

黎文, 吴丰昌, 王静, 等. 河流-湖泊系统中溶解有机质的示踪及迁移[J]. 环境科学研究, 2012, 25(2): 133-139.

LI Wen, WU Fengchang, WANG Jing, et al. Tracing the transport of dissolved organic matter in a river-lake system[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(2): 133-139.

# 河流-湖泊系统中溶解有机质的示踪及迁移

黎文<sup>1</sup>, 吴丰昌<sup>2</sup>, 王静<sup>1</sup>, 郭建阳<sup>1</sup>, 王立英<sup>1</sup>, 白英臣<sup>2</sup>, 张润宇<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:** 应用同步和三维荧光光谱对夏季贵州红枫湖、百花湖河流-湖泊系统的 DOM(溶解有机质)进行识别和示踪, 重点揭示了人为来源 DOM 的迁移和影响。结果表明, 人为来源 DOM 比例较大的水体  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  (同步荧光光谱指数) 均大于 1,  $r(B/C)$  (三维荧光光谱指数) 较高, 287 nm 处的同步荧光峰是有机污染物的特征峰。与红枫湖表层水相比, 百花湖表层水出现明显的类蛋白荧光峰, 且  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  (2.7) 远大于红枫湖 (0.7), 指示百花湖中人为来源  $\rho(\text{DOM})$  高于红枫湖。东门桥河向百花湖输送了较多人为来源 DOM, 但在百花湖水体纵向剖面 4 m 以下受到的影响较小。经过稀释和净化百花湖出口人为来源的  $\rho(\text{DOM})$  已降至较低水平。同步荧光和三维荧光光谱联合用来识别和示踪水体中人为来源  $\rho(\text{DOM})$ 。

**关键词:** 同步荧光光谱; 三维荧光光谱; 溶解有机质; 湖泊

**中图分类号:** X142, X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-6929(2012)02-0133-07

## Tracing the Transport of Dissolved Organic Matter in a River-Lake System

LI Wen<sup>1</sup>, WU Feng-chang<sup>2</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>, GUO Jian-yang<sup>1</sup>, WANG Li-ying<sup>1</sup>, BAI Ying-chen<sup>2</sup>, ZHANG Run-yu<sup>1</sup>

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

2. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

**Abstract:** By using synchronous fluorescence spectroscopy and three-dimensional excitation emission matrix (EEM) spectroscopy, dissolved organic matter (DOM) in the Hongfeng and Baihua Lakes in Guizhou Province and their surrounding rivers were identified and traced during summer, with specific focus on the transport and influences of the anthropogenic DOMs. The results showed that the synchronous fluorescence spectroscopy index  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  of the water with high proportion of anthropogenic DOM was larger than 1. The characteristic peak was at about 287 nm, and its EEM spectroscopy index  $r(B/C)$  was larger than that of the DOM with low portion of anthropogenic sources. The synchronous fluorescence spectroscopy index  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  of the surface water of Lake Baihua (2.7) was much higher than that of Lake Hongfeng (0.7). There was an obvious protein-like fluorescence peak in the spectroscopy of Lake Baihua, which indicated a higher portion of anthropogenic DOM. The results also demonstrated that a large amount of anthropogenic DOM was transported to Lake Baihua by Dongmenqiao River, and this inflow mainly affected the water layer of 0 m to 4 m depth. After dilution and degradation,  $\rho(\text{DOM})$  decreased to a very low level by the time the water was discharged from Lake Baihua. It is useful to combine synchronous fluorescence spectroscopy with three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy for anthropogenic DOM identification and tracing in river-lake water systems.

**Key words:** synchronous fluorescence spectroscopy; three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy; dissolved organic matter; lake

收稿日期: 2011-05-15 修订日期: 2011-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(40973090); 中国科学院“西部之光”人才培养计划“西部博士项目”(2007年度)

作者简介: 黎文(1979-), 女, 湖南浏阳人, 副研究员, 博士, 主要从事环境地球化学研究, liwen\_1212@163.com.

