DOI:10.13292/j.1000-4890.2014.0308

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^{*}

王立英'张润字'** 吴丰昌'

(1 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 , 贵阳 550002; 2 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室 , 北京 100012)

摘 要 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溶解有机质 (DOM) 的含量组成和剖面分布,并探讨 DOM 的主要来源及其水环境影响。结果表明,表层沉积物孔隙水中 DOC 浓度最高 随沉积深度的增加先下降 在 $4 \sim 10$ cm 处达到最小值,之后呈上升趋势。孔隙水 DOM 的 $\alpha 253/\alpha 203$ 、E3/E4 值分别为 $0.03 \sim 0.22$ 、5.3 ~ 8.8 ,反映了 DOM 的腐殖化和芳香性程度较低,以小分子量富里酸为主。三维荧光谱图明显观察到类富里酸荧光峰 A 和 C .而类蛋白荧光峰 B 和 D 仅在上覆水和表层 2 cm 孔隙水内检测到。孔隙水 DOM 荧光指数为 $1.8 \sim 2.0$ 表明以水生生物来源为主。研究表明,滇池沉积物孔隙水 DOM 的地球化学特性与水体富营养化和区域蓝藻水华关系密切,其潜在水环境效应值得重视。

关键词 溶解有机质; 沉积物孔隙水; 光谱特征; 滇池

中图分类号 X142 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2014)12-3416-07

Spectrum characteristics and spatial distribution of dissolved organic matter in sediment porewater from northern Dianchi Lake. WANG Li-ying¹, ZHANG Run-yu^{1**}, WU Fengchang² (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; ²State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China). Chinese Journal of Ecology, 2014, 33(12): 3416–3422.

Abstract: Concentration , composition and vertical distribution of dissolved organic matter (DOM) were investigated in sediment porewater from the north part of Dianchi Lake by UV-visible and fluorescence spectroscopy , and its main source and potential environmental effect were also revealed. DOC concentration was highest in the uppermost layer , with a sharp decrease within the sediment depth of $4-10~\rm cm$, and then increased. The ratios of $\alpha253/\alpha203$ and E3/E4 ranged from 0.03 to 0.22 and 5.3 to 8.8 respectively , which implied that the DOM in sediment porewater had relatively low humification and aromaticity with the predominance of small molecular weight fulvic acid. Humic-like peaks A and C were two dominant fluorophores in three-dimensional fluorescence spectroscopy , whereas protein-like fluorescence peaks B and D were observed only in the overlying water and top 2 cm porewater. Fluorescence index (f450/f500) of DOM in sediment porewater varied from 1.8 to 2.0 , indicating the majority nature of endogenous aquatic organisms. The results suggested that the geochemical characteristics of DOM in sediment porewater were related to lake eutrophication and regional cyanobacterial blooms in Dianchi Lake , and more attention should be paid to its potential effect on water environment.

Key words: dissolved organic matter; sediment porewater; spectrum characteristic; Dianchi Lake.

^{*} 国家自然科学基金项目(41273148、40903051 和41273151) 资助。

^{* *} 通讯作者 E-mail: zhangrunyu@ vip. gyig. ac. cn 收稿日期: 2014-06-30 接受日期: 2014-09-11

作为有机质中最为活跃的组分,溶解性有机质 (DOM) 广泛存在于各类水体和沉积物中 其含有丰 富的碳、氮、磷等生源要素,是水生生态系统中营养 盐生物地球化学循环的重要环节,如腐殖质类 DOM 容易被氧化降解为分子量更小、更易被微生物所吸 收利用的碳源(朱维晃等 2010)。 DOM 结构中还有 酚基、羟基、羧基、羰基和硫醇基等多种官能团 ,是水 环境中重要的配位体和吸附载体,对重金属和有机 污染物在水环境中的迁移、转化、归宿和生物有效性 与毒性具有重要影响(吴丰昌等,2008)。因此, DOM 的组成特征、时空分布和来源辨识一直是水科 学领域的研究热点之一(黎文等 2006; 赵巧华和秦 伯强 2008; Montserrat , 2009)。 孔隙水是沉积物与 上覆水体之间进行物质交换的重要介质,其 DOM 的研究有助于理解重金属和营养元素等的生物地球 化学过程 并估算营养元素在沉积物-水界面的扩散 通量及其早期成岩作用(傅平青等,2005;郭旭晶 等 2013)。

