

太湖北部沉积物不同形态磷提取液中有有机质的特征

张润宇¹, 吴丰昌^{2*}, 王立英¹, 黎文¹, 王静¹, 梅毅¹

(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湖泊生态环境创新基地国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012)

摘要: 综合应用高效体积排阻色谱、三维荧光光谱、红外光谱及元素分析等方法, 研究了太湖北部 3 个湖区表层(0~10 cm)沉积物不同形态磷提取液中有有机质的特征, 并探讨了有机质与磷之间的关系. 结果发现, 沉积物中总磷的含量与其上覆水体的营养水平相一致; 有机 C/N、C/P 比值在 8.5~11.9 和 188.5~256.6 之间, 表明沉积物中有机质以湖泊内源自生为主, 受陆源输入的影响很小. 不同磷形态提取液中有有机质的相对分子质量分布和三维荧光光谱存在很大差异, 但不同沉积物之间的差别并不显著. 3 种提取液中有有机质的相对分子质量顺序依次为: HCl > NaOH > NaHCO₃, 其重均相对分子质量(M_w)和数均相对分子质量(M_n)分别在 4 983~5 873 和 3 642~5 065、3 628~4 198 和 2 334~2 616、3 282~3 512 和 2 249~2 380 之间, 可能反映了不同提取液中有有机磷的组成及其生物活性的不同. 沉积物提取液中有有机质的三维荧光光谱均以类富里酸荧光峰 A ($E_x/E_m = 230 \sim 260$ nm/360~470 nm) 或 C ($E_x/E_m = 290 \sim 320$ nm/390~460 nm) 为主, NaHCO₃ 和 HCl 提取液中还分别发现了类蛋白荧光峰 B ($E_x/E_m = 275 \sim 280$ nm/340~360 nm) 和 D ($E_x/E_m = 225$ nm/330~350 nm) 及类腐殖酸荧光峰 E ($E_x/E_m = 360 \sim 375$ nm/460~470 nm). 这些荧光光谱特征不仅揭示了不同提取液中有有机质组成的差异, 而且可能表明了太湖沉积物中有有机质的降解受到再悬浮作用的强烈影响. 此外, 沉积物胡敏酸红外光谱中 1 059~1 082 cm⁻¹ 的吸收谱带也可能反映了磷酸盐的存在.

关键词: 太湖; 沉积物; 有机质; 磷

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0733-10

Characteristics of Organic Matter in Different Extractions of Phosphorus Forms in Sediments in North Part of Taihu Lake

ZHANG Run-yu¹, WU Feng-chang², WANG Li-ying¹, LI Wen¹, WANG Jing¹, MEI Yi¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of Lake Eco-Environment Chinese Research Academy of Environmental Sciences Beijing 100012, China)

Abstract: The characteristics of organic matter in different extractions of phosphorus forms in the surface sediments (0-10 cm) from three different regions of north part of Taihu Lake were investigated using the combination of high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC), three-dimensional excitation/emission matrix (3DEEM) fluorescence spectroscopy, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and elemental analysis and the relationship between organic matter and phosphorus was also discussed. The results show that the concentrations of total phosphorus in sediments coincide with the corresponding trophic level of overlying water. The atomic ratios of C/N (8.5-11.9) and C/P (188.5-256.6) indicate that organic matter in these sediments originated mainly from a lacustrine authigenic source, with minor terrestrial contribution. The molecular weight distribution and fluorescence spectroscopy of organic matter varied with different extractions whereas the differences were not significant between sampling sites. The rank order of the molecular weight of organic matter in three kinds of extractions was: HCl > NaOH > NaHCO₃, with M_w and M_n ranging from 4 983 to 5 873 and 3 642 to 5 065, 3 628 to 4 198 and 2 334 to 2 616, 3 282 to 3 512 and 2 249 to 2 380, respectively. These properties may suggest the composition of organic phosphorus and its bioavailability differs in different extractions. The fulvic acid-like ($E_x/E_m = 230 \sim 260$ nm/360-470 nm of peak A or $E_x/E_m = 290 \sim 320$ nm/390-460 nm of peak C) fluorophore was predominant in these extractions, while protein-like ($E_x/E_m = 275 \sim 280$ nm/340-360 nm of peak B and $E_x/E_m = 225$ nm/330-350 nm of peak D) and humic acid-like ($E_x/E_m = 360 \sim 375$ nm/460-470 nm of peak E) fluorophores were observed in NaHCO₃ and HCl extractions individually. Possibly indicates that the differences in the composition of organic matter and its decomposition in the sediment from Taihu Lake are subjected to resuspension. Moreover, the absorption of sedimentary humic acid from 1 059 to 1 082 cm⁻¹ in the FTIR suggests that orthophosphate occurred in humic matrix.

Key words: Taihu Lake; sediment; organic matter; phosphorus

收稿日期: 2008-05-06; 修订日期: 2008-09-02

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-102); 国家杰出青年科学基金项目(40525011); 国家自然科学基金重点项目(40632011); 中国科学院地球化学研究所领域前沿项目(2007~2009年); 中国环境科学研究院公益项目(2007KYYW01)

作者简介: 张润宇(1979~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: runyu_zhang@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wufengchang@vip.skleg.cn

磷是构成湖泊初级生产力和食物链最重要的生源要素. 沉积物内源磷的释放对湖泊上覆水体营养水平有着十分重要的作用^[1]. 有机磷是沉积物中磷及有机质的重要组成部分, 主要由磷酸糖类、磷蛋白、磷脂、磷酸酯和磷酸盐等化合物构成^[2]. 它在磷酸酶水解、细菌降解等作用下可以很快地转化成生物活性磷, 并向上覆水体迁移释放, 以维持浮游生物的生长^[3]. 有机质的矿化过程能导致沉积物中氧化还原电位和 pH 值的改变, 从而影响沉积物中磷化合物的吸附/解析和相互转化过程, 造成水质恶化、水体富营养化^[4-9]. 因此, 研究沉积物中有机质的化学组成和结构特征, 将有助于阐明沉积物中磷的地球化学行为及其与有机质的关系.

近年来, 人们已对不同湖泊沉积物中有机质, 特别是腐殖质的理化特征进行了较为系统的研究^[7-10]. 然而, 目前对湖泊沉积物中有机质和磷关系的研究却鲜见报道^[5, 6, 11], 它们之间在含量分布、结构特征上的内在关联尚不清楚. 目前, 化学分级提取程序已广泛应用于湖泊沉积物中磷的形态特征, 以及沉积物中矿物组成、主要化学元素等关系的研究. 本实验采用改进的土壤有机磷分级体系进行沉积物中磷的形态分析, 在此基础上综合应用高效体积排阻色谱、三维荧光光谱、红外光谱及元素分析等手段, 系统研究了太湖北部 3 个不同湖区沉积物不同形态磷提取液中有机质的组成和结构特征, 并探讨了有机质和磷之间的关系.

