

## 洱海沉积物间隙水中溶解有机质的地球化学特性

傅平青<sup>1,2</sup>, 吴丰昌<sup>1</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>

(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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 对洱海沉积物间隙水中溶解有机质(DOM)含量、紫外-可见吸收、荧光以及分子量等的垂直分布特征进行了研究。结果表明, DOC 含量在沉积物-水界面明显富集, 随后急剧下降, 6 cm 处达到最小值, 随后呈上升趋势。DOC 与吸光度值、荧光发射光谱强度之间具有一定的线性相关关系。DOM 的 E3/E4 值范围在 1~6 之间, 绝大多数在 1~3.5 之间。表征 DOM 中腐殖质来源的指标荧光指数值处于 1.48~1.59 之间, 说明 DOM 以陆源输入为主。此外, 洱海沉积物间隙水 DOM 分子量分布呈多峰分布模式, 重均分子量( $M_w$ )值在 1462~1953 Da 之间, 数均分子量( $M_n$ )值在 547~900 Da 之间, 多分散性系数  $\rho$  值在 2.02~3.05 之间。随着沉积深度增大,  $M_w$  和  $M_n$  有略微的增大趋势, 但变化不大。沉积物的氧化还原条件、微生物活动以及铁、锰氧化物等在沉积剖面的差异是控制间隙水中 DOM 各种地球化学特性的主要因素。

**关键词:** 溶解有机质; 沉积物间隙水; 荧光; 高效体积排阻色谱; 洱海; 地球化学特征

**中图分类号:** X142; P593      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-6791(2005)03-0338-07

溶解有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)普遍存在于各种天然水体及其沉积物中<sup>[1-7]</sup>。它们在水生生态系统中可以参与许多物理化学过程: 如氧和 CO<sub>2</sub> 循环、光合作用、与营养元素、痕量重金属或疏水性有机物相互作用等<sup>[3,8-10]</sup>。沉积物间隙水则是沉积物与其上覆水体之间进行物质交换的重要介质, 对沉积物间隙水中 DOM 的研究有助于我们准确理解间隙水中营养元素和重金属的地球化学行为, 估算营养元素在沉积物-水界面的扩散通量以及早期成岩作用对沉积物中营养盐的改造作用等。

近年来, 国内学者对沉积物间隙水中重金属或营养元素的地球化学行为进行了广泛研究<sup>[11-15]</sup>, 而对沉积物间隙水中有机质的地球化学特性的研究不多。马士德等<sup>[16]</sup>报道了海水 DOC、POC 及间隙水中的 DOC 分布特征, 指出间隙水 DOC 含量在 4.8~10.6 mg/L 之间。袁华茂等<sup>[17]</sup>研究了渤海沉积物中有机碳的垂直分布规律以及沉积环境对有机碳的影响。本文利用 DOC 浓度、紫外-可见光谱、荧光光谱以及高效体积排阻色谱(High-Performance Size Exclusion Chromatography, HPSEC)<sup>[1,18]</sup>等手段, 研究探讨了洱海沉积物间隙水中 DOM 的一些物理化学特性, 以期为深入理解和描述 DOM 这一复杂物质及其地球化学行为提供有用的信息。

## 1 样品与分析

洱海位于云南省大理市北郊, 为滇西最大的断陷湖, 属澜沧江水系。湖水面积 249.8 km<sup>2</sup>, 汇水面积 2470 km<sup>2</sup>, 湖水补给系数约为 10, 湖泊长 42 km, 最大宽度 9 km, 平均水深 10.5 m, 最大水深 20.9 m, 库容约 25.6 亿 m<sup>3</sup>, 湖水寄宿时间 2.75 年<sup>[19,20]</sup>。沉积物间隙水样品于 2003 年 10 月采自洱海中部深水区。采样点水深 18 m, 利用湖泊沉积物-水界面采样装置采得沉积柱芯长 30 cm, 悬浮层未经扰动, 界面水清澈透明。野外现场按照 1 cm 间隔对沉积柱芯进行精细分样, 装入 100 mL 离心管, 封口胶密封。室内使用冷冻离心机对沉积物样品离

