

DOI:10. 3880/j. issn. 1004-6933. 2019. 05. 015

太湖和洪泽湖天然有机质与重金属结合特性研究

施 玥^{1,2},王沛芳^{1,2},胡 斌^{1,2},王 超^{1,2},包天力^{1,2},张楠楠³

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏 南京 210098;
2. 河海大学环境学院,江苏 南京 210098; 3. 江苏环保产业技术研究院股份公司,江苏 南京 210036)

摘要:利用同步荧光光谱表征浅水湖泊太湖和洪泽湖中天然有机质(NOM)的组成,同时利用荧光淬灭滴定试验研究了 NOM 与 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的结合特性。结果表明:两个湖泊的 NOM 中类蛋白质和类腐殖质组成比例存在显著的差异,太湖 NOM 主要由类蛋白质和类腐殖质组成,洪泽湖 NOM 则以类腐殖质为主;太湖和洪泽湖 NOM 与 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的结合点位及结合能力存在显著差异,NOM 中类腐殖质的结合点位要显著多于类蛋白质;太湖贡湖湾和梅梁湾 NOM 中类蛋白质与 Cu²⁺ 的结合能力以及梅梁湾 NOM 中类蛋白质与 Cd²⁺ 的结合能力强于类腐殖质,但贡湖湾 NOM 中类蛋白质与 Cd²⁺ 的结合能力则弱于类腐殖质,而洪泽湖 NOM 中类蛋白质与 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的结合能力均强于类腐殖质;太湖 NOM 与重金属 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的结合能力要显著高于洪泽湖 NOM。

关键词:天然有机质;重金属;荧光光谱;荧光猝灭试验;太湖;洪泽湖

中图分类号:TV213. 3;X524 **文献标志码:**A **文章编号:**1004 - 6933 (2019)05 - 0086 - 09

Study on binding characteristics of natural organic matter and heavy metals in Taihu Lake and Hongze Lake//
SHI Yue^{1,2}, WANG Peifang^{1,2}, HU Bin^{1,2}, WANG Chao^{1,2}, BAO Tianli^{1,2}, ZHANG Nannan³ (1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. Jiangsu Academy of Industry and Technology Corp, Nanjing 210036, China)

Abstract: The composition of natural organic matter(NOM) in two different shallow lakes(Taihu Lake and Hongze Lake) was characterized by synchronous fluorescence spectroscopy. At the same time, the binding properties of NOM with Cu²⁺ and Cd²⁺ were studied by fluorescence quenching titration test. The results show there are significant differences in the proportion of protein-like and humus-like components in NOM between the two lakes. The NOM of Taihu Lake is mainly composed of protein-like and humus-like substances, while that of Hongze Lake is mainly humus-like substances. There were significant differences in binding sites and binding capacity of NOM with Cu²⁺ and Cd²⁺ between Taihu Lake and Hongze Lake. The binding sites of humus-like substances in NOM were significantly more than that of protein-like substances. The binding ability of proteins to Cu²⁺ in NOM of Gonghu Bay and Meiliang Bay of Taihu Lake and the binding ability of proteins to Cd²⁺ in NOM of Meiliang Bay are stronger than humus-like substances, but the binding ability of proteins to Cd²⁺ in NOM of Gonghu Bay is weaker than humus-like substances. The binding ability of proteins to Cu²⁺ and Cd²⁺ in NOM of Hongze Lake was stronger than that of humus-like substances, while that of heavy metals Cu²⁺ and Cd²⁺ in Taihu Lake was significantly higher than that of Hongze Lake.

Key words: natural organic matter (NOM); heavy metal; fluorescence spectrum; fluorescence quenching test; Taihu Lake; Hongze Lake

天然有机质(natural organic matter, NOM)是指天然水体和其他生态系统中除了生物和人造化合物以外所有的有机物,通常将总有机碳(TOC)和溶解性有机碳(DOC)作为定量分析 NOM 的主要参数^[1]。NOM 主要来源于动植物和微生物的代谢产物和残体分解,可分为非腐殖质和腐殖质两大

基金项目:国家自然科学基金(51421006,41430751,51579073)
作者简介:施玥(1992—),女,硕士研究生,研究方向为水资源保护及生态修复。E-mail:shiyue0906@163.com
通信作者:王沛芳,教授。E-mail:pfwang2005@hhu.edu.cn

类^[2-3]。重金属不能被生物降解,长期存在于环境中并在食物链中不断富集,会对人体健康造成威胁^[4-7]。Cu 和 Cd 是湖泊水体中常见的重金属^[8-10],过量摄入 Cu 会影响正常生长发育导致中毒;Cd 对人体有致癌、致畸以及诱发突变等危害。NOM 结构中含有官能团使其与水环境中的重金属离子有很强的结合能力,可以改变重金属的毒性和生物有效性。不同来源的 NOM 在组成和结构上存在很大差别^[11-12],往往能够影响 NOM 与重金属离子的结合能力。Richards 等^[13]的研究发现,由于不同来源的 NOM 与重金属结合能力的差异,导致其对鱼类存活率的影响程度不同;王峰等^[14]的研究表明,不同来源的 NOM 与重金属作用的活性组分和结合能力均不相同。还有研究发现不同重金属与 NOM 不同荧光组分的结合行为也存在显著差异^[15]。然而,目前针对 NOM 各组分内部各结合点位与重金属相互作用的研究还比较少,二者之间结合特性的研究对重金属离子的转化迁移和环境风险有重要意义^[16-18]。

应用荧光技术分析 NOM 具有快速、灵敏度高、选择性好、不需要预处理和所需样品少等优点,能快速掌握重金属与有机质的结合能力和结合点位等信息。其中同步荧光光谱结合二维相关光谱(2D-COS)可以应用于分析浓度和 pH 值的变化及外加猝灭剂等外部扰动所引起的荧光强度的变化^[19]。以往研究表明,同步荧光光谱的二维相关光谱分析可以清楚地解析重金属与有机质的结合点位以及重金属在结合点位上的非均匀分布^[20-22]。因此,可以将同步荧光光谱结合二维相关光谱分析应用于 NOM 与重金属结合的研究中。

太湖和洪泽湖分别是中国第三和第四大淡水湖。太湖水体富营养化严重,藻类频繁暴发,大部分湖区 NOM 来源以内源为主,主要是藻类死亡后残体降解成的蛋白质类物质^[23],另外冬季太湖 NOM 受入湖河流等其他外源输入影响较大^[24]。洪泽湖是淮河流域最大的湖泊,对苏北农业灌溉、渔业、城乡供水以及对淮河流域防洪和南水北调东线工程调蓄都起着重要作用, NOM 来源以陆源腐殖质为主^[25]。本文采用同步荧光光谱结合二维相关光谱分析方法研究太湖和洪泽湖天然有机质组成以及天然有机质与重金属离子 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的结合特性,以期研究湖泊水