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

太湖是我国第三大淡水湖泊, 位于长江三角洲南翼的太湖平原上, 水面面积 2 338.1 km², 平均水深 1.89 m, 是一个典型的浅水湖泊. 近十几年来随着太湖流域社会经济的快速发展, 生态环境遭到了严重地破坏, 目前太湖面临的最主要问题是水体富营养化和藻类水华频繁暴发. 本研究利用彼德森采样器, 于 2005 年 5 月在太湖北部梅梁湾(M)、鼋头渚(Y)和贡湖湾(G) 3 个湖区采集表层 0~10 cm 沉积物样品, 采样点位见图 1.

梅梁湾属于重富营养化区域, 采样点 M 位于犊山水闸附近, 表层沉积物为黑色淤泥; 鼋头渚为富营养化, 采样点 Y 位于鼋头渚公园亭子附近, 表层沉积物为青花色淤泥; 贡湖湾为中营养化, 采样点 G 位于湖岸边, 生长有大量的沉水植物, 表层沉积物为较软的青黄色淤泥. 沉积物样品混匀后装入封口塑

料袋中, 尽快运回实验室, 冷冻干燥后研磨过 100 目筛, 密闭存放备用.

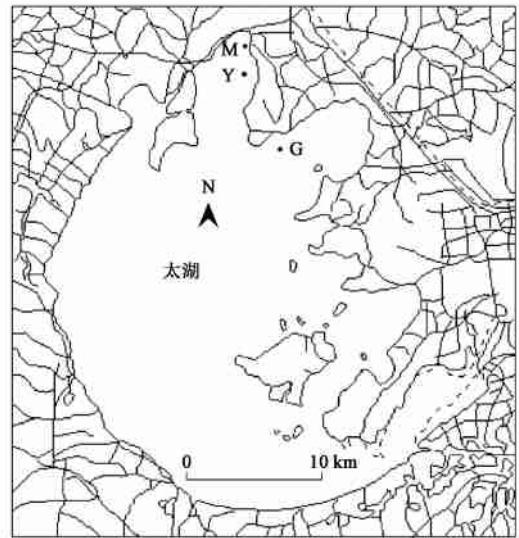


图 1 太湖采样点位置

Fig. 1 Sampling sites in Taihu Lake

1.2 样品分析

1.2.1 磷、有机碳、总氮的测定

取 3 份 0.5 g 样品, 一份在 500 °C 下灰化 2 h, 然后用 25 mL 1 mol/L HCl 提取 16 h; 另一份直接用 25 mL 1 mol/L HCl 提取, 分别对总磷 (TP)、无机磷 (P_i) 进行提取和分析, 由 TP 减去 P_i 获得有机磷 (P_o) 的含量^[12]; 第 3 份加入 50 mL 0.1 mol/L HCl 浸泡, 静置 24 h, 离心分离后除去无机碳, 用蒸馏水洗除多余 HCl 后冷冻干燥, 使用玛瑙研钵研磨样品, 再用元素分析仪 (PE2400-II, USA) 分析沉积物中有机碳 (TOC)、总氮 (TN) 含量, 并计算有机碳氮 (C/N)、碳磷 (C/P) 原子比值.

1.2.2 有机磷的分级提取

采用改进的土壤 P_o 分级提取方法^[13], 进行沉积物中 P_o 的化学形态研究, 具体流程见图 2. 主要将沉积物中 P_o 分为 3 种形态: ① 活性 P_o, 用 0.5 mol/L NaHCO₃ (pH 8.5) 萃取沉积物 16 h, 分别移取 2 份上清液, 一份先经 K₂S₂O₈/H₂SO₄ 消解^[14], 然后采用钼锑抗分光光度法^[13] 测定 TP, 另一份直接测定 P_i, P_o 的含量通过溶液 TP 减去 P_i 计算获得 (下面按相同的步骤计算); ② 中活性 P_o, 依次用 1 mol/L HCl 和 0.5 mol/L NaOH 萃取沉积物. 其中, 0.5 mol/L NaOH 提取液中包括一部分中活性 P_o (富里酸磷) 和一部分非活性 P_o (胡敏酸磷). 为将二者分开, 进一步使用浓盐酸酸化 NaOH 提取液到 pH=0.2, 然后胡敏酸

沉淀, 富里酸仍然残留在溶液里. 离心分离, 测定上清液中 P_o . 即为富里酸磷, 胡敏酸磷由 0.5 mol/L NaOH 提取液中总 P_o . 扣除富里酸磷而得; ③非活性 P_o , 包括胡敏酸磷和残渣 P_o . 0.5 mol/L NaOH 提取后的残渣经去离子水冲洗, 移入坩锅中, 在 550°C 下灰化 1 h, 再用 1 mol/L H_2SO_4 振荡提取 24 h, 离心后测定溶液中磷的浓度即为残渣 P_o . 上述所有样品, 均取 3 份进行平行测定, 并取其平均值, 实验误差小于 5%.

1.2.3 沉积物不同形态磷提取液中有机的表征

将上述沉积物提取液用预先经过 450°C 灼烧 5 h 的玻璃纤维滤膜 (GF F, Whatman) 过滤, 进行以下分析.

①高温催化氧化法测定溶液 TOC 浓度. 所用仪器为总有机碳分析仪 High TOC II (Elementar, Germany), 有机碳标准为邻苯二甲酸氢钾溶液. 待提取液 TOC 浓度测定后, 移取适量溶液进行高效体积

排阻色谱和三维荧光光谱的测定.

②使用高效体积排阻色谱 (high-performance size-exclusion chromatography, HPSEC) 测定提取液中有机的相对分子质量分布. 色谱系统为 Agilent 1100. 检测波长设置为 254 nm . 相对分子质量校正标准为聚苯乙烯磺酸钠 (PSS, 相对分子质量分别为 210、1400、4300、6800、13000) 以及丙酮 (58). 根据式 (1)~(3) 计算出溶液中有机的数均相对分子质量 (M_n)、重均相对分子质量 (M_w) 以及分散系数 (ρ).

