

太阳辐射对溶解有机质荧光光谱特征的影响

傅平青^{1,2}, 吴丰昌^{1*}, 刘丛强¹, 许成¹, 王静^{1,2}, 白英臣^{1,2}, 王立英^{1,2}

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, 贵州 贵阳 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要 利用三维荧光光谱研究了太阳辐射对溶解有机质(DOM)荧光光谱特征的影响。实验结果表明, 太阳辐射使 DOM 的荧光发射光谱强度减弱。在三维荧光光谱图中, 红枫湖样品的荧光峰 A, C, 南明河样品的荧光峰 A, B, C, 尤其是荧光峰 C 的 $\lambda_{Ex,max}/\lambda_{Em,max}$ 位置随着太阳辐射时间的延长而逐渐向短波长移动。从腐殖酸样品的三维荧光光谱图中则发现, 原始样品荧光峰位置出现在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 275/500$ nm 处, 光照作用后出现两个荧光峰: $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 245/450$ nm 和 $310/450$ nm。太阳辐射对 DOM 中不同荧光组分的光降解速率存在差异, 从荧光峰 A 和 C 的比值 $r(A, C)$ 随太阳辐射时间的变化趋势得知, 荧光峰 C 比荧光峰 A 的荧光丢失速率更大, 即对于太阳辐射作用更敏感。在整个光降解过程中, 红枫湖、南明河 DOM 的 $r(A, C)$ 值比标准腐殖酸 Fluka HA 的 $r(A, C)$ 值的变化更显著。通过本研究表明, 可以利用三维荧光光谱所提供的完整的光谱信息来研究 DOM 在光降解过程中的光谱特征以及物理化学组成等变化。

主题词 溶解有机质; 太阳辐射; 三维荧光光谱**中图分类号:** O657.3, X132 **文献标识码:** A**文章编号:** 1000-0593(2006)03-0471-04

引言

溶解有机质(dissolved organic matter, DOM)是水环境中最重要的光吸收组分之一, 并且容易被光化学过程转化^[1-10]。近几十年来, 研究者越来越意识到 DOM 的光化学转化过程对全球碳循环及其生物地球化学行为和生态环境效应的重要性^[5]。例如, DOM 可以被光解为无机组分溶解无机碳和一氧化碳, 或者把其中一些大分子量组分降解为生物可利用性的低分子量羰基化合物^[4, 11], 间接地刺激了微生物活性并加快了 DOM 的流通^[5]。有些研究^[2, 12]却表明, 光化学转化作用可以使从生物可利用性 DOM 转化为抗生物降解的物质。一些学者利用核磁共振碳谱^[7, 13]以及稳定碳同位素^[7]研究 DOM 的光化学组分。DOM 的光降解行为还受到水体中 $Fe^{1, 5, 9, 14}$ 、 Cu^{14} 、硝酸根(NO_3^-)^[14]以及水体 pH^[9]等的影响。Del Vecchio 等^[4]研究提出了天然水体中 DOM 光降解动力学及模型。Zepp 等^[10]则建立了太阳紫外辐射作用下水环境中物质循环的模型。本文主要研究河流、湖泊水体中的 DOM 以及标准腐殖酸在太阳光照射下对其三维荧光光

谱特征的影响以及差异性。

1 实验样品与方法

南明河 DOM 样品采于 2003 年 5 月; 红枫湖南湖表层 0~2 m 处 DOM(简称 HF-S-2m)、红枫湖南湖底层 23 m 处 DOM(简称 HF-S-23 m)采于 2003 年 7 月; 以及 Fluka humic acid(购自 Sigma-Aldrich 公司, 配制浓度约为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)四个样品来研究太阳光照对其荧光光谱特征的影响情况。所有样品均带有空白样, 室温避光保存。

荧光光谱实验在 Hitachi F-4500 型荧光光谱分析仪上完成(室温, $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$)。使用 150-W 氙弧灯为激发光源, PMT 电压: 700 V; 带通(Bandpass): $E_{ex} = 5 \text{ nm}$, $E_{em} = 10 \text{ nm}$; 响应时间: 自动; 扫描速度: $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$; 对于荧光发射光谱, $\lambda_{ex} = 335 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 250 \sim 600 \text{ nm}$; 对于三维荧光光谱(3DEEM), 扫描波长范围: $\lambda_{ex} = 220 \sim 400 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 250 \sim 550 \text{ nm}$; 扫描光谱进行仪器自动校正。使用 Sigma Plot 2000 进行 3DEEM 数据处理。