体中重金属的毒性和生物有效性提供参考。

1 材料和方法

1.1 研究区域和样品采集

于 2016 年 11 月分别在太湖贡湖湾、梅梁湾和洪泽湖湖心、南部湖湾区进行了野外样品采集,采样点位置及表层水体理化性质如表 1 所示。使用 Rutter 分层水样采集器采集水面以下 25 cm 水样,现场使用美国 HACH 多参数水质测定仪测定水样的 pH 值、溶解氧(DO)和浊度等理化指标。采集的水样放置于有冰袋的保温箱中避光保存并在 12 h 内运回实验室。用 0.22 μm 聚醚砜树脂(PES)滤膜过滤水样(舍弃初始 10 mL),滤液中可以通过滤膜的有机质即为溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)。将滤后水样装于棕色聚乙烯瓶中在 4 ℃ 环境下恒温避光保存以待样品测定(只考虑 NOM 中已经溶解的部分)。

1.2 试验方法

1.2.1 荧光猝灭滴定试验

分别配制浓度为 0.025 mol/L 的 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 储备液。将 4 个采样点的滤后水样分别加入 10 mL 离心管中,再分别加入不同体积(<0.5 mL)的 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 储备液,使得水样中 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的浓度分别为 0、5、10、15、20、30、40、50、75、100、150、200、250 μmol/L。将离心管置于间歇式恒温振荡仪振荡,设置温度为 25 ℃,保持避光状态振荡 24 h,使其充分反应。

1.2.2 同步荧光光谱测定及分析

a. 同步荧光光谱测定。采用荧光分光光度计(HitachiF-7000)测定水样,测样选用同步模式,发射波长为 260 nm,激发波长范围为 200 ~ 540 nm,发射波长与激发波长为恒定间隔 60 nm,扫描速度为 1 200 nm/min。使用 Milli-Q 纯水作为空白对照,每个样品测得的数据均减去纯水的同步荧光光谱值^[26]。

b. 二维相关光谱分析。本文将重金属浓度的变化作为外界扰动因子,对 NOM 同步荧光光谱荧光强度的变化情况建立二维相关光谱,使用 2Dshige 软件获得同步和异步二维荧光相关光谱,根据 Noda 规则对谱图进行分析。设光谱变量 $y(v,t)$ 是关于

表 1 太湖和洪泽湖采样点位置及表层水体理化性质

采样点	位置		$\rho(\text{DO})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Chl-a})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	浊度/NTU	pH 值
	经度	纬度				
太湖梅梁湾	120°11'24"E	31°28'48"N	12.10 ± 0.56	13.54 ± 1.17	117.54 ± 8.97	8.29 ± 0.18
太湖贡湖湾	120°22'12"E	31°24'35"N	10.18 ± 0.60	15.83 ± 0.98	93.11 ± 8.13	8.35 ± 0.21
洪泽湖湖心	118°30'36"E	33°13'48"N	9.14 ± 0.27	3.85 ± 0.51	135.7 ± 10.8	8.10 ± 0.09
洪泽湖湖湾	118°37'12"E	33°13'26"N	10.19 ± 0.19	2.77 ± 0.23	84.0 ± 5.7	8.54 ± 0.13

光波变量 v 和外界干扰变量 t 的函数,得到动态光谱 $\tilde{y}(v,t)$ 如下:

$$\tilde{y}(v,t) = \begin{cases} y(v,t) - \bar{y}(v) & t_{\min} \leq t \leq t_{\max} \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \quad (1)$$

式中 $\bar{y}(v)$ 为参考光谱,一般由外界干扰变量在 $t_{\min} \sim t_{\max}$ 之间光谱强度的平均值得到:

$$\bar{y}(v) = \frac{1}{t_{\max} - t_{\min}} \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} y(v,t) dt \quad (2)$$

光波变量在 $v_1 \sim v_2$ 范围的同步相关光谱 $\varphi(v_1, v_2)$ 由下式得出:

$$\varphi(v_1, v_2) = \frac{1}{t_{\max} - t_{\min}} \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} \tilde{y}(v_1,t) \tilde{y}(v_2,t) dt \quad (3)$$

异步相关光谱通过动态光谱 $\tilde{y}(v,t)$ 和它的正交光谱 $\tilde{z}(v,t)$ 经以下公式得到:

$$\varphi(v_1, v_2) = \frac{1}{t_{\max} - t_{\min}} \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} \tilde{y}(v_1,t) \tilde{z}(v_2,t) dt \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 太湖和洪泽湖 NOM 性质

太湖和洪泽湖表层水体 NOM 的同步荧光光谱如图 1 所示。以往研究表明,波长在 200 ~ 250 nm 和 250 ~ 300 nm 范围内的特征峰分别归因于类蛋白质酪氨酸和色氨酸,波长大于 300 nm 的特征峰归因于类腐殖质^[27]。由图 1 可知,洪泽湖(湖湾及湖心)表层水样在波长 350 nm 处存在一个明显的特征峰,波长 275 nm 处有一个微弱的特征峰,表明洪泽湖表层水体 NOM 主要以类腐殖质为主,与 Hu 等^[25] 研究结果相符。太湖(贡湖湾和梅梁湾)表层水样在 275 nm 和 340 nm 均有一个明显的特征峰,说明太湖水体 NOM 主要以类蛋白质和类腐殖质为主,这可能是由于藻类生长代谢过程中分泌的类蛋白质造成的^[28]。

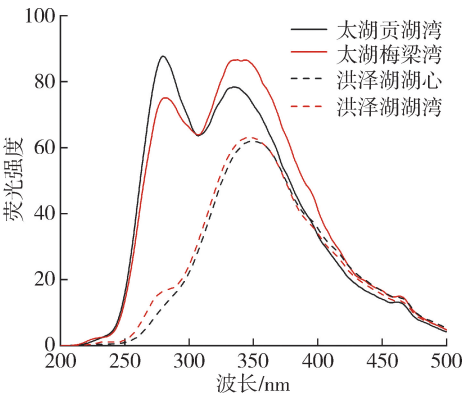


图 1 太湖和洪泽湖 NOM 同步荧光光谱

2.2 NOM 与重金属结合

2.2.1 NOM 与重金属结合同步荧光光谱的变化

太湖和洪泽湖表层水体 NOM 性质存在显著差

异,因此进一步开展了太湖和洪泽湖 NOM 与重金属结合特性的研究。图 2 和图 3 中不同颜色的线条分别代表添加不同浓度(0 ~ 250 $\mu\text{mol/L}$)的 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 后,太湖和洪泽湖 NOM 荧光强度变化情况。由图 2 可以看出,加入 Cu^{2+} 后,NOM 的荧光强度均有不同程度的减弱,这表明 Cu^{2+} 与 4 种来源 NOM 都发生了结合作用且 NOM 中类腐殖质或者类蛋白质均能较好地与 Cu^{2+} 离子结合^[29]。由图 3 可见, Cd^{2+} 对 NOM 的荧光猝灭作用程度明显小于 Cu^{2+} 。太湖和洪泽湖湖湾 NOM 的荧光强度随 Cd^{2+} 浓度的增大呈现微弱的下降趋势,而洪泽湖湖心 NOM 只