滇池是云贵高原最大的淡水湖泊,近30年来, 受流域经济快速发展、人口急剧增长的影响 特别是 滇池北部湖区毗邻昆明城区,水质污染和蓝藻水华 一直备受关注(朱元荣等,2010;代龚圆等,2012)。 沉积物中蓄积的重金属和营养盐含量已远超土壤本 底值 并呈逐年加重态势 在特定的环境条件下会诱 发内源污染物二次释放 进一步危及湖泊水质安全 (朱元荣等 2010; 刘勇等 2012)。目前国内学者已 对滇池沉积物孔隙水中重金属和营养元素的赋存特 征、释放通量进行了较多研究(胡俊等,2005;李宝 等 2008a 2008b) 未见对孔隙水中有机质地球化学 特性的相关报道。本文综合应用溶解有机碳 (DOC) 浓度、紫外-可见光谱、分子荧光光谱 .研究滇 池沉积物孔隙水中 DOM 的含量分布、光谱特征与 空间变化,并探讨 DOM 的来源、转化机制及其对水 环境的潜在影响。

1 研究区域与研究方法

1.1 样品采集

滇池水面积 309.5 km^2 ,蓄水量 $15.7 \times 10^8 \text{ m}^3$,平均水深 4.4 m。 2012 年 8 月在滇池海埂 ($24^\circ 54.428^\circ \text{N},102^\circ 40.298^\circ \text{E}$) 和晖湾($24^\circ 52.960^\circ \text{N},102^\circ 41.606^\circ \text{E}$) 采集表层水和沉积物柱芯。先将沉

积物柱芯虹吸收集底层水 然后按 1 cm 间隔分样后 装入离心管中,带回实验室高速离心获取孔隙水。上覆水样现场利用 YSI6600V2 型水质多参数仪测定理化参数(表 1)。因孔隙水体积较少,为便于后续分析 将表层 20 cm 孔隙水以每 2 cm 混合成一个样品 20 cm 以下按 $4 \sim 6 \text{ cm}$ 混合,连同上覆水过 Whatman GF/F 玻纤滤膜(预先于 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 为烧 5 h),在 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保存备用。

1.2 样品分析

利用总有机碳分析仪 High TOC II 高温催化氧化法测定水样 TOC 浓度 以邻苯二甲酸氢钾溶液作为机碳标准。

室温下,以超纯水作空白对照,将水样置于1 cm 石英样品池中,用紫外-可见分光光度计进行吸光度测定,扫描范围为200~700 nm。

荧光光谱分析在 Hitachi F-4500 型荧光光谱分析仪上完成。使用 150 W 氙弧灯为激发光源 ,设定 PMT 电压为 700 V; 带通: E_x = 5 nm , E_m = 10 nm; 响应时间: 自动; 扫描速度: 1200 nm • min $^{-1}$; 扫描波长范围: E_x 为 200 ~ 400 nm , E_m 为 250 ~ 550 nm; 信噪比 > 110 扫描光谱进行仪器自动校正。实验过程中用超纯水的拉曼光谱强度同步监控荧光仪的稳定性。应用 SigmaPlot 2000 软件(SPSS) 进行数据处理。

2 结果与分析

2.1 上覆水体的理化特征

滇池是一典型的浅水湖泊,风浪等水动力扰动强烈,所以表层水和底层水理化特征差异不大。由表 1 可见,北部湖区夏季上覆水体水温高于 $22~^{\circ}\mathrm{C}$ 。水体呈碱性,pH 为 9. $14~^{\circ}$ 10. 12。水体 DO 含量较高,为 6. $44~^{\circ}$ 7. $77~^{\circ}\mathrm{mg}$ • L^{-1} 。海埂 DOC、TP 和 Chl a 等水平均略高于晖湾。

2.2 沉积物孔隙水中 DOC 浓度的变化特征

由图 1 所示 ,海埂和晖湾沉积物孔隙水 DOC 浓度在 $9.0 \sim 19.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,随沉积深度的增加先下降 在 $4 \sim 10 \text{ cm}$ 处达到最小值 ,后呈上升趋势。

