

不同粒径黄河沉积物中可提取腐殖质的含量分布及光谱特性

孙莉英, 倪晋仁*, 孙卫玲

(北京大学环境工程系水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要:测定了黄河表层沉积物 3 种粒径组分(I: 100 ~ 300 μm ; II: 63 ~ 100 μm ; III: < 63 μm)中总有机碳和可提取腐殖质的含量, 分析了可提取腐殖质的紫外-可见吸收光谱、红外光谱和三维荧光光谱特征, 探讨了不同粒径组分沉积物中可提取腐殖质含量分布及其化学组成特性. 结果表明, 沉积物有机质主要为粘土矿物吸附的天然腐殖质成分, 总有机碳中可提取腐殖质的比例随沉积物有机质与矿物质相互作用的增强而降低, 顺序为 I > II > III. 3 种粒径组分沉积物中可提取腐殖质的紫外-可见吸收光谱相似但相对峰强不同; 红外光谱主要有 5 个吸收峰, 各吸收峰面积百分含量的计算结果表明酚、醇及羧酸类官能团为主要的活性官能团, 占可提取腐殖质组成的 75% 以上; 三维荧光光谱主要有 3 个荧光峰, 除了典型的类腐殖质荧光峰(峰 A 和峰 C)外, 还有源于小分子类蛋白或酚类物质的荧光峰(峰 T'). 比较 3 种粒径组分沉积物中可提取腐殖质的紫外-可见、红外及三维荧光光谱的特征参数, 发现 I、II 组分沉积物中可提取腐殖质的芳香度高, 脂肪族和芳香族含量高于 III 组分, 而 III 组分沉积物可提取腐殖质中酚、醇及羧酸类活性基团含量相对较高.

关键词:沉积物; 腐殖质; 粒径; 光谱特性

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1324-08

Concentration and Spectrum Characteristic of the NaOH Extracted Humic Substances in Three Size Fractions of Sediments from the Yellow River

SUN Li-ying, NI Jin-ren, SUN Wei-ling

(The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The concentrations of total organic carbon (TOC) and the NaOH extracted humic substances were analyzed in three size fractions (I: 100 ~ 300 μm , II: 63 ~ 100 μm and III: < 63 μm) of sediments sampled in the middle Yellow River. Moreover, UV-visible absorption spectra, fourier transform infrared spectra (FTIR) and three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectra (3DEEM) were used to characterize the chemical structures of the NaOH extracted humic substances in three sediment size fractions. The results show that sediment organic matter in all the size fractions of the collected sediments is dominated by humic substances absorbed on the clay minerals. The proportions of the NaOH extracted humic substances to TOC decrease with decreasing sediment grain size (I > II > III). This may result from the stronger interaction of the humic substances with clay minerals in finer size fractions of the collected sediments. Similar UV-visible spectra with different absorbance intensity are observed for the NaOH extracted humic substances in three sediment size fractions. The infrared spectra of the NaOH extracted humic substances show five strong peaks in all fractions of the samples. The area ratios of FTIR peaks suggest that the contents of the phenolic, alcoholic and carboxylic groups account for more than 75% in the NaOH extracted humic substances. Three characteristic excitation-emission peaks present in the 3DEEM of the NaOH extracted humic substances: peak A (UV humic-like compounds), peak C (visible humic-like compounds) and peak T' (phenolic compounds or protein like compounds). UV-visible, FTIR and 3DEEM results imply that the aromatic degree of the NaOH extracted humic substances is higher in fractions I and II than in fraction III. The results also indicate that the aliphatic and aromatic contents are higher in fractions I and II, whilst the phenolic, alcoholic and carboxylic contents are higher in fraction III.

Key words: sediment; humic substances; grain size; spectrum characteristic

腐殖质是一类无定形、呈棕褐色或棕黑色、亲水性、酸性、多分散的有机物质, 是广泛存在于土壤、水体(如湖泊、河流、海洋和地下水等)以及沉积物中的重要有机质^[1~4]. 根据溶解性, 腐殖质可分为 3 大类: 富里酸(FA, 既溶于酸又溶于碱), 胡敏酸(HA, 只溶于碱不溶于酸)和胡敏素(Humin, 酸碱都不溶)^[5,6]. 其中可提取腐殖质(HA + FA)组成复杂, 存

在各种各样的官能团, 能够影响和控制水体中重金属和持久性有机污染物的迁移转化, 并进而影响其毒性和生物可得性^[7~10].

收稿日期: 2006-08-16; 修订日期: 2006-10-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(40501063)

作者简介: 孙莉英(1978~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学和环境管理, E-mail: sunliying@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: nijinren@iee.pku.edu.cn

研究发现^[11-14],有机污染物(如多环芳烃类)及重金属在不同粒径组分沉积物中的分布与富集与沉积物组分中有机质的含量和化学特性密切相关,然而沉积物中有机质的含量、化学组成及其特性随沉积物粒径的变化规律尚不清楚,相关报道较少.本文旨在研究不同粒径组分沉积物有机质中可提取腐殖质的含量分布及其化学组成特性,以期为深入探讨沉积物粒径对水环境中污染物迁移转化行为的影响提供依据.