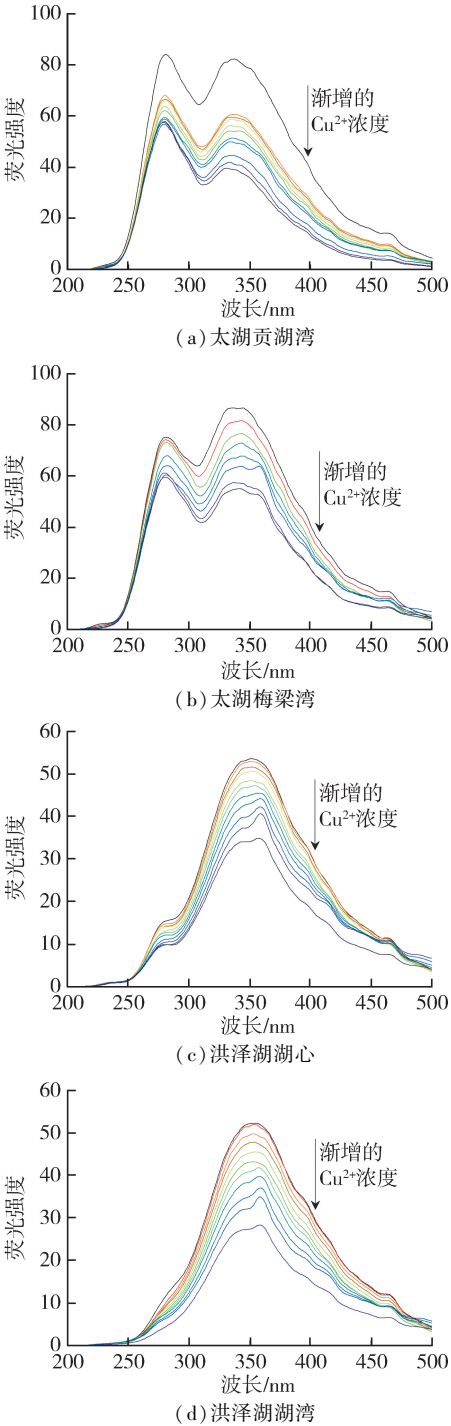


图 2 太湖和洪泽湖 NOM 与 Cu^{2+} 结合同步荧光光谱

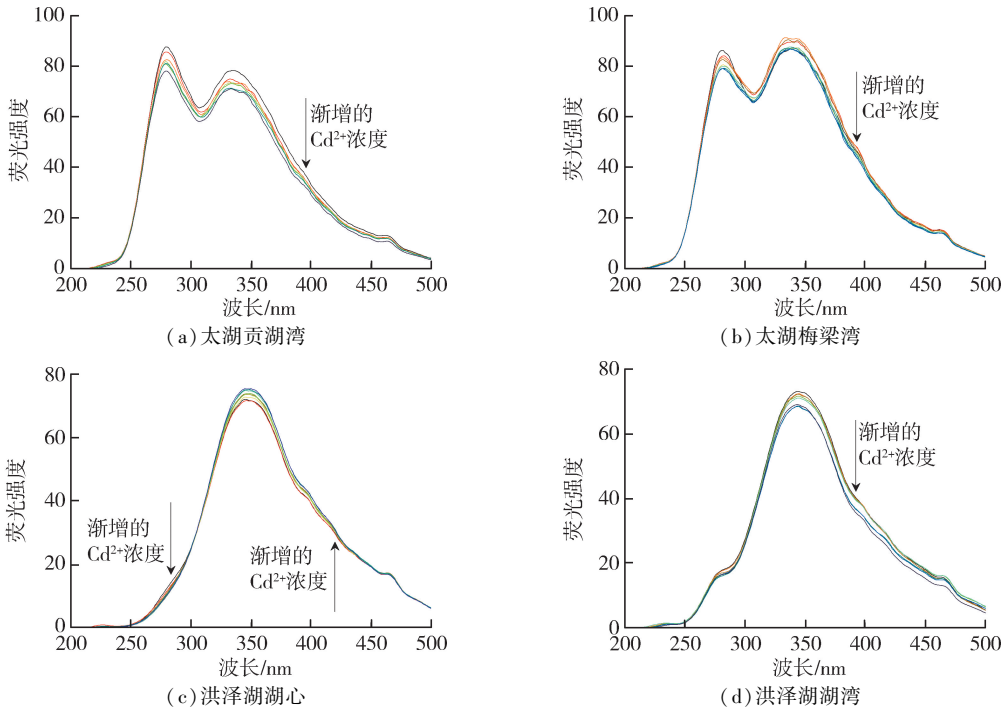


图3 太湖和洪泽湖 NOM 与 Cd^{2+} 结合的同步荧光光谱

有类蛋白质部分的荧光强度随 Cd^{2+} 浓度增大呈下降趋势,类腐殖质部分荧光强度的变化趋势则相反。这是由于分子量、电荷和分子结构等性质的差别使得不同来源的 NOM 对同种金属有不同的结合行为。

2.2.2 NOM 与重金属结合的二维相关光谱图

为进一步掌握 NOM 与重金属的结合特性,利用二维相关光谱解析同步荧光光谱图以确定金属离子与 NOM 的结合点位以及结合顺序。图 4 和图 5

为太湖和洪泽湖 NOM 与 Cu^{2+} 结合的二维相关光谱。同步二维相关光谱中自峰的强度表示 NOM 对重金属浓度变化的敏感程度,太湖贡湖湾和梅梁湾 NOM 均在对角线上 335 ~ 370 nm 波长范围内存在 1 个自峰,洪泽湖湖心和湖湾 NOM 都分别在对角线上 350 nm 和 369 nm 位置处有 2 个自峰。相应波长处的相关峰为正值,说明 NOM 的荧光强度随着 Cu^{2+} 浓度增加变化趋势一致。对比太湖及洪泽湖 NOM 的两个同步光谱,发现太湖 NOM 自峰的强度