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n h_i \sum_{i=1}^n (h_i / M_i)}{\sum_{i=1}^n h_i} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n (h_i / M_i) \sum_{i=1}^n h_i}{\sum_{i=1}^n h_i} \quad (2)$$

$$\rho = M_w / M_n \quad (3)$$

式中, n 表示检测器的响应次数, h_i 是洗脱时间为 i 时检测曲线的响应值, M_i 为洗脱时间为 i 的分子的分子量.

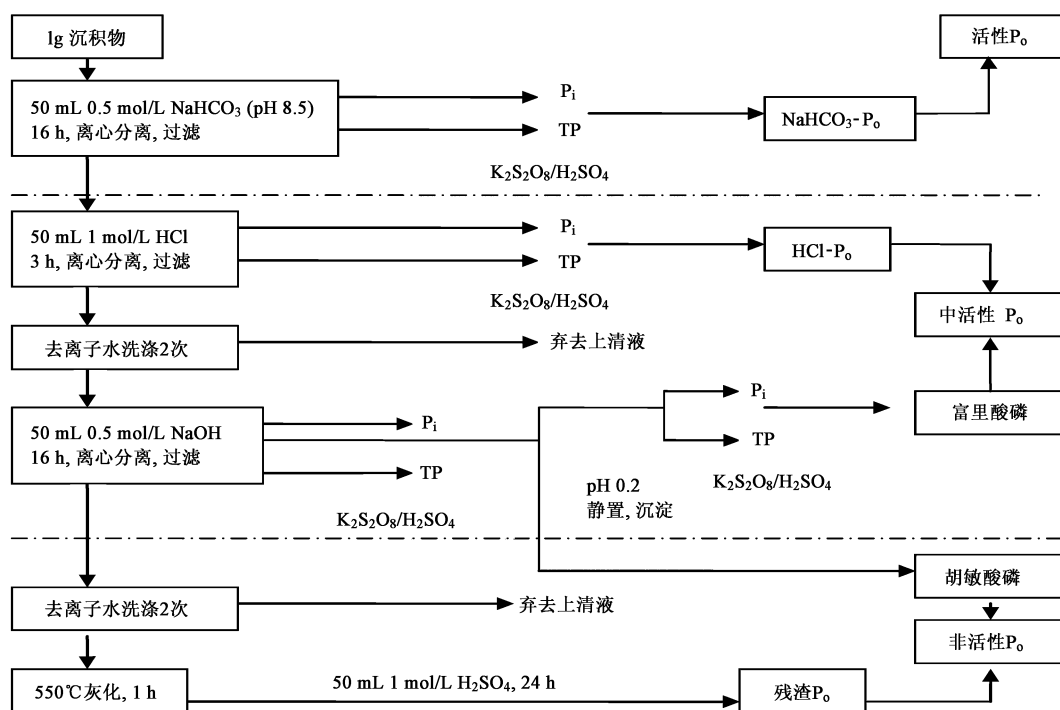


图 2 沉积物中有机磷 (P_o) 的分级提取

Fig. 2 Fractionation scheme of organic phosphorus in the sediment

③三维荧光光谱的测定在 Hitachi F-4500 型分子荧光光谱分析仪上进行. 激发光源: 150 W 氙弧灯; PMT 电压: 700 V; 信噪比 > 110; 带通 (bandpass): $E_x = 5 \text{ nm}$, $E_m = 10 \text{ nm}$; 响应时间: 自动; 扫描速度: 1200 nm/min ; 扫描光谱进行仪器自动校正. E_x 为

$220 \sim 400 \text{ nm}$, E_m 为 $300 \sim 550 \text{ nm}$. 实验过程中利用 Milli-Q 超纯水的拉曼光谱强度监控荧光仪的稳定性, 无明显仪器误差. 应用 SigmaPlot 2000 软件 (SPSS) 进行三维荧光光谱 (three-dimensional excitation/emission matrix, 3DEEM) 数据处理.

另将 NaOH 提取液酸化沉淀后低温离心 15 min, 上清液同上进行高效体积排阻色谱和三维荧光光谱的测定, 沉淀经冷冻干燥及研磨后进行元素分析和红外光谱分析。

④利用元素分析仪测定碳、氢、氮、硫的含量。

⑤红外光谱分析. 取 1 mg 干样与 60 mg 光谱纯 KBr 压片, 在 IRPresting-21 型 (Shimadzu, Japan) 傅立叶变换红外光谱仪上测定, 分辨率 4 cm^{-1} , 测定范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

以上实验用化学试剂均为分析纯, 配制溶剂等实验用水均为 Milli-Q 超纯水。

2 结果与讨论

2.1 沉积物基本化学组成及 TOC、P 在提取液中的分布

如表 1 所示, 3 个样品中 TP 含量差异较大, 在 $440.3\sim 691.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, TP 含量的高低基本上反映了不同湖区上覆水体的营养水平. 其中 P_i 含量为 $295.6\sim 1\,496.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占 TP 的 $67.1\%\sim$

88.5% ; P_o 含量仅占 TP 的 $11.5\%\sim 32.9\%$. 这与张路等^[19]对太湖沉积物中 P_o 的研究报道相一致, 贡湖沉积物中 P_o 的相对含量偏高与该湖区大量生长的沉水植物有关。

有机 C/N 和 C/P 原子比值常用来辨识湖泊沉积物中有机质的来源及其降解程度^[17]. 一般海洋浮游生物中 C/N 比值为 6.6, C/P 比值为 106. 陆地植物中 N 和 P 相对贫瘠, 软组织植物的 C/N 和 C/P 分别在 $10\sim 100$ 和 $300\sim 1\,300$ 之间, 木质植物的 C/N 比值在 $100\sim 1\,000$ 之间, C/P 比值高于 1 300. 湖泊生物微粒中 C/N:P 在 $100:12:1$ 左右^[18]. 3 个沉积物中 TOC、TN 含量都比较低, 有机 C/N、C/P 原子比值分别介于 $8.5\sim 11.9$ 、 $188.5\sim 256.6$ 之间, 这说明沉积物中有机质主要以湖泊内源自生为主, 受陆地外源输入的影响较小. 相比而言, 梅梁湾沉积物中较高的 C/P 比值表明了该湖区陆源有机质的输入相对较高. 此外, 沉积物中 P_o 含量和 TOC 显著相关, 反映了二者关系密切。

NaHCO₃、HCl、NaOH 分别提取沉积物 TOC 的

表 1 沉积物基本化学组成及 TOC、P 在提取液中的分布

Table 1 General chemical composition and distributions of TOC and phosphorus in the sediment extractions