1 材料与方法

1.1 沉积物样品采集与分析

表层沉积物样品取自黄河中游潼关(TG)和三门峡(SMX)断面.采样时尽量选择水流平缓水域,每个取样断面沿河宽平均布置5个采样点,采集表层沉积物并充分混合.采集后的沉积物样品自然风干并筛选至3种粒径组分:I(100~300 μm)、II(63~100 μm)和III(<63 μm).沉积物矿物组成采用Dmax 2400 X射线衍射仪(Rigaku, Japan)进行测定.用10%盐酸对沉积物进行酸化以去除其中的碳酸盐,然后60℃烘干,采用CHN元素分析仪(Elementar Vario EL, 德国)测定烘干沉积物样品中总有机碳(TOC)的含量.

1.2 可提取腐殖质的提取与表征

实验用化学试剂均为分析纯,配制溶剂等所用实验用水均为Milli-Q超纯水.根据国际腐殖质协会(IHSS)推荐的方法^[15],采用0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液提取沉积物中的腐殖质.提取液经(4 000 r·min⁻¹)离心15 min后,上清液过0.45 μm玻璃纤维滤膜,滤液为可提取腐殖质储备液,成分主要包括胡敏酸(HA)和富里酸(FA),在4℃条件下于玻璃瓶内保存.部分储备液进行冷冻干燥,作为待测固体样品.可提取腐殖质的浓度以储备液中有机碳(OC)的浓

度来表征,并利用MULTI NC/3000总有机碳测定仪(Aanalytik Jena, 德国)来测定.

采用SPECORD-2000紫外-可见(UV-VIS)分光光度计(Aanalytik Jena, 德国)对可提取腐殖质储备液进行测定,波长扫描范围为200~700 nm.采用VECTOR22(Bruker, 德国)傅里叶变换红外光谱仪对可提取腐殖质冷冻干燥样品进行测定,采用溴化钾(KBr)压片法,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹,并以KBr作空白扣除仪器背景值.

采用HITACHI F-4500型荧光分析仪(日本)对可提取腐殖质储备液进行三维荧光光谱测定.激发光源为450 W氙灯,电压400 V.激发波长(*E_x*)扫描范围为200~500 nm,发射波长(*E_m*)扫描范围为210~700 nm,扫描光谱进行仪器自动校正.采用1 cm石英荧光样品池测定样品,保持温度恒定20℃±1℃.以Milli-Q超纯水为空白,扣除仪器背景值.

2 结果与讨论

2.1 有机质在3种粒径组分沉积物中的含量分布
3种组分沉积物矿物组成见表1,沉积物总有机碳(TOC)和可提取腐殖质(HA+FA)的含量见表2.比较表1和表2发现,潼关和三门峡沉积物中TOC和粘土矿物(蒙脱石、伊利石、高岭石、绿泥石)含量都随沉积物组分粒径的减小而增加(I<II<III).由此可见本研究中沉积物有机质主要为吸附在粘土矿物表面的天然腐殖质^[14].如表2所示,总有机碳中可提取腐殖质的比例随沉积物粒径的减小而降低(I>II>III).推测沉积物总有机碳中可提取腐殖质的比例与沉积物粘土矿物含量密切相关,沉积物粘土矿物含量越高,矿物与腐殖质相互作用越强,腐殖质中可提取组分的含量越低.因而,在本研究考察的3种粒径组分沉积物中,III组分沉积物中粘土矿物含量最高,而总有机碳中可提取腐殖质的比例最低.

表1 沉积物矿物组成/%

Table 1 Mineral composition for each size fraction of the collected sediment samples/%										
样品	蒙脱石	伊利石	角闪石	高岭石	绿泥石	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石
TG-I	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	42.0	29.0	20.0	6.0	2.0
TG-II	1.0	5.0	1.0	1.0	1.0	44.0	12.0	30.0	4.0	1.0
TG-III	2.0	9.0	2.0	3.0	1.0	33.0	17.0	26.0	5.0	2.0
SMX-I	1.0	4.0	1.0	1.0	1.0	47.0	18.0	21.0	5.0	1.0
SMX-II	1.0	9.0	2.0	3.0	1.0	44.0	13.0	22.0	4.0	1.0
SMX-III	2.0	11.0	1.0	2.0	1.0	39.0	12.0	27.0	4.0	1.0

2.2 可提取腐殖质紫外-可见吸收光谱特征
潼关和三门峡沉积物中可提取腐殖质的紫外-

可见吸收光谱相似(如图1),在200~215 nm处有比较宽的吸收带,主要源于芳族生色团的吸收^[16].陶

表 2 沉积物中总有机碳和可提取腐殖质含量
Table 2 TOC and HA + FA for each size fraction of the collected sediment samples

样品	总有机碳 TOC /mg·g ⁻¹	可提取腐殖质 (HA + FA) /mg·g ⁻¹	总有机碳中可提取 腐殖质(HA + FA)/TOC 的比例/%
TG- I	1.06	0.034	3.2
TG- II	1.35	0.025	1.9
TG- III	3.15	0.019	0.6
SMX- I	1.67	0.28	16.8
SMX- II	2.27	0.12	5.3
SMX- III	4.13	0.10	2.4