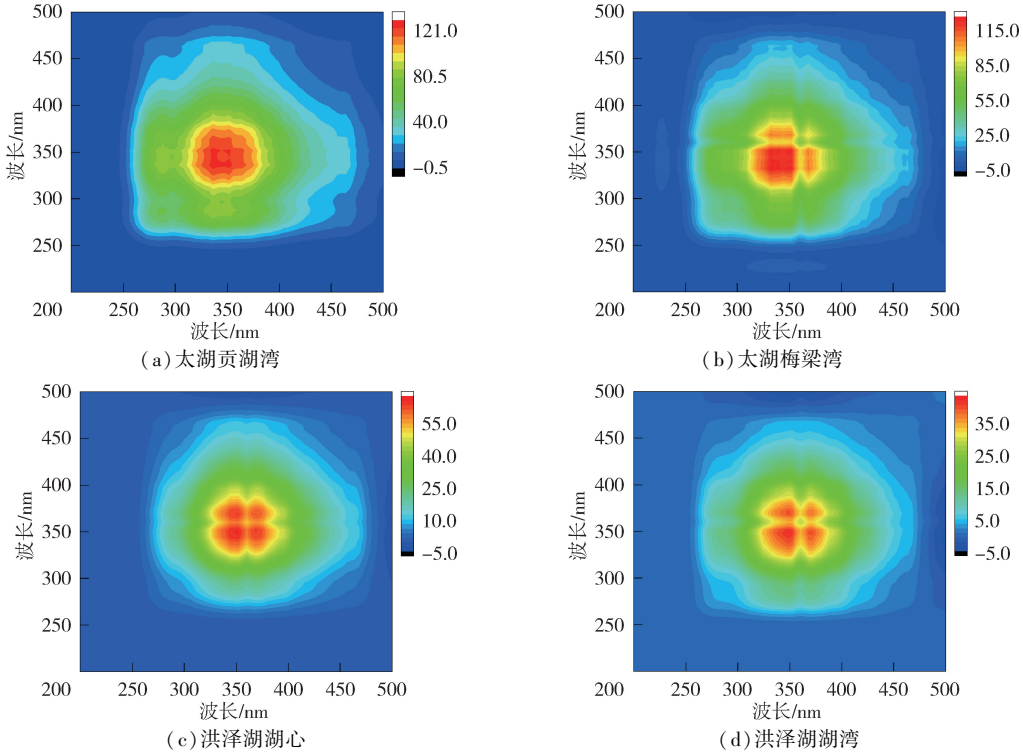


图4 太湖和洪泽湖 NOM 与 Cu^{2+} 结合的同步二维相关光谱

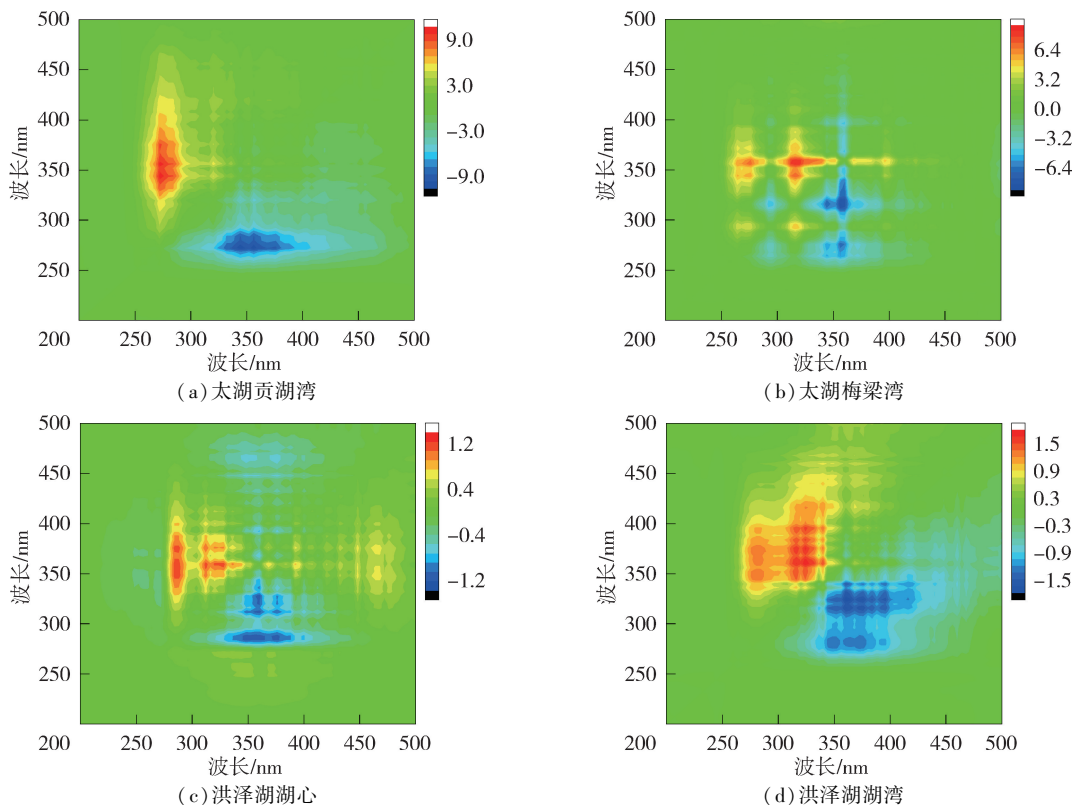


图5 太湖和洪泽湖 NOM 与 Cu^{2+} 结合的异步二维相关光谱

高于洪泽湖,说明太湖 NOM 更易与 Cu^{2+} 结合。

异步二维相关光谱能够反映出添加重金属离子后不同波长处荧光强度的变化情况,揭示重金属离子的结合点位与结合顺序^[21]。太湖贡湖湾 NOM 与 Cu^{2+} 结合的异步二维相关光谱在对角线右下方 (345 nm, 275 nm)、(355 nm, 275 nm) 和 (375 nm, 275 nm) 位置存在 3 个负交叉峰,根据 Noda 规则贡湖湾 NOM 与 Cu^{2+} 的结合顺序为 275 nm→375 nm→345 nm;梅梁湾异步二维相关光谱在对角线右下方分别存在 2 组正峰和 2 组负峰,因此梅梁湾 NOM 与 Cu^{2+} 的结合顺序为 275 nm→344 nm→358 nm。洪泽湖湖心 NOM 与 Cu^{2+} 结合的异步二维相关光谱在对角线下方存在 3 组负峰和一些微弱的正峰,因此洪泽湖湖心 NOM 与 Cu^{2+} 的结合顺序为 285 nm→394 nm→377 nm→359 nm;洪泽湖湖湾的异步二维相关光谱在对角线右下方存在 1 组负峰,因此洪泽湖湖湾 NOM 与 Cu^{2+} 的结合顺序为 281 nm→317 nm→324 nm→340 nm→360 nm、375 nm、396 nm。异步二维相关光谱的结果表明浅水湖泊 NOM 中类蛋白质对 Cu^{2+} 的亲合力强于类腐殖质。