项目	M	Y	G
TP/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1 691.2	830.0	440.3
P_i / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1 496.3	666.1	295.6
P_o / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	194.9	163.9	144.7
TOC/%	1.94	1.38	1.06
TN/%	0.19	0.19	0.14
C/N	11.9	8.5	8.8
C/P	256.6	217.0	188.5
NaHCO ₃	P_i / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	474.2 (31.7) ¹⁾	228.4 (34.3)
	P_o / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	11.0 (5.6)	9.3 (5.7)
	DOC/%	0.4 (20.6)	0.29 (21.0)
HCl	P_i / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	909.5 (60.8)	357.9 (53.7)
	P_o / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	63.9 (32.8) ¹⁾	42.6 (26.0)
	DOC/%	0.24 (12.4)	0.21 (15.2)
NaOH	P_i / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	112.6 (7.5)	79.8 (12.0)
	P_o / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	50.9 (26.1)	56.5 (34.5)
	DOC/%	0.83 (42.8) ¹⁾	0.82 (59.4)
P_o /%	64.5 ²⁾	66.1	69.5
TOC/%	75.8 ²⁾	95.7	96.2

1) 括弧里的数字代表 NaHCO₃、HCl、NaOH 提取沉积物中 P_i 、 P_o 、TOC 的比例; 2) 沉积物中 P_o 和 TOC 的总提取率

$20.6\%\sim 25.5\%$ 、 $12.4\%\sim 16.0\%$ 、 $42.8\%\sim 59.4\%$, 这与各化学试剂的提取能力有关. 对于同一提取剂, 不同沉积物提取液中 TOC 的相对分布和 P_o 的变化基本一致. 3 种试剂对 P_o 和 TOC 的总提取率分别为 $64.5\%\sim 69.5\%$ 和 $75.8\%\sim 96.2\%$, 且几乎

提取出全部 P_i , 以及所提取的 P_o 主要为活性和中活性 P_o ^[13], 因此本研究着重对这 3 种提取液中磷和有机质的特征加以分析。

2.2 沉积物提取液中有机质的相对分子质量分布特征

不同提取液的 HPSEC 色谱图见图 3, 除 NaOH 提取液的色谱图为单峰外, 其余谱图主要由 2~4 个峰组成. 根据有机质相对分子质量的分布范围, 可以把这些色谱峰分为 3 个不同的组分: 相对大分子质量组分 ($M_w > 3500$), 相对中分子质量组分 ($3500 > M_w > 1000$) 和相对小分子质量组分 ($M_w < 1000$). 不同提取液中有有机质的相对分子质量分布情况(表 2)表明: 3 种提取液中有有机质均以相对大、中分子质量组分为主, 相对小分子质量组分低于 10%. 其中, NaHCO₃ 提取液中, 相对大、中分子质量组分占总

有机质的 90% 以上, 且相对中分子质量组分的比例略高于相对大分子质量组分. HCl 提取液中, 有机质的相对分子质量均大于 1000, 主要由相对大分子质量组分构成, 在鼇头渚和贡湖样品中高达 84%~88%. NaOH 提取液中, 相对大分子质量组分占 53.6%~63.4%, 相对中、小分子质量组分分别占 28.9%~37.5% 和 6.9%~8.9%.

表 2 沉积物提取液中有有机质的相对分子质量分布情况 /%

Table 2 Molecular weight distribution of organic matter in the sediment extractions /%

沉积物提取液	相对分子质量组分/ $\times 10^3$	M			Y			G		
		M	Y	G	M	Y	G	M	Y	G
NaHCO ₃	> 3.5	42.7	42.8	45.6						
	1.0~3.5	48.6	47.6	45.7						
	< 1.0	8.7	9.6	8.7						
HCl	> 3.5	65.0	84.3	87.5						
	1.0~3.5	35.0	15.7	12.5						
	< 1.0	0	0	0						
NaOH	> 3.5	63.4	58.5	53.6						
	1.0~3.5	28.9	34.6	37.5						
	< 1.0	7.7	6.9	8.9						

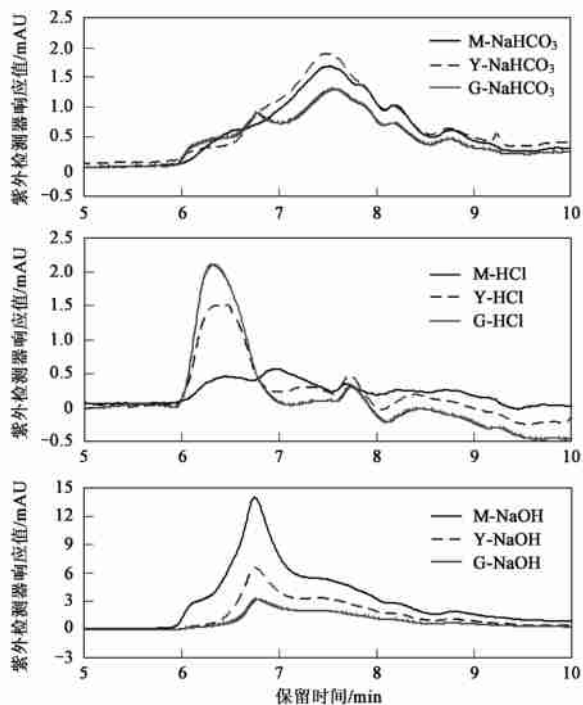


图 3 沉积物 NaHCO₃、HCl、NaOH 提取液的 HPSEC 色谱图

Fig. 3 HSEC chromatograms of the sediment extractions by NaHCO₃, HCl and NaOH solutions

表 3 为提取液中有有机质的 M_w 、 M_n 和 ρ 值. NaHCO₃ 提取液中, 有机质 M_w 和 M_n 分别在 3282~3512 和 2249~2380 之间. HCl 提取液中, 有机质 M_w 和 M_n 分别在 4983~5873 和 3642~5065 之间. NaOH 提取组分 M_w 和 M_n 分别在 3628~4198 和 2334~2616 之间. ρ 值通常用来反映有机质相对分子质量的分散程度. 3 种组分的 ρ 值介于 1.16~1.60 之间, 其中 HCl 提取液中 ρ 值最低, 在 1.16~1.37 之间, 表明是由相对分子质量相近的组分所组成, 比较单一. NaHCO₃ 组分 ρ 值在 1.44~1.48 之间, 分子组成相对复杂. NaOH 组分 ρ 值最大, 这可能说明了该组分组成的高度复杂性.