收稿日期: 2004-12-06, **修订日期:** 2005-04-26**基金项目:** 国家自然科学基金项目(40403011), 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB412300)和中国科学院知识创新工程项目(KZCX3-SW-140)资助**作者简介:** 傅平青, 1974 年生, 中国科学院地球化学研究所副研究员, 博士 * 通讯联系人

2 实验结果与讨论

2.1 荧光发射光谱

利用荧光发射光谱研究太阳光照射对 DOM 荧光强度的影响时发现, DOM 的光降解作用在开始时比较强, DOM 的荧光强度显著减小, 随着时间的延长, 其降解作用越来越不明显(见图 1 和图 2)。

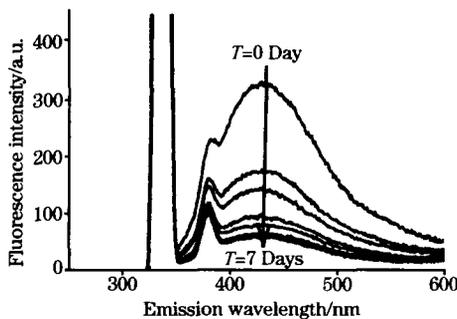


Fig. 1 Effect of sunlight irradiation on the fluorescence emission spectra of DOM in nanming river ($\lambda_{ex}=335\text{ nm}$)

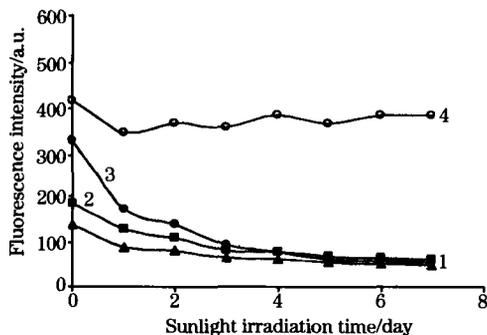


Fig. 2 Effect of sunlight irradiation on the fluorescence intensities of DOM from different origins ($\lambda_{ex}=335\text{ nm}$, $\lambda_{em}=430\text{ nm}$)

1, HF-S-2 m; 2, HF-S-23 m; 3, Nanming river; 4, Fluka HA

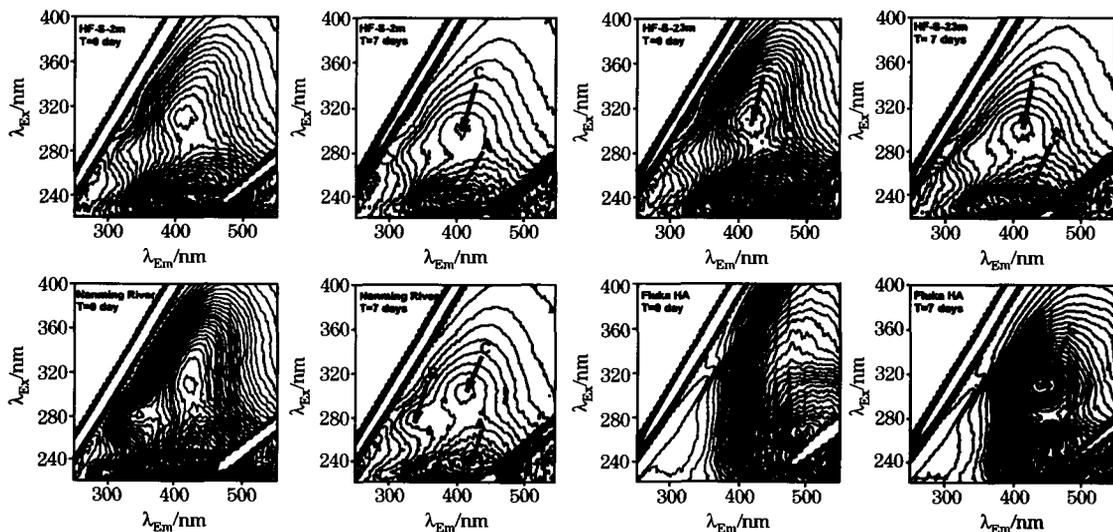


Fig. 3 Effect of sunlight irradiation on the 3DEEMs of DOM and Fluka humic acid before and after sunlight irradiation