图 6 和图 7 为太湖和洪泽湖 NOM 与 Cd^{2+} 结合的二维相关光谱图。太湖贡湖湾和梅梁湾 NOM 的同步二维相关光谱均在对角线上 285 nm 存在 1 个明显的自峰。洪泽湖湖心的同步二维相关光谱在对角线上 279 nm 处有 1 个较弱自峰,在 310 ~ 425 nm 内有 1 组明显的自峰,(310 ~ 425 nm, 279 nm) 处的

交叉峰为负值,说明湖心 NOM 在 2 个光谱坐标处随着 Cd^{2+} 浓度的增加荧光强度变化趋势相反,与前文荧光强度在类蛋白质区域随 Cd^{2+} 浓度的增加下降,而腐殖质区域上升的结果一致;洪泽湖湖湾则在对角线上 348 ~ 370 nm 处有 1 个自峰。太湖 NOM 中类蛋白质自峰峰强高于类腐殖质,而洪泽湖 NOM 的自峰主要出现在类腐殖质,这可能是由于两个湖泊 NOM 组成上的差异导致的与 Cd^{2+} 结合行为的差异。太湖 NOM 自峰峰强高于洪泽湖,说明太湖 NOM 更易与 Cd^{2+} 的结合。

太湖 NOM 与 Cd^{2+} 结合的异步二维相关光谱中,贡湖湾在对角线下方在 (328 nm, 285 nm)、(340 nm, 285 nm)、(356 nm, 285 nm)、(372 nm, 285 nm) 和 (328 nm, 304 nm)、(340 nm, 304 nm)、(356 nm, 304 nm) 处有 7 个正峰,(304 nm, 285 nm) 处存在 1 个负峰,根据 Noda 规则贡湖湾 NOM 与 Cd^{2+} 的结合顺序为 328 nm→372 nm→285 nm→304 nm;梅梁湾在对角线右下方存在 1 组负峰,因此梅梁湾 NOM 与 Cd^{2+} 的结合顺序为 278 nm→296 ~ 385 nm。洪泽湖湖心 NOM 的异步二维相关光谱在对角线下方有 1 组明显的正峰,因此湖心 NOM 与 Cd^{2+} 的结合顺序为 279 nm→325 ~ 385 nm(同步光谱中对应区域为负值);湖湾 NOM 异步二维相关光谱在对角线右下方存在 1 组明显的负峰,另外在 (281 nm, 350 ~ 400 nm) 位置处还有 1 个微弱的负值交叉峰,在湖湾 NOM 与 Cd^{2+} 的结合顺序为 281 nm→320 ~ 400 nm。

