

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

王静^{1, 2}, 吴丰昌^{3*}, 王立英^{1, 2}, 廖海清^{1, 2}, 黎文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. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国环境科学研究院国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012)

摘要: 超滤、三维荧光光谱以及高效体积排阻色谱 3 种研究方法的结合可以表征不同类型荧光物质的相对分子质量分布规律, 进而揭示它们的来源以及组分差异. 用截留相对分子质量为 1 000 的再生纤维素超滤膜对几种不同类型地表水体中的溶解有机质进行分离后, 利用三维荧光光谱以及相对分子质量分布特征谱图表征超滤完成后滞留液中相对分子质量较高的组分和渗透液中相对分子质量较低的组分中溶解有机质的性质. 结果发现, 湖北神农架大九湖沼泽水中原先被强腐殖酸荧光吸收峰 E (E_x/E_m : 360 nm/462 nm) 掩盖的类富里酸荧光吸收峰 A (E_x/E_m : 260 nm/450 nm) 和 C (E_x/E_m : 320 nm/439 nm) 以及类蛋白荧光吸收峰 B (E_x/E_m : 275 nm/312 nm) 和 D (E_x/E_m : 220 nm/308 nm) 因其相对分子质量较小而被分离进入渗透液中, 可被荧光检测; 贵州红枫湖南湖内源产生的类蛋白荧光吸收峰 B (E_x/E_m : 280 nm/334 nm) 和 D (E_x/E_m : 225 nm/328 nm) 在原水中含量太低, 即使采用灵敏度高的荧光检测手段也很难从原水中直接鉴别出来, 但超滤后却因其相对分子质量大而被保存在超滤滞留液中. 此外, 研究还发现不同来源的类富里酸荧光物质和类蛋白荧光物质其相对分子质量大小也存在差异. 如红枫湖南湖内源产生的类蛋白荧光物质具有较大的相对分子质量分布, 被保存在超滤滞留液中; 而贵州阿哈湖外源输入的一类蛋白荧光物质相对分子质量则较小, 易通过超滤膜进入渗透液中. 因此, 3 种研究方法的联合可以为研究地表水体中溶解有机质的性质提供方便直接的定性信息.

关键词: 溶解有机质; 超滤; 荧光光谱; 高效体积排阻色谱

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3027-08

Combining Ultrafiltration, Fluorescence Spectroscopy and HPSEC to Characterize Dissolved Organic Matter in Surface Waters

WANG Jing^{1, 2}, WU Feng-chang³, WANG Li-ying^{1, 2}, LIAO Hai-qing^{1, 2}, LI Wen¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. 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 combination of ultrafiltration, three-dimensional excitation/emission matrix (3DEEM) fluorescence spectroscopy and high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC) was used to characterize the molecular weight distribution properties of different fluorescence materials, further revealing the differences in the sources and components. Dissolved organic matter (DOM) from different lakes fractionated by ultrafiltration with a nominal 1 000 molecular weight cut-off regenerated cellulose membrane, then 3DEEM spectrophotometry and HPSEC were applied to investigate the characteristics of high molecular weight materials in retentate and low molecular weight materials in permeate. The result indicated that the fulvic acid-like ($E_x/E_m \approx 260$ nm/450 nm of peak A and $E_x/E_m \approx 320$ nm/439 nm of peak C) and protein-like ($E_x/E_m \approx 275$ nm/312 nm of peak B and $E_x/E_m \approx 220$ nm/308 nm of peak D) fluorophores in permeate were detected after ultrafiltration which is covered by high absorbing peak of humic-like ($E_x/E_m \approx 360$ nm/462 nm of peak E) fluorescence fluorophores in the original Shennongjia bog water, Hubei province. They permeated the membrane because of their low molecular weight distribution properties. The content of autochthonous protein-like ($E_x/E_m \approx 280$ nm/334 nm of peak B and $E_x/E_m \approx 225$ nm/328 nm of peak D) component was too low to be measured by high-sensitivity fluorescence spectrophotometer in the original water of Lake Hongfeng, Guizhou province. But they can be concentrated attribute to their high molecular weight distribution properties. The 3DEEM fluorescence spectroscopy of retentate exhibited evident protein-like fluorophores. Moreover, there had obviously difference in molecular weight between different sources of fulvic acid-like and protein-like components. It has been shown that the molecular weight distribution of autochthonous protein-like matter in Hongfeng lake is larger than allochthonous protein-like matter in Aha lake, Guizhou province. One was retained by membrane and another was permeated. Therefore, these techniques together will offer direct and convenient qualitative information about DOM in lake waters.