表 3 沉积物提取液中有有机质的相对分子质量和分散系数值

Table 3 Molecular weight and polydispersity of organic matter in the sediment extractions

沉积物提取液	M			Y			G		
	M_w	M_n	ρ	M_w	M_n	ρ	M_w	M_n	ρ
NaHCO ₃	3329	2319	1.44	3282	2249	1.46	3512	2380	1.48
HCl	4983	3642	1.37	5873	5065	1.16	5820	4928	1.18
NaOH	4198	2616	1.60	3860	2593	1.49	3628	2334	1.55

相对分子质量分布是天然有机质的一个重要地球化学特征, 几乎与天然有机质的各种环境行为息息相关. 前人对湖泊水体中溶解有机质的相对分子质量分布进行了研究, 结果发现其相对分子质量多

在几百到几千^[19]. 相比而言, 沉积物中有有机质的相对分子质量较大, 这可能主要是由水体中难降解的大分子有机化合物沉积所形成的^[20]. 更重要的是, 不同提取液中有有机质的相对分子质量特征可能侧面

反映了其中 P_o 组成及其生物活性的差异. NaHCO₃ 提取液中有机的相对分子量最低, 正好解释了这部分 P_o 具有很高的生物活性^[13]. NaHCO₃-P_o 是指和沉积物胶体松散吸附的 P_o 化合物, 包括硝苯基磷酸盐和磷酸糖类^[21]. HCl-P_o 主要是相对分子量较低的 P_o 化合物, 诸如磷酸糖类、核苷和磷脂等^[21], 与 HCl 提取液中有机的相对分子量较高并不吻合, 这可能与酸性条件下提取出的其它化合

物有关. NaOH-P_o 主要指与腐殖质结合的 P_o, 这部分 P_o 广泛存在于沉积物中, 以前一直被认为是由相对分子量较低的磷酸单酯组成, 并通过强烈的化学吸附在无定形和晶型金属氢氧化物或氧化物的表面^[23]. 然而, Klavins 等^[9] 利用凝胶 (Sephadex G-100) 过滤法表征 Latvia 湖泊沉积物中腐殖质的相对分子量时发现, 其相对分子量比水体中腐殖质的相对分子量大, M_w、M_n 分别在 3 850 ~ 5 340、2 450 ~

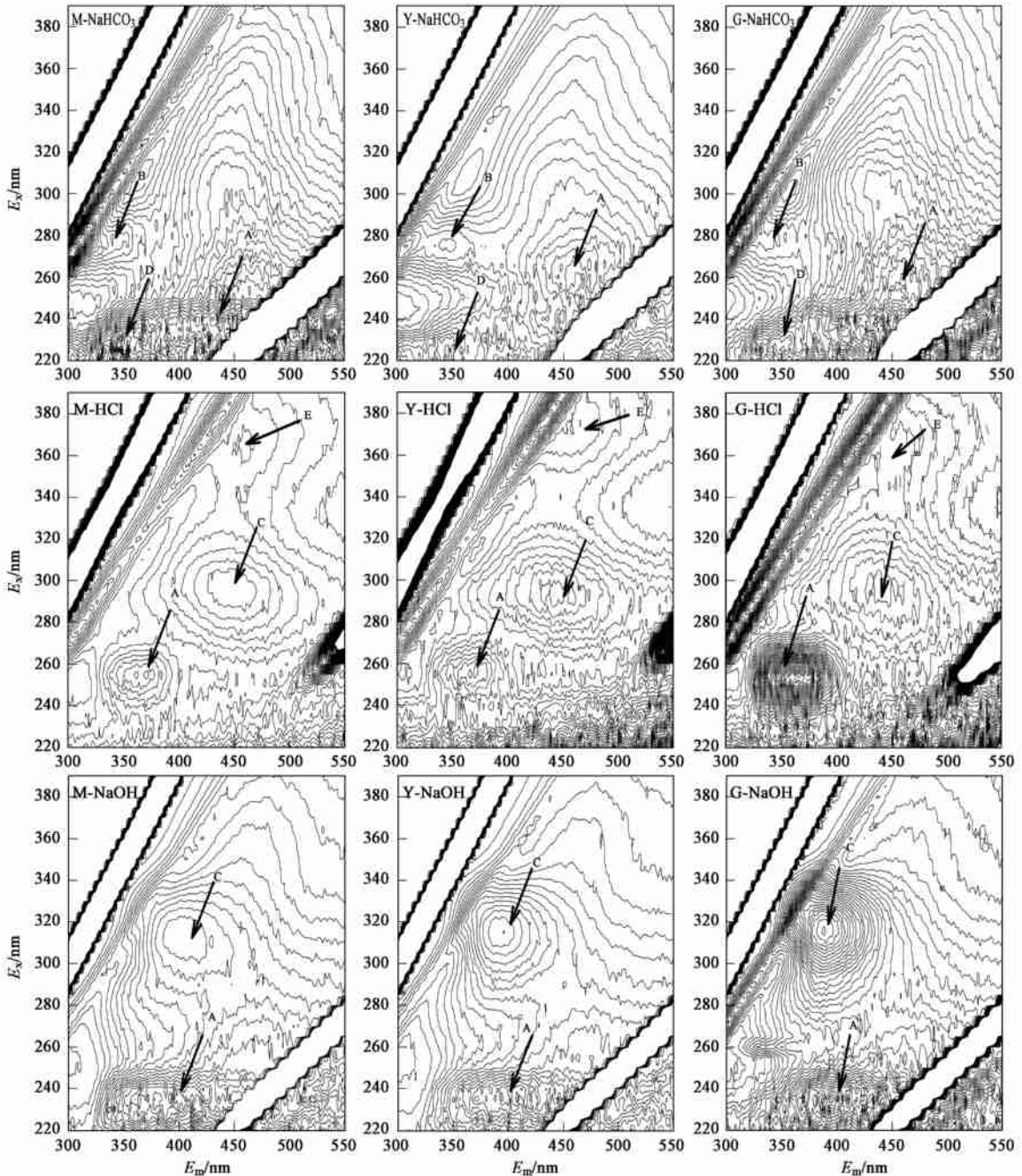


图 4 沉积物 NaHCO₃、HCl、NaOH 连续提取液的 3DEEM

Fig. 4 3DEEM of the sediment extractions by NaHCO₃, HCl and NaOH solutions

3 250之间, ρ 值为 1.67 左右, 且富营养化沉积物中腐殖质的相对分子质量和 ρ 值比贫营养沉积物中的大. 本研究的结果也很好地证实了这一点(表 3).