澍等^[17]发现水生腐殖质的紫外-可见吸收值随波长

增加而降低,在260 nm或280 nm附近有吸收平台.本研究中可提取腐殖质的紫外-可见吸光度随波长的增加首先迅速降低,在230 nm后缓慢降低.潼关沉积物可提取腐殖质在 220 ~ 230 nm及 300 ~ 320 nm处有吸收平台,而三门峡沉积物可提取腐殖质在 218 ~ 230 nm附近有吸收平台,此后吸收平台不明显.何海军等^[16]认为苯环、苯羟基及苯羧酸基在紫外区 200 ~ 220、220 ~ 240、240 ~ 270 及 270 ~ 320 nm 处有吸收峰,但由于可提取腐殖质组成复杂、各官能团吸收峰接近,相互重叠易形成宽而钝的谱带及平台.也有研究^[18、19]认为这些吸收平台是由腐殖质中的木质素磺酸及其衍生物的吸收形成的.

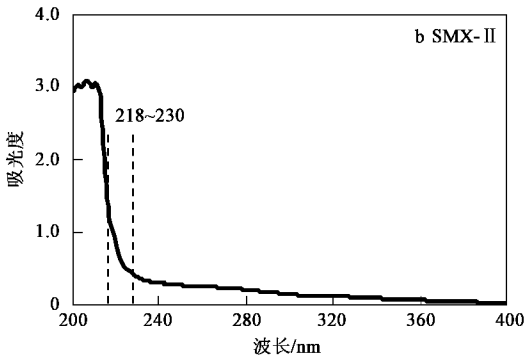
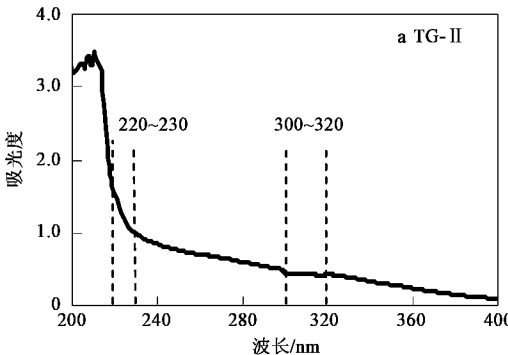


图 1 沉积物可提取腐殖质紫外-可见吸收光谱
Fig. 1 Typical UV-VIS spectra of HA + FA in the collected sediment samples

特定波长的紫外-可见吸光度比值 E_4/E_6 (E_{465}/E_{665})、 E_2/E_3 (E_{250}/E_{360})、及 E_2/E_4 (E_{240}/E_{420}) 与可提取腐殖质的分子量及芳香度关系密切^[1、17 ~ 19].潼关和三门峡沉积物可提取腐殖质 E_2/E_3 和 E_2/E_4 结果如表 3 所示.三门峡沉积物可提取腐殖质的 E_2/E_3 和 E_2/E_4 随着沉积物组分粒径的减小而降低(I > II > III).潼关沉积物可提取腐殖质 E_2/E_3 和 E_2/E_4 随组分粒径变化不大, E_2/E_3 约为 5.60, E_2/E_4 约为 16.10.潼关沉积物可提取腐殖质 E_2/E_3 和 E_2/E_4 略高于三门峡.可提取腐殖质组成复杂,很多因素会对 E_2/E_3 和 E_2/E_4 产生影响,目前对吸光度比值与腐殖质分子量及芳香度关系的认识还不一致,有研究^[11、18]认为 E_2/E_3 、 E_2/E_4 与腐殖质分子量和芳香度负相关,但也有研究^[19、20]认为 E_2/E_3 及 E_2/E_4 与腐殖质分子量和芳香度正相关或无关.本研究中将 E_2/E_3 、 E_2/E_4 与可提取腐殖质的芳香度相结合进行分析.

可提取腐殖质样品在 285 nm 处的紫外吸收特

性 ABS285(285 nm 处的吸光度值 × 1 000/OC) 可用来表征其芳香度,ABS285 越高可提取腐殖质的芳香度越高,芳香族基团含量越高^[21、22].潼关和三门峡沉积物可提取腐质的 ABS285(表 3)变化范围分别为 19.2 ~ 21.3 L·mg⁻¹和 16.1 ~ 18.9 L·mg⁻¹.潼关沉积物中可提取腐殖质 ABS285 高于三门峡,表明潼关沉积物中可提取腐殖质的芳香度高于三门峡.对于 2 个断面,ABS285 都随沉积物组分粒径的减小而降低(I > II > III),表明可提取腐殖质的芳香度随沉积物组分粒径的减小而降低,I、II 组分沉积物中可提取腐殖质的芳香度高于 III 组分.如表 3 所示,三门峡沉积物中可提取腐殖质的 E_2/E_3 、 E_2/E_4 与其芳香度(ABS285)变化规律基本一致,而潼关沉积物可提取腐殖质的 E_2/E_3 及 E_2/E_4 与其芳香度(ABS285)关系不明显,说明 2 个断面可提取腐殖质的分子量组成和性质差别较大.