收稿日期: 2007-11-07; 修订日期: 2007-12-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2008CB418200); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-102); 国家自然科学基金项目(40525011, 40632011, 40703022); 中国环境科学研究院项目(2007KYYW01)

作者简介: 王静(1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: beta000@163.com

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

Key words: dissolved organic matter; ultrafiltration; fluorescence; high-performance size-exclusion chromatography

溶解有机质(dissolved organic matter, DOM)在生态系统中起着重要作用^[1, 2].它影响金属污染物的迁移转化行为^[3, 4];与氯或臭氧反应生成消毒副产物^[5, 6];在微生物作用下部分被氧化^[7];参与或促进地表水发生光化学反应^[8]等.因此,DOM 在环境科学和地球科学研究中日益受到重视.对 DOM 化学组成以及结构性质的研究是揭示其在环境中地球化学行为的关键.但是,由于 DOM 是一系列化学反应产物的混合物,其分离和表征是非常困难的.因此,选择既简单又有效的分离表征手段变得尤为关键.

超滤技术(ultrafiltration, UF)是分离不同大小相对分子质量溶解有机质的有效方法^[9~11];三维荧光光谱(three-dimensional excitation/emission matrix, 3DEEM)能够有效地区分溶解有机质中荧光性质不同的组分,从而可以用于表征溶解有机质的结构^[12~14];高效体积排阻色谱法(high-performance size-exclusion chromatography, HPSEC)能够用于表征溶解有机质相对分子质量分布的性质^[15],同时也是检测超滤系统分离有效性的直接手段.它们均具有用量少,不需要对样品进行提纯和提取,且操作简单,不破坏样品结构等优点,因此将它们联合运用势必为探索简单而有效地分离表征 DOM 方法提供新的思路.目前将其中的 2 种方法联用表征 DOM 的相关研究已有所报道^[16~20],目的均是通过增加测定表征手段的维数为表征 DOM 性质提供更多信息.本研究正是从这个认识角度出发,利用超滤系统对几种不同类型地表水进行分离浓缩,并用 HPSEC 和 3DEEM 表征分离后滞留液和渗透液中 DOM 的相对分子质量分布情况及荧光性质.试图研究 DOM 中不同类型荧光物质的相对分子质量分布特征,进而揭示其来源及组分差异,以期能为表征溶解有机质组分提供更多的信息.同时利用 HPSEC 和 3DEEM 检测超滤对不同水样分离效果的差异性.

1 材料与方法

1.1 样品采集

为了研究不同类型荧光物质的相对分子质量分布特征,笔者采集了几种具有不同类型荧光物质的水样.分析样品分别采集于贵州红枫湖南湖(HF)和阿哈湖(AH)水样,湖北神农架大九湖(SNJ)沼泽水样,四川红原泥炭地(HY)沼泽水样品,采集时间为 2005 年 5 月.红枫湖和阿哈湖为贵州的 2 个人工湖

泊,采样时间正好为红枫湖藻类生长旺盛季节.湖北神农架大九湖是我国为数不多的典型高山湿地地区.红原泥炭地地处中国最大的高原泥炭沼泽——若尔盖泥炭积聚区,属亚高山草甸草原带.样品经现场测定 pH 和电导率后,带回实验室用灼烧过的 Whatman 玻璃纤维(GF/F)膜过滤后,4℃保存.

1.2 样品超滤处理

超滤装置由 2 000 mL 的储液罐和 400 mL 的 Stirred cells 8400 型(Millipore)搅拌式超滤器组成(见图 1),所有管线均用耐压的硅胶管相连.钢瓶装高纯氩气加压,压强保持在 0.3~0.4 MPa.将一定体积经 Whatman GF/F 膜过滤后的水样装入超滤装置中,用 1 000(孔径大约为 1 nm)的再生纤维素膜(Ultracel Amicon YM10)进行超滤分离,待滞留液体积减小到 100 mL 时,加入超纯水尽可能地分离出低相对分子质量组分后关闭系统^[21].收集加入超纯水前的渗透液样品以及加入超纯水后的滞留液样品待测定.计算富集系数(concentration factor, CF),其值为原水体积与滞留液体积的比值.

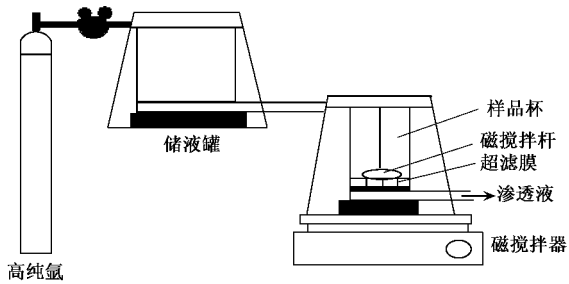


图 1 超滤装置

Fig. 1 Apparatus of ultrafiltration unit

1.3 样品测定方法

1.3.1 水化学参数测定方法

溶解有机碳(dissolved organic carbon, DOC)含量的测定采用高温催化氧化法,所用仪器为德国生产的总有机碳分析仪(ELEMENTAR, high TOC II);相对分子质量较高组分所占比例(proportion of high molecular weight component, HMW, %)=(滞留液 DOC 浓度×滞留液体积)/(原水 DOC 浓度×原水体积);相对分子质量较低组分所占比例(proportion of low molecular weight component, LMW, %)=(渗透液 DOC 浓度×渗透液体积)/(原水 DOC 浓度×原水体积);DOC 回收率(%)=HMW(%) + LMW(%); A_{254} 吸

收用 Shimadzu UV-3000 测定,样品池的长度(l)为 1 cm. $SUVA_{254}$ (specific UV absorbance at 254 nm) = $A_{254} \times 100 / (DOC \times l) [L \cdot (m \cdot mg)^{-1}]$,用于表征溶解有机质的芳香度.