2.3 沉积物孔隙水中 DOM 的紫外-可见吸收光谱

DOM 的主要组分如腐殖酸、富里酸以及一些芳香性氨基酸等所含的苯基、苯羧基、苯羟基等基团,通常在 254 nm(α254)和 280 nm 波长(α280)具有很强的吸收。滇池上覆水体中DOM的特征吸光度

表 1 滇池上覆水的理化参数	滇池上覆	水的理化参数
----------------	------	--------

Table 1	Physicochemical	narameters of	the overlying	water from	Dianchi I aka
Table 1	Filysicochemical	parameters or	me overtymg	water from	Dialicili Lake

		•	·				
样品		T	рН	DO	DOC	TP	Chl a
		(℃)		(mg • L ⁻¹)			
海埂	表层水	23.2	10.12	7.05	69.1	0.33	0.88
	底层水	22.5	9.14	6.44	42.1	0.30	-
晖湾	表层水	22.7	9.97	7.77	55.0	0.27	0.64
	底层水	22.0	9.37	7.10	36.8	0.22	-

值 $\alpha 254$ 、 $\alpha 280$ 分别为 0. 116 ~ 0. 196、0. 081 ~ 0. 148 ,且表层水吸光度值低于底层水 ,沉积物孔隙水中 DOM 的特征吸光度值均随沉积深度增加而降低(图2)。上覆水体中 DOM 的 $\alpha 253/\alpha 203$ 为 0. 18 ~ 0. 30 ,高于孔隙水(0. 03 ~ 0. 22) ,且海埂略小于晖湾(图3)。海埂和晖湾沉积物孔隙水 DOM 的 E3/E4 值分别为 5. 3 ~ 8. 6、6. 0 ~ 8. 8 ,垂向变化并不大。

2.4 沉积物孔隙水中 DOM 的荧光光谱

从滇池上覆水和沉积物孔隙水DOM的三维荧

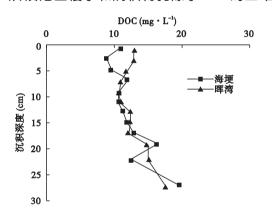


图 1 滇池沉积物孔隙水中 DOC 浓度的剖面分布 Fig. 1 Profiles of DOC concentrations in sediment porewater from Dianchi Lake

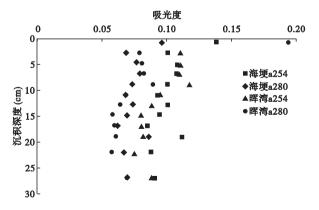


图 2 滇池沉积物孔隙水中吸光度值 $\alpha 254 \times \alpha 280$ 的垂向变化

Fig. 2 Vertical variation of $\alpha 254$ and $\alpha 280$ in sediment porewater from Dianchi Lake

光谱图 ,可以明显观察到类富里酸荧光峰 A 和 C (表 2) ,并且孔隙水剖面 DOM 的荧光峰强度呈降低趋势。类蛋白荧光峰 B 和 D 只在上覆水和表层 2 cm 孔隙水内检测到 ,其荧光峰强度略高于类富里酸荧光峰。f450/f500 定义为激发波长 $E_x=370$ nm 时 炭光发射光谱在 450 与 500 nm 处的强度比值 ,陆源和生物来源 DOM 两个端源 f450/f500 约为 1.4 和 1.9 (McKnight et al. ,2001)。 滇池水体和沉积物孔隙水中 DOM 的荧光指数处于 $1.8 \sim 2.0$ (表 2) ,说明 DOM 以水生生物来源为主,这与前面紫外一可见吸收光谱的结果非常吻合。 滇池上覆水和孔隙水 DOM 的 $r_{(A/C)}$ 值分别在 $1.2 \sim 1.5 < 0.8 \sim 1.1$ 。同时,晖湾沉积物孔隙水中类富里酸 A 和 C 荧光峰强度与 DOC 之间具有一定的相关性 R^2 为 0.44 和 0.59 ,

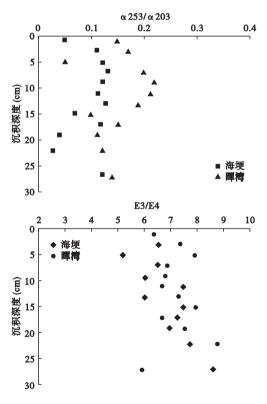


图 3 滇池沉积物孔隙水中 α 253/ α 203、E3/E4 的垂向变化 Fig. 3 Vertical variation of α 253/ α 203 and E3/E4 in sediment porewater from Dianchi Lake

