

pH 值对雨水中溶解有机物荧光光谱特征的影响

邓 荀, 郭卫东*, 卓健富

厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘 要 利用三维荧光光谱研究了 pH 值改变对雨水中溶解有机物(DOM)荧光组分及荧光指数的影响。2009 年夏季在厦门湾采集了一个具有正常 pH 值的雨水样品, 利用平行因子分析(PARAFAC)识别出雨水 DOM 具有 6 个荧光组分, 包括 4 个类腐殖质(C1, C3, C4 和 C5)、1 个类蛋白质(C2)以及 1 个未知组分(C6)。当 pH 值从初始的 5.7 增加到 10.7, C1, C3 和 C5 的荧光强度均呈增加趋势, 而 C4 及 C6 的荧光强度则不断减小, 导致类腐殖质组分所占比例不断增大; 而当 pH 值减小、酸性增强时则呈相反的变化趋势, 且未知组分 C6 所占比例占优势。类蛋白质组分 C2 的荧光强度及所占比例随 pH 变化基本保持不变。荧光指数(FI)、腐殖化指数(HIX)和自生源指标(BIX)也都受到 pH 值变化的影响。本研究表明, 在雨水 DOM 光谱研究中, 应同时测定、报道样品的 pH 值以便评估雨水荧光特性的“pH 效应”。

关键词 溶解有机物; 雨水; pH; 三维荧光光谱; 平行因子分析

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)01-0137-05

引 言

溶解有机物(DOM)通过雨水的迁移和沉降在全球碳循环中扮演着重要的角色。每年通过降雨途径输送到海洋的 DOM 通量可达到经河流入海 DOM 通量的一半^[1]。雨水 DOM 中易于被微生物吸收利用的活泼组分所占的比例很高^[2], 是水环境中次级生产力的重要有机质来源之一, 因此, 雨水 DOM 在短时间尺度内的“脉冲式”沉降对海洋和陆地生态系统具有重要影响。

与其他天然水环境中的 DOM 类似, 三维荧光光谱(EEMs)分析成为表征雨水中 DOM 性质及其变化的重要手段^[3, 4]。前人的研究表明, DOM 中含有的一些酸性功能团(如酚类)的荧光特性会受到环境中氢离子浓度的影响^[5], 导致 DOM 荧光谱峰的激发、发射波长及其荧光强度随着环境中 pH 值的不同而产生变化^[6, 7]。业已开展有关 pH 值对标准腐殖质、淡水以及垃圾渗滤液等 DOM 样品荧光光谱特征的影响。

不同地区雨水中的 pH 值往往存在较大差异, 受 SO₂ 和 NO_x 等污染物排放影响的雨水多呈较强酸性^[8], 而个别地区的雨水则表现为碱性^[9]。同一地区雨水的 pH 值也会呈现出

季节性变化特征^[10]。因此, 在雨水 DOM 的荧光性质研究中, pH 值这一环境因子的影响不能忽视。此外, 目前雨水 DOM 的荧光光谱大都采用传统的寻峰法进行识别^[3, 4]。本文利用 EEMs-PARAFAC 手段^[11], 研究了 pH 值改变对 2009 年夏季在厦门采集的一个雨水样品各荧光组分的影响, 从而为分析比较不同 pH 值情况下雨水 DOM 的荧光性质提供理论依据。

1 实验部分

1.1 样品采集

雨水样品于 2009 年 7 月 14 日在厦门大学临海的海洋楼(118° 04' W, 24° 26' N)楼顶采集。期间由于热带低压登陆, 厦门地区当日平均降雨量达到 125 mm。气团逆轨迹分析表明该雨水事件主要来源于台湾以东洋面。该雨水样品的 pH 值为 5.7, 与正常雨水的 pH 值一致, 是观测 pH 值变化对雨水荧光组分影响的合适样品。

1.2 不同 pH 值的雨水样配制

分别移取上述雨水样 40 mL 滤液于 9 个灼烧过(500 °C, 5 h)的 60 mL 棕色瓶中, 采用 10 μL 色谱进样器, 通过添加 1 mol · L⁻¹ 的盐酸溶液, 将样品的 pH 值调节至 4.9, 3.9,