1.3.2 相对分子质量分布的测定

使用带有多波长检测器的高效液相色谱仪 (Agilent 1100)测定样品相对分子质量.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、4 300、6 800、13 000)以及丙酮(58).标准相对分子质量物质的 HPSEC 洗脱体积和相对分子质量的对数之间存在良好线性关系.根据线性关系就可以计算出同一实验条件下样品 DOM 在某个洗脱体积时的相对分子质量.然后根据式(1)~(2)计算出样品数均相对分子质量(M_n)、重均相对分子质量(M_w).

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

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

式中, n 表示检测器的相应次数, 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 的分子的相对分子质量.

1.3.3 荧光光谱的测定

三维荧光光谱图利用分子荧光光度仪 (Hitachi, Model F-4500)获得.激发光波长范围为 220 ~ 400 nm,发射光波长范围为 300 ~ 500 nm.实验过程中使用 Milli-Q 超纯水的拉曼光谱强度监控荧光仪的稳定性,没有发现明显的仪器误差.利用 SigmaPlot 软件 (SPSS)进行三维荧光光谱图像处理.同时计算荧光指数 (FI, 固定激发波长为 370 nm,发射波长分别为 450 nm 与 500 nm 处荧光强度的比值), $r_{(B,D)}$ (类蛋白荧光峰 B 和 D 强度的比值)和 $r_{(A,C)}$ (类富里酸荧光峰 A 和 C 强度的比值).

2 结果与讨论

2.1 不同来源溶解有机质的一般特征

从表 1 中可知,神农架大九湖 (SNJ)与红原 (HY)样品的 pH 值呈酸性,电导率较小;阿哈湖 (AH)与红枫湖南湖 (HF)样品 pH 值呈碱性,电导率相对较大.pH 值存在差异的主要原因是神农架大九湖与红原样品均为沼泽水,由于矿物质的水解和微生物作用,植物遗体降解所产生的各种有机酸和无机酸使沼泽水介质呈酸性.贵州阿哈湖与红枫湖虽然地处酸沉降严重地区,但发育完全的碳酸盐岩具

有足够的酸缓冲能力,并没有显示”湖泊酸化”的倾向.神农架大九湖与红原样品的平均相对分子质量 (M_n 和 M_w)明显大于阿哈湖与红枫湖南湖样品的平均相对分子质量.大分子溶解有机质组分含有较多的苯环结构和不饱和双键,而小分子溶解有机质组分则含有较高的化学官能团^[1, 22].因此神农架大九湖与红原样品比阿哈湖与红枫湖南湖样品所含溶解有机质的芳环结构多,相应的 $SUVA_{254}$ 值高.不同来源的 DOM 性质不同,其在超滤过程中被阻滞的效果不同.超滤对 4 种水样的 DOC 回收率均大于 95%,说明膜对有机质的吸附作用很小.神农架大九湖与红原水样相对分子质量较高组分所占比例 (HMW, %)较大,而阿哈湖与红枫湖南湖水样相对分子质量较低组分所占比例 (LMW, %)较小.

表 1 样品中 DOM 的一般特征

Table 1 General characteristics of DOM in different samples				
样品名	神农架大九湖	红原沼泽水	阿哈湖	红枫湖南湖
样品编号	SNJ	HY	AH	HF
pH	5.80	6.20	7.30	8.15
电导率/ $\mu S \cdot cm^{-1}$	64	140	220	250
A_{254}	1.188	0.371	0.034	0.048
$DOC / mg \cdot L^{-1}$	17.45	4.98	2.2	3.3
$SUVA_{254} / L \cdot (m \cdot mg)^{-1}$	13.25	7.45	1.54	1.45
CF	3.2	30	110	112
M_n	4 471	2 541	1 574	1 531
M_w	5 062	3 348	2 110	2 029
HMW / %	90.8	83.6	10.3	8.0
LMW / %	4.5	17.4	90	90.7
DOC 回收率 / %	95.3	101.0	100.3	98.7

2.2 滞留液和渗透液中溶解有机质的相对分子质量分布特征

从图 2 可以看出,神农架大九湖原水 (SNJ)中溶解有机质的相对分子质量分布主要集中在洗脱时间为 6.7 min 处的组分(相对分子质量 > 13 000),具有很强的信号响应值.而其余 3 个样品相对分子质量分布范围较广(洗脱时间为 6.7 ~ 11 min),其相对分子质量为几百至上万.超滤后 4 种样品的滞留液洗脱时间比渗透液洗脱时间短,因此滞留液样品相对分子质量分布范围大于渗透液样品相对分子质量分布范围.神农架大九湖渗透液 (SNJ-P)洗脱时间曲线与神农架大九湖滞留液 (SNJ-C)的洗脱时间曲线分隔很大,而其余 3 个样品的渗透液洗脱时间曲线与滞留液洗脱时间曲线均有重叠部分,重叠部分的洗脱时间集中在 7.9 ~ 9.0 min (相对分子质量为 1 500 ~ 3 000),说明超滤的截留相对分子质量存在一定