2.3 可提取腐殖质红外光谱特征

3 种粒径组分沉积物中可提取腐殖质的红外光谱基本相似(如图 2),由于可提取腐殖质组成复杂,

表3 沉积物可提取腐殖质的紫外-可见吸收光谱特征参数

Table 3 UV-VIS data of HA + FA for each size fraction of the collected sediment samples

样品	E_2/E_3	E_2/E_4	ABS285/L·mg ⁻¹
TG- I	5.67	16.10	21.3
TG- II	5.59	16.09	20.1
TG- III	5.58	16.09	19.2
SMX- I	4.87	14.46	18.9
SMX- II	4.47	14.35	17.5
SMX- III	3.46	11.87	16.1

分析时不考虑波数小于1 000 cm⁻¹的吸收峰. 三门峡沉积物可提取腐殖质的红外光谱[图 2(a)]主要有 5 个吸收峰: ① 3 400 cm⁻¹附近强吸收峰(峰 1, 3 000 ~ 3 700 cm⁻¹); ② 位于2 920 cm⁻¹和2 850 cm⁻¹较弱双峰(峰 2, 2 700 ~ 3 000 cm⁻¹); ③ 1 620 cm⁻¹附近

吸收峰(峰 3, 1 550 ~ 1 850 cm⁻¹); ④ 1 430 cm⁻¹附近强吸收峰(峰 4, 1 200 ~ 1 550 cm⁻¹); ⑤ 1 100 cm⁻¹附近吸收峰(峰 5, 900 ~ 1 200 cm⁻¹). 根据文献[23~25], 峰 1 源于酚、醇或羧酸类 O—H 或酰胺 N—H; 峰 2 源于脂肪族 C—H、峰 3 源于芳香族 C=C 基或羧酸类 COO⁻ 或者源于类蛋白质组成、峰 4 源于脂肪族 C—H 及酚类 O—H 或羧酸类 COO⁻、峰 5 源于醇类或多糖类 C—O 及腐殖质提取过程中 Si—O 杂质. 潼关沉积物可提取腐殖质的红外光谱[图 2(b)]与三门峡沉积物可提取腐殖质的红外光谱基本相同, 只是在峰 4 处, 除了1 430 cm⁻¹处有强吸收外, 在1 390 cm⁻¹(脂肪 C—H 或羧酸类 COO⁻ 及醇酚类 O—H 和 C—O^[23~25])处也有强吸收, 说明 2 个断面沉积物可提取腐殖质中酚、醇及羧酸类官能团的组成和结构差别较大.

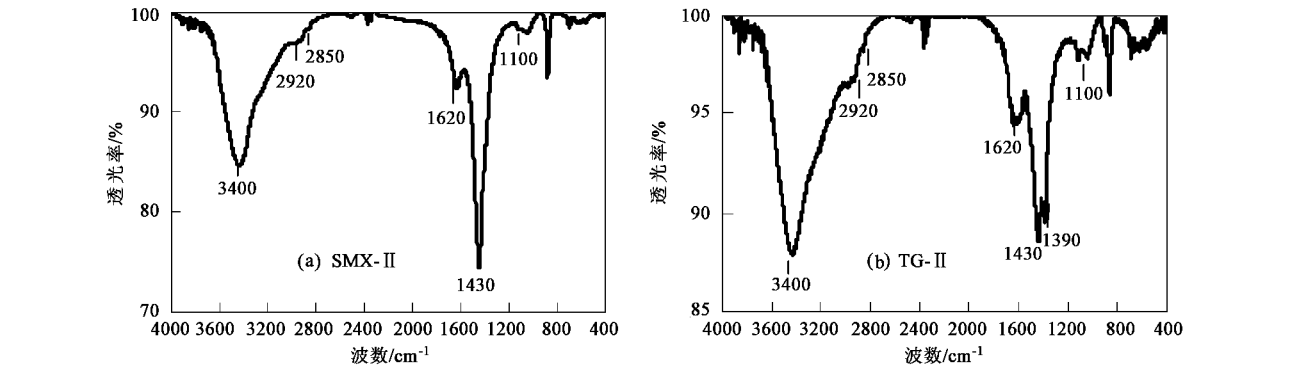


图2 沉积物可提取腐殖质红外光谱

Fig.2 Typical FTIR of HA + FA in the collected sediment samples

对可提取腐殖质红外光谱各吸收峰面积进行积分, 根据每个吸收峰面积占所有峰面积和的百分含量来估测其对应官能团组成的含量^[26]. 由于各官能团吸收峰会相互重叠, 在分析可提取腐殖质红外吸收峰归属时, 应进行简化, 只考虑各吸收峰对应的主要官能团. 峰 1 与峰 4 主要源于酚、醇及羧酸类官能团的吸收, 峰 2 主要源于脂肪族的吸收, 峰 3 主要源于芳香族的吸收, 峰 5 主要源于多糖 C—O 或 Si—O 杂质的吸收.

如表 4 所示, 采集黄河沉积物中可提取腐殖质的主要组成为酚、醇及羧酸类官能团, 占可提取腐殖质组成 75% 以上. 潼关沉积物可提取腐殖质的脂肪族和芳香族含量高于三门峡沉积物, 而酚、醇及羧酸类官能团含量低于三门峡沉积物, 表明潼关沉积物可提取腐殖质的芳香度高于三门峡沉积物, 与紫外-可见光谱分析结果一致.