收稿日期: 2011-03-16, 修订日期: 2011-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(40776041), 国家(973 计划)项目(2011CB409800), 国家(863 计划)项目(2007AA091704)和新世纪优秀人才支持计划项目资助

作者简介: 邓 荀, 女, 1985 年生, 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室硕士研究生 e-mail: xdengxmu@xmu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: wdguo@xmu.edu.cn

3. 2; 通过添加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液, 将样品的 pH 值调节至 6.5, 8.2, 8.6, 9.1, 9.7 和 10.7。加入的酸碱指示剂总量不超过 $20 \mu\text{mol}$, 所以可以忽略浓度稀释效应。

1.3 三维荧光光谱分析及其统计处理

采用 Cary Eclipse 荧光分光光度计(澳大利亚, Varian)进行三维荧光光谱测定, 配以 1 cm 石英比色皿, 以 Mill-Q 水为空白。扫描速度: $1920 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 激发和发射单色仪的狭缝宽度分别为 10 和 5 nm , 扫描光谱进行仪器自动校正。激发波长范围从 $250 \sim 450 \text{ nm}$, 增量 5 nm ; 发射波长范围从 $300 \sim 600 \text{ nm}$, 增量 2 nm 。

利用 MATLAB 7.5 软件, 采用 PARAFAC 对三维荧光光谱进行模拟^[11], 2008 年—2009 年在同一站位采集的 77 个雨水样品一起参与统计分析以保证模拟结果的可靠性。利用折半分析(split-half analysis)来验证统计结果的可靠性。各个组分的荧光强度以 $F_{\text{max}}(\text{RU})$ 来表示。

2 结果与讨论

2.1 雨水 DOM 的荧光组分特征

根据 PARAFAC 模型, 雨水样品中一共鉴定出 6 个荧光组分(表 1), 包括 4 个类腐殖质组分(C1, C3, C4 和 C5), 一个类蛋白质组分(C2)和一个未知组分(C6)。表 1 分别给出了各个组分的最大激发/发射波长, 每个组分均具有两个最大激发波长和一个发射波长。

Table 1 Positions of the peak maxima of the fluorescence components of rainwater DOM

Components	Ex/Em/nm	Description
C1	<250, 325/424	UVA 类腐殖质组分
C2	<250, 275/354	类蛋白质(类色氨酸)组分
C3	<250, 295/410	UVB 类腐殖质组分
C4	<250, 325/414	UVA 类腐殖质组分
C5	260, 360/458	UVA 类腐殖质组分
C6	<250, 330/386	未知组分

C1(225, 325/422 nm)对应于传统寻峰法的 A/C 峰^[12], 被认为代表了陆地来源的腐殖质或者由微生物降解产生^[13, 14]。C2(225, 275/354 nm)属于典型的类蛋白质组分, 通常认为由生物活动产生。C3(230, 295/410 nm)和 C4(245, 325/414 nm)都对应于传统寻峰法的 A/M 峰^[12], 早期含有 M 峰的组分被认为指示海洋来源, 后来在淡水、污水等样品中也多有发现^[13-16]。这些组分在雨水中的发现, 进一步表明该类组分在天然水环境中具有广泛分布的特性, 它们可能反映了天然 DOM 分子中某些结构和功能相似的基团。

C5(260, 360/458 nm)也对应于传统寻峰法的 A/C 峰, 但其荧光峰的激发和发射波长位置相对于 C1 组分发生红移, 反映了该组分具有高分子量和高芳香度的特性^[15]。C6(225, 330/386 nm)既与传统寻峰法中 N 峰的位置比较接近^[17], 又可能是 N 峰与类色氨酸组分的结合^[14], 同时它还与 PAHs 的性质相似^[18], 其确切属性尚需进一步探究, 本工