DOM (dissolved organic matter, 溶解有机质) 在水生态系统中具有重要的生态和环境意义, 其来源可分为内源和外源<sup>[1-10]</sup>。近几十年来人类活动导致大量人为来源的有机质进入到自然水体, 成为自然水体中 DOM 的一个重要外源。DOM 的荧光光谱分

析作为一种快速简单的方法已被用于识别和示踪水体中人为来源的 DOM<sup>[11-16]</sup>.

3DEEMs (three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy, 三维荧光光谱) 能够快速有效地区分 DOM 中荧光性质不同的组分, 以指示 DOM 的组成和来源<sup>[2,15,17-20]</sup>. SFS (synchronous fluorescence spectroscopy, 同步荧光光谱) 在扫描过程中固定激发光与发射光的波长差  $\Delta\lambda$  ( $\Delta\lambda = \lambda_{Em} - \lambda_{Ex}$ ), 与传统的荧光激发或荧光发射光谱相比, 它能给出更多的结构和官能团信息<sup>[12-13,19,21]</sup>. 3DEEMs 与 SFS 结合可能提供 DOM 组成和来源方面更准确的信息.

目前对水体系统中人为来源 DOM 进行识别示踪和迁移的研究较为薄弱. 该文结合 3DEEMs 和 SFS 对贵州高原红枫湖和百花湖河流-湖泊系统的人为来源的 DOM 进行识别和示踪, 以揭示人为来源的 DOM 在自然水体内的迁移和影响因素, 为自然水体有机污染物的监测和治理提供可借鉴的手段.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

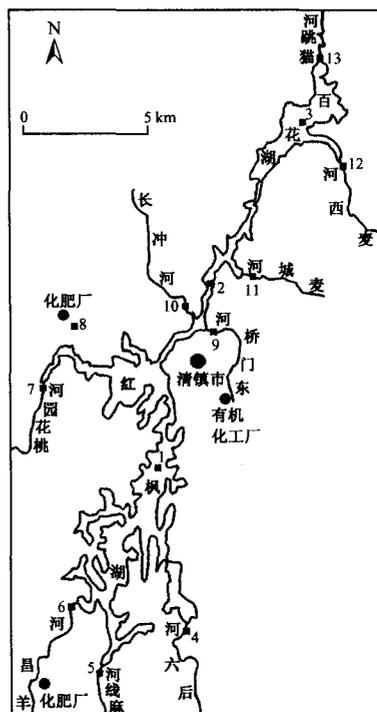
红枫湖和百花湖是位于云贵高原贵阳市郊的一个梯级人工水库系统, 湖水由红枫湖流入百花湖, 然后汇入乌江的支流猫跳河. 红枫湖的主要水源来自于 4 条入湖河流, 百花湖的主要水源是红枫湖的下泄水. 湖泊沿岸分布着农田、工矿企业和城镇<sup>[22]</sup>.

于 2004 年 8 月采集了红枫湖和百花湖及其主要入湖水源表层水样, 并用 Niskin 采样器在百花湖从上至下每隔 2 m 采集分层水样 (BH 0 m、BH 4 m、BH 6 m、BH 8 m、BH 10 m、BH 12 m 和 BH 14 m 采样点). 采样点分布见图 1. 用预先于 450 °C 灼烧 5 h 的玻璃纤维滤膜 (Whatman GF/F, 滤膜孔径 0.7  $\mu\text{m}$ ) 过滤水样, 一份滤液装于聚乙烯瓶中, 用于  $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$  的测定, 另一份滤液装于棕色玻璃瓶中用于荧光和 DOC (dissolved organic carbon, 溶解有机碳) 质量浓度的测定. 滤液在 4 °C 条件下保存并尽快测定. 固定过滤 750 mL 水后的滤膜用丙酮萃取分光光度法测定  $\rho(\text{Chla})$ .