**收稿日期:** 2004-02-25; **修订日期:** 2004-07-30

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(40403011); 国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2002CB412300); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-140)

**作者简介:** 傅平青(1974-), 男, 浙江磐安人, 博士, 主要从事环境地球化学及生物地球化学研究。

E-mail: pcfu@mail.gyig.ac.cn

心分离 30 min, 转速 4000 r/min, 倾出水立即用玻璃纤维滤膜(GF/F, Whatman, U.K.)(预先于 450℃灼烧 5 h)过滤, 装入玻璃瓶内保存在 4℃冰箱里。实验用化学试剂均为分析纯。配制溶剂等所有实验用水均为 Milli-Q 超纯水(Millipore, 18.2 MΩ·cm)。

高温催化氧化法测定样品 DOC 浓度。实验仪器为 High TOC II (Elementar, Germany)。有机碳标准为邻苯二甲酸氢钾溶液。

紫外-可见吸收光谱分析(UV 3000, Shimadzu, Japan): 在室温下, 使用 1 cm 石英样品池测定波长为 254、280、300、400 nm 的样品吸光度, 空白为 Milli-Q 超纯水。

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):  $E_x = 5$  nm,  $E_m = 10$  nm; 响应时间: 自动; 扫描速度: 1 200 nm/min; 扫描光谱进行仪器自动校正。  $E_x = 335$  nm 和 370 nm,  $E_m = 250 \sim 600$  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  $20 \pm 1$ ℃)。实验空白为 Milli-Q 超纯水。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。

利用 HPSEC 测定 DOM 的分子量分布。色谱系统为 HP1100, 色谱柱为二醇基凝胶柱( $5 \mu\text{m}$ , 60A,  $0.6 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ ), 柱温 25℃。流动相为  $0.001 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 + 0.001 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4 + 0.03 \text{ M NaCl}$  混合液, 流速为 0.500 mL/min; 紫外可变波长检测器, 检测波长 254 nm。分子量校正标准物质为丙酮和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 洱海沉积物间隙水中 DOC 含量分布特征

湖泊沉积物有机质的来源分为外源和内源两种。外源指流域水源补给过程中输入的有机物质, 内源指湖泊生物碎屑、水体浮游和底栖生物残骸等<sup>[20]</sup>。沉积物有机质可以通过吸附、配位等作用影响沉积物中痕量金属的形态、迁移转化、毒性及生物可利用性等<sup>[21]</sup>。有机质的降解过程不仅决定了沉积物中有机碳的保存、含量和垂直分布特征, 同时也影响沉积物-水界面 N、S、P 等营养元素的地球化学行为。而沉积物间隙水则是沉积物-水界面物质和能量交换最直接的介质, 但是, 间隙水 DOC 含量与沉积物有机碳含量之间似乎没有存在必然联系。通常, 沉积物间隙水 DOC 含量随着沉积深度一般呈上升趋势<sup>[2,4,5,7]</sup>。有意思的是, 洱海沉积物间隙水中 DOC 的垂直分布趋势与其它研究者<sup>[2,4,5,7]</sup>的报道并不完全一致(图 1), 其含量在沉积物-水界面达 40.0 mg/L, 随后急剧下降, 6 cm 处达到最小值 5.47 mg/L, 之后呈上升趋势, 至 28 cm 处达到最大值 56.3 mg/L。

万国江等<sup>[20]</sup>研究洱海沉积物时发现有机碳垂直剖面呈现出 3 个阶段: 即“沉降-降解-堆积”, 沉积物-水界面有机碳含量比较高, 然后随着深度逐渐下降, 10 cm 以下趋于较稳定状态。沉积物表层有机碳含量比较高, 在氧化环境下 DOC 向间隙水扩散作用比较强, 并且洱海北部湖心深水区沉积物以粘土矿物为主, 粒径小, 比表面积大, 因此造成沉积物-水界面 DOC 富集。罗莎莎等<sup>[12]</sup>研究洱海沉积物间隙水中铁、锰分布特征时指出, 洱海是一个永久性含氧湖泊, 即使在夏季, 湖水中溶解氧含量也可达 5 mg/L 以上, 锰氧化物的还原作用主要发生在沉积物 7 cm 深度以下, 7 cm 以上至界面由于溶解氧的渗透, 有机质以好氧降解为主。这与我们发现间隙水 DOC 含量在 6 cm 处最小相吻合。6 cm 以下间隙水中 DOC 含量随着深度逐渐上升, 可能是在生物和非生物还原作用下, 颗粒态