作暂定为一种未知组分。

2.2 pH 值变化对雨水 DOM 荧光组分强度的影响

如图 1 所示, 改变雨水样品的初始 pH 值会导致其各个荧光组分的强度发生程度不同的变化。pH 值增大时, 类腐殖质组分 C1, C3 和 C5 的荧光强度均呈现增加趋势; 当 pH 值减小、酸性增强时, 这些组分的荧光强度则呈完全相反的减小趋势, 尤以 C1 和 C3 荧光强度的降幅最为明显。这与前人的研究结果相似^[6]。当碱性增强时, 大量的阴离子与酚类官能团的排斥作用导致了腐殖质分子的伸展, 使大量的荧光基团暴露在溶液中, 导致荧光强度增加^[19]。C5 的增减幅度相对较小, 这可能与其结构特征有关。C5 属于高芳香度的长波激发类腐殖质组分, 分子量较大, 其对应的荧光基团的伸展程度相对 C1 和 C3 基团可能要小很多。

当 pH 值增大时, 类色氨酸组分 C2 的荧光强度在波动中略有减小, 而当 pH 值减小时, C2 的荧光强度略有上升, 但总体上变化幅度都较小。早期的研究也证实, pH 对淡水中 DOM 类蛋白质组分的影响并不显著^[7], 但垃圾渗滤液中的类蛋白质荧光强度随着 pH 值的增加不断上升, 可能与垃圾渗滤液中污染物质的含量高有关。

类腐殖质组分 C4 与未知组分 C6 则呈现出与其他 3 个类腐殖质组分正好相反的变化趋势。当雨水样品的 pH 值增加时, 它们的荧光强度均呈减小趋势; 而当 pH 值降低时, 2 个组分的荧光强度都迅速增大。该结果与早期的研究有所不同。一方面, 早期的类似研究中, 荧光解谱大多采用寻峰法, 像 C4 和 C6 这些组分难于识别出来, 特别是 C6 组分, 可能是雨水中比较独特的一个组分; 另一方面, 这些组分对应的荧光基团受到环境因素的影响应与其他类腐殖质组分不同, 它们在偏酸性的环境中分子结构更易于伸展, 使暴露于溶液中的荧光基团增加, 荧光强度增强。

2.3 pH 值改变对雨水 DOM 荧光组分相对比例的影响

雨水 pH 值的改变, 也引起雨水 DOM 中类腐殖质(C1+C3+C4+C5)、类蛋白质(C2)及未知组分(C6)之间的相对比例发生变化(图 2)。对 pH 值为 5.7 的初始雨水样品而言, 类腐殖质组分占 43%, 而类蛋白质和未知组分则分别占 32% 和 25%。当 pH 值增大时, 类腐殖质组分所占比例不断增加, 到 pH 10.7 时超过 50%, 未知组分 C6 所占比例则明显减小。相反地, 在 pH 值减小的情况下, 未知组分 C6 所占比例迅速增加, 到 pH 为 3.2 时达到 52%。由此不难推测, 在 pH 值较小的酸雨样品中, 发射波长较类腐殖质组分都更短的 C6 组分将成为主要的荧光组分, 该组分有可能成为判断一个雨水事件是否受到人类活动排放的 SO_2 和 NO_x 等酸性物质影响的一个指示性组分。

2.4 pH 值变化对雨水 DOM 若干荧光光谱指标的影响

改变雨水样品的初始 pH 值, 同样会引起反映 DOM 某些特定性质的几个荧光光谱指标的数值发生变化(图 3)。荧光指数(FI)被用来估算 DOM 的芳香度及区分 DOM 的不同来源, 该值在 1.9 左右时指示微生物活动引起的自生来源, 而 1.4 左右则代表陆地或土壤来源输入^[20]。该雨水样品的初始 FI 接近于 1.4[图 3(a)], 似乎反映其陆源属性, 但这与其逆轨迹指示的海洋来源属性不一致, 表明 FI 指数在雨水中