表4 沉积物可提取腐殖质的红外吸收峰面积含量/%

Table 4 Area ratio of FTIR peaks of HA + FA for each size fraction of the collected sediment samples/%

样品	峰 1 + 峰 4 (酚、醇及羧酸类)	峰 2 (脂肪族)	峰 3 (芳香族)	峰 5(多糖 C—O 或 Si—O 杂质)
TG- I	76.5	7.5	9.8	6.2
TG- II	79.2	6.5	9.6	4.7
TG- III	82.2	5.3	8.1	4.4
SMX- I	83.4	4.9	7.4	4.3
SMX- II	84.8	4.3	7.2	3.7
SMX- III	86.4	3.9	6.6	3.1

潼关和三门峡沉积物可提取腐殖质中脂肪族和芳香族含量都随沉积物组分粒径的减小而降低(见表 4), I、II 组分沉积物中脂肪族和芳香族含量高于 III 组分, 与紫外-可见光谱分析结果一致. 酚、醇及羧酸类官能团含量随沉积物组分粒径的减小而增加(I < II < III), 在 III 组分中含量最高. 酚、醇及羧酸类活性基团对沉积物腐殖质与矿物的相互作用影响较

大,如刘锐平等^[27]研究表明,腐殖质官能团中的羧基对腐殖质在 MnO₂ 表面吸附起关键作用.由此可见,Ⅲ组分沉积物中含量较高的活性官能团,会增强腐殖质与矿物的相互作用,导致Ⅲ组分沉积物总有机碳中可提取腐殖质的比例低于Ⅰ、Ⅱ组分沉积物.

2.4 可提取腐殖质的三维荧光光谱分析

对照文献[28 ~ 35]中已确定的三维荧光光谱(3DEEM)中天然有机质荧光基团吸收峰的命名和位置(表 5),本研究中沉积物可提取腐殖质三维荧光光谱(图 3)主要有 3 个荧光峰:峰 A, $E_x/E_m = 230 \sim 240 \text{ nm}/390 \sim 420 \text{ nm}$ (紫外区类腐殖质);峰 C, $E_x/E_m = 305 \sim 310 \text{ nm}/400 \text{ nm}$ (可见区类腐殖质);峰

T', $E_x/E_m = 220 \sim 230 \text{ nm}/360 \text{ nm}$,处于峰 N 和峰 T 之间(表 5)与 Stedmon 等^[33]采用 PARAFAC 模型确定的荧光峰(组成 5)($E_x < 240 \text{ nm}$; $E_m = 368 \text{ nm}$)吻合. Stedmon 等^[33]认为峰 T' 是峰 N 和峰 T 的结合物,可能是由浮游植物的生物降解产生的类蛋白或酚类物质的混合物.傅平青等^[35]在洱海沉积物孔隙水的可溶性有机质中发现了强的低激发波长($< 250 \text{ nm}$)类蛋白荧光峰,并认为该荧光峰主要由色氨酸(水生生物残骸中蛋白质的分解产物)所贡献.而 Sierra 等^[36]认为在陆源可提取腐殖质中,此类荧光峰应由芳环酚类物质贡献.

沉积物可提取腐殖质三维荧光光谱(图 3)中荧

表 5 天然有机质荧光基团三维荧光光谱特征吸收峰的命名和位置

Table 5 Positions of the fluorescence maxima in the 3DEEM plots of natural organic matter in the literature			
荧光峰命名	荧光基团	激发波长(E_x)/nm	发射波长(E_m)/nm
A(α')	紫外区类腐殖质	220 ~ 260	380 ~ 480
B(γ)	酪氨酸,类蛋白质	270 ~ 280	300 ~ 320
C(α)	可见区类腐殖质	300 ~ 380	400 ~ 480
D	土壤富里酸	390	509
E	土壤富里酸	455	521
M(β)	海洋腐殖质	290 ~ 320	370 ~ 420
N	浮游植物降解产物	280	370
T	色氨酸,类蛋白质或酚类	270 ~ 280 (220 ~ 230)	320 ~ 350

光峰强度顺序为:T' > A > C(除 SMX-Ⅲ外,见表 6),表明峰 T' 的荧光很强. Miano 等^[37]和 Senesi^[38]研究表明,分子量小、芳香度低的有机质组分荧光强度高于分子量大、芳香度高的有机质组分.据此进一步推

测峰 T' 主要由小分子的氨基酸类蛋白组成或简单芳环酚类组成贡献,这些组成可能源于水生生物(主要是浮游植物)残骸的深度生物降解.