的分布范围, 3 000以下的相对分子质量较低的组分均可能透过截留相对分子质量为1 000的超滤膜. 神农架大九湖和红原渗透液(SNJ-P 和 HY-P)洗脱时间比其原水(SNJ 和 HY)洗脱时间长, 且信号响应值相对于原水均比较低; 滞留液(SNJ-C 和 HY-C)洗脱时间曲线则与原水类似. 说明原水中所含 DOM 均具有较大的相对分子质量分布, 能够很好地被超滤膜阻滯保存在滞留液中. 因此, 利用超滤分离富集该类型的水样中的 DOM 效果是很好的. 阿哈湖和红枫湖渗透液(AH-P 和 HF-P)洗脱时间曲线与原水(AH 和 HF)类似且信号响应值则与原水相差不大, 滞留液(AH-C 和 HF-C)洗脱时间曲线在洗脱时间为 7.0 ~

8.2 min(相对分子质量为2 500 ~ 4 300)处信号响应值较强. 说明阿哈湖和红枫湖原水中有有机组分相对分子质量不大, 集中分布在2 000左右, 它们均能较大程度地透过截留相对分子质量为1 000的超滤膜使得渗透液洗脱时间曲线形状及信号响应值与原水类似. 滞留液中虽然保存着相对分子质量 > 2 500 以上的组分, 但由于原水中这部分组分含量少, 因此即使富集系数(CF) > 100(表 1), 其滞留液(AH-C 和 HF-C)中相对分子质量较高组分的信号响应值也不高. 因此, 利用超滤对该种类型水样中的 DOM 进行富集浓缩效果很差, 应该选择其它膜孔径更加小的膜分离方式(如反渗透和纳滤等).