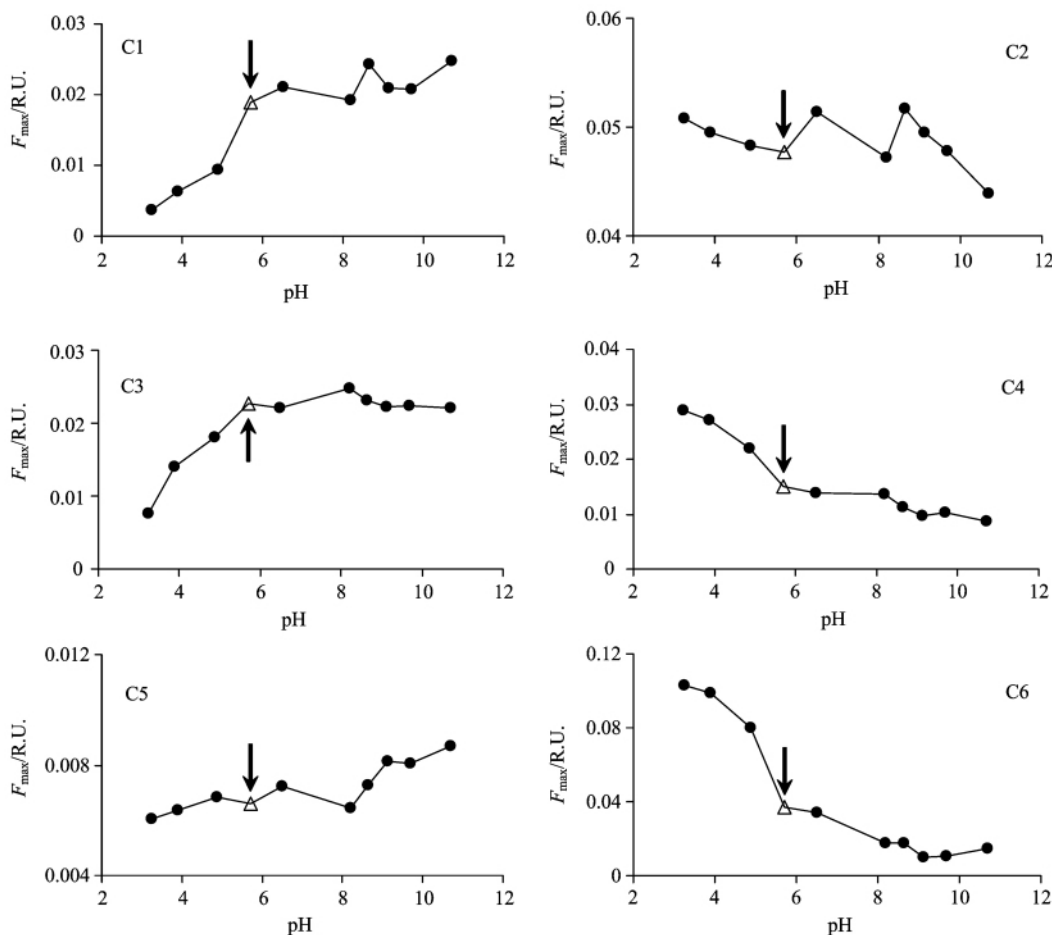


Fig 1 Influence of pH variation on fluorescence components of rainwater DOM (the original pH value of the rainwater sample are pointed by arrows)

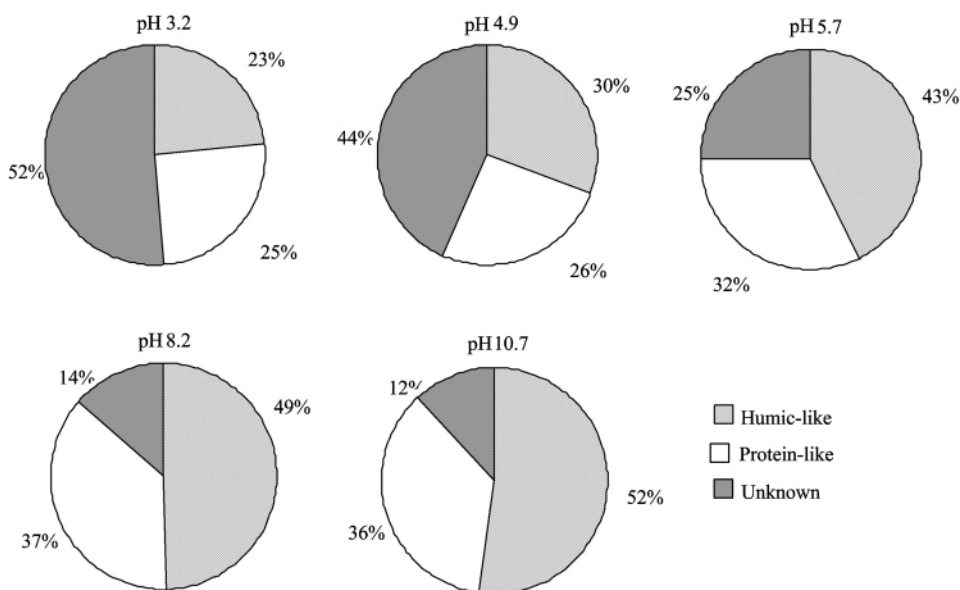


Fig 2 Relative percentage of different types of rainwater fluorescence components under different pH conditions