从图 2 可以发现一个有意思的现象, 红枫湖 DOM 和南明河 DOM 荧光强度一直随着光照时间呈下降趋势, 而 Fluka 腐殖酸虽然在第一天后其荧光强度略有下降, 其后则保持在一定的水平线上, 甚至略有上升的趋势。这些差异可能反映紫外辐射对 DOM 的影响与 DOM 的来源或光降解历程有关。天然水体中的 DOM 由于含有较多的新近产生的有机质而容易被太阳辐射作用所降解, 而腐殖酸则似乎较难被光降解。

2.2 三维荧光光谱

以往研究^[15-17]表明, 天然水体中 DOM 的 3DEEM 图中一般含有 2 种类型的荧光物质, 即类腐殖酸荧光(荧光峰 A, C)和类蛋白荧光(荧光峰 B)。图 3 为四个样品光照前和光照 7 天后的 3DEEM 图, 避光保存的空白样品的 3DEEM 在 7 天之内没有变化。图 3 显示, 红枫湖 DOM 样品中的荧光峰 A, C 和南明河 DOM 所出现的荧光峰 A, B, C 经太阳紫外辐射后其强度显著降低。原始 Fluka HA 样品 3DEEM 中出现在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=275/500\text{ nm}$ 处的荧光峰 A 蓝移至 $245/450\text{ nm}$, 并在 $310/450\text{ nm}$ 出现一个新的荧光峰 C, 反映了腐殖酸在光降解过程中其化学组成发生了变化。正是由于这一新出现的荧光峰 C, 导致了图 2 中 Fluka HA 在激发波长为 335 nm 时的荧光发射光谱强度随着光照时间的变化趋势与红枫湖或南明河 DOM 不一致。

关于腐殖酸溶液的荧光强度随着光照时间存在增强的趋势有不少报道^[1]。其原因可能是: 在光照过程中, 部分具有荧光效应的基团因降解而进入溶液当中; 另外, 腐殖酸大分子在降解过程中, 分子结构重排使得具有刚性和共平面性的结构增加, HA 分子与溶剂或其他溶质分子的相互作用减少, 因此外转移能量损失减少, 从而有利于荧光的发射。另外, 大分子量组分比小分子量组分更容易被光降解^[9,18], 而 HA 中具有较低分子量组分具有较强的荧光效应^[1], 图 2 和图 3 中 Fluka HA 特殊的光谱行为, 揭示了在太阳辐射作用下, 腐殖酸溶液中的大分子量组分的确被转化为低分子量组分。

我们在研究河流中 DOM 的光降解作用时发现,类腐殖酸荧光基团的 λ_{ex_max} 和 λ_{em_max} 随着光降解时间延长逐渐向短波长方向移动^[9]。Moran 等^[11]在研究腐殖质在长期太阳辐射作用下也出现类似现象。在本研究中,我们发现 HF-S-2 m, HF-S-23 m 和南明河 DOM 样品的三维荧光光谱图中类腐殖酸($\lambda_{ex}=295\sim 330$ nm, $\lambda_{em}=410\sim 430$ nm)荧光峰 C 的 λ_{ex_max} 和 λ_{em_max} 位置也有类似情况(见图 4)。经过 7 天的太阳辐射作用, HF-S-2 m 样品 $\lambda_{ex_max}/\lambda_{em_max}$ 的降幅为 15/14 nm; HF-S-23 m 样品 $\lambda_{ex_max}/\lambda_{em_max}$ 降幅为 10/12 nm; 南明河 DOM 样品 $\lambda_{ex_max}/\lambda_{em_max}$ 降幅为 10/12 nm。此前我们研究发现^[9,19], DOM 的分子量随着与 $\lambda_{ex_max}/\lambda_{em_max}$ 减小而减小,因此,在本研究中, $\lambda_{ex_max}/\lambda_{em_max}$ 的减小说明红枫湖、南明河 DOM 样品中的大分子量组分被降解为小分子量物质。