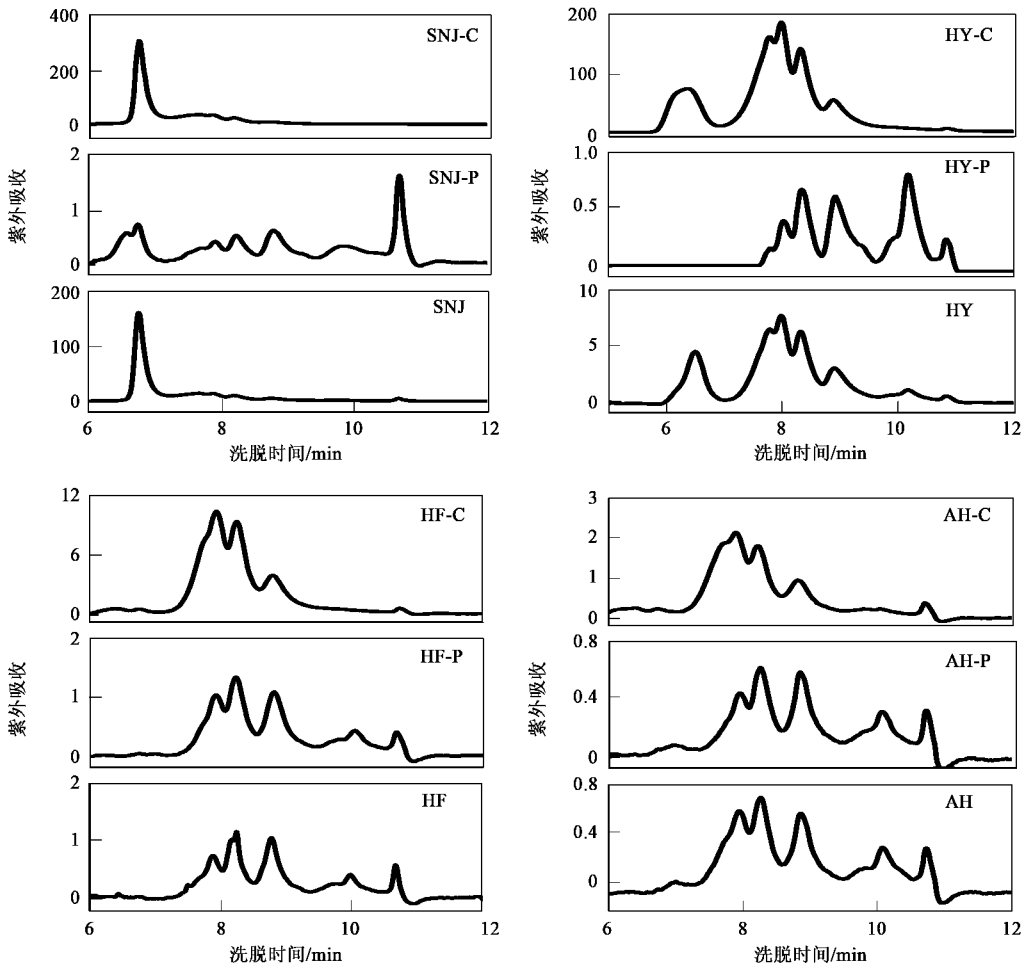


图 2 样品的相对分子质量分布
Fig.2 Molecular weight distributions of samples

2.3 滞留液和渗透液中溶解有机质的三维荧光特征

从图 3 可以看出, 神农架大九湖原水(SNJ)具有较强吸收的类腐殖酸荧光峰 E, 红原沼泽水原水(HY)和红枫湖南湖原水(HF)中主要存在的是类富

里酸荧光峰 A 和 C, 阿哈湖原水(AH)主要出现类富里酸荧光峰 A 和 C 以及类蛋白荧光峰 B 和 D. 神农架大九湖渗透液(SNJ-P)中则出现原水中不存在的类富里酸荧光峰 A 和 C 以及类蛋白荧光峰 B 和 D. 原因是神农架大九湖原水中类腐殖酸荧光峰吸收强

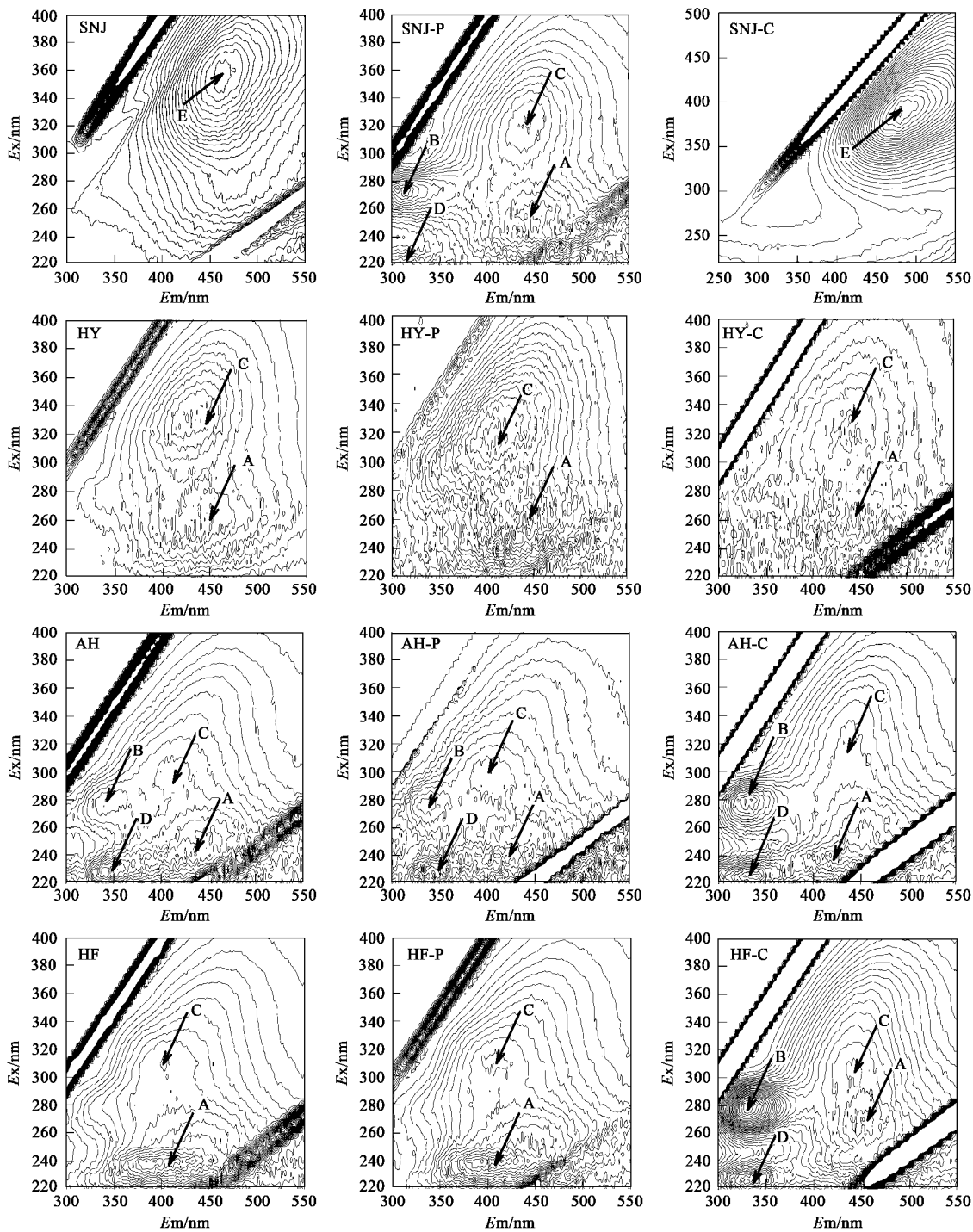


图3 样品的荧光光谱图

Fig.3 3DEEM of DOM in different samples

度太大,掩盖了类富里酸荧光峰和类蛋白荧光峰的吸收;类富里酸荧光物质和类蛋白荧光物质的相对分子质量比较小,部分小分子组分能透过截留相对分子质量为1 000的超滤膜.类腐殖质荧光物质的相对分子质量较大,无法透过截留相对分子质量为1 000的超滤膜,因此 SNJ-P 样品的荧光光谱图中没