的应用似有一定的局限性。腐殖化指数(HIX)是反映有机物中腐殖质含量或腐殖化程度的指示剂,可用 HIX_a 或 HIX_b

表示^[21]。当 HIX_a 小于 4 时, DOM 主要由生物活动产生、腐殖化程度较弱;当 HIX_a 高到 10~16 或者 HIX_b 的数值大于

0.8 时, DOM 具有显著的腐殖质特征, 主要为陆源输入。雨水样品中这 2 个指数随 pH 值的改变具有相似的变化趋势 [图 3(b), 3(c)], 但不论 pH 值如何变化, HIX_a 均小于 4 而 HIX_b 均小于 0.8, 表明该雨水样品 DOM 具有较强的生物来源属性, 腐殖化程度较弱, 这与其逆轨迹分析结果一致。自生源指标 (BIX) 是用来反映 DOM 中自生贡献比例的指标^[22], BIX 值在 0.6~0.7 之间时, 指示 DOM 主要为外来陆

源输入或者受人类影响较大; 大于 1 时则为生物或者细菌活动产生。不论样品的 pH 值如何改变, 其 BIX 值均大于 0.7 [图 3(d)], 指示该雨水样品的 DOM 主要不是来源于陆源输入, 也与其逆轨迹分析结果一致。但是, 在酸性条件下, 其 BIX 值迅速增大, 这是否代表酸雨中的 DOM 具有更强的生物活性, 尚需要进一步进行雨水 DOM 生物可利用性的培养实验进行验证。

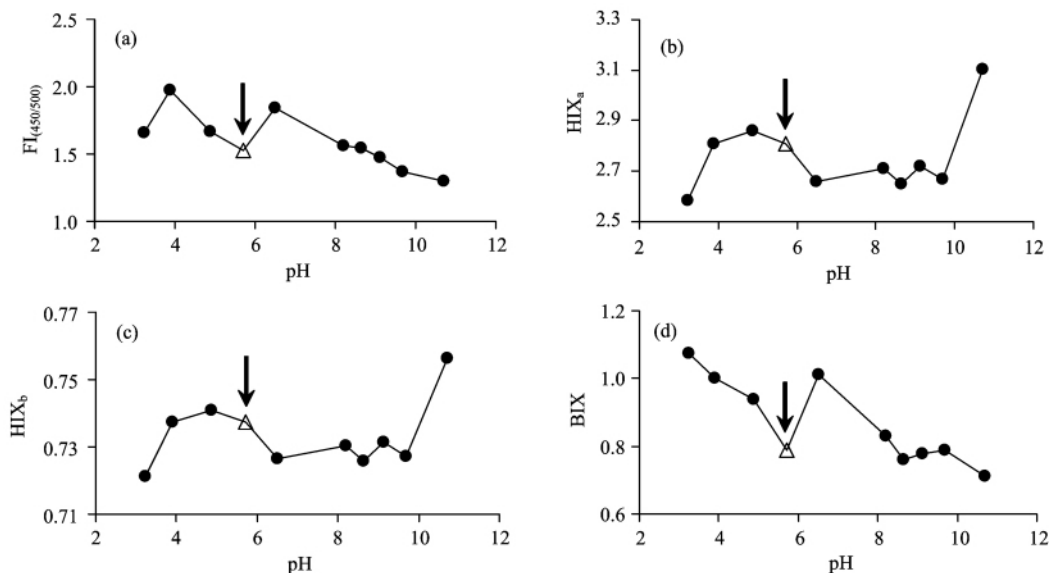


Fig 3 Influence of pH variation on fluorescence index (FI), humification index (HIX) and the index of recent autochthonous contribution (BIX) of rainwater DOM