2.3 沉积物提取液中有机的三维荧光光谱特征

三维荧光光谱能够获得海洋、河流、湖泊及沼泽中溶解有机质、土壤腐殖质等荧光基团的完整信息, 是一种很有价值的光谱指纹手段^[24]. 按照天然环境中各种溶解有机质的 E_x/E_m 荧光峰的位置, 一般分为类腐殖酸荧光峰 E (humic acid-like, $E_x/E_m = 350 \sim 440 \text{ nm}/430 \sim 510 \text{ nm}$), 紫外区类富里酸荧光峰 A (UV fulvic-like, $E_x/E_m = 230 \sim 270 \text{ nm}/360 \sim 470 \text{ nm}$), 可见区类富里酸荧光峰 C (visible fulvic-like, $E_x/E_m = 300 \sim 360 \text{ nm}/370 \sim 450 \text{ nm}$), 以及类蛋白荧光峰 B (protein-like, $E_x/E_m = 270 \sim 290 \text{ nm}/300 \sim 350 \text{ nm}$) 和 D (protein-like, $E_x/E_m = 220 \sim 230 \text{ nm}/330 \sim 350 \text{ nm}$)^[25-27]. 其中, 荧光峰 A 和 C 通常是由分子结构复杂的腐殖质类物质产生, 主要与有机组分中的羧基和羰基有关; 荧光峰 B 由具有芳香结构的氨基酸产生, 可进一步细分为类色氨酸荧光峰 (tryptophan-like, $E_x/E_m = 270 \sim 290 \text{ nm}/320 \sim 350 \text{ nm}$) 和类酪氨酸荧光峰 (tyrosine-like, $E_x/E_m = 270 \sim 290 \text{ nm}/300 \sim 320 \text{ nm}$)^[26]. 荧光峰 D 也与类蛋白物质有关, 但目前研究还较少^[27].

从 3DEEM 图(图 4)中看出, 沉积物提取液中共有 5 个荧光峰, A ($E_x/E_m = 230 \sim 260 \text{ nm}/360 \sim 470 \text{ nm}$)、C ($E_x/E_m = 290 \sim 320 \text{ nm}/390 \sim 460 \text{ nm}$)、B ($E_x/E_m = 275 \sim 280 \text{ nm}/340 \sim 360 \text{ nm}$)、D ($E_x/E_m = 225 \text{ nm}/330 \sim 350 \text{ nm}$) 和 E ($E_x/E_m = 360 \sim 375 \text{ nm}/460 \sim 470$

nm). 3 个沉积物提取液中有机的均以类富里酸荧光峰为主, 在 NaHCO_3 提取液中还出现了类蛋白荧光峰, 这与湖泊沉积物中含有大量的蛋白类物质, 以及磷蛋白质约占沉积物总 P_o 的 2% 基本相符^[21]. Coble^[25] 观测到沉积物间隙水中色氨酸和酪氨酸等类蛋白质荧光物质的浓度相当高. HCl 提取液中出现了类腐殖酸荧光峰, 这可能导致了有机的相对分子质量偏高. Komada 等^[28] 发现沿海沉积物再悬浮过程中释放的有机质在长波区有一强烈的类腐殖酸荧光峰 ($E_x/E_m = 330 \sim 380 \text{ nm}/440 \sim 480 \text{ nm}$), 其峰位置明显不同于底层水和孔隙水中溶解有机质, 并认为该荧光峰主要与有机的降解作用以及与矿物结合的有机质在再悬浮作用下向上覆水体的释放密切相关. 沉积物 HCl 提取液中的光谱峰的类型和位置与此非常相似, 这很有可能表明了太湖(浅水湖泊)沉积物中有机的降解过程受到强烈的水动力条件引起的再悬浮作用的影响.

除荧光峰位置和类型不同外, 3 种提取液中的荧光强度 (fluorescence intensity, FI) 也存在较大差异(表 4). 对紫外区类富里酸荧光峰 A 而言, NaHCO_3 提取液中 FI 最高. 对于可见区类富里酸荧光峰 C, NaOH 提取液中 FI 约是 HCl 提取液中的 3~5 倍. NaHCO_3 提取液中类蛋白荧光峰的 FI 较高, 在 302.4~788.2 arb 之间; 而 HCl 提取液中类腐殖酸荧光峰的 FI 较低, 这可能与不同提取液中有机的浓度、pH、溶液离子强度等性质有关^[29], 但沉积物中有机的荧光光谱特征与磷化合物组成之间的关系还有待深入探讨.

表 4 沉积物提取液中最强荧光峰的位置 (E_x/E_m) 和荧光强度

Table 4 Position (E_x/E_m) and intensity of the maximum fluorescence peak in the sediment extractions

采样点	沉积物提取液	类富里酸荧光峰				类蛋白荧光峰				类腐殖酸荧光峰	
		A/nm	FI/arb	C/nm	FI/arb	B/nm	FI/arb	D/nm	FI/arb	E/nm	FI/arb
M	NaHCO_3	240/446	671.4	— ¹⁾	—	280/340	361.0	225/348	609.1	—	—
	HCl	255/371	113.0	295/460	118.6	—	—	—	—	360/462	81.7
	NaOH	235/412	400.8	310/404	318.1	—	—	—	—	—	—
Y	NaHCO_3	260/468	1066.0	—	—	275/346	765.8	225/348	788.2	—	—
	HCl	255/366	72.6	295/436	73.1	—	—	—	—	375/466	49.7
	NaOH	235/408	367.9	315/396	359.1	—	—	—	—	—	—
G	NaHCO_3	240/448	683.7	—	—	280/354	302.4	225/332	422.6	—	—
	HCl	255/358	203.2	295/438	88.2	—	—	—	—	365/460	58.7
	NaOH	235/394	286.0	315/388	332.0	—	—	—	—	—	—

1)“—”表示没有检测到荧光峰

2.4 与磷结合的腐殖质的化学组成和结构特征

为深入了解 NaOH 提取液中与磷结合的腐殖

质^[13], 本研究对沉淀分离的两部分(富里酸和胡敏酸)进行了 HPSEC 色谱、3DEEM 光谱、红外光谱和

元素分析.

2.4.1 富里酸的HPSEC 色谱和3DEEM 光谱

图5 为沉积物中富里酸(FA)的HPSEC 色谱图, 其 M_w 、 M_n 、 ρ 值分别在2 113 ~ 2 289、1 583 ~ 1 618、1.34 ~ 1.41 之间.