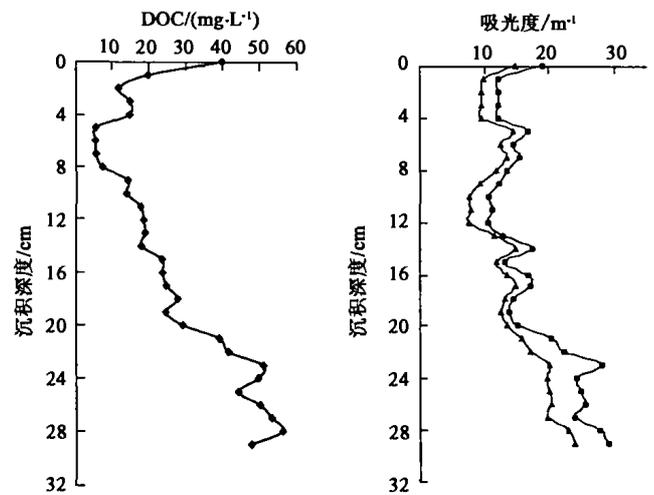


图 1 洱海沉积物间隙水中 DOC 含量(·),  $a_{254}$ (○) and  $a_{280}$ (△)的垂直分布特征

Fig.1 Vertical distribution of DOC concentrations(·),  $a_{254}$ (○) and  $a_{280}$ (△) in sediment pore water in Erhai Lake

有机质发生部分矿化作用<sup>[4]</sup>, 或者是由于一些低分子量有机酸结合形成了更加稳定的大分子物质, 以及在还原条件下, 铁、锰等金属氧化物的分解作用导致了被其吸附的有机质的再释放<sup>[2]</sup>等原因造成。

紫外-可见吸收光谱是最早应用于表征腐殖质光谱特性的分析方法之一<sup>[1,10,22,23]</sup>。由于 DOM 中含有各种亲水性有机酸、羧酸、氨基酸、碳水化合物以及腐殖酸和富里酸等<sup>[3]</sup>, 通常其吸光度值随着波长减小而增大, 且没有特征峰值。洱海沉积物间隙水中 DOM 在 254 nm 和 280 nm 处吸光度值  $a_{254}$ 、 $a_{280}$  的垂直分布特征与 DOC 的分布特征类似(图 1)。这是因为 DOM 中的主要组分如腐殖酸、富里酸以及一些芳香性氨基酸等所带的苯基、苯羟基、苯羧基等基团在这一波长具有强的吸收。

$E3/E4(a_{300}/a_{400})$  是衡量腐殖质的腐殖化程度、芳香性以及分子量等有关的参数<sup>[1,10]</sup>。一般而言, 随着  $E3/E4$  的减小, 腐殖质的腐殖化程度、芳香性及分子量相对增大。Artinger 的研究表明<sup>[10]</sup>, 一般腐殖酸的  $E3/E4$  值小于 3.5。洱海沉积物间隙水 DOM 的  $E3/E4$  值范围在 1~6 之间, 绝大多数在 1~3.5 之间(图 2)。由此可以判断, 间隙水 DOM 腐殖化程度比较高、芳香性较大, 而分子量分布应该以大分子量的腐殖酸为主, 小分子量的富里酸含量相对较少。

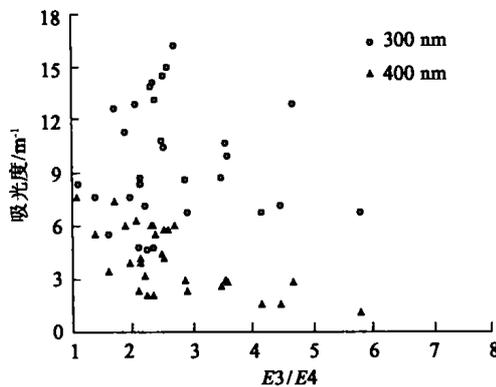


图 2 DOM 的吸光度值  $a_{300}$  和  $a_{400}$  与其比值  $E3/E4$  的关系

Fig.2 Specific absorption at 300 nm ( $E3$ ) and 400 nm ( $E4$ ) plotted versus their ratio ( $E3/E4$ ) for the DOM in sediment pore water