表 2 滇池上覆水和沉积物孔隙水中 DOM 荧光峰的位置(E_x/E_m ,nm)、强度(arb) 及荧光指数(f450/f 500) Table 2 Locations , intensities of fluorescence peaks and their indexes in three-dimensional fluorescence spectra of DOM from overlying water and sediment porewater in Dianchi Lake

样品			Peak A		Peak C		Peak B		Peak D		f450/
			位置	 强度	位置	 强度	位置	 强度	位置	强度	f500
海埂		表层水	240/412	386.4	305/398	303	280/332	337.1	230/344	416.5	1.8
		底层水	265/438	600.3	310/414	412.7	275/302	880.8	230/344	533.9	2.0
	孔隙水	$0 \sim 2 \text{ cm}$	255/440	601.4	315/408	545.5	280/338	440.6	-	-	1.9
		$3 \sim 4 \text{ cm}$	245/416	516.7	315/410	490.5	-	-	-	-	1.9
		$5 \sim 6 \text{ cm}$	245/412	562.6	315/404	539.6	-	-	-	-	1.9
		$7 \sim 8~\mathrm{cm}$	250/422	667.2	320/408	605.6	-	-	-	-	1.8
		$9 \sim 10~\mathrm{cm}$	255/436	624.5	325 / 408	590.9	-	-	-	-	1.8
		$11 \sim 12~\mathrm{cm}$	255/434	590.5	320/404	575.5	-	-	-	-	1.9
		$13 \sim 14~\mathrm{cm}$	250/426	639.3	320/408	603.3	-	-	-	-	1.9
		$15 \sim 16~\mathrm{cm}$	255/422	628.4	320/406	597.9	-	-	-	-	1.8
		$17 \sim 18~\mathrm{cm}$	250/436	568.2	320/408	571.9	-	-	-	-	1.9
		$19\sim20~\mathrm{cm}$	250/428	605	320/404	605.9	-	-	-	-	1.8
		$21 \sim 24~\mathrm{cm}$	245/428	475	320/404	536	-	-	-	-	1.9
		$25 \sim 30~\mathrm{cm}$	245/416	500.2	320/404	573.4	-	-	-	-	1.9
	晖湾	表层水	245/414	369.4	290/408	304.3	285/320	491	225/342	442.2	1.9
		底层水	250/402	411.1	310/406	352.4	280/334	645	225/338	491.5	1.9
	孔隙水	$0 \sim 2 \mathrm{cm}$	250/434	578.2	320/408	581.3	275/334	594.2	230/336	458.1	1.9
		$3 \sim 4 \text{ cm}$	250/422	605.5	320/408	637.5	-	-	-	-	1.9
		$5 \sim 6~\mathrm{cm}$	255/436	628.3	325/412	685.4	-	-	-	-	1.9
		$7 \sim 8~\mathrm{cm}$	255/428	665	320/406	693.7	-	-	-	-	2.0
		$9 \sim 10~\mathrm{cm}$	255/438	623.4	320/408	659.6	-	-	-	-	1.9
		$11 \sim 12~\mathrm{cm}$	260/436	605.8	320/404	646.4	-	-	-	-	2.0
		$13 \sim 14~\mathrm{cm}$	250/422	569.2	325 /404	628.3	-	-	-	-	2.0
		$15\sim16~\mathrm{cm}$	250/416	484.9	325 / 408	561.6	-	-	-	-	1.9
		$17 \sim 18~\mathrm{cm}$	245/408	606.1	325 /404	578.4	-	-	-	-	2.0
		$19\sim20~\mathrm{cm}$	250/422	577	325 /402	577.7	-	-	-	-	1.9
		$21 \sim 24~\mathrm{cm}$	245/412	508.2	320/402	557.4	-	-	-	-	2.0
		$25 \sim 30~\mathrm{cm}$	240/412	513.5	320/398	537.5	-	-	-	-	2.0