峰 A 与峰 C 的荧光强度比值(I_A/I_C)与腐殖质

表 6 沉积物可提取腐殖质的荧光峰强度

Table 6 Fluorescence data of HA + FA for each size fraction of the collected sediment samples							
样品	峰 A		峰 T'		峰 C		I_A/I_C
	E_x/E_m	I_A	E_x/E_m	$I_{T'}$	E_x/E_m	I_C	
TG-Ⅰ	240/420	2.53	225/360	3.01	310/400	1.12	2.26
TG-Ⅱ	235/420	2.92	230/360	3.68	310/400	1.47	1.99
TG-Ⅲ	240/420	3.32	220/360	4.50	310/400	2.02	1.64
SMX-Ⅰ	240/420	4.37	225/360	4.78	310/400	3.24	1.35
SMX-Ⅱ	240/420	3.81	230/360	4.05	305/400	2.95	1.29
SMX-Ⅲ	245/420	4.61	225/360	4.02	310/400	4.79	0.96

的分子量组成和芳香度等密切相关,是描述腐殖质结构的特征参数^[35,36,39].如表 6 所示,潼关和三门峡沉积物可提取腐殖质 I_A/I_C 变化范围分别为 1.64 ~ 2.26 和 0.96 ~ 1.35,在傅平青等^[35]和 Sierra 等^[36]测定的陆源可提取腐殖质 I_A/I_C 变化范围 0.74 ~ 2.96 之内. I_A/I_C 的变化说明沉积物可提取腐殖质中至少存在 2 种类型的腐殖质荧光基团,傅平青等^[35]认为如果只有 1 种基团, I_A/I_C 应为定值,因此可提取腐殖质中不同荧光基团含量的变化可改变 I_A/I_C .

如图 4 所示,不同粒径沉积物可提取腐殖质的 I_A/I_C 与 ABS285 线性正相关($R^2 = 0.930$),表明可提取腐殖质的 I_A/I_C 与其芳香度正相关,可提取腐殖质的芳香性越强,其 I_A/I_C 越高.这与 Sierra 等^[36]研究结果一致,他们认为芳香性强的腐殖质会猝灭部分基团的荧光强度,这种猝灭作用对峰 C 的作用强于峰 A,因而 I_A/I_C 高的腐殖质芳香度高.潼关沉积物可提取腐殖质的 I_A/I_C 高于三门峡(表 6),表明潼关沉积物可提取腐殖质芳香度高于三门峡,与紫外-