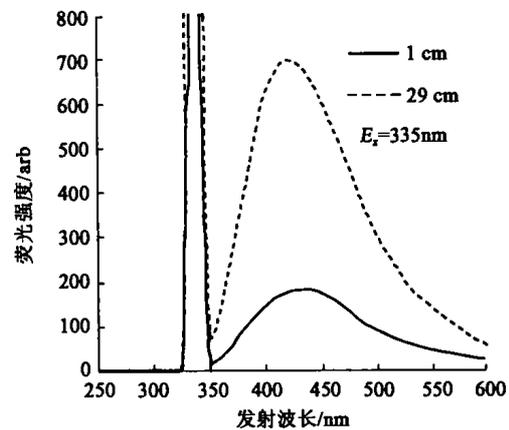


图 3 洱海沉积物间隙水 DOM 典型的荧光发射光谱图

Fig.3 Typical fluorescence emission spectra of DOM in sediment pore water in Erhai Lake

## 2.2 洱海沉积物间隙水 DOM 的荧光光谱特性

应用荧光光谱技术研究 DOM 是基于其组分中含有大量带有各种低能量  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的芳香结构或共轭生色团以及未饱和脂肪链。荧光光谱技术具有灵敏度高( $10^{-9}$ 数量级), 不破坏样品结构的优点。从洱海沉积物间隙水 DOM 的荧光发射光谱图( $E_x = 335$  nm)中可以发现, DOM 的荧光发射光谱表现为宽而无特征的荧光峰, 其荧光强度最大值出现在 430 nm 左右(图 3)。研究荧光强度的垂直分布特征知道, 荧光强度最小值出现在沉积物-水界面以下 1 cm 处, 之后就随着沉积深度逐渐增强, 基本上与 DOC 的垂直分布特征一致(图 4)。

关于 DOM 荧光强度与 DOC 两者之间的关系, 由于不同来源 DOM 的 pH、离子强度、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 DOC 中所占比例不同, 导致不同来源 DOM 的荧光强度与 DOC 之间相关性

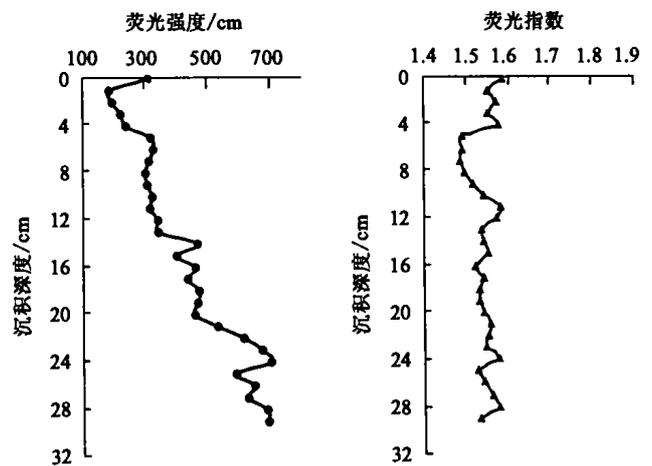


图 4 洱海沉积物间隙水 DOM 荧光强度(•)、荧光指数(▲)的垂直分布特征

Fig.4 Vertical distribution of fluorescence intensity(•) and fluorescence index(▲) of DOM in sediment pore water in Erhai Lake

差异比较大。Chen 等<sup>[24]</sup>的实验结果显示, 某些海洋 DOM 样品的荧光强度与 DOC 之间的相关系数  $r^2$  只有 0.49、0.69。在此, 我们发现洱海沉积物间隙水 DOM 的荧光强度与 DOC 之间具有一定的相关性(图 5), 相关系数为 0.76。而 Sierra 等<sup>[25]</sup>报道某孔隙水荧光强度与 DOC 之间具有显著的正相关关系( $r^2 = 0.98$ )。