而海埂样品相关性却不显著。

3 讨论

3.1 北部湖区上覆水的变化特征

研究表明,滇池常年盛行西南风加快了藻类的水平运动,以及来自主城区高的营养负荷,导致北部湖区蓝藻水华生物量为其他湖区的 2.5 倍(代龚圆等 2012)。从 3 月上旬开始,滇池北部湖区蓝藻生物量快速上升,局部区域出现表层水华,Chl a 高于0.10 mg·L⁻¹,束丝藻生物量高于 10 mg·L⁻¹;进入 5 月下旬,微囊藻生物量超过束丝藻,成为绝对优势种,并一直持续到 9、10 月。本次采样正值夏季,浮游藻类繁茂,新陈代谢旺盛,特别是海埂观察到严重的水华现象,造成水体 DOC 浓度的剧烈增加及水体 pH 的上升。据地表水环境质量标准(GB 3838—2002),北部湖区水体单因子 TP 含量已超 V 类水质

(表1) 属于重度富营养化。

3.2 沉积物孔隙水的地球化学特征

氧化还原条件、微生物活动以及铁、锰等金属氧化物在沉积剖面的分布差异是控制间隙水中 DOM 各种地球化学特性的主要因素(傅平青等 2005; 朱维晃等 2010)。在滇池大部分湖区,氧化还原电位(Eh)由上覆水体 300 mV 以上降至表层沉积物 10 cm 以下 -200 mV 左右,海埂沉积物甚至在 2 cm 以下已成还原环境(朱元荣等 2010)。同时,水华发生伴有大量藻类死亡并沉积于水-沉积物界面而耗氧分解,进一步使表层沉积物 Eh 降低。因此,表层氧化环境有利于 DOC 向上层孔隙水的扩散,造成滇池沉积物-水界面 DOC 富集(图1)。沉积物孔隙水10 cm 以下 DOC 浓度逐渐增加,可能是铁、锰等金属氧化物的还原分解导致被其吸附的有机质再次释放(傅平青等 2005)。太湖藻型湖区梅梁湾沉积物

孔隙水中 DOC 浓度与滇池相当 ,约为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而剖面呈锯齿状分布 ,上下波动不明显(张路等 , 2004) 。

紫外一可见吸收光谱作为最早应用于表征有机 质光谱特性的分析方法之一 具有灵敏度高、需要样 品量少且不需特殊分离等诸多优点,为研究 DOM 的来源、结构、宏观特征提供了快捷便利的信息。 DOM 中含有多种亲水性有机酸、氨基酸、碳水化合 物等 其吸光度值随波长减小而增大 且没有特征峰 值。受夏日强烈的太阳光辐射影响,光化学反应使 湖泊表层水体中 DOM 降解成为小分子的有机物与 简单产物,导致表层水特征吸光度值低于底层水 (图2)。天然水体中分离的腐殖酸和胶体部分经光 降解作用后可释放自由氨基酸,并导致多种肽的浓 度上升(吴丰昌等 2008)。小球藻培养液 DOM 经 太阳辐照 6 d 后 吸收系数 α350 及各荧光组分的强 度损失约 80% 以上(陈文昭等 ,2012)。 Korshin 等 (1997) 研究发现 ,DOM 在 253 与 203 nm 吸光度的 比值(α253/α203)可反映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 α253/ α203 比值相对较低; 若芳环上的取代基中羰基、羧 基、羟基、酯类含量较高时 $\alpha 253/\alpha 203$ 值较高。 滇 池上覆水体中 DOM 的 $\alpha 253/\alpha 203$ 高于孔隙水(图 3) 表明 DOM 中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; 也反映了表层水体 DOM 向孔隙水的降解过程。E3/E4(α 300/ α 400) 也 是衡量腐殖质的腐殖化程度、芳香性及相对分子量 等的重要参数(Chin et al., 1994)。一般而言 ,腐殖 酸的 E3/E4 值 < 3.5。随着 E3/E4 的减小 ,腐殖质 的腐殖化程度、芳香性及分子量相对增大(Chin et al., 1994)。根据海埂和晖湾沉积物孔隙水 DOM 的 E3/E4 值 说明滇池沉积物孔隙水 DOM 的腐殖 化程度比较低、芳香性较小 而且以小分子量的富里 酸占主导。