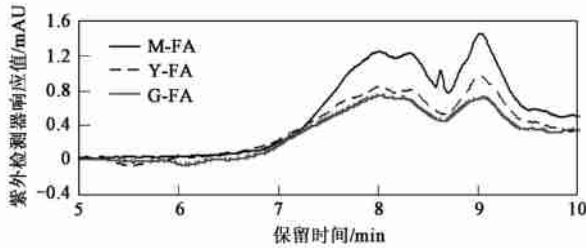


图5 沉积物中 FA 的 HPSEC 色谱图

Fig.5 HPSEC chromatograms of FA in the sediments

富里酸荧光峰 A ($E_x/E_m=240\text{ nm}/450\sim 460\text{ nm}$)和 C ($E_x/E_m=300\sim 320\text{ nm}/420\sim 440\text{ nm}$). Wolf 等³⁰ 在调查美国科罗拉多 Louise 湖沉积物中腐殖质的荧光光谱特征时也发现, NaOH 提取的沉积物富里酸和水体中的富里酸很相似, 均由 2 个峰组成, 表层沉积物(1.5 ~ 2 cm)中峰的位置分别为 E_x/E_m : 320 nm / 400 nm, 275 nm / 415 ~ 445 nm, 而较底层沉积物(12.5 ~ 13.0 cm)中峰的位置分别为 E_x/E_m : 320 nm / 410 ~ 420 nm, 260 nm / 430 ~ 450 nm, 发射波长的红移反映了有机质来源的不同, 表层沉积物中富里酸主要来源于水体中藻类和微生物, 而底层沉积物更多的来源于陆源先驱物质, 如木质素等. 由此而来, 太湖沉积物, 特别是梅梁湾沉积物中富里酸可能更多地来源于陆源物质的输入, 这与前面从 C/N、C/P 得出的结论基本吻合.

富里酸的 3DEEM 图(图 6)中有 2 个荧光峰, 类

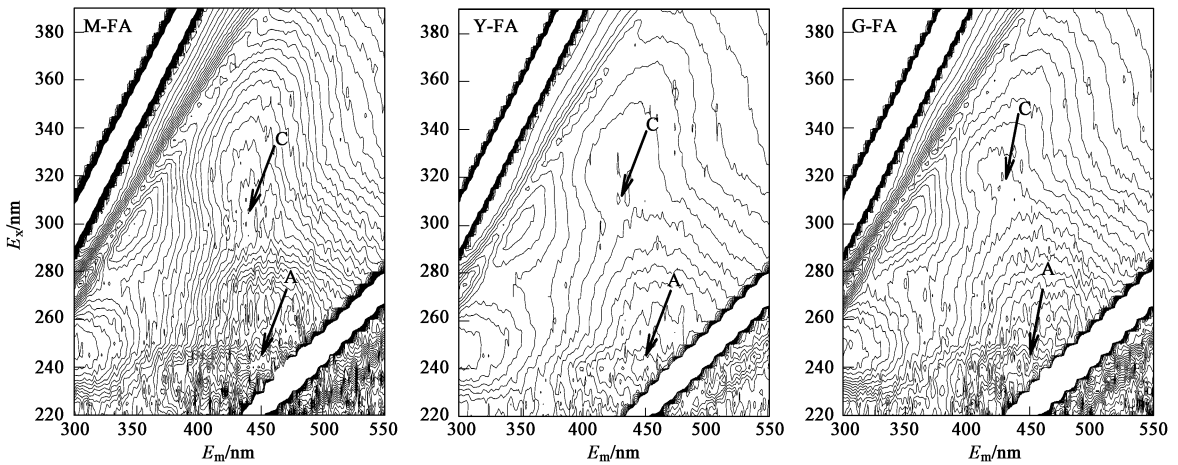


图6 沉积物中 FA 的 3DEEM

Fig.6 3DEEM of FA in the sediments

2.4.2 胡敏酸的红外光谱和元素组成分析

3 个沉积物胡敏酸的红外光谱见图 7, 表现了典型的沉积物胡敏酸特征, 几个主要的吸收带出现在 3 362 ~ 3 385、2 924、1 657、1 528 ~ 1 543、1 452、1 219、1 059 ~ 1 082 cm^{-1} [7~10]. 其中, 在 2 924 cm^{-1} 和 1 657 cm^{-1} 附近强烈的吸收带, 表明了碳水化合物和蛋白质的存在, 这与他人的研究结果相一致[7]. 然而, 1 059 ~ 1 082 cm^{-1} 处的吸收谱带值得注意. 正磷酸盐的最强吸收谱带一般集中在 1 050 cm^{-1} , 而焦磷酸盐在 1 012 cm^{-1} 有较强的吸收. He 等³¹ 通过对不同来源的腐殖质与磷结合的光谱表征和化学分析得出, 可以把 1 000 ~ 1 100 cm^{-1} 的吸收带看作是腐殖质中磷酸盐的吸收. 所以, 这一区间的吸收很可能反

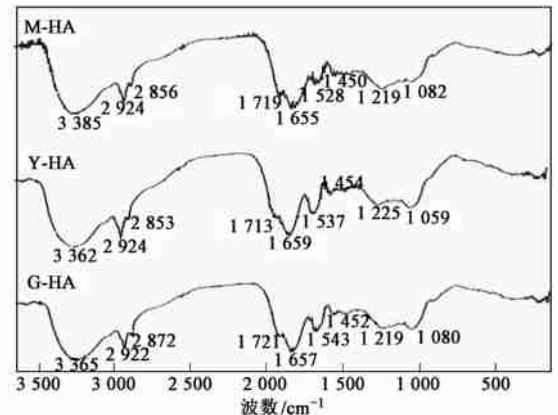


图7 沉积物中 HA 的红外光谱图

Fig.7 FTIR spectra of HA in the sediments

映了磷酸盐的存在. 水体中溶解有机磷的研究也表明, 磷可能是腐殖质分子结构的组成部分之一; 或者以金属离子为桥键, 形成有机磷-金属-腐殖质三元络合物^[22, 33].

沉积物中胡敏酸的元素分析见表 5. 与国外其它湖泊沉积物相比, 太湖沉积物胡敏酸中 C 含量略低, 而 S 含量相对较高, 这可能与没有对胡敏酸物质进行提纯, 里面含有一些无机盐分有关.