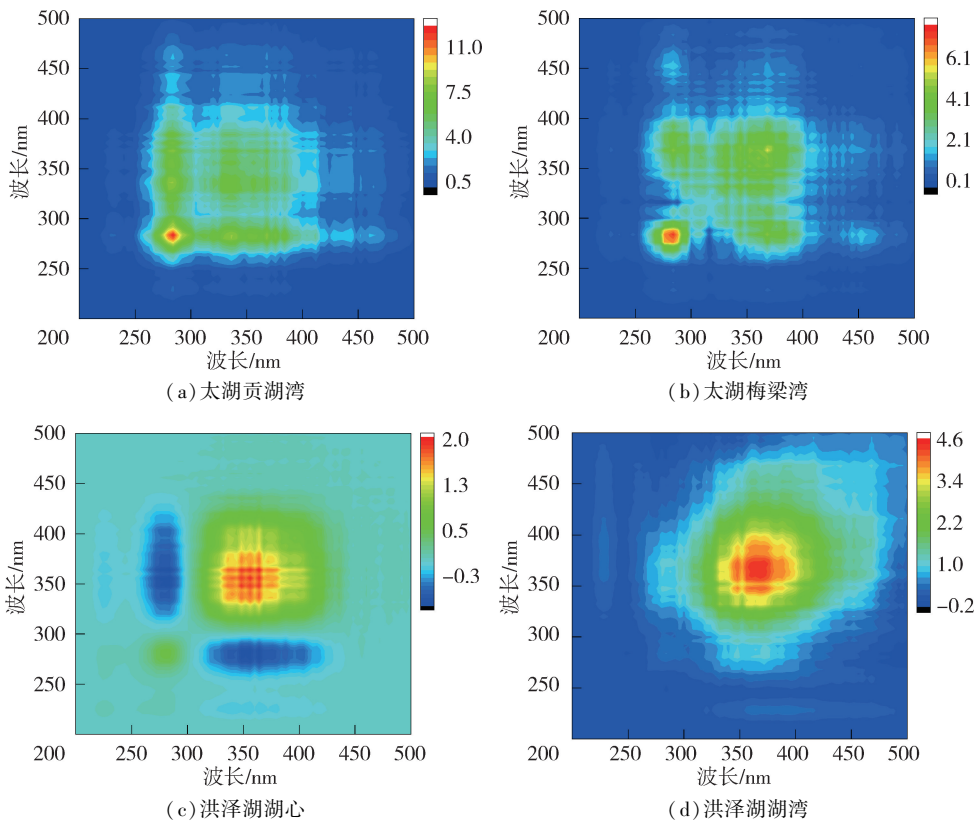


图 6 太湖和洪泽湖 NOM 与 Cd^{2+} 结合的同步二维相关光谱

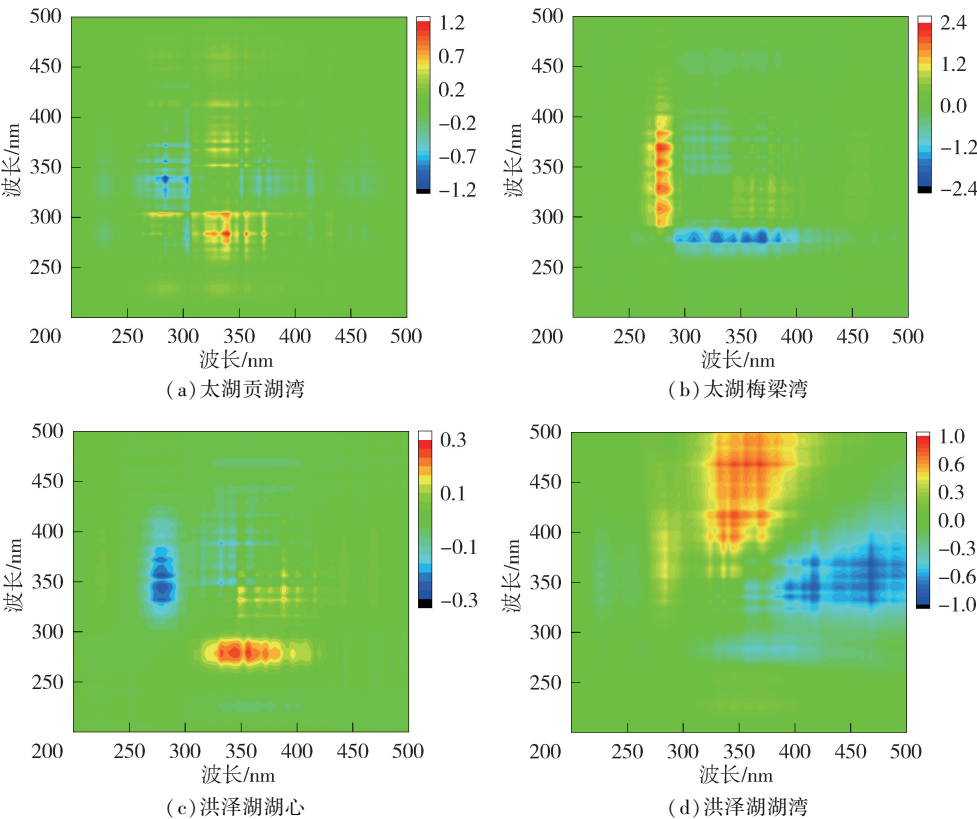


图 7 太湖和洪泽湖 NOM 与 Cd^{2+} 结合的异步二维相关光谱

2.3 NOM 与重金属结合系数

为进一步证实二维相关光谱分析得到的结果, 利用 Ryan-Weber 模型对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 作用下异步二维相关光谱中主要结合点位荧光强度的变化情况进

行非线性拟合, 得到相对应波长处 NOM 与 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的结合稳定常数 $\lg K_M$ 如表 2 所示。由于 NOM 部分结合点位与 Cd^{2+} 结合时荧光强度出现增强的情况, 无法拟合二者的 $\lg K_M$ 。由表 2 可知, 太湖贡

湖湾和梅梁湾 NOM 与 Cu^{2+} 结合的 $\lg K_{\text{M}}$ 值分别在 4.95 ~ 5.21 和 3.90 ~ 4.20 范围内,洪泽湖湖心和湖湾分别在 4.42 ~ 4.88 和 4.09 ~ 4.37 范围内,太湖贡湖湾 NOM 的结合点位与 Cu^{2+} 的结合能力最强。两个湖泊 NOM 与 Cu^{2+} 结合的 $\lg K_{\text{M}}$ 最大值均出现在波长 275 ~ 285 nm 范围内,表明 4 种来源的 NOM 中类蛋白质与 Cu^{2+} 结合能力均大于类腐殖质,这可能与类蛋白质中的大量含氮基团有关。太湖贡湖湾和梅梁湾 NOM 各波长处与 Cu^{2+} 结合的 $\lg K_{\text{M}}$ 值由大到小的顺序分别为 275 nm→375 nm→355 nm→345 nm 和 275 nm→344 nm→358 nm,与二维相关光谱异步光谱的结果一致。洪泽湖湖心和湖湾 NOM 与 Cu^{2+} 结合的 $\lg K_{\text{M}}$ 值由大到小的顺序分别为 285 nm→359 nm→394 nm 和 281 nm→317 nm→324 nm→340 nm,其中洪泽湖湖心的结合顺序与前文二维相关光谱分析得到的 285 nm→394 nm →359 nm 在类腐殖质部分不完全一致,之前也有研究中出现过这样的情况^[22],这可能是由于异步光谱中正峰不明显导致的,二者之间的具体关系还需要进一步探讨。

太湖贡湖湾 NOM 在 285 nm 波长处与 Cd^{2+} 结合的 $\lg K_{\text{M}}$ 值为 5.011 782,在 304 nm 处为最低值 4.455 986,328 ~ 372 nm 波长范围内的 $\lg K_{\text{M}}$ 值在 5.51 ~ 5.57 范围内,各点位与 Cd^{2+} 结合的 $\lg K_{\text{M}}$ 值由大到小的顺序为 328 nm→372 nm→285 nm→304 nm,总体上各部分对 Cd^{2+} 的都有较强的亲和力,之前有研究表明类腐殖质结构中的羧基和酚羟基等基团以及类蛋白结构中的酰胺基对 Cd^{2+} 都有很强的结合能力^[28]。梅梁湾 NOM 在 279 nm 波长处与 Cd^{2+} 结合的 $\lg K_{\text{M}}$ 值为 5.080 230,说明类蛋白质组分

对 Cd^{2+} 有较强的亲和力,类腐殖质部分在 384 nm 处的 $\lg K_{\text{M}}$ 值为 2.575 850,其他点位均无法计算。太湖 NOM 与 Cd^{2+} 结合的 $\lg K_{\text{M}}$ 值从大到小的顺序均与二维相关光谱异步光谱结果一致。洪泽湖湖湾与 Cd^{2+} 结合的 $\lg K_{\text{M}}$ 值在 4.04 ~ 4.97 范围内,其中最大值出现在波长 281 nm 位置,与二维相关光谱异步光谱得到的 281 nm→320 ~ 400 nm 顺序一致。虽然无法计算洪泽湖湖心 NOM 类腐殖质的 $\lg K_{\text{M}}$ 值,但在 279 nm 处与 Cd^{2+} 结合的 $\lg K_{\text{M}}$ 值为 5.340 702,说明洪泽湖类蛋白色氨酸物质对 Cd^{2+} 有着较强的结合能力,符合二维相关光谱异步光谱的分析结果。

3 结 论

- a. 两个湖泊 NOM 组成存在显著差异,太湖主要由类蛋白质和类腐殖质两部分组成,而洪泽湖 NOM 以类腐殖质为主。太湖 NOM 与重金属 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的结合能力强于洪泽湖 NOM。
- b. Cu^{2+} 及 Cd^{2+} 均能与两个湖泊 NOM 结合引起荧光淬灭,且与 Cu^{2+} 结合能力要显著强于 Cd^{2+} 。
- c. 太湖贡湖湾和梅梁湾 NOM 中各结合点位与 Cu^{2+} 的结合顺序分别为 275 nm→375 nm→345nm 和 275 nm→344 nm→358 nm,洪泽湖湖心和湖湾分别为 285 nm→394 nm→377 nm→359 nm 和 281 nm→317 nm→324 nm→340 nm→360nm、375 nm、396nm;与 Cd^{2+} 的结合顺序分别为 328 nm→372 nm→285nm→304 nm(太湖贡湖湾)、278 nm →296 ~ 385 nm(太湖梅梁湾)、279 nm→325 ~ 385 nm(洪泽湖湖心)和 281 nm→320 ~ 400 nm(洪泽湖湖湾)。NOM 类腐殖质中与重金属的结合点位要多于类蛋白质。

