

高原湖泊溶解有机质的三维荧光光谱特性 初步研究*

傅平青¹ 吴丰昌¹ 刘丛强¹ 黎文¹ 白英臣^{1,2} 廖海清^{1,2} 陈静^{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 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

提要 近年来, 荧光光谱技术被广泛应用于研究天然水体中溶解有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)的物理化学特性。为了理解高原湖泊中 DOM 的组成、荧光光谱特性及其在湖泊水体中的垂直分布情况, 作者利用荧光发射光谱、三维荧光光谱研究云贵高原湖泊红枫湖和百花湖中的 DOM。结果显示, 高原湖泊 DOM 主要表现为类富里酸荧光, 包括可见区和紫外区两种类型的荧光峰, 各种天然水体中都有报道的类蛋白荧光在红枫湖 DOM 中并不明显, 而在百花湖 DOM 中则有较强的类蛋白荧光。溶解有机质所含三种类型荧光峰(Peak A: 紫外区类富里酸荧光峰; Peak B: 可见区类富里酸荧光峰; Peak C: 类蛋白荧光峰)的荧光强度与溶解有机碳之间没有明显的线性相关关系, 可能与高原湖泊水体 pH 值、DOM 在湖泊不同深度由于受到光降解、微生物降解等作用存在差异等因素有关。与有机质结构和成熟度有关的荧光峰比值 $r_{(A,C)}$ 在 1.40—2.09 范围内, 红枫湖南湖、百花湖 DOM 样品的 $r_{(A,C)}$ 值随着水体深度有下降的趋势, 而红枫湖北湖 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值则随着水体深度有较大起伏, 揭示了高原湖泊水体中 DOM 的结构以及分布情况存在差异。另外, $r_{(A,C)}$ 值与 pH 之间具有良好的正相关关系, 其相关系数红枫湖南湖 DOM 为 0.95, 百花湖两个采样点 DOM 分别为 0.67、0.75, 而红枫湖北湖 DOM 则显示出一定的负相关性($R^2 = 0.45$)。

关键词 溶解有机质, 湖泊, 三维荧光光谱, 荧光特性

中图分类号 X142, P593

利用荧光光谱表征天然水体中的溶解有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)可以追溯到 1949 年, 当时 Kalle 开创性地利用它来描述有机质的理化特性。1990 年, Coble 等(Coble *et al*, 1990)利用三维荧光光谱(Three-Dimensional Excitation Emission Matrix Fluorescence Spectroscopy, 3DEEM)表征黑海中 DOM 的荧光特性, 从此, 3DEEM 就被环境科学和地球化学家们广泛用于研究各种天然水体或受污染水体中的 DOM (Baker, 2001; Chen *et al*, 2003; Coble, 1996; Leenheer *et al*, 2003; McKnight *et al*, 2001; Mobed

et al, 1996; Patel-Sorrentino *et al*, 2002; Wu *et al*, 2001a,b, 2003a,b; Fu *et al*, 2006)。与红外光谱、核磁共振、色谱-质谱联用等研究方法相比, 3DEEM 具有高灵敏度、高选择性、高信息量、且不破坏样品结构的优点。

我国目前对土壤腐殖质、土壤水溶性有机质或海洋干基腐殖质的荧光特性有一些报道(夏达英等, 1999; 张甲等, 2001), 而对天然水体中 DOM 荧光光谱特性的研究相对较少(傅平青等, 2005; 郭卫东等, 2005), 其中一个主要因素是天然水体中溶解有机碳(DOC)的浓度普遍比较低

* 国家杰出青年基金项目, 40525011 号; 国家自然科学基金项目, 40403011 号和中国科学院地球化学研究所领域前沿项目, 2004—2006 年。傅平青, 博士, 副研究员, E-mail: fupingqing@vip.skleg.cn

通讯作者, E-mail: wufengchang@vip.skleg.cn

收稿日期: 2006-01-12, 收修改稿日期: 2007-06-19

(湖泊与河流中 DOC 浓度一般在 1—10 mg/L 之间, 地下水和海水 DOC 浓度在 0.5—1 mg/L 之间)。作者对地处云贵高原的红枫湖和百花湖水体中的 DOM 进行了采样和分析, 其目的是为了理解高原湖泊 DOM 的三维荧光光谱特性、空间分布和变化规律以及与 DOC 浓度之间的关系等。

1 样品采集及分析方法

DOM 样品于 2003 年 7 月 29 日和 8 月 4 日利用湖泊分层采样器分别采自贵州省百花湖和红枫湖。两个湖泊地处贵州高原中部, 乌江一级支流猫跳河的上中游地区, 红枫湖全长 16 km, 平均宽度 4 km, 最大水深 45 m, 湖水滞留时间

0.325 a; 百花湖是红枫湖的下泄湖泊, 湖泊长 18 km, 平均宽度 0.8 km, 最大水深 45 m, 湖水滞留时间 0.102 a¹⁾。从湖泊表层水到湖底每隔 2 m 采样, 百花湖 1 号采样点(BH-1)水深 22 m, 2 号采样点(BH-2)水深 15 m; 红枫湖南湖采样点(HF-S)水深 24 m, 北湖采样点(HF-N)水深 19 m。所有样品装在经预先用 0.5 M HNO₃ 浸洗过的 500 ml 塑料瓶里, 采集后 6h 内运回实验室, 立即用预先灼烧(450 °C, 5h)过的玻璃纤维滤膜(GF/F, Whatman, U.K.)过滤, 然后保存在 4 °C 冰箱里。DOM 样品的基本理化参数见表 1, pH(奥立龙 818 型 pH 计)、温度进行现场测定。

表 1 红枫湖与百花湖 DOM 样品的基本水质参数

Tab.1 Some basic characteristics of the DOM samples from Lake Hongfeng and Lake Baihua