表 5 不同湖泊沉积物中 HA 的元素组成比较/%

Table 5 Comparisons of elemental composition of HA in different sediments/%

样品	C	H	N	S	文献
Edku Lake	46.31	4.72	5.01	2.62	[8]
Latvia Lake	51.34~53.65	4.74~6.04	2.96~6.23	— ¹⁾	[9]
Ludas Lake	52.80	7.27	5.64	2.84	[10]
M	43.02	7.11	4.21	4.92	本研究
Y	33.86	6.20	4.38	4.91	本研究
G	44.35	7.75	5.33	7.76	本研究

1)“—”表示没有测定

3 结论

(1) 太湖北部 3 个沉积物中有机 C/N、C/P 比值介于 8.5~11.9、188.5~256.6 之间, 表明沉积物中有机质以湖泊内源自生为主, 受陆源输入的影响很小.

(2) 沉积物不同形态磷提取液中有机质的相对分子质量分布和荧光光谱存在很大差异, 但不同沉积物之间的差别并不显著. 有机质的相对分子质量分布和荧光光谱特征可能反映了不同提取液中有机质组分, 以及有机磷组成及其生物活性的差异.

参考文献:

[1] 张路, 范成新, 王建军, 等. 太湖水土界面氮磷交换通量的时空差异[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1537-1543.

[2] Reitzel K, Ahlgren J, DeBrabandere H, et al. Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment[J]. Biogeochemistry, 2007, 82: 15-28.

[3] Zhang T X, Wang X R, Jin X C. Variations of alkaline phosphatase activity and P fractions in sediments of a shallow Chinese eutrophic lake(Lake Taihu)[J]. Environmental Pollution, 2007, 150: 288-294.

[4] 朱广伟, 陈英旭. 沉积物中有机质的环境行为研究进展[J]. 湖泊科学, 2001, 13(3): 272-279.

[5] Wang S R, Jin X C, Zhao H C, et al. Effect of organic matter on the sorption of dissolved organic and inorganic phosphorus in lake sediments[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 297: 154-162.

[6] Wang S R, Jin X C, Zhao H C, et al. Effects of organic matter on phosphorus release kinetics in different trophic lake sediments and application of transition state theory[J]. Journal of Environmental Management, 2008, 88: 845-852.

[7] 李震宇, 朱荫滢. 西湖沉积物有机质特征[J]. 环境科学, 1999, 18(2): 122-126.

[8] El-Sayed M A, Aboul Naga W M, Beltagy A I, et al. Sedimentary humic substances isolated from a coastal lagoon of the Nile Delta.

Physical and chemical characteristics[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1996, 43: 205-215.

[9] Klavins M, Apsite E. Sedimentary humic substances from Lakes in Latvia[J]. Environment International, 1997, 23(6): 783-790.

[10] Trčković J, Ivančev-Tumbas I, Dalmacija B et al. Pentachlorobenzene sorption onto sediment organic matter[J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(10): 1757-1769.

[11] Ruiz-Fernández A C, Hillaire-Marcel C, Ghaleb B et al. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients[J]. Environmental Pollution, 2002, 118: 365-377.

[12] Aspila K I, Agamian H, Chau A S Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments[J]. Analyst, 1976, 101: 187-197.

[13] Zhang R Y, Wu F C, Liu C Q et al. Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China[J]. Environmental Pollution, 2008, 152: 366-372.

[14] Rowland A P, Haygarth P M. Determination of total dissolved phosphorus in soil solutions[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26: 410-415.

[15] Murphy J, Riley J P. A modified single solution method for the determination of phosphate in nature waters[J]. Analytica Chimica Acta, 1962, 27: 31-36.

[16] 张路, 范成新, 池俏俏, 等. 太湖及其主要入湖河流沉积磷形态分布研究[J]. 地球化学, 2004, 33(4): 423-432.

[17] Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter[J]. Chemical Geology, 1994, 144: 289-302.

[18] Rittenberg K C, Goni M A. Phosphorus distribution, C:N:P ratios and $\delta^{13}C_{org}$ in arctic, temperate and tropical coastal sediments; Tools for characterizing bulk sedimentary organic matter[J]. Marine Geology, 1997, 139: 123-145.

[19] 岳兰秀, 吴丰昌, 刘从强, 等. 红枫湖和百花湖天然溶解有机质的分子荧光特征与分子量分布的关系[J]. 科学通报, 2005,

- 50(24):2774-2780.
- [20] Nanny M A, Minear R A. Characterization of soluble unreactive phosphorus using ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Marine Geology*, 1997, **139**: 77-94.
- [21] Ivanoff D B, Reddy K R, Robinson S. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected histosols[J]. *Soil Science*, 1998, **163**: 36-45.
- [22] De Groot C J, Golterman H L. Sequential fractionation of sediment phosphate[J]. *Hydrobiologia*, 1990, **192**: 143-148.
- [23] Hedley M J, Stewart J W B, Chauhan B S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and laboratory incubations[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1982, **46**: 970-976.
- [24] 王静, 吴丰昌, 王立英, 等. 超滤、三维荧光光谱与高效体积排阻色谱联合表征地表水环境中溶解有机质的性质[J]. *环境科学*, 2008, **29**(11): 3027-3034.
- [25] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using extraction-emission matrix spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**: 325-346.
- [26] Wu F C, Tanoue E, Liu C Q. Fluorescence and amino acid characteristics of molecular size fractions of DOM in the waters of Lake Biwa[J]. *Biogeochemistry*, 2004, **65**: 245-257.
- [27] Chen W, Westerhoff P, Leecheer J A. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**: 5701-5710.
- [28] Komada T, Schofield O M E, Reimers C E. Fluorescence characteristics of organic matter released from coastal sediments during resuspension[J]. *Marine Chemistry*, 2002, **79**: 81-97.
- [29] Bake A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of sewage impacted rivers[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**: 948-953.
- [30] Wolf A P, Kaushal S S, Fulton J R *et al.* Spectrofluorescence of sediment humic substances and historical changes of lacustrine organic matter province in response to atmospheric nutrient enrichment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**: 3217-3223.
- [31] He Z, Ohno T, Cade-Menun B J, *et al.* Spectral and chemical characterization of phosphates associated with humic substances[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, **70**: 1741-1751.
- [32] Stevens R J, Stewart B M. Concentration, fractionation and characterization of soluble organic phosphorus in river water entering Lough Neagh[J]. *Water Research*, 1982, **16**: 1507-1519.
- [33] Jones R I, Shaw P J, De Haan H. Effects of dissolved humic substances on the speciation of iron and phosphate at different pH and ionic strength[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, **27**: 1052-1059.