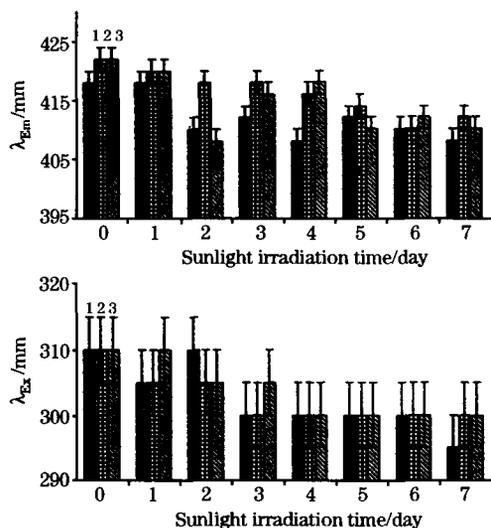


Fig. 4 Excitation/emission ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) wavelengths of fluorescence maxima with increasing sunlight irradiation time
1, HF-S-2 m; 2, HF-S-23 m; 3, Nanming river

2.3 太阳辐射对 $r(A, C)$ 值的影响

荧光峰 A 和 C 的荧光强度以 I_A 和 I_C 表示, $r(A, C) = I_A/I_C$, 是一个有机质结构和成熟度的指标^[15, 20], 并且与分子大小、溶液 pH 等有关, 而太阳辐射对 DOM 的 $r(A, C)$ 的影响很少有报道。有研究^[9, 11]表明, DOM 中不同荧光峰或荧光基团对太阳辐射的敏感程度并不一致。我们通过研究河

流 DOM^[9] 的光降解行为发现, 在激发波长范围在 320~400 nm (即 UV-A 区) 时 DOM 的荧光丢失速率最快, 说明类腐殖酸荧光基团优先被光降解。Moran 等^[11] 的研究也说明, 在光降解过程中, 荧光峰 C 比荧光峰 A 更敏感。

在本研究中(见图 5), 我们发现经太阳辐射作用一天后, 红枫湖表层 DOM、红枫湖底层 DOM 和南明河 DOM 样品的 $r(A, C)$ 呈轻微下降趋势, 说明在光降解初期, 荧光峰 A 比荧光峰 C 的荧光丢失速率差别不大; Fluka HA 由于原始样品 3DEEM 中只出现一个明显的荧光峰(见图 3), 所以缺少原始 $r(A, C)$ 值。从第二天到第五天, 所有样品 $r(A, C)$ 值都呈上升趋势, 说明荧光峰 C 比荧光峰 A 更敏感, 荧光丢失速率更快。第五天之后, $r(A, C)$ 值虽呈下降趋势, 但此时 $r(A, C)$ 值仍大于原始样品的 $r(A, C)$ 值, 同样表明荧光峰 C 比荧光峰 A 的荧光丢失速率更快。

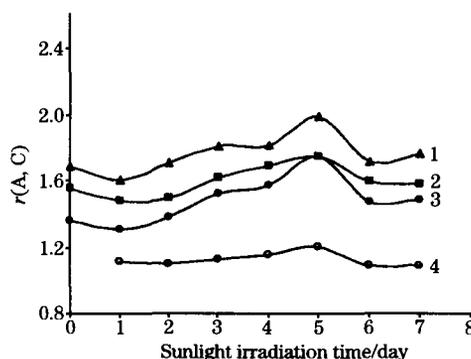


Fig. 5 $r(A, C)$ values of DOM samples and fluka humic acid with increasing sunlight irradiation time

1, HF-S-2 m; 2, HF-S-23 m; 3, Nanming river; 4, Fluka HA

3 结论

通过本研究可以得知, 天然水体中的 DOM 与 Fluka HA 样品由于其来源、组成上存在差异, 其三维荧光光谱特征以及光降解过程都有显著差别。红枫湖、南明河等天然水体 DOM 三维荧光光谱图中的荧光峰 C 比荧光峰 A 更易于被太阳辐射所降解, 而 Fluka HA 样品中的荧光峰 A 和 C 的比值 $r(A, C)$ 随着太阳辐射时间延长基本保持不变。因此, 三维荧光光谱作为一种灵敏而有效的分析手段, 在表征 DOM 的光谱特征及其光降解行为方面表现出独特的优越性。