南湖水深(m) ¹⁾	pH	T (°C)	DIC (mg/L)	DOC (mg/L)	r _(A,C)	荧光强度 ²⁾	北湖水深(m) ¹⁾	pH	T (°C)	DIC (mg/L)	DOC (mg/L)	r _(A,C)	荧光强度 ²⁾
0	8.60	31.0	21.1	2.78	1.58	158.0	0	8.67	29.0	19.20	2.89	1.75	134.3
2	8.53	29.5	20.8	2.97	1.56	161.6	1	8.54	29.0	19.01	2.93	1.73	131.6
4	8.19	27.0	21.8	2.86	1.52	184.5	3	8.61	28.0	18.82	3.00	1.75	138.9
6	7.82	25.5	22.1	2.73	1.47	180.7	5	8.44	26.5	18.27	2.74	2.09	119.4
8	7.68	25.0	21.7	2.72	1.48	173.3	7	8.22	25.5	18.71	2.85	1.74	126.8
10	7.63	24.5	22.8	2.57	1.48	188.2	9	7.96	25.0	19.20	2.37	2.10	132.7
12	7.61	24.0	23.9	2.42	1.47	203.6	11	7.71	24.5	19.56	2.24	2.04	132.4
14	7.57	23.3	25.3	2.49	1.45	231.6	13	7.48	24.0	20.56	2.14	2.04	135.9
16	7.52	23.0	26.0	2.52	1.44	230.8	15	7.39	23.0	21.14	2.14	2.00	140.3
18	7.44	22.0	25.3	2.54	1.43	230.4	17	7.48	23.0	21.96	2.20	2.02	144.9
20	7.45	22.0	25.8	2.57	1.45	224.9	19	7.47	22.0	22.14	2.21	1.99	152.4
22	7.37	21.5	26.9	2.60	1.41	243.0							
24	7.22	21.5	26.9	2.68	1.42	256.1							

1 号点水深(m) ¹⁾	pH	T (°C)	DIC (mg/L)	DOC (mg/L)	r _(A,C)	荧光强度 ²⁾	2 号点水深(m) ¹⁾	pH	T (°C)	DIC (mg/L)	DOC (mg/L)	r _(A,C)	荧光强度 ²⁾
0	8.38	24.5	22.6	2.25	1.67	111.1	0	8.44	24.1	21.20	2.35	1.83	110.1
2	8.39	24.0	22.9	2.14	1.67	110.1	3	8.38	24.0	22.52	2.14	1.81	117.3
4	8.11	24.0	23.1	2.02	1.62	114.8	5	7.49	23.0	23.87	2.21	1.73	128.8
6	7.42	22.0	25.4	1.96	1.44	153.0	7	7.45	21.5	24.93	2.14	1.69	178.1
8	7.42	21.5	26.2	2.04	1.44	173.4	9	7.25	21.0	24.84	2.20	1.67	173.1
10	7.40	20.5	26.0	2.04	1.5	179.5	11	7.37	20.5	25.25	2.16	1.63	178.2
12	7.48	20.0	25.8	1.96	1.52	177.9	13	7.32	19.0	25.97	2.15	1.57	177.4
14	7.44	18.0	29.2	1.88	1.53	163.5	15	7.24	18.0	30.64	2.17	1.53	185.1
16	7.40	16.0	34.7	1.71	1.63	129.4							
18	7.45	14.0	34.5	2.11	1.53	148.2							
20	7.43	12.0	33.4	2.33	1.49	147.7							
22	7.24	12.0	33.9	2.39	1.42	168.8							

1) 南湖为红枫湖南湖, 北湖为红枫湖北湖, 1 号点为百花湖 1 号点, 2 号点为百花湖 2 号点;

2) 此处为荧光发射光谱 (Ex/ Em = 335/430 nm) 的荧光强度, 为仪器测定时的强度, 用 arb 表示

1) 王雨春, 2001. 贵州红枫湖、百花湖沉积物-水界面营养元素(磷、氮、碳)的生物地球化学作用. 中国科学院地球化学研究所博士学位论文

利用高温催化氧化法进行溶解无机碳(DIC)、DOC 浓度测定, 仪器为 High TOC 分析仪(Elementar, Germany), 使用一系列不同浓度的邻苯二甲酸氢钾溶液作为有机碳标准。

荧光光谱测定在 Hitachi F-4500 型荧光光谱分析仪上进行。激发光源: 150-W 氙弧灯; PMT 电压: 700V; 信噪比 > 110; 带通(bandpass): Ex=5 nm, Em=10 nm; 响应时间: 自动; 扫描速度: 1200 nm/min; 扫描光谱进行仪器自动校正。对于荧光发射光谱: Ex = 335 nm 和 370 nm, Em=250—600 nm; 对于三维荧光光谱: Ex=220—400 nm, Em=250—550 nm。样品在装入 1 cm 石英荧光样品池, 测定前保持温度恒定(恒温水浴 20 ± 1)。实验空白为 Milli-Q 超纯水 (Millipore, 18.2 M Ω ·cm)。实验过程中每隔 10 个样品, 利用 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。使用 SigmaPlot 2000(SPSS)软件进行三维荧光光谱数据处理。

2 实验结果与讨论

2.1 湖泊溶解有机质的荧光发射光谱特性

利用传统的荧光发射光谱检测湖泊 DOM 时, 由于 DOM 是含有许多荧光基团的复杂混合物 (Senesi, 1990; De *et al*, 1994; Leenheer *et al*, 2003; Chen *et al*, 2003), 所以得到宽而无特征的荧光峰, 荧光强度最高值出现在 430 nm 左右(Ex = 335 nm)(图 1)。这种荧光特性是由 DOM 样品中未饱和的羧基和羰基所引起(Senesi, 1990)。从表 1 可知, 表层 DOM 的荧光强度低于底层 DOM, 但是从 DOC 浓度来看, 红枫湖南湖表层为 2.78 mg/L, 大于其底层 2.68 mg/L, 这可能是由于湖泊表层水, 受夏日强烈太阳光辐射, DOM 的光降解作用导致其荧光组分的丢失(Molot *et al*, 1997; Moran *et al*, 1997), 并且光化学作用主要集中在表层水体 5—20 cm 之间(Moran *et al*, 1997)。