有出现该类物质的特征吸收峰,而神农架大九湖滞留液(SNJ-C)中则保留着很强的特征吸收峰.阿哈湖渗透液(AH-P)中也含有类蛋白荧光峰 B 和 D 以及类富里酸荧光峰 A 和 C,进一步证明了水体中的类蛋白荧光物质和类富里酸荧光物质的相对分子质量不大,部分能够穿过截留相对分子质量为1 000的超

滤膜.这与 Yue 等^[18]研究结果一致,其结果表明类富里酸荧光物质主要其中在相对分子质量 < 3 000 的小分子有机组分中.值得注意的是,红枫湖南湖原水(HF)和渗透液(HF-P)中均没有类蛋白荧光吸收峰,而滞留液(HF-C)中则出现较强的类蛋白荧光吸收峰 B 和 D.原因是原水中本身含有较少的类蛋白荧光物质,可能来源为藻类分泌物或者超滤过程中原水中易透过 0.7 μm 的微生物死亡后分解产生.它的吸收峰强度较弱,被类富里酸荧光峰较强的吸收所掩盖,同时此类物质截留相对分子质量较大,不易透过超滤膜,并随着浓缩倍数的不断增加被保存在滞留液中,使得滞留液中表现出较强的类蛋白荧光峰吸收.这和前人^[13, 14, 18, 22]认为的类蛋白荧光物质一般是新近生物活动(浮游植物以及微生物)分解作用,因此具有较大的相对分子质量分布特征结论一致.HF 样品中的类蛋白荧光物质与 AH 和 SNJ 样品中的类蛋白荧光物质渗出超滤膜的性质存在明显差异,后面将详细讨论.

综上所述,从相对分子质量分布特征和荧光光谱性质来看, HY 样品中的类富里酸荧光物质大部

分能够被截留相对分子质量为1 000的超滤膜阻滞;而 AH 和 HF 样品中类富里酸荧光物质很大一部分则透过截留相对分子质量为1 000的超滤膜使得分离效果不明显. AH-P 和 SNJ-P 样品中出现类蛋白荧光物质的吸收峰,说明此时类蛋白荧光物质相对分子质量较小,能够透过截留相对分子质量为1 000的超滤膜;而 HF 样品中类蛋白荧光物质相对分子质量较大,被超滤膜阻滞而出现在 HF-C 样品中.因此,不同水体中的类富里酸荧光物质和类蛋白荧光物质被截留相对分子质量为1 000的超滤膜阻滞的性质并不相同. McKnight 等^[22]研究报道类富里酸荧光物质的陆源和生物来源的 FI 值分别是 1.4 和 1.9.从表 2 中可以看出,所有样品的 FI 值均靠近端源 1.4,因此笔者推测上述 4 个样品的类富里酸荧光物质大部分均可能是陆源输入,但具体来源存在差异.不同来源的类富里酸物质其 $r_{(A,C)}$ 值不同^[13]. HY 样品类富里酸的 $r_{(A,C)}$ 为 0.75, HF 和 AH 样品类富里酸的 $r_{(A,C)}$ 分别为 1.48 和 1.68,其值存在明显差异. HY 样品属沼泽水,腐殖化程度较高,因此其类富里酸荧光物质具有较大的相对分子质量分布.

表 2 不同水样的荧光性质															
Table 2 Fluorescence properties of samples															
样品	类富里酸荧光峰 A			类富里酸荧光峰 C			类蛋白荧光峰 B			类蛋白荧光峰 D			$r_{(A,C)}$	$r_{(B,D)}$	FI
	E_x/nm	E_m/nm	强度/arb	E_x/nm	E_m/nm	强度/arb	E_x/nm	E_m/nm	强度/arb	E_x/nm	E_m/nm	强度/arb			
SNJ	— ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SNJ-P	260	450	218.3	320	439	209.4	275	312	235.5	220	308	132.4	1.04	0.56	1.23
SNJ-C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HY	265	438	839.2	335	430	1125	—	—	—	—	—	—	0.75	—	1.55
HY-P	265	428	278.2	315	408	332.8	—	—	—	—	—	—	0.84	—	1.56
HY-C ¹⁾	265	442	116.2	320	436	116.3	—	—	—	—	—	—	1.0	—	1.39
AH	245	436	138.5	295	417	93.7	280	342	101.3	225	342	148.1	1.48	1.46	1.37
AH-P	240	412	67.0	300	404	50.88	275	338	55.1	225	344	82.0	1.32	1.49	1.43
AH-C	240	428	272.8	310	436	175.3	280	334	272.4	225	340	302.1	1.56	1.11	1.29
HF	240	392	259.6	310	402	154.9	—	—	—	—	—	—	1.68	—	1.34
HF-P	240	402	286.5	310	402	169.2	—	—	—	—	—	—	1.68	—	1.32
HF-C	270	452	539.9	305	436	484.8	280	334	867.7	225	328	524.1	1.11	0.60	1.18