参 考 文 献

- [1] DENG Nan-sheng, WU Feng(邓南圣, 吴 峰). Environmental Photochemistry(环境光化学). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003. 130.
- [2] Benner R, Biddanda B. Limnology and Oceanography, 1998, 43(6): 1373.
- [3] Grzybowski W. Chemosphere, 2000, 40(12): 1313.
- [4] Del Vecchio R, Blough N V. Marine Chemistry, 2002, 78(4): 231.
- [5] Kaiser E, Sulzberger B. Limnology and Oceanography, 2004, 49(2): 540.
- [6] Moran M A, Zepp R G. Limnology and Oceanography, 1997, 42(6): 1307.
- [7] Osburn C L, Morris D P, Thorn K A, et al. Biogeochemistry, 2001, 54(3): 251.
- [8] Vähätalo A V, Wetzel R G. Marine Chemistry, 2004, 89(1-4): 313.
- [9] Wu F C, Mills R B, Evans R D, et al. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2005, 62(9): 1019.
- [10] Zepp R G, Callaghan T V, Erickson D J. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 1998, 46(1-3): 69.
- [11] Moran M A, Sheldon Jr. W M, Zepp R G. Limnology and Oceanography, 2000, 45(6): 1254.
- [12] Obernosterer I, Reitner B, Herndl G J. Limnology and Oceanography, 1999, 44(7): 1645.
- [13] Clair T A, Sayer B G. Biogeochemistry, 1997, 36(1): 89.
- [14] Brinkmann T, Hörsch P, Sartorius D, et al. Environmental Science and Technology, 2003, 37(18): 4190.
- [15] Coble P G. Marine Chemistry, 1996, 51(4): 325.
- [16] Wu F C, Tanoue E. Environmental Science and Technology, 2001, 35(18): 3646.
- [17] FU Ping-qing, LIU Cong-qiang, WU Feng-chang(傅平青, 刘丛强, 吴丰昌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 2024.
- [18] Lepane V, Persson T, Wedborg M. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2003, 56(1): 161.
- [19] Wu F C, Evans R D, Dillon P J. Environmental Science and Technology, 2003, 37(16): 3687.
- [20] Patal-Sorrentino N, Mounier S, Benaim J Y. Water Research, 2002, 36(10): 2571.

Effect of Sunlight Irradiation on Fluorescence Properties of Dissolved Organic Matter

FU Ping-qing^{1, 2}, WU Feng-chang^{1*}, LIU Cong-qiang¹, XU Cheng¹, WANG Jing^{1, 2}, BAI Ying-chen^{1, 2}, WANG Li-ying^{1, 2}

1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3DEEM) was used to investigate the effect of sunlight irradiation on the fluorescence properties of dissolved organic matter (DOM) from Lake Hongfeng and Nanming River waters and a commercial fluka humic acid (FHA). The results show that the DOM samples and FHA fluorescence properties changed under sunlight irradiation. Interestingly, the photodegradation characteristics were different between aquatic DOM and FHA. The fluorescence intensity of the apparent peaks A, B and C of lake and river water DOM decreased with sunlight irradiation. The initial 3DEEM of Fluka HA had only one fluorescence peak at $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 275/500$ nm, while two fluorescence peaks occurred at $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 245/450$ nm and 310/450 nm, respectively, after sunlight irradiation. λ_{ex} and λ_{em} maxima of DOM decreased during 7 days of sunlight irradiation. Changes in $r(A, C)$ of DOM and FHA with sunlight irradiation time suggest that fluorescence peaks A and C had different fluorescence loss rates, while peak C fluorophores were more susceptible to sunlight irradiation. FHA appeared to be less susceptible to photodegradation, and its $r(A, C)$ remained almost the same before and after sunlight irradiation.

Keywords Dissolved organic matter; Sunlight irradiation; Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy

(Received Dec. 6, 2004; accepted Apr. 26, 2005)

* Corresponding author