Battin(1998)和 McKnight 等(2001)利用荧光指数(Fluorescence Index, $f_{450/500}$)来研究和表征 DOM 中腐殖质的来源问题。 $f_{450/500}$ 定义为激发光波长为 370 nm 时, 荧光发射光谱强度在 450 nm 与 500 nm 处的比值。据报道(Battin, 1998; McKnight *et al*, 2001; Jaffé *et al*, 2004), 陆源 DOM 和生物来源 DOM 这两个端源 $f_{450/500}$ 值分别为 1.4 和 1.9。两个湖泊 DOM 的 $f_{450/500}$ 值随水深的变化趋势见图 2。从图 2 可以看出, 高原湖泊

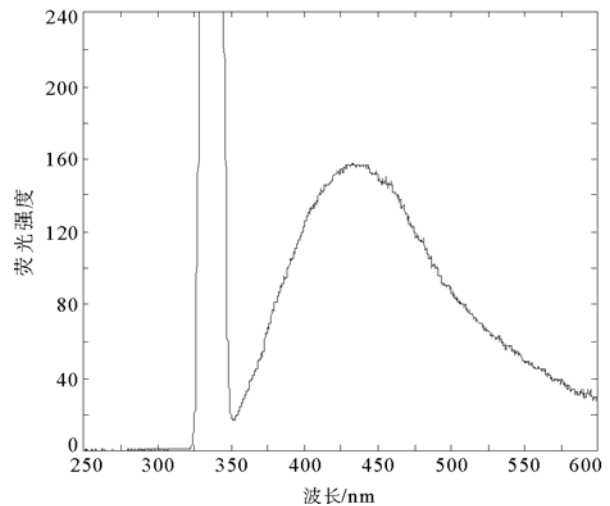


图 1 DOM 样品典型的荧光发射光谱图(Ex = 335 nm)
Fig.1 Typical fluorescence emission spectra of DOM samples from Lake Hongfeng and Lake Baihua (Ex = 335 nm)

DOM 的荧光指数处于 1.4 这一端员附近, 说明其湖泊 DOM 中的腐殖类物质主要由陆源输入。从表层水到湖底, 红枫湖南湖采样点剖面的荧光指数变化不大, 北湖采样点剖面则呈略微的增大趋势; 而百花湖两个采样点荧光指数的最大值出现在 8 m 深处。水体 4 m 以上的荧光指数红枫湖 > 百花湖, 而 4 m 以下则百花湖 > 红枫湖, 且荧光指数 $f_{450/500}$ 与富里酸芳香性之间具有负相关关系(McKnight *et al*, 2001), 揭示了高原湖泊中的腐殖质芳香性比较强, 含有较多的苯环结构, 这与陆源输入 DOM 中含有大量木质素类结构的物质相一致。

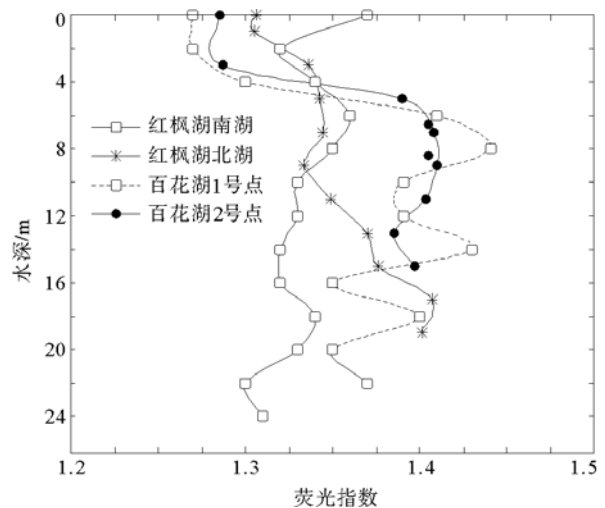


图 2 红枫湖、百花湖 DOM 样品的荧光指数随深度变化趋势

Fig.2 Fluorescence index of DOM samples vs the depth

2.2 湖泊溶解有机质的三维荧光光谱特性

人们利用三维荧光光谱研究 DOM 这一复杂的有机混合体系,就是基于其能够获得激发波长和发射波长同时变化时 DOM 的完整荧光信息。对各种来源(如海洋、河流、湖泊、湿地、洞穴滴水等)DOM 的研究表明,DOM 来源不同,会含有不同的荧光基团,并导致荧光峰的位置和荧光强度等存在差异(Coble *et al.*, 1990, 1996; Mobed *et al.*, 1996; Baker 2001; McKnight *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2001a,b; Leenheer *et al.*, 2003)。应用 3DEEM 分析 DOM 的组成,一般可检测出的荧光基团包括类腐殖酸荧光(humic-like)、类富里酸荧光(fulvic-like)和类蛋白荧光(protein-like)。这些荧光峰强度主要与有机质浓度有关,同时还受 pH、与金属离子的相互作用等影响(Coble, 1996; Baker, 2001; Patel-Sorrentino *et al.*, 2002)。

图 3 为红枫湖、百花湖表层 DOM 样品 3DEEM 图,荧光峰主要表现为类富里酸荧光和类蛋白荧光。其中类富里酸荧光(分为可见区和紫

外区两种)与腐殖质结构中的羰基和羧基有关(Coble, 1996; McKnight *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2001a,b); 类蛋白荧光则与芳环氨基酸结构有关(Wu *et al.*, 2001a,b, 2003b), 在河流、海洋、沉积物孔隙水 DOM 中都有这种荧光峰出现(Coble, 1996; Wu *et al.*, 2001a,b; Leenheer *et al.*, 2003; Fu *et al.*, 2006)。从图 3 可以看出,紫外区类富里酸荧光峰(Peak A)出现在 Ex/Em=220—250/430—450 nm, 可见区类富里酸荧光峰(Peak C)出现在 Ex/Em=310—330/410—430 nm, 而类蛋白荧光峰(Peak B)出现在 Ex/Em=275—285/340—350 nm, 这些结果与其研究结论(Coble *et al.*, 1990, 1996; Wu *et al.*, 2001a,b; Baker, 2001; Leenheer *et al.*, 2003)相符。百花湖 DOM 中的强类蛋白荧光峰在红枫湖样品中并不是非常明显。另外,对于红枫湖北湖、百花湖 DOM 样品中的 Peak D, 过去由于局限于荧光光谱技术,一直没有报道,最近有文献(Chen *et al.*, 2003)指出,它也是与芳香性蛋白类结构有关的荧光基团。