3 结 论

与普通的寻峰法相比, 平行因子分析 (PARAFAC) 可以更有效地识别雨水 DOM 中的荧光组分特征, 有助于更客观地探讨 pH 值变化对雨水中 DOM 荧光光谱特性的影响。雨

水中类腐殖质、类蛋白质组分随 pH 值的变化呈现明显不同的变化规律, 荧光指数、腐殖化指数及自生源指标等光谱指标也受到 pH 值变化的影响。因此, 在雨水 DOM 荧光光谱研究中, 必须考虑到这种“pH 效应”, 尤其是在受人类活动显著影响的酸雨频发季节和地区。

References

- [1] Willey J D, Kieber R J, Eyman M S, et al. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(1): 139.
- [2] Avery G B, Willey J D, Kieber R J, et al. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(2): 1042.
- [3] Kieber R J, Whitehead R F, Reid S N, et al. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006, 54(1): 21.
- [4] CHENG Yuan-yue, GUO Wei-dong, LONG Ai-min, et al. (程远月, 郭卫东, 龙爱民, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2010, 30(9): 2413.
- [5] Lakowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Plenum, 1983.
- [6] Pullin M J, Cabaniss S E. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(6): 1460.
- [7] Spencer R G M, Bolton L, Baker A. *Water Research*, 2007, 41(13): 2941.
- [8] Zhang M Y, Wang S J, Wu F C. *Atmospheric Research*, 2007, 84(4): 311.
- [9] Singh A K, Mondal G C, Kumar S, et al. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, 125(1-3): 99.
- [10] Huang K, Zhuang G S, Xu C. *Atmospheric Research*, 2008, 89(1-2): 149.
- [11] Stedmon C A, Bro R. *Limnology and Oceanography-Methods*, 2008, 6: 572.
- [12] Coble P G. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325.
- [13] Stedmon C A, Markager S. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(2): 686.
- [14] Guo W, Yang L, Hong H, et al. *Marine Chemistry*, 2011, 124: 125.
- [15] Stedmon C A, Markager S, Bro R. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3-4): 239.

- [16] Guo W, Xu J, Wang J, et al. *Journal of Environmental Science*, 2010, 22(11): 1728.
- [17] Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. *Deep-Sea Research Part I*, 1998, 45(10–11): 2195.
- [18] Murphy K R, Ruiz G M, Dunsmuir W T M, et al. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(7): 2357.
- [19] Au K K, Penisson A C, Yang S, et al. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(19–20): 2903.
- [20] Mcknight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38.
- [21] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, et al. *Chemosphere*, 1999, 38(1): 45.
- [22] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706.

Effect of pH Perturbation on Rainwater Dissolved Organic Matter Fluorescence Characteristics

DENG Xun, GUO Wei-dong*, ZHUO Jian-fu

State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract The influence of pH variation on the fluorescence characteristics of rainwater dissolved organic matter (DOM) was studied via excitation emission-matrix spectroscopy. A rainwater sample (pH 5.7) collected in Xiamen (China) in the summer of 2009 was adjusted to different pH values ranging from 3.2 to 10.7. Parallel factor analysis (PARAFAC) decomposed the fluorescence matrices into four humic-like components (C1, C3, C4, and C5), one protein-like component (C2) and an unknown component (C6). As pH values of the sample increased from the initial value of 5.7 to 10.7, the fluorescence intensities of C1, C3, and C5 also increased, while those of C4 and C6 decreased gradually, resulting in an increasing contribution of humic-like components to total fluorescence. The opposite trend was observed when pH decreased to more acidic conditions and the unknown component (<250, 330/386 nm) became dominant. The relative contribution of the protein-like component to the total fluorescence remained more or less constant as pH varied. In addition, the fluorescence index (FI), humification index (HIX) and the index of recent autochthonous contribution (BIX) were also affected by pH perturbation. It is therefore recommended that the pH of rainwater samples should be measured and reported in future studies to effectively evaluate such “pH effects” on rainwater DOM fluorescence characteristics.

Keywords Dissolved organic matter; Rainwater; pH; Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy; Parallel factor analysis (PARAFAC)

(Received Mar. 16, 2011; accepted Jul. 28, 2011)

* Corresponding author