此外,沉积物孔隙水中 DOM 的特征吸光度值 均随沉积深度增加而降低(图2图3),可能与底栖 生物活动程度密切相关。(微)生物是水体有机质 各种反应的重要参与者。浮游植物的光合作用能生 产有机质,同时也参与有机质在水体中的迁移转化 过程。表层沉积物中底栖生物活动通常较为活跃, 生物扰动作用对于有机碳的界面交换具有很大的影响(Montserrat, 2009)。许传坤等(2004)调查了滇 池沉积物中固氮菌、硝化/亚硝化菌种类分布,指出 这些细菌与氮循环与富营养化之间关系密切。

三维荧光光谱能获得天然有机质荧光基团的完 整信息 基于其结构中含有多种官能团的芳香环结 构以及未饱和脂肪链 以期揭示不同类型荧光 DOM 的来源、结构特征及其环境行为 是一种很有价值的 光谱指纹手段(Chen et al., 2003; 祝鹏等, 2012)。 一般而言,水体中 DOM 主要有2 个来源: 一是内源, 由水生生物如藻类、细菌和微生物的新陈代谢和分 泌物产生; 二是外源 来自流域土壤或动植物残体以 及人为来源有机质的输入。有机 C/N 值也常用来 判断湖泊沉积物中有机质的来源及其降解程度,陆 生植物的 C/N 一般为 20~30 水生生物的 C/N 为 5 ~12(Meyers , 1994) 。研究表明 , 滇池沉积物的 C/ N 为 9.7~12.6(王丽芳等 2009) "反映出沉积物中 有机质以水生生物来源为主 陆源贡献相对较少 与 本研究结论相统一。有研究发现(傅平青等 2005; 彭全材等 2009) "洱海和百花湖沉积物孔隙水 DOM 的 E3/E4 值基本 <3.5 f450/f500 值接近于 1.5 表 明以陆源输入的大分子量腐殖酸为主, 芳香性比较 强 含有较多的苯环结构 这可能与不同湖泊的生态 结构、营养状态及流域地质背景有关(赵巧华和秦 伯强 2008; Montserrat , 2009)。与滇池相比 , 洱海和 百花湖均为轻度富营养化湖泊,水深 > 10 m 浮游藻 类和底栖微生物活动不太活跃。 荧光峰 A 和 C 的 强度比值 $r_{(A/C)}$ 被认为是表征有机质结构成熟的一 个指标。Coble(1996)研究显示,海洋沉积物孔隙水 的 $r_{(A/C)}$ 平均值为 0.77 , CuiCui 湖的 $r_{(A/C)}$ 值为 1.26 与本研究结果相近。Sierra 等(2001) 发现, Biscay 海洋沉积物孔隙水荧光强度与 DOC 之间具 有显著正相关性($R^2 = 0.98$)。本研究中,辉湾和海 埂沉积物孔隙水中类富里酸荧光峰强度与 DOC 含 量之间的相关性差异可能与水体 DOM 中腐殖酸、 富里酸以及一些非荧光物质在 DOC 中的不同比例 有关(傅平青等 2005)。

3.3 水体 DOM 的潜在生态环境影响

水体富营养化的直接后果是颗粒态和溶解态有机质的剧烈增加(吴丰昌等 2010)。研究表明,在浮游藻类与沉水植物增殖和衰亡过程中均能快速释放营养盐和 DOM,水体 DOC 浓度和吸收系数随之显著增大,各类荧光峰强度也大幅度增加(朱晓敏等 2009; Zhang et al., 2009)。Wu等(2003)发现,日本琵琶湖水体 DOM 的荧光峰强度和紫外、氨基酸组分和分子量分布之间存在一定的内在关系,大

分子类蛋白物质主要来源于生物成因。谢理等 (2013)对滇池主要水生植物——芦苇、水红花、眼 子菜、茭草的 DOM 进行了提取分析发现,水生植物 茎、叶提取液 DOM 中均含有类富里酸物质 ,而茎的 DOM 中存在大量类色氨酸物质; 此外, 陆源输入的 DOM 腐殖化程度大于内源 进一步说明滇池沉积物 孔隙水 DOM 以内源输入为主。反过来,DOM 的来 源、转化、归宿,伴随着养分再生与耦合循环。水体 中 DOM 大分子物质被太阳光照射后会释放含氮化 合物。DOM 的矿化分解与厌氧状态促成导致沉积 物内源磷的解吸和水体生物有效性磷的净增(Wang et al., 2008; 张润宇等, 2009)。研究表明, 滇池沉 积物孔隙水中铵氮和正磷酸盐浓度与沉积物有机 质、微生物和碱性磷酸酶活性呈显著相关(李宝等, 2008b)。因此,揭示沉积物孔隙水中 DOM 和营养 盐的含量分布、迁移转化将有助于深入阐明水体富 营养化的演变规律。