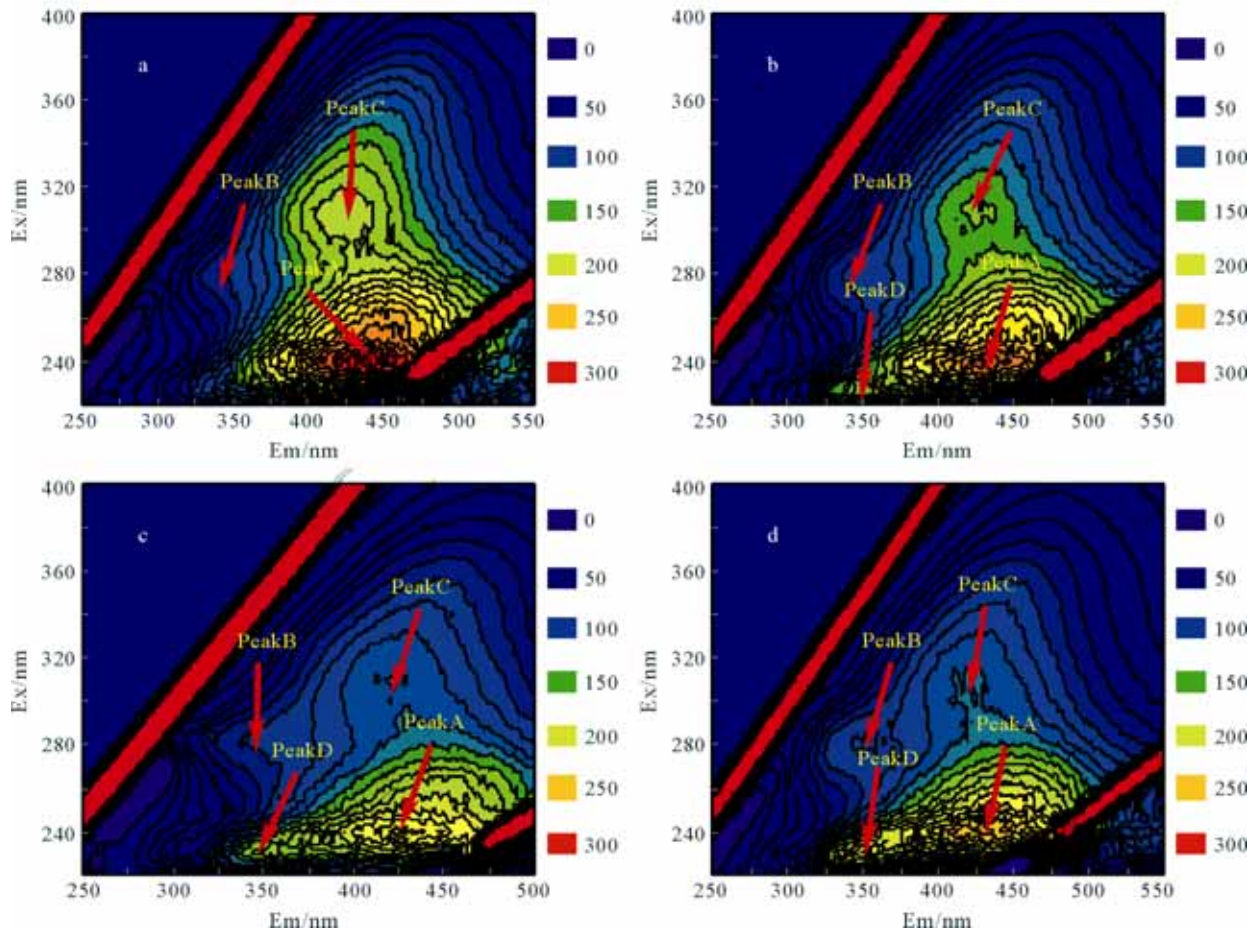


图 3 湖泊表层溶解有机质的三维荧光光谱(a. HF-S; b. HF-N; c. BH-1; d. BH-2)

Fig.3 3DEEMs of DOM of surface water samples in Lake Hongfeng and Lake Baihua

Baker(2001)在研究受污染河流 DOM 时发现, 可以用类蛋白荧光来指示河流的受污染程度, 因为在洁净水体中类蛋白荧光峰 B 很少出现, 而在纯腐殖酸样品的 3DEEM 中则没有类蛋白荧光峰 (Mobed *et al.*, 1996; 傅平青等, 2004)。由于百花湖是红枫湖的下泄湖泊, 作者在两湖之间河流的花桥采样点, 发现该处 DOM 具有强类蛋白荧光(图 4), 说明从红枫湖流经百花湖过程中, 水体受到周边地区生产或生活污水的污染加剧。

2.3 不同荧光峰强度、DOC 的垂直分布

图 5 显示了红枫湖、百花湖不同采样点 DOM 不同荧光峰以及 DOC 含量随水深的垂直变化趋势。红枫湖南湖和北湖 DOM 的类富里酸荧光 (Peak A, Peak C) 的荧光强度随着水体往下有逐渐增强的趋势, 而类蛋白荧光(Peak B)几乎保持恒定。红枫湖南湖 DOC 浓度在表层水为 2.78 mg/L, 然后随水深逐渐下降, 至 12 m 处达到最小值 2.42 mg/L, 随后至湖底趋于平缓; 红枫湖北湖 DOC 含量则随着水深呈逐渐下降趋势(图 5)。百花湖 1