有报道<sup>[22,26,27]</sup>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。 $f_{450/500}$  定义为激发光波长  $E_x = 370$  nm 时, 荧光发射光谱在 450 nm 与 500 nm 处的强度比值。McKnight 等<sup>[26]</sup>提出, 陆源 DOM 和生物来源 DOM 两个端源  $f_{450/500}$  值分别为 1.4 和 1.9, 并且 pH 对  $f_{450/500}$  值的测定影响不大。洱海沉积物间隙水 DOM 的  $f_{450/500}$  值随沉积深度的变化趋势见图 4。从图 4 可以看出, DOM 的荧光指数处于 1.48 ~ 1.59 之间, 其中沉积物-水界面 0 cm 样品的  $f_{450/500}$  值最大, 为 1.59。总体而言, 洱海沉积物间隙水 DOM 的  $f_{450/500}$  值更接近于 1.4, 说明其 DOM 中的腐殖质主要来源于陆源输入。有研究<sup>[28]</sup>指出洱海沉积物中总有机碳 (TC) 和总氮 (TN) 的比值  $C/N$  在 30 ~ 50 之间, 说明湖泊有机质以陆源输入为主, 我们的结果恰好与之吻合。因此, 荧光指数  $f_{450/500}$  也可以作为判断有机质来源的简便而灵敏的指标。另外, 荧光指数  $f_{450/500}$  与富里酸芳香性之间具有负相关关系<sup>[26]</sup>, 较低的  $f_{450/500}$  值揭示了高原湖泊沉积物间隙水中的腐殖类物质芳香性比较强, 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。

### 2.3 洱海沉积物间隙水 DOM 的分子量分布特性

沉积物不同深度其氧化还原等化学条件的差异将导致间隙水 DOM 的组成、反应性及分子量分布的差异。但是至今为止, 涉及沉积物间隙水中 DOM 分子量分布特征的研究很少。相对于超滤法测定 DOM 的分子量分布, HPSEC<sup>[1,2,6,18]</sup> (High-Pressure Size Exclusion Chromatography) 具有样品预处理过程简单, 用量少 (小于 100  $\mu$ L)、速度快 (约 15 min)、重现性好、灵敏度高等优点。并且, HPSEC 能够同时获得重均分子量 ( $M_w$ )、数均分子量 ( $M_n$ ) 及代表 DOM 分子量分布的分散程度的多分散性系数  $\rho$  ( $\rho = M_w/M_n$ ), 因此, HPSEC 是测定 DOM 分子量分布的有效手段。 $M_w$  和  $M_n$  由下述公式<sup>[1,18]</sup>求出。

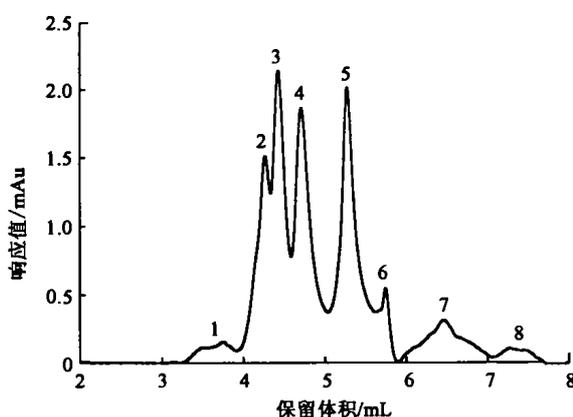


图 6 沉积物间隙水 DOM 分子量分布的 HPSEC 洗脱曲线  
Fig.6 HPSEC chromatogram of one of the sediment pore water DOM samples in Erhai Lake