表 2 Ryan-Weber 模型确定的结合点位与重金属的结合参数平均值

采样点	NOM 与 Cu^{2+} 的结合参数			NOM 与 Cd^{2+} 的结合参数		
	波长/nm	$\lg K_{\text{M}}$	R^2	波长/nm	$\lg K_{\text{M}}$	R^2
太湖贡湖湾	275	5.208 791	0.976 67	285	5.011 782	0.952 57
	345	4.954 874	0.908 01	304	4.455 986	0.977 34
	355	4.969 816	0.905 20	328	5.556 049	0.886 98
	375	4.985 584	0.914 31	340	5.567 673	0.943 95
				356	5.545 047	0.907 29
太湖梅梁湾				372	5.518 448	0.884 11
	275	4.199 481	0.970 75	279	5.080 230	0.968 69
	344	3.973 128	0.996 44	307	—	—
	358	3.908 485	0.984 05	368	—	—
				384	2.575 850	0.963 86
洪泽湖湖心	285	4.876 004	0.967 57	279	5.340 702	0.909 25
	359	4.461 619	0.972 56	356	—	—
	394	4.422 738	0.979 40			
洪泽湖湖湾	281	4.361 917	0.990 31	281	4.963 268	0.914 08
	317	4.205 204	0.994 03	336	4.232 742	0.960 60
	324	4.184 691	0.992 26	345	4.247 728	0.982 53
	340	4.098 298	0.989 70	356	4.047 664	0.973 01
				367	4.137 037	0.988 51

d. 太湖贡湖湾和梅梁湾 NOM 中类蛋白质与 Cu^{2+} 的结合能力以及梅梁湾 NOM 中类蛋白质与 Cd^{2+} 的结合能力强于类腐殖质,但贡湖湾 NOM 中类蛋白质与 Cd^{2+} 的结合能力则弱于类腐殖质,而洪泽湖 NOM 中类蛋白质与 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的结合能力均强于类腐殖质。这表明浅水湖泊 NOM 与重金属的结合能力不仅受 NOM 组成的影响,也受 NOM 组分特性的影响。

参考文献:

[1] FILELLA M. Freshwaters: which NOM matters? [J]. Environmental Chemistry Letters, 2009, 7(1): 21-35.

[2] KOWALCZUK P, COOPER W J, WHITEHEAD R F, et al. Characterization of CDOM in an organic-rich river and surrounding coastal ocean in the South Atlantic Bight[J]. Aquatic Sciences, 2003, 65(4): 384-401.

[3] MCINTYRE A M, GUÉGUEN C. Binding interactions of algal-derived dissolved organic matter with metal ions[J]. Chemosphere, 2013, 90(2): 620-626.

[4] BLOUGH N V, DEL VECCHIO R. Chromophoric DOM in the coastal environment[A]//HANSELL D A, CARLSON C A. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2002: 509-546.

[5] SUN F H, ZHOU Q X. Metal accumulation in the polychaete *Hediste japonica* with emphasis on interaction between heavy metals and petroleum hydrocarbons[J]. Environmental Pollution, 2007, 149(1): 92-8.

[6] 刘振宇, 唐洪武, 肖洋, 等. 淮河沉积物总磷和重金属沿程变化及污染评价[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2018, 46(1): 16-22. (LIU Zhenyu, TANG Hongwu, XIAO Yang, et al. Variation and pollution evaluation of the total phosphorus and heavy metals in sediments of Huaihe River [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2018, 46(1): 16-22. (in Chinese))

[7] 闵志华. 阳澄湖地区水体重金属锑的总量控制[J]. 水利水电科技进展, 2018, 38(4): 35-37. (MIN Zhihua. Total amount control of heavy metal antimony in water in Yangcheng Lake area [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2018, 38(4): 35-37. (in Chinese))

[8] 任小龙, 朱玲, 姚华, 等. 竺山湖及太湖西沿岸北段的重金属分布特征及其生态风险评价[J]. 水资源保护, 2012, 28(5): 43-47. (REN Xiaolong, ZHU Ling, YAO Hua, et al. Distribution of heavy metals in sediments of Zhushan Lake and northern segment of western shore of Taihu Lake and its ecological risk assessment[J]. Water Resources Protection, 2012, 28(5): 43-47. (in Chinese))

[9] 李爽, 张祖陆. 南四湖表层底泥重金属空间分布及污染程度评价[J]. 水资源保护, 2012, 28(4): 6-11. (LI Shuang, ZHANG Zulu. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments of Nansihu Lake [J]. Water Resources Protection, 2012, 28(4): 6-11. (in Chinese))

[10] 成新. 太湖流域重金属污染亟待重视[J]. 水资源保护, 2002(4): 39-41. (CHENG Xin. Heavy metal pollution in

Taihu Lake Basin [J]. Water Resources Protection, 2002 (4): 39-41. (in Chinese))

[11] SIEGEL D A, MARITORENA S, NELSON N B, et al. Global distribution and dynamics of colored dissolved and detrital organic materials [J]. Journal of Geophysical Research-Oceans, 2002, 107(C12): 3228-3249.

[12] VODACEK A, BLOUGH N V, DEGRANDPRE M D, et al. Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: terrestrial inputs and photooxidation [J]. Limnology and Oceanography, 1997, 42(4): 674-86.

[13] RICHARDS J G, CURTIS P J, BURNISON B K, et al. Effects of natural organic matter source on reducing metal toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and on metal binding to their gills [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2010, 20(6): 1159-1166.

[14] 王峰, 黄清辉, 肖宜华. 不同来源溶解有机质与镉和锑的相互作用[J]. 中国环境科学, 2012, 32(5): 829-836. (WANG Feng, HUANG Qinghui, XIAO Yihua. Interaction of cadmium and stibium with dissolved organic matter from different sources [J]. China Environmental Science, 2012, 32(5): 829-836. (in Chinese))

[15] JUN W, HUA Z, PIN-JING H, et al. Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis [J]. Water Research, 2011, 45(4): 1711-1719.

[16] KLINKHAMMER G P, CHIN C S, WILSON C, et al. Distributions of dissolved manganese and fluorescent dissolved organic matter in the Columbia River estuary and plume as determined by in situ measurement [J]. Marine Chemistry, 1997, 56(1/2): 1-14.

[17] 贾艳霞, 尹洪斌, 唐婉莹. 河蚬扰动对不同质地沉积物中重金属生物有效性与毒性的影响[J]. 水资源保护, 2019, 35(2): 67-73. (JIA Yanxia, YIN Hongbin, TANG Wanying. Effects of *Corbicula fluminea* disturbance on bioavailability and toxicity of heavy metals in sediments with different qualities [J]. Water Resources Protection, 2019, 35(2): 67-73. (in Chinese))

[18] 陶安, 刘曙光, 姜厦, 等. 含水层中重金属溶质运移动力学模型研究进展[J]. 水资源保护, 2015, 31(4): 8-14. (TAO An, LIU Shuguang, LOU Sha, et al. Advances of dynamics model for heavy metal solute transport in aquifer [J]. Water Resources Protection, 2015, 31(4): 8-14. (in Chinese))

[19] PARK Y, JIN S, NODA I, et al. Recent progresses in two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) [J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1168: 1-21.