号采样点 DOM 的类富里酸荧光(Peak A, Peak C) 从湖泊表层水往下首先增强, 至 8—12 m 增至最

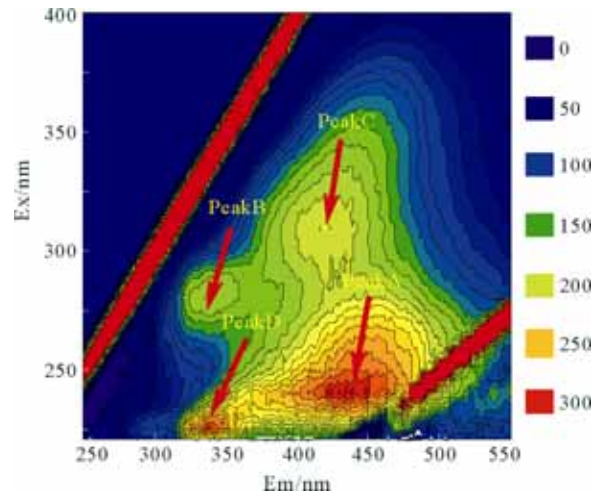


图 4 两湖之间的花桥采样点溶解有机质的三维荧光光谱

Fig.4 3DEEM of DOM from Huaqiao sampling site that locates between Lake Hongfeng and lake Baihua

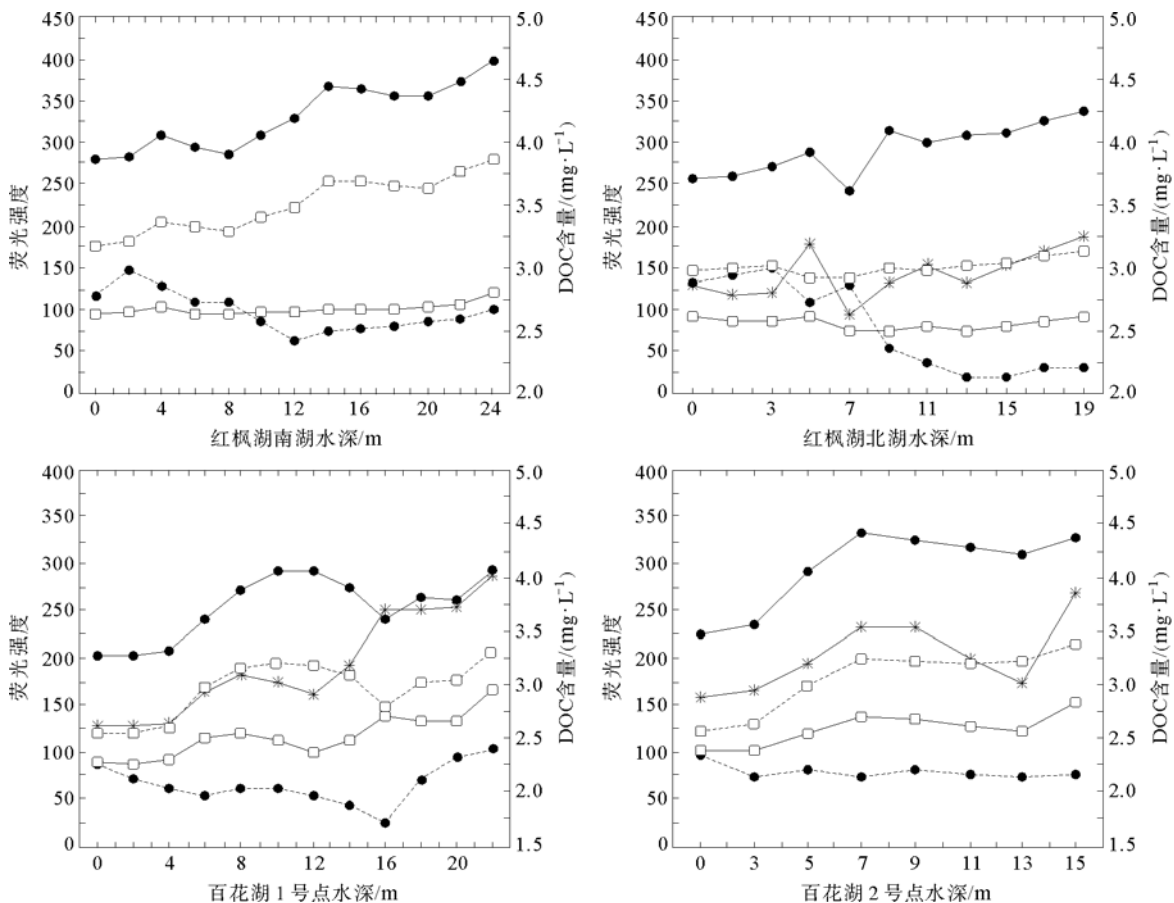


图 5 红枫湖、百花湖 DOM 中不同荧光峰强度及 DOC 随水深的变化情况

Fig.5 Variation with depth in fluorescence intensity and DOC in Lake Hongfeng and Lake Baihua (DOC: ●—; peak A: —●—; peak B: —■—; peak C: - -■- -; peak D: *—)

大,而后逐渐减弱,接近湖底时又有增强趋势,类蛋白荧光强度(peak B, peak D)则随着水体深度有上升趋势,而 DOC 浓度在表层水为 2.25 mg/L,然后随水深逐渐下降,至 16 m 处达到最小值 1.71 mg/L,随后又逐渐上升,至湖底达到最大值 2.39 mg/L;百花湖 2 号采样点 DOM 的类富里酸荧光从湖泊表层水往下首先增强,至 7 m 增至最大,随后趋于平缓,类蛋白荧光从湖泊表层水往下首先增强,至 7 m 增至最大,而后逐渐减弱,接近湖底时又有增强趋势,尤其是 peak D,这种趋势表现得更加明显。虽然百花湖 DOC 浓度总体上比红枫湖的低,但两湖 DOC 的垂直变化趋势一致。两个湖泊 DOC 含量以及不同荧光峰强度垂直变化趋势的非一致性,揭示了高原水库型湖泊即使在同一季节,其水体中溶解有机质的空间分布及组成也存在很大差别。

许多研究都表明(Smart *et al*, 1976; Mopper *et al*, 1993; De Sierra *et al*, 2001; 傅平青等, 2005), DOM 的荧光强度与 DOC 之间存在线性相关关