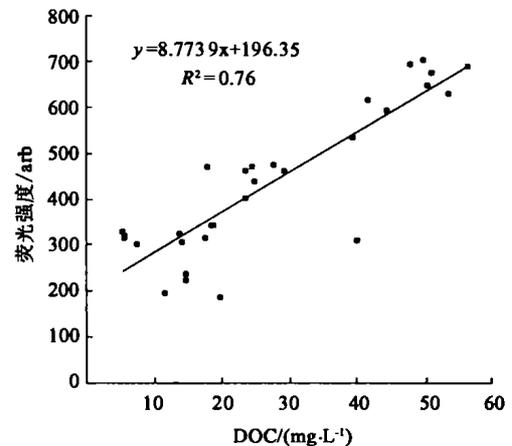


图 5 沉积物间隙水 DOC 含量与荧光发射光谱强度的关系  
Fig.5 Correlation between fluorescence intensity and DOC concentrations of DOM in sediment pore water

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

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n h_i}{\sum_{i=1}^n (h_i / M_i)} \quad (2)$$

式中  $h_i$  为 DOM 样品在洗脱体积为  $i$  时检测器的响应值, 相当于分子数量;  $M_i$  是洗脱体积为  $i$  的分子的分子量;  $n$  为样品中不同分子量的分子数量。

图 6 为洱海沉积物间隙水 DOM 的分子量分布曲线, 从沉积物-水界面 0 ~ 29 cm 深处的 DOM 分子量分布曲线都非常相似, 呈多峰分布模式。由分子量校正曲线可知, 不同峰值 (从左到右编号为 1 ~ 8) 所对应的分子量大小分别为 1: 5 465 Da、2: 3 047 Da、3: 2 545 Da、4: 1 864 Da、5: 984 Da、6: 583 Da、7: 260 Da、8: 105 Da。其中首先被洗脱的是大分子量物质如腐殖酸, 而后被洗脱的是富里酸

和一些小分子量的亲水性有机酸等。从图 6 可以看出, 间隙水 DOM 中分子量主要分布在峰 2~峰 4(即分子量在 1 864~3 047 Da)之间, 说明洱海间隙水 DOM 中的主成分是腐殖酸, 富里酸相对较少。这一结果验证了上述 E3/E4 和荧光指数  $f_{450/500}$  研究的结果。

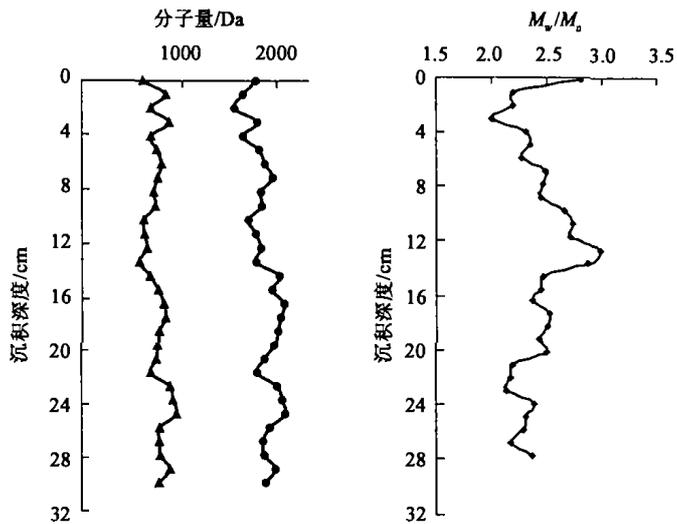


图 7 沉积物间隙水 DOM 的重均分子量  $M_w(\bullet)$ 、数均分子量  $M_n(\bullet)$  和  $\rho(\bullet)$  的垂直分布特征

Fig.7 Vertical distribution of  $M_w(\bullet)$ ,  $M_n(\bullet)$  and  $\rho(\bullet)$  of DOM in sediment pore water in Erhai Lake

随着沉积深度减小, 说明在还原环境下, 铁、锰氧化物的分解作用释放出被其吸附的大分子有机质, 以及其它生物地球化学作用如厌氧微生物活动等协同参与的结果。

### 3 结 论

本文研究了洱海沉积物间隙水中 DOM 的 DOC 浓度, 紫外吸收、荧光光谱和分子量分布等垂直分布特征, 得到以下认识和结论:

(1) 洱海沉积物间隙水 DOM 的含量(以 DOC 表示)在沉积物-水界面明显富集, 随后急剧下降, 6 cm 处达到最小值 5.47 mg/L, 之后方呈上升趋势, 至 28 cm 处达到最大值 56.3 mg/L。DOC 与吸光度值、荧光强度之间具有一定的线性相关关系。DOM 的 E3/E4 值范围在 1~6 之间, 绝大部分分布在 1~3.5 之间。因此, 间隙水 DOM 腐殖化程度比较高、芳香性较大, 而分子量分布应该以大分子量的腐殖酸为主, 小分子量的富里酸含量相对较少。

(2) 洱海沉积物间隙水 DOM 的  $f_{450/500}$  值处于 1.48~1.59 之间, 说明 DOM 主要以陆源输入为主。这一结论验证了其他研究者的结论, 并且说明荧光指数  $f_{450/500}$  也可以作为判断有机质来源的简便而灵敏的指标。

(3) 通过 HPSEC 研究表明, 洱海沉积物间隙水 DOM 样品的分子量分布曲线呈多峰分布模式, 主要分布在 1 864~3 047 Da 之间, 说明以腐殖酸类物质为主, 与 E3/E4 和  $f_{450/500}$  研究结果相吻合。其中  $M_w$  值在 1 462~1 953 Da 之间,  $M_n$  值在 547~900 Da 之间,  $\rho$  值在 2.02~3.05 之间。随沉积深度增大, 总体上  $M_w$  和  $M_n$  有略微的增大趋势, 但是变化不大。沉积物的氧化还原条件、微生物活动以及铁、锰氧化物等在沉积剖面的地球化学差异是造成沉积物间隙水中 DOM 分子量垂直分布特征以及其它地球化学特征的主要因素。

致谢: 采样及实验过程中得到黄荣贵高级工程师、魏中青博士、安宁工程师的帮助, 深表谢忱。

## 参考文献:

- [1] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(11):1853 - 1858.
- [2] Chin Y P, Traina S J, Swank C R. Abundance and properties of dissolved organic matter in pore waters of a freshwater wetland[J]. *Limnology & Oceanography*, 1998, 43(6):1287 - 1296.
- [3] Leenheer J A, Croué J-P. Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1):19A - 26A.
- [4] Burdige D J, Gardner K G. Molecular weight distribution of dissolved organic carbon in marine sediment pore waters[J]. *Marine Chemistry*, 1998, 62(1):45 - 64.
- [5] Burdige D J. Dissolved organic matter in Chesapeake Bay sediment pore waters[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(4):487 - 505.
- [6] 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.
- [7] Laskov C, Amelung W, Peiffer S. Organic matter preservation in the sediment of an acidic mining lake[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(20):4218 - 4223.
- [8] Wu F C, Mills R B, Evans R D, Dillon P J. Kinetics of metal - fulvic acid complexation using a stopped-flow technique and three-dimensional excitation emission fluorescence spectrophotometer[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(1):110 - 113.
- [9] Wu F C, Cai Y R, Evans R D, *et al.* Complexation between Hg( II ) and dissolved organic matter in stream waters: An application with fluorescence spectroscopy[J]. *Biogeochemistry*, 2004, 71(3):339 - 351.
- [10] Artinger R, Buckau G, Geyer S, *et al.* Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon[J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(1):97 - 116.
- [11] 沈志良, 陆家平, 刘兴俊. 黄河口附近海区沉积物间隙水中的营养盐[J]. *海洋学报*, 1991, 13(3):407 - 411.
- [12] 罗莎莎, 万国江, 黄荣贵. 云南洱海沉积物 - 水界面铁、锰的分布和迁移特征[J]. *重庆环境科学*, 2000, 22(6):19 - 21.
- [13] 叶曦雯, 刘素美, 张 经. 鸭绿江口潮滩沉积物间隙水中的营养盐[J]. *环境科学*, 2002, 23(3):92 - 96.
- [14] 马英军, 万国江. 湖泊沉积物-水界面微量重金属扩散作用及其水质影响研究[J]. *环境科学*, 1999, 20(2):7 - 11.
- [15] 朱广伟, 高 光, 秦伯强, 等. 浅水湖泊沉积物中磷的地球化学特征[J]. *水科学进展*, 2003, 14(6):714 - 719.
- [16] 马士德, 谢肖勃, 朱素兰. 辽东湾海域海水 DOC, POC 及间隙水中的 DOC 分布特征[J]. *海洋科学*, 1995, 19(6):46 - 50.
- [17] 袁华茂, 吕晓霞, 李学刚, 等. 自然粒度下渤海沉积物中有机碳的地球化学特征[J]. *环境化学*, 2003, 22(2):115 - 120.
- [18] Zhou Q, Cabaniss S E, Maurice P A. 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.
- [19] 陈敬安, 万国江, 陈振楼, 等. 洱海沉积物化学元素与古气候演化[J]. *地球化学*, 1999, 28(6):562 - 570.
- [20] 万国江, 白占国, 王浩然, 等. 洱海近代沉积物中碳-氮-硫-磷的地球化学记录[J]. *地球化学*, 2000, 29(2):189 - 197.
- [21] 朱广伟, 陈英旭. 沉积物中有机质的环境行为研究进展[J]. *湖泊科学*, 2001, 13(3):272 - 279.
- [22] Battin T J. Dissolved organic matter and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28(9/10):561 - 569.
- [23] 何海军, 瞿文川, 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.
- [24] Chen R F, Zhang Y, Vlahos P, *et al.* The fluorescence of dissolved organic matter in the Mid-Atlantic Bight[J]. *Deep-Sea Research II*, 2002, 49(20):4439 - 4459.
- [25] Sierra M M D, Donard O F X, Etcheber H, *et al.* Fluorescence and DOC contents of pore waters from coastal and deep-sea sediments in the Gulf of Biscay[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(11):1319 - 1328.
- [26] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff 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.
- [27] Wolfe A P, Kaushal S S, Fulton J R *et al.* Spectrofluorescence of sediment humic substances and historical changes of lacustrine organic matter provenance in response to atmospheric nutrient enrichment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(15):3217 - 3223.
- [28] 张振克, 吴瑞金, 王苏民, 等. 全新世大暖期云南洱海环境演化的湖泊沉积记录[J]. *海洋与湖沼*, 2000, 31(2):210 - 214.