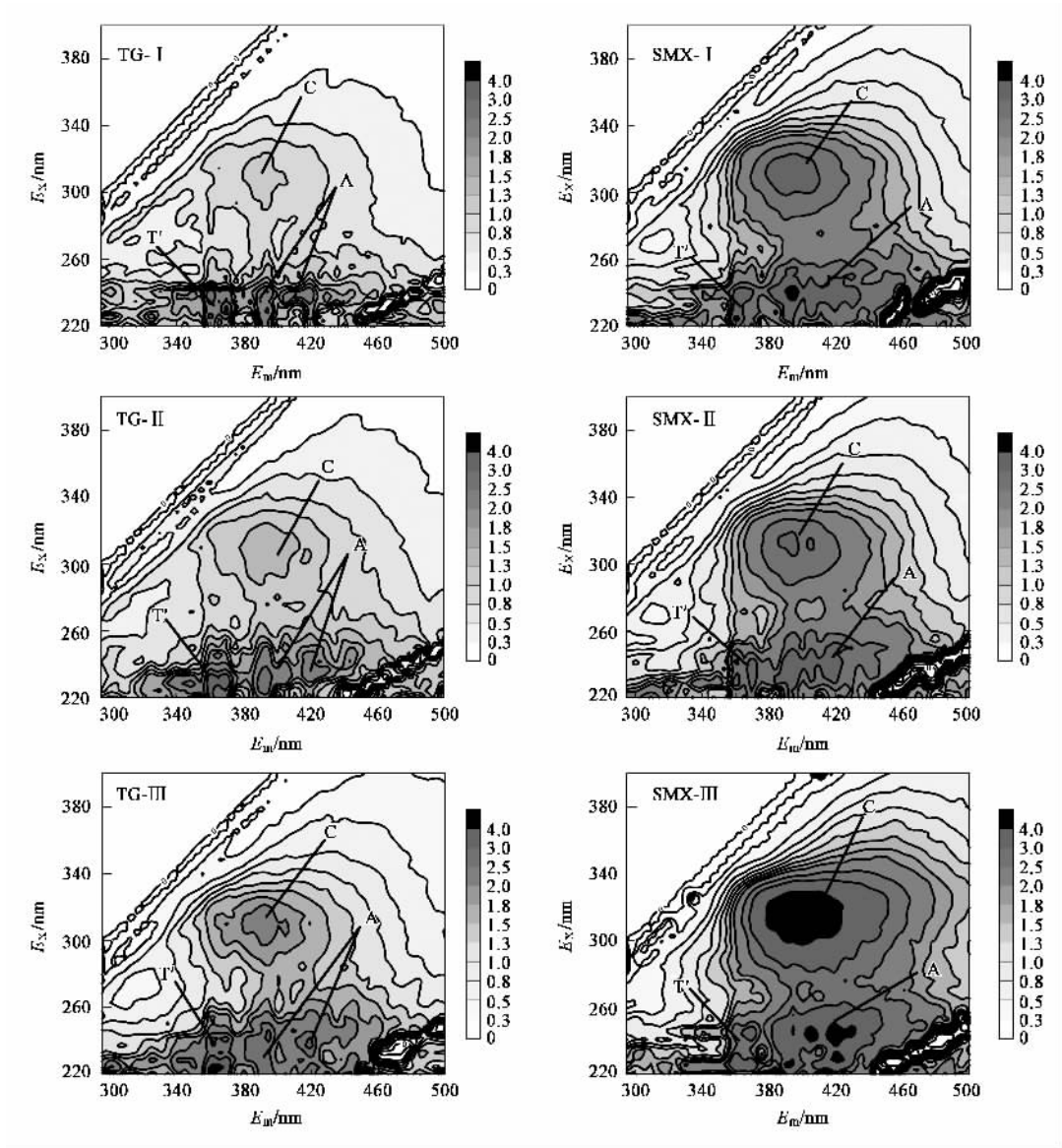


图 3 沉积物可提取腐殖质的三维荧光光谱

Fig.3 3DEEM contour plot of HA + FA for each size fraction of the collected sediment samples

可见及红外光谱分析结果一致。

比较 3 种粒径组分沉积物可提取腐殖质的 I_A/I_C 发现(表 6), I_A/I_C 随着沉积物组分粒径的减小而降低(Ⅰ>Ⅱ>Ⅲ),Ⅲ组分沉积物可提取腐殖质的 I_A/I_C 值最低.这在一定程度上表明可提取腐殖质的芳香度随沉积物组分粒径的减小而降低,Ⅲ组分沉积物中分子量小、芳香度低的腐殖质基团含量最高,与紫外-可见及红外光谱分析结果一致。

3 结论

(1) 潼关和三门峡沉积物有机质主要为天然腐殖质成分,粒径(Ⅰ:100~300 μm;Ⅱ:63~100 μm;Ⅲ:<63 μm)对沉积物有机质含量影响较大.沉积

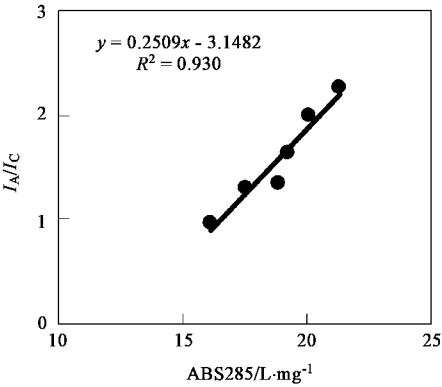


图 4 沉积物可提取腐殖质 I_A/I_C 与 ABS285 的相关关系

Fig.4 Relationship of I_A/I_C and ABS285 of HA + FA for the collected sediment samples

物中总有机碳含量随粘土矿物含量的增加而增加,顺序为 I < II < III. 沉积物总有机碳中可提取腐殖质的比例随腐殖质与矿物相互作用的增强而降低,顺序为 I > II > III.

(2) 3 种粒径组分沉积物中可提取腐殖质的紫外-可见吸收光谱相似, ABS285 随粒径的减小而降低; 红外光谱都有 5 个特征吸收峰, 分别在 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 430\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 390\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 附近; 三维荧光光谱中主要有 3 个荧光峰: 峰 A(紫外区腐殖质)、峰 C(可见区腐殖质) 和峰 T'(小分子类蛋白或芳环酚类), 可提取腐殖质的芳香度越高, 峰 A 与峰 C 荧光强度比值(I_A/I_C)越高.

(3) 比较 3 种粒径组分沉积物中可提取腐殖质的紫外-可见吸收光谱、红外光谱、三维荧光光谱特征发现粒径对沉积物可提取腐殖质的化学组成影响较大. 可提取腐殖质的芳香度随沉积物组分粒径的减小而降低, 顺序为 I > II > III. I、II 组分沉积物可提取腐殖质脂肪族和芳香族含量高于 III 组分. III 组分沉积物可提取腐殖质中酚、醇及羧酸类小分子量的活性官能团含量相对较高.

参考文献:

- [1] Kang K H, Shin H S, Park H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications[J]. *Water Research*, 2002, **36**: 4023 ~ 4032.
- [2] Klavins M, Apsite E. Sedimentary humic substances from lakes in Latvia[J]. *Environment International*, 1997, **23**(6): 783 ~ 790.
- [3] Fooker U, Libezeit G. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy[J]. *Marine Geology*, 2000, **164**: 173 ~ 181.
- [4] Alborzfar M, Jonsson G, Grøn C. Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration[J]. *Water Resource*, 1998, **32**: 2983 ~ 2994.
- [5] Kipton H, Powell J, Fenton E. Size fractionation of humic substances: Effect protonation and metal binding properties[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, **334**: 27 ~ 38.
- [6] Koivula N, Hänninen K. Concentrations of monosaccharides in humic substances in the early stages of humification[J]. *Chemosphere*, 2001, **44**: 271 ~ 279.
- [7] Nguyen K L, Lewick D M, Jolly M, *et al.* Determination of soluble aluminium concentration in alkaline humic water using atomic absorption spectrophotometry[J]. *Water Research*, 2004, **38**: 4039 ~ 4044.
- [8] Wu W Z, Xu Y, Schamm K W, *et al.* Effect of Natural Dissolved Humic material on bioavailability and acute toxicity of fenprothrin to the Grass Carp, *Ctenopharyngodon idellus*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1999, **42**: 203 ~ 206.
- [9] Xing B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids[J]. *Environmental Pollution*, 2001, **111**: 303 ~ 309.
- [10] Ashley J T F. Adsorption of Cu(II) and Zn(II) by estuarine, riverine and terrestrial humic acids[J]. *Chemosphere*, 1996, **33**: 2175 ~ 2187.
- [11] Šuriša B, Branica M. Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction[J]. *Science of Total Environment*, 1995, **170**: 101 ~ 118.
- [12] Stone M, Droppo G I. Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of Southern Ontario, Canada[J]. *Environmental Pollution*, 1996, **93**: 353 ~ 362.
- [13] Kim G B, Maruya K A, Lee R F, *et al.* Distribution and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Kyenggi Bay, Korea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1998, **38**: 7 ~ 15.
- [14] Wang X C, Zhang Y X, Robert F C. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from boston harbor, United States[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, **42**: 1139 ~ 1149.
- [15] Schniter M. Organic Matter Extraction [A]. In: Page A L. *Methods of Soil Analysis* [M]. Madison: WI Press, 1982. 581.
- [16] 何海军, 翟文川, 钱君龙, 等. 湖泊沉积物中腐殖酸的紫外-可见分光光度法测定[J]. *分析测试技术与仪器*, 1996, **2**(1): 14 ~ 18.
- [17] 陶澍, 崔军, 张朝生. 水生腐殖酸的可见-紫外光谱特征[J]. *地理学报*, 1990, **45**: 484 ~ 489.
- [18] Thosen M, Lassen P, Dobel S, *et al.* Characterisation of humic materials of different origin: A multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter[J]. *Chemosphere*, 2002, **49**: 1327 ~ 1337.
- [19] 张甲, 曹军, 陶澍. 土壤水溶性有机物的紫外光谱特征及地域分异[J]. *土壤学报*, 2003, **40**(1): 118 ~ 121.
- [20] 贺婧, 颜丽, 杨凯, 等. 不同来源腐殖酸的组成和性质的研究[J]. *土壤通报*, 2003, **34**(4): 343 ~ 345.
- [21] Kalbitz K, Geyer S, Geyer W. A comparative characterization of Dissolved Organic Matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances[J]. *Chemosphere*, 2000, **40**: 1305 ~ 1312.
- [22] Veeken A, Nierop K, De Wilde V, *et al.* Characterisation of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste[J]. *Bioresource Technology*, 2000, **72**: 33 ~ 41.
- [23] 陶澍, 邓宝山, Saiz-Jimenez C, 等. 用主成份-聚类分析方法研究河水、沉积物和土壤腐殖酸红外光谱的特征与差异[J]. *应用基础与工程科学学报*, 1994, **2**(1): 387 ~ 393.
- [24] Rivero C, Senesi N, Paolini J, *et al.* Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils[J]. *Geoderma*, 1998, **81**: 227 ~ 239.
- [25] Baddi G A, Hafidi M, Cegarra J, *et al.* Characterization of fulvic acids by elemental and spectroscopic (FTIR and ^{13}C -NMR) analyses during composting of olive mill wastes plus straw[J]. *Bioresource Technology*, 2004, **93**: 285 ~ 290.
- [26] Sun W L, Ni J R, Liu T T. Effect of sediment humic substances on sorption of selected endocrine disruptors[J]. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 2006, **6**: 583 ~ 591.

[27] 刘锐平,杨艳玲,李圭白,等. 腐殖酸在水合二氧化锰表面的吸附行为[J]. 环境科学学报,2005,25(3): 351 ~ 355.

[28] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996, 51: 325 ~ 346.

[29] Parlanti E, Wörz K, Geoffroy L, *et al.* Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31: 1765 ~ 1781.

[30] Baker A, Spencer R G M. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy[J]. Science of Total Environment, 2004, 333: 217 ~ 232.

[31] Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon[J]. Deep-Sea Research Part 2, 1998, 45: 2195 ~ 2223.

[32] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 5701 ~ 5710.

[33] Stedmon C, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. Marine chemistry, 2003, 82: 239 ~ 254.

[34] 季乃云,赵卫红,王江涛,等. 胶州湾赤潮暴发水体中溶解有机物质荧光特征[J]. 环境科学,2006,27(2): 257 ~ 262.

[35] 傅平青,刘丛强,吴丰昌,等. 洱海沉积物孔隙水中溶解有机质的三维荧光光谱特征[J]. 第四纪研究,2004,24(6): 695 ~ 700.

[36] Sierra M M D, Giovanela M, Parlanti E, *et al.* Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques [J]. Chemosphere, 2005, 58: 715 ~ 733.

[37] Miano T M, Sposito G, Martín J P. Fluorescence spectroscopy of humic substances[J]. Soil Science Society of America Journal, 1988, 52: 1016 ~ 1019.

[38] Senesi N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals, Part II The fluorescence spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 1990, 232: 77 ~ 106.

[39] Patel-Sorrentino N, Mounier S, Benaim J Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers[J]. Water Research, 2002, 36: 2571 ~ 2581.