系。然而,从图 5 中不难发现,湖泊 DOM 中的几种荧光峰强度与 DOC 浓度随着湖泊水体的深度变化没有同步进行;从图 6 也发现,同一次采样过程中垂直剖面不同深度 DOM 的 DOC 含量与其不同荧光峰荧光强度之间并没有出现预期的那种线性相关关系。这一现象与 Senesi(1990)的说法一致,他指出同一荧光峰的荧光强度与有机质浓度之间似乎有正相关关系,但不是线性关系。Chen 等(2002)的实验结果也显示,某些海洋 DOM 样品的荧光强度与 DOC 之间的相关性也不好。由于从湖泊表层到底层的 DOC 浓度差异并不大,而 pH 是影响 DOM 荧光强度的一个重要因素(傅平青等, 2004; Senesi, 1990; Wu *et al*, 2001a,b)。所以作者认为,高原湖泊 DOM 的荧光强度与 DOC 之间相关性比较差的主要原因是 DOM 样品的 pH 值差异造成的。另外一种可能性是,高原湖泊 DOM 在湖泊不同深度由于受到光降解、微生物降解等作用存在差异(Molot *et al*, 1997; Moran *et al*, 1997),其组分中腐殖酸、富里

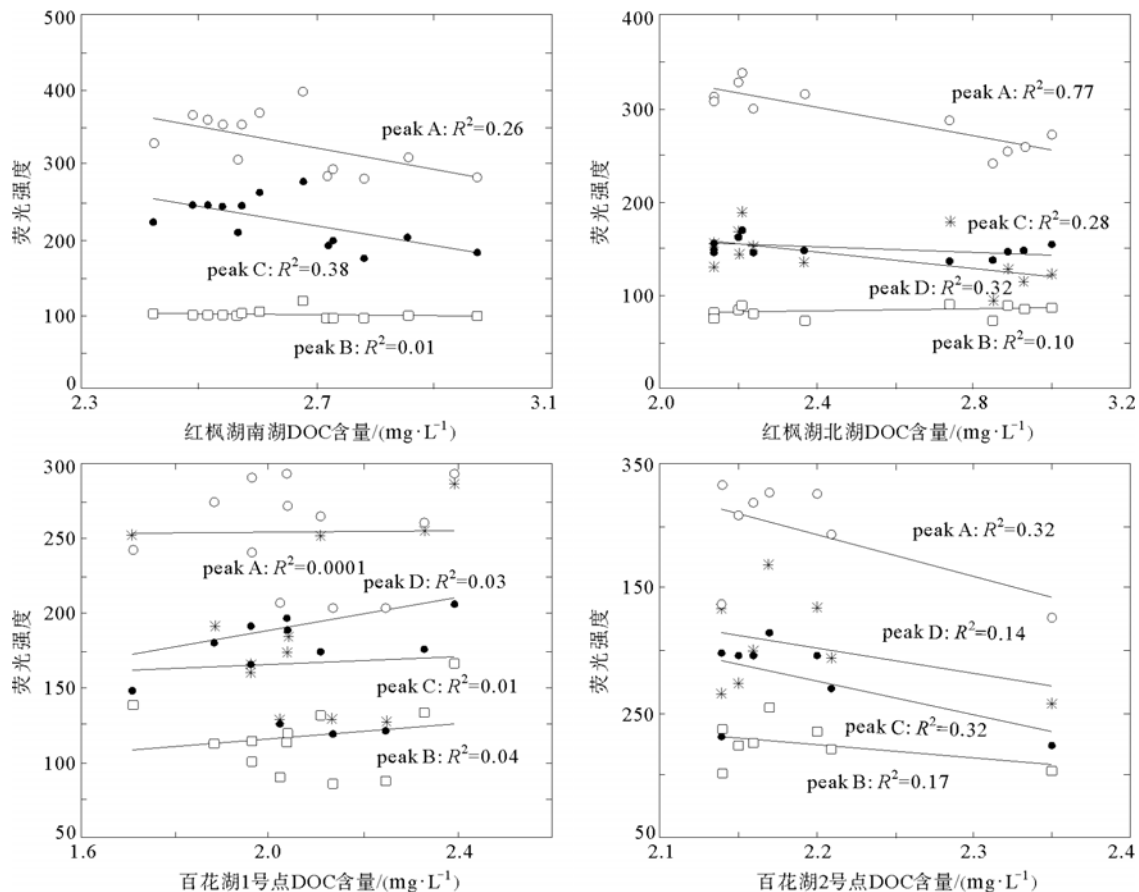


图 6 红枫湖、百花湖 DOC 含量与不同荧光峰荧光强度之间的相关性

Fig.6 Correlation between DOC concentration of lake DOM sample and the fluorescence intensity at different peaks

酸、蛋白类物质以及一些非荧光物质在不同深度的 DOC 中所占比例不同,从而导致荧光强度与 DOC 之间相关性比较差。

2.4 $r_{(A,C)}$ 的空间分布以及与 pH 的关系

$r_{(A,C)}$ 是一个与有机质结构和成熟度有关的指标(Coble, 1996; Patel-Sorrentino *et al*, 2002), 定义为紫外区类富里酸荧光强度(I_A)与可见区类富里酸荧光强度(I_C)比值, 即: $r_{(A,C)} = I_A / I_C$, 它与有机质分子的大小、溶液 pH 等有关。 $r_{(A,C)}$ 值的变化直接说明了在 DOM 中, 至少含有两种类型的富里酸荧光基团(Coble *et al*, 1990, 1996)。如果只含有一种基团, 则 $r_{(A,C)}$ 应该为一定值。Coble(1996)的研究结果显示, 河流的 $r_{(A,C)}$ 平均值为 1.08, 孔隙水的 $r_{(A,C)}$ 平均值为 0.77, CuiCui 湖的 $r_{(A,C)}$ 值为 1.26。红枫湖和百花湖 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值分布在 1.40—2.09 之间(表 1 和图 7)。从图 7 中可以看出, 红枫湖南湖、百花湖两个采样点 DOM 样品的 $r_{(A,C)}$ 值随着水体深度有下降的趋势, 而红枫湖北湖 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值则随着水体深度有较大起伏, 并且从三维荧光光谱图中可知, 红枫湖南湖 DOM 不太明显的类蛋白荧光在红枫湖北湖明显出现(图 3), 说明红枫湖北湖水体中 DOM 可能在采样时段内受到周边工农业生产污水的污染比较严重, 导致其 DOM 在结构及分布情况与南湖水体存在差异, 揭示了高原水库型湖泊其水体来源及有机质分布的复杂性。