## Geochemical characteristics of dissolved organic matter in the sediment pore water of Erhai Lake\*

FU Ping-qing<sup>1,2</sup>, WU Feng-chang<sup>1</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** We study the DOC concentrations, the UV-Vis absorbance, fluorescence and the molecular weight of the dissolved organic matter in the sediment pore water of Erhai Lake. DOC concentration has a high value at the sediment-water interface, with a sharp decrease within the depth of 6 cm, and, then, increases later. The vertical distributions of  $a_{254}$ ,  $a_{280}$  and fluorescence intensity at  $E_x = 335$  nm are in agree with the distribution of DOC. The  $E3/E4$  values range from 1 to 6 and most of the values are less than 3.5, which means that the DOM in sediment pore water has relatively high humification, aromaticity and molecular weight.  $f_{450/500}$  values range from 1.48 to 1.59, showing the terrestrial nature of the majority of the sediment pore water DOM. Through the HPSEC results, all the sediment pore water DOM show a multi-modal distribution of the molecular weight. Weight-average molecular weight ( $M_w$ ), which ranges from 1 462 to 1 953 Da, and number-average molecular weight ( $M_n$ ), which ranges from 547 to 900 Da, vary a little along the depth and mainly have a trend of increase. The polydispersity,  $\rho$  (the ration of  $M_w$  to  $M_n$ ) ranges from 2.02 to 3.05, which suggests that the pore water DOM resides in a relatively wide size distribution. In general, the geochemical characteristics of sediment pore water DOM are attributed to the changes in redox chemistry occurs as a function of the sediment depth, partial mineralization of particulate organic matter as a result of the biotic or abiotic reduction and the effect of metal oxide through the dissolution and formation process.

**Key words:** dissolved organic matter; sediment pore water; fluorescence; high-performance size exclusion chromatography; Erhai Lake; geochemical characteristics

\* The study is financially supported by the National Natural Science Foundation of China(No.40403011) and the National Basic Research Program of China(No.2002CB412300).