1)HY-C 为稀释 40 倍后测定结果; 2)“—”表示不存在该值

HF-C 样品中类蛋白荧光峰的 $r_{(B,D)}$ 为 0.6 左右,而 AH 样品类蛋白荧光峰的 $r_{(B,D)} > 1.4$,说明其类蛋白荧光物质来源的不同.如前所述,笔者认为 HF-C 样品中的类蛋白荧光是由湖泊内部藻类分泌或微生物残骸经分解作用而产生,相对分子质量较大.这一点已被傅平青^[23]的研究证实. AH 样品中的类蛋白荧光物质则可能由人为活动污染产生,相对分子质量较小.这与 Liu 等^[19]研究结果一致,他认为 Vale 湖中来源于人类及动物废水贡献的类蛋白荧光

主要由色氨酸贡献,其相对分子质量范围为 500 ~ 2 000. AH 样品中类蛋白荧光峰 B (E_x/E_m : 280 nm/342 nm)和 HF-C 样品中的类蛋白荧光峰 B (E_x/E_m : 280 nm/334 nm)与 SNJ-P 样品中的类蛋白荧光峰 B (E_x/E_m : 275 nm/306 nm)位置存在较大差异,可能原因是其发荧光的物质种类不同. Maie 等^[24]的研究认为静水环境峰 T (E_x/E_m : 280 nm/325 nm)是由 2 部分组成,一部分 T1 由相对分子质量较大的类蛋白荧光物质(色氨酸)组成,另

一部分 T2 由相对分子质量较小的酚类物质组成,它主要来源于衰老植物降解形成的聚酚类物质,是腐殖质的前体物.由于 SNJ 样品中含有大量的腐殖质,受人为影响较少,因此,笔者推测 SNJ-P 样品中出现的类蛋白物质荧光峰可能由腐殖质的前体物:聚酚类物质贡献.聚酚类物质相对分子质量较小,能够透过超滤膜,而表现出 SNJ-P 样品中出现荧光峰 B (E_x/E_m : 275 nm/306 nm). AH 和 HF-C 样品中的类蛋白荧光吸收峰 B 则由色氨酸贡献. SNJ-P 样品中类蛋白荧光峰 D (E_x/E_m : 220 nm/308 nm)与 AH 样品中的类蛋白荧光吸收峰 D (E_x/E_m : 225 nm/342 nm)和 HF-C 样品中的类蛋白荧光吸收峰 D (E_x/E_m : 225 nm/328 nm)的位置存在显著差异. Chen 等^[25]指出,峰 D 应该与类蛋白荧光物质有关.目前还缺少对峰 D 具体来源的研究,笔者只能推测由于来源的差异其相对分子质量不同.

3 结论

(1)几种不同类型荧光物质的相对分子质量分布存在明显差别,类腐殖质荧光物质相对分子质量普遍较大,大约为13 000以上;内源产生的类蛋白荧光物质相对分子质量 > 3 000,相对于前者较小;类富里酸荧光物质相对分子质量分布较广,从几百到上万均有分布.不同来源的同种类型的荧光物质的相对分子质量分布也存在差异,外源人为活动影响的类蛋白荧光物质主要集中在相对分子质量为1 000左右的小分子组分中,而内源产生的类蛋白荧光物质相对分子质量主要分布在相对分子质量较大的有机组分中.研究结果进一步反映了天然溶解有机质的差异性和复杂性.

(2)将超滤、三维荧光光谱法以及高效体积排阻色谱法结合使用,能够表征出原水中由于含量低可能被忽略的组分,由此能够为研究水体中溶解有机质的性质提供了更为详尽的信息.

(3)本研究中的贵州红枫湖南湖和阿哈湖水样即使采用最小的截留相对分子质量为1 000的超滤膜仍然无法很好地保存 DOM 组分,因此需要考虑采用别的 DOM 富集分离方法(如纳滤,反渗透等膜分离方法或者树脂吸附等方法);沼泽水类型水样中的有机质则能够很好地被截留下来,因此超滤是很理想的富集分离有机质的方法.

参考文献:

[1] Owen D M, Amy G L, Chowdhury Z K. NOM characterization and treatability[J]. Journal of American Water Works Association, 1995,

87(1):46-63.