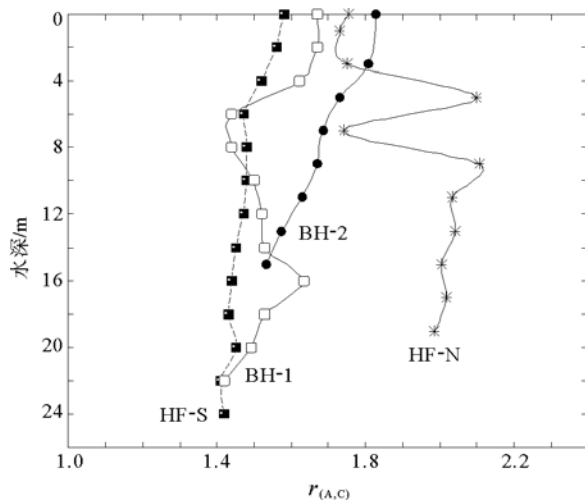


图 7 红枫湖、百花湖 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值随水深的变化情况
Fig.7 Variation with depth in $r_{(A,C)}$ in Lake Hongfeng and Lake Baihua

此外, 作者在研究纯腐殖酸样品时发现, $r_{(A,C)}$ 与 pH 之间具有线性相关关系(傅平青等, 2004), 与 Patel-Sorrentino 等(2002)的研究结果相符合, 他们指出, 这种线性相关关系与样品的来源以及分子尺寸大小无关。考察湖泊 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值与样品的 pH 值之间的相关性时, 也可以发现这种线性相关关系(图 8)。由于从图 5 可知, 荧光峰 A 与 C 具有相同的变化趋势, 这说明它们之间具有类似的结构特征。而 $r_{(A,C)}$ 值随着 pH 升高而增大, 则说明 DOM 中的不同荧光基团对环境因素(如 pH 等)的敏感程度, 或者说响应速率存在差异。对于 pH 的改变, 紫外区类富里酸荧光比可见区类富里酸荧光更敏感。同样地, 红枫湖北湖(HF-N)由于受工农业生产污水的污染比较严重, 其 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值与 pH 值之间没有发现正相关关系, 反而具有一定的负相关性($R^2 = 0.45$)(图 8)。

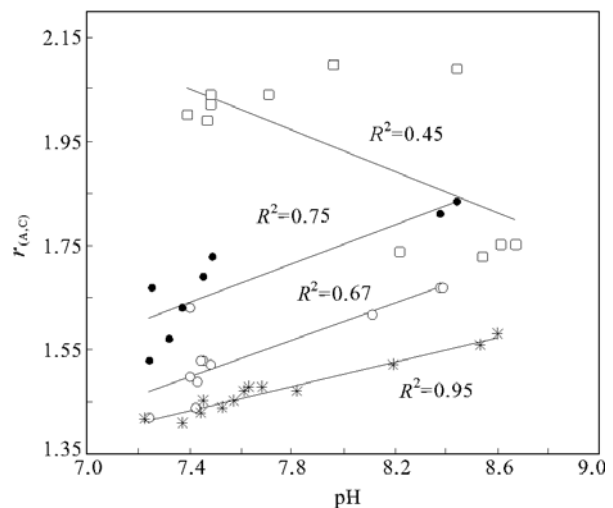


图 8 $r_{(A,C)}$ 与 pH 的关系 (HF-N: \square ; HF-S: \bullet ; BH-1: \circ ; BH-2: $*$)

Fig.8 Correlation between $r_{(A,C)}$ and pH

3 结语

(1) 红枫湖 DOM 样品中主要成分为富里酸类物质, 表现为较强类富里酸荧光, 包括可见区和紫外区两种类型的荧光峰。各种天然水体中都有报道的类蛋白荧光在红枫湖溶解有机质中并不明显, 而百花湖 DOM 样品则同时含有类富里酸荧光以及类蛋白荧光。由于类蛋白荧光可以强烈出现在城市生产或生活污水中, 百花湖 DOM 中的类蛋白荧光指示了其水质受到周边工农业生产生活污水等的污染。

(2) 荧光峰的荧光强度与溶解有机碳之间没

有出现预期的线性相关关系, 表明高原湖泊 DOM 在湖泊不同深度受到的地球化学过程存在差异, 其组分中腐殖酸、富里酸、蛋白类物质以及一些非荧光物质在不同深度的 DOC 中所占比例不同。另外, 由于 pH 能够显著影响溶解有机质的荧光强度, 而湖泊上下层水体 pH 值的差异也是造成荧光强度与溶解有机碳线性关系差的因素之一。

(3) 湖泊 DOM 样品的荧光峰 A 与 C 随着水深具有相同的变化趋势, 说明荧光峰 A 与 C 所代表的荧光基团之间具有类似的结构特征。与有机质结构和成熟度有关的指标 $r_{(A,C)}$ 值在 1.40—2.09 范围内, 并且红枫湖 DOM 样品的 $r_{(A,C)}$ 值随着水体深度呈下降趋势, 而百花湖 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值则随着水体深度有较大起伏, 揭示了两个湖泊水体中 DOM 的结构以及分布情况存在差异。 $r_{(A,C)}$ 值随着 pH 升高而增大(其线性相关系数红枫湖南湖 DOM 为 0.95, 百花湖 DOM 分别为 0.67 和 0.75), 说明 DOM 中的不同荧光基团对 pH 的敏感程度存在差异, 紫外区类富里酸荧光比可见区类富里酸荧光更敏感。