[20] HUA C. Two-dimension fluorescence correlation spectroscopy to characterize the binding of organic ligands with zinc in eutrophic lake [J]. Chinese Chemical Letters, 2015, 26(2): 205-209.

[21] XU H, YU G, YANG L, et al. Combination of two-dimensional correlation spectroscopy and parallel factor analysis to characterize the binding of heavy metals with DOM in lake sediments [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 412-421.

[22] JIN H, LEE B M. Characterization of binding site heterogeneity for copper within dissolved organic matter

- fractions using two-dimensional correlation fluorescence spectroscopy [J]. Chemosphere, 2011, 83 (11): 1603-1611.
- [23] YAO X, ZHANG Y, ZHU G, et al. Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries [J]. Chemosphere, 2011, 82(2): 145-155.
- [24] 张运林, 秦伯强. 梅梁湾、大太湖夏季和冬季 CDOM 特征及可能来源分析[J]. 水科学进展, 2007, 18(3): 415-423. (ZHANG Yunlin, QIN Boqiang. Feature of CDOM and its possible source in Meiliang bay and Da Taihu Lake in Taihu Lake in summer and winter [J]. Advance in Water Science, 2007, 18(3): 415-423. (in Chinese))
- [25] HU B, WANG P, JIN Q, et al. Characteristics, sources, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in large and shallow Hongze Lake, China [J]. Journal of Great Lakes Research, 2017, 43(6): S0380133017301545.
- [26] JIN H, HWANG S J, SHIN J K. Using synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an urban river [J]. Water Air & Soil Pollution, 2008, 191(1/2/3/4): 231-243.
- [27] LIU X, LYU H, XU H C. Two-dimension fluorescence correlation spectroscopy to characterize the binding of organic ligands with zinc in eutrophic lake [J]. Chinese Chemical Letters, 2015, 26(2): 205-209.
- [28] 宋晓娜, 于涛, 张远, 等. 利用三维荧光技术分析太湖水体溶解性有机质的分布特征及来源[J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2321-2331. (SONG Xiaona, YU Tao, ZHANG Yuan, et al. Distribution characterization and source analysis of dissolved organic matter in Taihu Lake using a three dimensional fluorescence excitation-emission matrix [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(11): 2321-2331. (in Chinese))
- [29] HUANG M, LI Z, HUANG B, et al. Investigating binding characteristics of cadmium and copper to DOM derived from compost and rice straw using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional FTIR correlation analyses [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 344: 539-548. (收稿日期: 2019-04-10 编辑: 熊水斌)

(上接第 69 页)

息化系统开发提供了数据资源的结构设计方法, 提升了河长制信息化系统数据利用与管理的效率、资源整合水平以及开放性、标准化程度, 对后续河长制信息化建设有一定的参考意义。

参考文献:

- [1] 沈晓梅, 姜明栋, 钟冠宇. 全面推行河长制的战略环境分析与对策[J]. 水利经济, 2018, 36(3): 35-38. (SHEN Xiaomei, JIANG Mingdong, ZHONG Guanyu. Strategiceenvironment and route planning of fully implementing River Chief System in China [J]. Journal of Economics of Water Resources, 2018, 36(3): 35-38. (in Chinese))
- [2] 唐克旺. 河长制不是简单的责任状[J]. 水资源保护, 2017, 33(3): 8. (TANG Kewang. River Chief System is not a simple responsibility [J]. Water Resources Protection. 2017, 33(3): 8. (in Chinese))
- [3] 孙颖, 陈肇和, 范晓娜, 等. 河流及水库水质模型与通用软件综述[J]. 水资源保护, 2001(2): 7-11. (SUN Ying, CHEN Zhaohe, FAN Xiaona, et al. A review of river and reservoir water quality models and general software [J]. Water Resources Protection, 2001(2): 7-11. (in Chinese))
- [4] 丁雪丽, 张玲玲. 整体性治理视角下的河长制评析[J]. 水利经济, 2018, 36(3): 57-62. (DING Xueli, ZHANG Lingling. River Chief System from the perspective of holistic governance [J]. Journal of Economics of Water Resources, 2018, 36(3): 57-62. (in Chinese))
- [5] 刘劲松, 戴小琳, 吴苏舒. 基于网格化管理的湖泊动态管护模式研究[J]. 水利经济, 2017, 35(4): 51-54. (LIU Jingsong, DAI Xiaolin, WU Sushu. Dynamic management and protection of lakes based on grid management [J]. Journal of Economics of Water Resources, 2017, 35(4): 51-54. (in Chinese))
- [6] 李文晶, 鄢煜传, 陈凤平, 等. 基于 android 的河长制河湖管护系统的设计与实现[J]. 江西水利科技, 2017, 43(1): 54-58. (LI Wenjing, YAN Yuchuan, CHEN Fengping, et al. The design and implementation of "river chief mechanism" for river and lake management based on Android system [J]. Jiangxi Hydraulic Science & Technology, 2017, 43(1): 54-58. (in Chinese))
- [7] 赵杏杏, 鞠茂森, 刘威风, 等. 基于大数据可视化的河长制中枢指挥系统建设[J]. 水利信息化, 2017(6): 17-22. (ZHAO Xingxing, JU Maosen, LIU Weifeng, et al. Construction of central command system of river chief mechanism based on big data visualization [J]. Water Resources Informatization, 2017(6): 17-22. (in Chinese))
- [8] 夏继红, 周子晔, 汪颖俊, 等. 河长制中的河流岸线规划与管理[J]. 水资源保护, 2017, 33(5): 38-41. (XIA Jihong, ZHOU Ziyue, WANG Yingjun, et al. Planning and management for riparian lines in River Chief System [J]. Water Resources Protection, 2017, 33(5): 38-41. (in Chinese))
- [9] 赵继伟. 水利工程信息模型理论与应用研究[D]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2016.
- [10] 赵继伟, 魏群, 张国新. 水利水电工程的图形信息模型研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2016(2): 155-159. (ZHAO Jiwei, WEI Qun, ZHANG Guoxin. Research of hydropower project information modeling [J]. Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2016(2): 155-159. (in Chinese))
- [11] 刘显智. 工程建设项目信息化集成研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013
- [12] 杜成波. 水利水电工程信息模型研究及应用[D]. 天津: 天津大学, 2014. (收稿日期: 2018-09-05 编辑: 王 芳)