不同分子量 DOM 对重金属的结合容量的差异性直接决定其在天然水体中的吸附-解吸和迁移富集行为。通常 高分子量有机质组分易与重金属形成难溶配合物或产生共沉淀 ,从而减小重金属的生物有效性及其对水中生物有机体的毒性; 而低分子量的有机质与重金属结合后会较长时间存在于水体中 ,并在食物链中逐渐富集(Wu et al. , 2004) 。在DOM 与水环境中有机污染物的相互作用中 ,DOM 的芳香性越大 ,与有机污染物的吸附结合力就越强(Claudio et al. , 2007) 。最近 ,石陶然等(2013) 采用平衡渗析法研究了滇池外海沉积物中 DOM 的分子量组成特征及其与 Cu、Pb 的结合能力 ,发现沉积物 DOM 以分子量为 0.5~2.0 ku 的富里酸组分为主 ,占总 DOM 的 1/2 以上 ,且与重金属的结合能力较强 影响着重金属在水环境中的形态和分配。

4 结 论

滇池海埂和晖湾沉积物孔隙水 DOM 的紫外-可见光谱显示, 芳构化和腐殖化程度均较低, 分子结构简单,以小分子量富里酸为主。三维荧光光谱和荧光指数进一步表明 DOM 以水生生物来源为主, 这与北部湖区蓝藻水华频发相一致。与孔隙水相比,上覆水中 DOC 浓度、吸光度值 α254、α280 和荧光特征的差异从侧面反映了滇池水体富营养化现状及DOM 的来源和降解机制。

参考文献

- 陈文昭, 易月圆, 余翔翔, 等. 2012. 小球藻来源溶解有机质的光化学降解特性. 环境科学学报, **32**(5): 1095 1103
- 代龚圆,李杰,李林,等.2012. 滇池北部湖区浮游植物时空格局及相关环境因子. 水生生物学报,36(5):946-956.
- 傅平青,吴丰昌,刘丛强. 2005. 洱海沉积物间隙水中溶解有机质的地球化学特性. 水科学进展,**16**(3): 338 344.
- 郭旭晶,彭 涛,王 月,等.2013.湖泊沉积物孔隙水溶解性有机质组成与光谱特性.环境化学,**32**(1):79-84.
- 胡 俊,刘永定,刘剑彤. 2005. 滇池沉积物间隙水中氮、磷形态及相关性的研究. 环境科学学报,**25**(10): 1391 1396.
- 黎 文,吴丰昌,傅平青,等. 2006. 贵州红枫湖水体溶解 有机质的剖面特征和季节变化. 环境科学,**27**(10): 1979-1985.
- 李 宝,丁士明,范成新,等. 2008a. 滇池福保湾沉积物-水界面微量重金属扩散通量估算. 环境化学,27(6): 800-804.
- 李 宝,丁士明,范成新,等. 2008b. 滇池福保湾间隙水氮磷分布及其与底泥微生物和磷酸酶相互关系. 湖泊科学,**20**(4): 420-427
- 刘 勇,朱元荣,弓晓峰,等. 2012. 滇池近代富营养化加 剧过程的沉积记录. 环境科学研究,**25**(11): 1237 – 1243.
- 彭全材,胡继伟,蒋翠红,等. 2009. 百花湖沉积物孔隙水中溶解有机质的光谱特性. 江西师范大学学报: 自然科学版,33(3): 261-266.
- 石陶然,张 远,于 涛,等. 2013. 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, **26**(2): 137 144.
- 王丽芳 , 熊永强 , 吴丰昌 , 等. 2009. 滇池的富营养化过程: 来自结合态脂肪酸 $C_{16:0}\,\delta^{13}\,C$ 的证据. 湖泊科学 , **21** (4): 456 464.
- 吴丰昌,金相灿,张润宇,等. 2010. 论有机氮磷在湖泊水 环境中的作用和重要性. 湖泊科学,22(1):1-7.
- 吴丰昌,王立英,黎 文,等. 2008. 天然有机质及其在地表环境中的重要性. 湖泊科学,**20**(1):1-12.
- 谢 理,杨 浩,渠晓霞,等.2013. 滇池典型陆生和水生植物溶解性有机质组分的光谱分析. 环境科学研究,26(1):72-79.
- 许传坤,刘艳芳,钱 军. 2004. 滇池底泥菌类组成及与污染关系的研究. 西部林业科学,33(1):89-93.
- 张 路,范成新,王建军,等. 2004. 太湖草藻型湖区间隙水理化特性比较. 中国环境科学, **24**(5): 556-56.
- 张润宇,吴丰昌,王立英,等. 2009. 太湖北部沉积物不同 形态磷提取液中有机质的特征. 环境科学,**30**(3):733 -742.
- 赵巧华,秦伯强. 2008. 太湖有色溶解有机质光谱吸收空间