致谢 审稿专家对本文的修改提出了许多宝贵建议, 谨致谢忱。

参 考 文 献

张甲, 陶澍, 曹军, 2001. 中国东部土壤水溶性有机物荧光特征及地域分异. 地理学报, 56(4): 409—616

夏达英, 李宝华, 吴永森等, 1999. 海水黄色物质荧光特性的初步研究. 海洋与湖沼, 30(6): 719—725

郭卫东, 夏恩琴, 韩宇超等, 2005. 九龙江口 CDOM 的荧光特性研究. 海洋与湖沼, 36(4): 349—357

傅平青, 刘丛强, 尹祚莹等, 2004. 腐殖酸三维荧光光谱特性研究. 地球化学, 33(3): 301—308

傅平青, 刘丛强, 吴丰昌, 2005. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究. 光谱学与光谱分析, 25(12): 2024—2028

Baker A, 2001. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. Environ Sci Technol, 35: 948—953

Battin T J, 1998. Dissolved organic matter and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela. Org Geochem, 28(9/10): 561—569

Chen R F, Zhang Y, Vlahos P *et al*, 2002. The fluorescence of dissolved organic matter in the Mid-Atlantic Bight. Deep-Sea Research, 49: 4439—4459

Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A *et al*, 2003. Fluores-

cence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. Environ Sci Technol, 37: 5701—5710

Coble P G, Green S A, Blough N V *et al*, 1990. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. Nature, 348: 432—435

Coble P G, 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. Mar Chem, 51: 325—346

De Sierra M M, Donard O F X, Lamotte M *et al*, 1994. Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters. Mar Chem, 47: 27—144

De Sierra M M, Donard O F X, Etcheber H *et al*, 2001. Fluorescence and DOC contents of pore waters from coastal and deep-sea sediments in the Gulf of Biscay. Org Geochem, 32: 1319—1328

Fu P, Wu F, Liu C-Q, *et al*, 2006. Spectroscopic characterization and molecular weight distribution of DOM in sediment porewaters from Lake Erhai, southwest China. Biogeochem, 81: 179—189

Jaffé R, Boyer J N, Lu X *et al*, 2004. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. Mar Chem, 84: 195—210

Leenheer J A, Croué J-P, 2003. Characterizing aquatic dissolved organic matter. Environ Sci Technol, 37(1): 19A—26A

McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K *et al*, 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity. Limnol Oceanogr, 46: 38—48

Mobed J J, Hemmingsen S L, Autry J L *et al*, 1996. Fluorescence characterization of IHSS humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction. Environ Sci Technol, 30(10): 3061—3065

Molot L A, Dillon P J, 1997. Photolytic regulation of dissolved organic carbon in northern lakes. Global Biogeochemical Cycles, 11(3): 357—365

Mopper K, Schultz C A, 1993. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. Mar Chem, 41: 229—238

Moran M A, Zepp R G, 1997. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. Limnol Oceanogr, 42(6): 1307—1316

Patel-Sorrentino N, Mounier S, Benaim J Y, 2002. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. Wat Res, 36: 2571—2581

Senesi N, 1990. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part . The fluorescence spectroscopy approach. Anal Chim Acta, 232: 77—106

Smart P L, Finlayson B L, Rylands W D *et al*, 1976. The relation of fluorescence to dissolved organic carbon in surface waters. Wat Res, 10: 805—811

Wu F, Midorikawa T, Tanoue E, 2001a. Fluorescence properties of organic ligands for copper() in Lake Biwa

- and its rivers. *Geochemical Journal*, 35: 333—346
- Wu F, Tanoue E, 2001b. Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters. *Environ Sci Technol*, 35: 3646—3652
- Wu F, Evans R D, Dillon P J, 2003a. Separation and characterization of NOM by high-performance liquid chromatography and on-line three-dimensional excitation emission matrix fluorescence detection. *Environ Sci Technol*, 37: 3687—3693
- Wu F, Tanoue E, Liu C-Q, 2003b. Fluorescence and amino acid characteristics of molecular size fractions of DOM in the waters of Lake Biwa. *Biogeochem*, 65: 245—257

THREE-DIMENSIONAL EXCITATION EMISSION MATRIX FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF DISSOLVED ORGANIC MATTER FROM CHINESE HIGHLAND LAKES

FU Ping-Qing¹, WU Feng-Chang¹, LIU Cong-Qiang¹, LI Wen¹, BAI Ying-Chen^{1,2},
LIAO Hai-Qing^{1,2}, CHEN Jing^{1,2}

(1. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002*; 2. *Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049*)

Abstract Fluorescence spectroscopy has been widely used to elucidate the origin and structure of dissolved organic matter (DOM) since last decades. For better understanding the fluorescence of DOM in Chinese highland lakes, Lake Hongfeng and Lake Baihua in the southeastern China were chosen for research on fluorescence emission spectroscopy and three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3DEEM). Results show that traditional fluorescence emission spectra could not determine the source of DOM in a lake. With 3DEEM technique, three fluorophores in lake DOM samples could be differentiated: Peak A and B are responsible for fulvic-like fluorescence, the former is by UV-excitation and the latter by visible excitation; and Peak C, the protein-like fluorescence. The fulvic-like fluorescence was found in all samples. Protein-like fluorescence was more obvious in samples from Lake Baihua than that from Lake Hongfeng. The correlation between fluorescence and DOC concentrations of the DOM samples shows that fluorescence could not indicate DOC concentration as fluorescence could vary with pH of lake waters, and the origins and the photodegradation of lake DOM. The fluorescence index $r_{(A,C)}$, an indicator of structure and maturity of organic matter ranged from 1.40—2.09. Some $r_{(A,C)}$ values of the DOM decreased with the depth, while others fluctuated largely, indicating that the origin and chemistry of DOM changes with depth in the study lakes. In addition, some $r_{(A,C)}$ values show a linear positive relation with pH, while some others, a negative one, being the result of local argo-industrial pollution.

Key words Dissolved organic matter, Lake, Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy, Fluorescence property