 组分的相对贡献率在 38.0%~55.5%之间, 均值为 48.6%; 真溶液态类腐殖质 C2 组分的相对贡献率在 22.7%~31.4%之间, 均值为 27.6%; 真溶液态类蛋白质物质 C3 组分的相对贡献率在 13.1%~35.6%之间, 均值为 23.9%。真溶液态中 C1 组分相较于 C2、C3 组分丰度较高, 在 6 号点位达到最低值之后逐步升高保持在较高比例, C2、C3 丰度基本维持在同一水准。胶体态中 C1 组分丰度优势降低,

但相较 C2、C3 组分仍处于优势地位。在真溶液态及胶体态中, 各个点位的 C1、C2、C3 组分的变化基本一致, 在 6 号点处 C1 组分相对比例最低, C3 组分相对比例最高。在 20 号点处 C1、C2 组分相对比例最高, C3 组分相对比例最低。

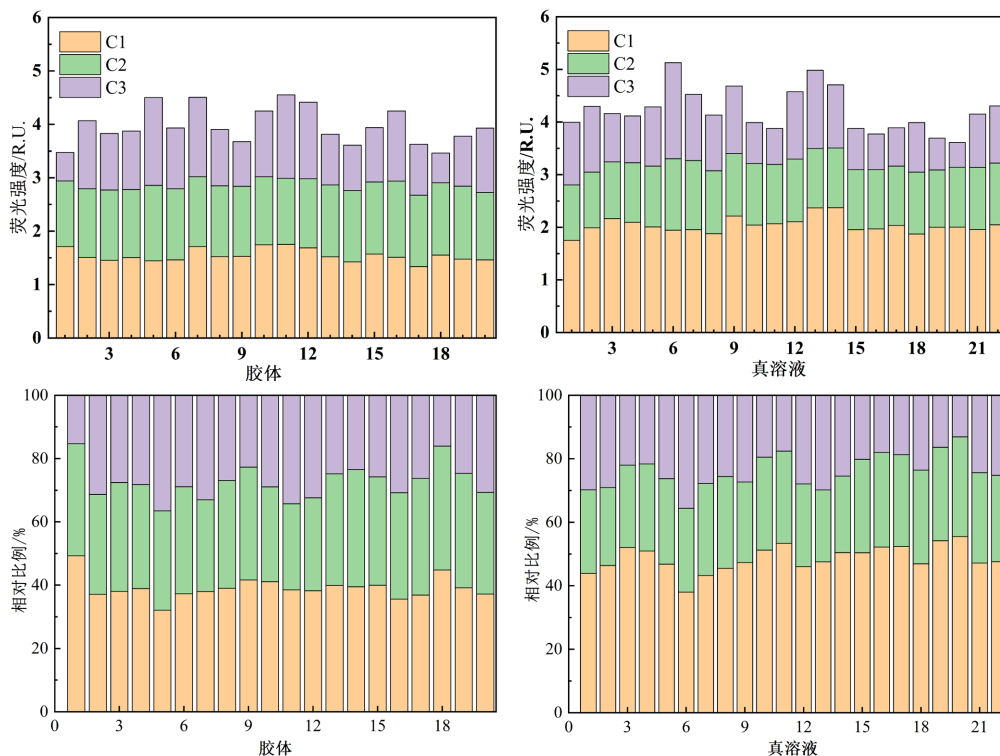


Figure 3. Fluorescence intensity and relative proportion of DOM components in colloidal state and real solution

图 3. 胶体态、真溶液态 DOM 组分荧光强度及相对比例

3.2. 各荧光组分之间相关性分析

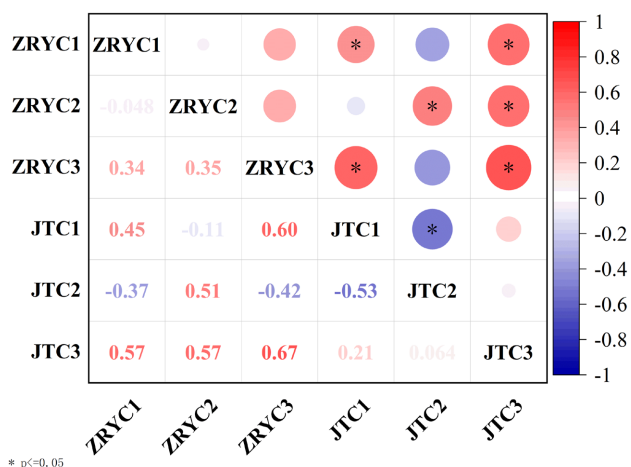


Figure 4. Correlation analysis of DOM fluorescence components in colloidal state and real solution