- 的分异特征. 中国环境科学,28(4): 289-293.
- 朱维晃,黄廷林,张亚宁. 2010. 氧化还原条件变化对上覆水体中溶解有机质的三维荧光光谱特征影响. 光谱学与光谱分析,**30**(12): 3272-3276.
- 朱晓敏,黄清辉,李建华.2009.成水藻水华期溶解有机质光谱特征变化的模拟.中国环境科学,29(1):68-72.
- 朱元荣,张润宇,吴丰昌. 2010. 滇池沉积物生物有效性氮和磷的分布及相互关系. 环境科学研究,**23**(2): 993 998.
- 祝 鹏,廖海清,华祖林,等. 2012. 平行因子分析法在太湖水体三维荧光峰比值分析中的应用. 光谱学与光谱分析,32(1): 152-156.
- Chen W, Westerhoff P, Leeheer JA. 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 37: 5701 5710.
- Chin YP, Aiken G, Loughlin E. 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 28: 1853 – 1858.
- Claudio M, Vittoroio L, Gianpaolo F, et al. 2007. Spectrophotometric characterization of surface lakewater samples: Implications for the quantification of nitrate and the properties of dissolved organic matter. Analytica Chimica Acta, 97: 1007-1116.
- Coble PG. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using extraction-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, **51**: 325 – 346.
- Korshin GV , Beniamin MM , Slettern RS. 1997. Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: Effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination. Water Research , 31: 1643 – 1650.
- McKnight DM, Boyer EW, Westerhof PK, et al. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter

- for indication of precursor organic materials and aromaticity. *Limnology & Oceanography*, **46**: 38 48.
- Meyers PA. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, **144**: 289 302.
- Montserrat F. 2009. Freshwaters: Which NOM matters? Environmental Chemistry Letters ,7: 21 – 35.
- Sierra MMD, Donard OFX, Eteheber H, et al. 2001. Fluorescence and DOC contents of pore waters from coastal and deep-sea sediments in the Gulf of Biscay. Organic Geochemistry, 32: 1319 1328.
- Wang S , Jin X , Zhao H , et al. 2008. Effects of organic matter on phosphorus release kinetics in different trophic lake sediments and application of transition state theory. Journal of Environmental Management , 88: 845 – 852.
- Wu F , Mills B , Evans RD , et al. 2004. Molecular size distribution characteristics of the metal-DOM complexes in stream waters by high-performance size-exclusion chromatography and high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical and Atomic Spectrometry , 19: 979 983.
- Wu F, Tanoue E, Liu C. 2003. Fluorescence and amino acid characteristics of molecular size fractions of DOM in the waters of Lake Biwa. *Biogeochemistry*, **65**: 245 257.
- Zhang Y , Van Dijk MA , Liu M , et al. 2009. The contribution of phytoplankton degradation to chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in eutrophic shallow lakes: Field and experimental evidence. Water Research , 43: 4685 – 4697.

作者简介 王立英,女,1976年生,博士。主要从事地表水有机质的循环过程与环境效应研究。E-mail: wangliying@vip.gyig.ac.cn

责任编辑 魏中青