- [2] Leenheer J A, Croue J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(1): 18A-36A.
- [3] Wu F C, Cai Y R, Evans D, *et al.* Complexation between Hg(II) and dissolved organic matter in stream waters: An application of fluorescence spectroscopy[J]. Biogeochemistry, 2004, 71(3): 339-351.
- [4] 傅平青,刘丛强,吴丰昌. 三维荧光光谱研究溶解有机质与汞的相互作用[J]. 环境科学, 2004, 25(6): 140-144.
- [5] Świeliński J, Dąbrowska A, Raczek-Stanisławiak U, *et al.* Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone[J]. Water Research, 2004, 38(3): 547-558.
- [6] 赵振业,肖贤明,李丽,等. 水体中不同相对分子质量有机质对饮用水消毒的影响[J]. 环境科学, 2002, 23(6): 140-144.
- [7] Hertkorn N, Claus H, Schmitt-Kopplin Ph, *et al.* Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(20): 4334-4345.
- [8] Opsahl S, Benner R. Photochemical reactivity of dissolved lignin in river and ocean waters[J]. Limnology Oceanography, 1998, 43(6): 1297-1303.
- [9] Kececioglu J, Ming L, Tromp J, *et al.* Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration[J]. Marine Chemistry, 1997, 57(3-4): 243-263.
- [10] Gustafsson O, Buesseler K O, Gschwend P M. On the integrity of cross-flow filtration for collecting marine organic colloids[J]. Marine Chemistry, 1996, 55(3-4): 93-111.
- [11] Muller M B, Fritz W, Lankes U, *et al.* Ultrafiltration of nonionic surfactants and dissolved organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(4): 1124-1132.
- [12] Coble P G, Green S A, Blough N V, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy[J]. Nature, 1990, 348(29): 432-435.
- [13] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996, 51(4): 325-346.
- [14] 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, 2003, 65(2): 245-257.
- [15] Zhou Q, Cabaniss S E, Patricia A M. Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances[J]. Water Research, 2000, 34(14): 3505-3514.
- [16] Everett C R, Chin Y P, Aiken G R. High-pressure size exclusion chromatography analysis of dissolved organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration[J]. Limnology Oceanography, 1999, 44(5): 1316-1322.
- [17] Her N, Amy G, Mcknight D, *et al.* Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection[J]. Water Research, 2003, 37

- (17): 4295-4303.
- [18] Yue L X, Wu F C, Liu C Q, *et al.* Relationship between fluorescence characteristics and molecular weight distribution of natural dissolved organic matter in Lake Hongfeng and Lake Baihua, China[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, **51**(1): 89-96.
- [19] Liu R X, Lead J R, Baker A. Fluorescence characterization of cross flow ultrafiltration derived freshwater colloidal and dissolved organic matter[J]. Chemosphere, 2007, **68**(7): 1304-1311.
- [20] Yoshioka T, Mostofa K M G, Konohira E, *et al.* Distribution and characteristics of molecular size fractions of freshwater dissolved organic matter in watershed environments: its implication to degradation[J]. Limnology, 2007, **8**(1): 29-44.
- [21] Guo L D, Wen L S, Tang D G, *et al.* Re-examination of cross-flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids: evidence from molecular probes[J]. Marine Chemistry, 2000, **69**(3-4): 75-90.
- [22] McKnight D M, Boyer E W, Westerhof P K, *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity [J]. Limnology Oceanography, 2001, **46**(1): 38-48.
- [23] 傅平青. 水环境中的溶解有机质及其与金属离子的相互作用——荧光光谱学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2004. 85-87.
- [24] Maie N, Scully N M, Pisani O, *et al.* Composition of a protein-like fluorophore of dissolved organic matter in coastal wetland and estuarine ecosystems[J]. Water Research, 2007, **41**(3): 563-570.
- [25] Chen J, LeBoeuf E J, Dai S, *et al.* Fluorescence spectroscopic studied of natural organic matter fractions[J]. Chemosphere, 2003, **50**(5): 639-647.

第五届国际水协膜技术大会暨展览会通知

第五届国际水协膜技术大会暨膜技术与设备展览会(IWA Membrane Technology Conference & Exhibition)是2009年度全世界最有影响力的膜产业界的盛事之一,本次大会由清华大学与国际水协联合主办,将于2009年9月1~3日在北京召开。

大会将邀请来自国际水协、联合国教科文组织、耶鲁大学、牛津大学、新南威尔士大学、清华大学、中国科学院、北京大学、天津大学、浙江大学、哈尔滨工业大学、上海交通大学等国内外著名大学和研究机构的专家学者参会,与您分享当前膜领域最新研究动态和成果。

届时,也会有来自各国的膜企业参加展览会,为业内人士提供与国内外顶尖学者和业界著名企业家交流沟通的平台和机会,让您了解到当前最新的膜技术应用案例与成果。

热忱希望您充分利用此次机会踊跃投稿!具体要求请见大会官方网站,期待我们在北京相聚!

会议主要围绕以下几个内容展开:

- (1)新型膜材料和装置;
- (2)不同的膜和复合膜的工艺;
- (3)膜污染机理和控制;
- (4)饮用水处理;
- (5)生活污水处理和回用;
- (6)工业废水处理和回用;
- (7)脱盐工艺;
- (8)工程案例研究。

会议网站: <http://www.IWA-MTC2009.org>

联系电话:010-62796518; 010-62780050

联系人:张硕洁 张凯琴

传真:010-62771472; 010-62795275

E-mail: iwamtc2009@tsinghua.edu.cn; iwamtc2009@gmail.com