图 4. 胶体态、真溶液态 DOM 荧光组分相关性分析

DOM 的组成和结构参数的相关性变化可以解释内外源输入机制与变化, 为了进一步研究太湖河网水体样品的 DOM 特征, 本研究对胶体态和真溶液态共 44 个表层水体样本进行了皮尔逊相关性分析, 探究了 DOM 各荧光组分的关系(图 4)。结果表明, 胶体态的 C1、C2 和 C3 组分分别与真溶液态的 C1、C2、C3 组分呈正相关关系($P < 0.05$), 这说明胶体态与真溶液态的 C1、C2、C3 组分具有一致性。胶体态 C1 组分与胶体态 C2 组分呈负相关($P < 0.05$), 说明在胶体态中 C1、C2 组分可能不是同一来源。

4. 结语

通过三维荧光光谱分析太湖河网 DOM 的组成结构, 太湖河网中的 DOM 主要是有三种组分, 其中两类为类腐殖质物质一类为类蛋白质物质, 其中 C1、C2 组分表现出外源、陆源双重特性, C3 属于自源产生的类蛋白质物质。整体来看, C1 组分在真溶液态所占相对比例略高于胶体态, C2 组分胶体态所占相对比例略高于真溶液态, C3 组分在两种状态下相对比例差别不大。

参考文献

- [1] 周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 等. 周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5451-5463.
- [2] Derrien, M., Brogi, S.R. and Goncalves-Araujo, R. (2019) Characterization of Aquatic Organic Matter: Assessment, Perspectives and Research Priorities. *Water Research*, **163**, Article ID: 114908. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114908>
- [3] Hu, B., Wang, P., Qian, J., Wang, C., Zhang, N. and Cui, X. (2017) Characteristics, Sources, and Photobleaching of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Large and Shallow Hongze Lake, China. *Journal of Great Lakes Research*, **43**, 1165-1172. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2017.09.004>
- [4] 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.
- [5] 冯可心, 李永峰, 姜霞, 等. 丹江口水库表层沉积物有色可溶性有机物空间分布特征及其来源分析[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 373-382.
- [6] Qin, B., Xu, P., Wu, Q., Luo, L. and Zhang, Y. (2007) Environmental issues of Lake Taihu, China. *Hydrobiologia*, **581**, 3-14. <https://doi.org/10.1007/s10750-006-0521-5>
- [7] Qin, B., Zhu, G., Gao, G., et al. (2010) A Drinking Water Crisis in Lake Taihu, China: Linkage to Climatic Variability and Lake Management. *Environmental Management*, **45**, 105-112. <https://doi.org/10.1007/s00267-009-9393-6>
- [8] Zhu, M., Zhu, G., Zhao, L., Yao, X., Zhang, Y., Gao, G. and Qin, B. (2013) Influence of Algal Bloom Degradation on Nutrient Release at the Sediment-Water Interface in Lake Taihu, China. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 1803-1811. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1084-9>
- [9] Yao, X., Zhang, Y., et al. (2011) Resolving the Variability of CDOM Fluorescence to Differentiate the Sources and Fate of DOM in Lake Taihu and Its Tributaries. *Chemosphere*, **82**, 145-155. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.049>
- [10] Zhou, Y., Zhang, Y., Shi, K., et al. (2015) Lake Taihu, a Large, Shallow and Eutrophic Aquatic Ecosystem in China Serves as a Sink for Chromophoric Dissolved Organic Matter. *Journal of Great Lakes Research*, **41**, 597-606. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2015.03.027>
- [11] Liu, R., Lead, J.R. and Zhang, H. (2013) Combining Cross Flow Ultrafiltration and Diffusion Gradients in Thin-Films Approaches to Determine Trace Metal Speciation in Freshwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **109**, 14-26. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.030>
- [12] 杨欣, 吴支行, 叶寅, 等. 店埠河农业小流域水体溶解性有机质三维荧光光谱的平行因子分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(3): 978-983.
- [13] Coble, P.G. (1996) Characterization of Marine and Terrestrial DOM in Seawater Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy. *Marine Chemistry*, **51**, 325-346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- [14] Coble, P.G., Del Castillo, C.E. and Avril, B. (1998) Distribution and Optical Properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **45**, 2195-2223. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00068-X)
- [15] Coble, P.G. (2007) Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color. *Chemical Reviews*, **107**, 402-418. <https://doi.org/10.1002/chin.200720265>