### 1.2 分析方法

荧光光谱测定在 F-4500 型荧光光谱分析仪 (日本, Hitachi) 上完成. 所有样品 pH 为 7.46 ~ 8.77, 变化范围不大, 因此水样过滤后直接进行测定. 激发光源为 150-W 氙弧灯. 激发和发射狭缝

宽度分别为 5 和 10 nm, 扫描速度为 1 200 nm/min. 扫描光谱进行仪器自动校正. 3DEEMs 扫描  $\lambda_{Ex}$  为 220 ~ 400 nm, 步长 5 nm;  $\lambda_{Em}$  为 250 ~ 550 nm, 步长 2 nm. SFS 的  $\lambda_{Ex}$  扫描范围为 260 ~ 540 nm,  $\Delta\lambda$  分别取 20、40 和 60 nm, 选取区分最好的  $\Delta\lambda$ . 在相同条件下测 Milli-Q 超纯水的 3DEEMs 和 SFS 作为空白扣除. 使用 SigmaPlot 软件进行 SFS 和 3DEEMs 数据处理. 同时测定了  $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$  和  $\rho(\text{DOC})$  以同时指示水体的污染程度和  $\rho(\text{DOM})$ .  $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 、 $\rho(\text{DOC})$  和  $\rho(\text{Chla})$  的测定方法见文献<sup>[23]</sup>.



采样点: 1—HF (红枫湖); 2—HQ (花桥);  
3—BH (百花湖); 4—HL (后六河);  
5—MaX (麻线河); 6—YC (羊昌河);  
7—THY (桃花源河); 8—HFC (化肥厂外  
排废水); 9—DMQ (东门桥河);  
10—CC (长冲河); 11—MC (麦城河);  
12—MX (麦西河); 13—MT (猫跳河).

图 1 红枫湖和百花湖河流-湖泊系统采样点分布

Fig. 1 Sampling sites of river-lakes (Hongfeng and Baihua) system

## 2 结果与讨论

### 2.1 河流-湖泊水体系统的 3DEEMs

红枫湖样品的 3DEEMs 中出现 4 个荧光峰, 包括类腐殖质荧光峰 A ( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 240 \text{ nm}/446 \text{ nm}$ ) 和

峰 C ( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 310 \text{ nm}/414 \text{ nm}$ ), 以及类蛋白荧光峰 B ( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 280 \text{ nm}/342 \text{ nm}$ ) 和峰 D ( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 230 \text{ nm}/344 \text{ nm}$ ), 其  $r(B/C)$  (三维荧光光谱指数, 峰 B 和峰 C 强度的比值) 为 0.4 (见表 1). 类蛋白荧光峰可再细分为类色氨酸荧光峰和类酪氨酸荧光峰, 但由于酪氨酸的荧光效率低且易受水的拉曼峰干扰, 类酪氨酸荧光峰很难被检测到<sup>[15]</sup>, 笔者检测到的即为类色氨酸荧光峰. 一般认为类富里酸荧光主要反映陆源输入, 而类蛋白荧光反映生物活动来源或人为活动的影响<sup>[3,20,24]</sup>; 也有研究发现, 受生活污水影响的河水同时表现出类色氨酸荧光和类富里酸荧光<sup>[25-26]</sup>. 红枫湖主要流经农业区的 3 条入湖河流后六河 (HL 采样点)、羊昌河 (YC 采样点) 和麻线河 (MaX 采样点) 样品的 3DEEMs 中类富里酸荧光峰

A 和峰 C 占优势地位 (见表 1), 说明陆源输入是样品中 DOM 的主要来源. 以上 3 条河流均在红枫湖采样点位 (HF 采样点) 的上游流入红枫湖. 桃花园河和化肥厂废水在红枫湖采样点位 (HF 采样点) 的下游汇入. 桃花园河 (THY 采样点) 样品 3DEEMs 也显示 4 个荧光峰 (峰 A、C、B 和 D), 其荧光强度均弱于红枫湖 (HF 采样点) 样品,  $r(B/C)$  为 0.6 (见表 1), 该采样点  $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$  很高, 但  $\rho(\text{DOC})$  并不高 (见表 2 和图 2), 说明桃花园河水可能受到暂时性污染 (如动物排泄物) 的影响, 因此桃花园河 DOM 的来源与其他 3 条河流不同. 化肥厂废水  $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$  和  $\rho(\text{DOC})$  都很高 (见表 2 和图 2), 是红枫湖水的污染源之一, 其 3DEEMs 也显示 4 个荧光峰,  $r(B/C)$  为 0.8 (见表 1).

表 1 红枫湖、百花湖及主要入湖河流荧光特征

Table 1 Characterization of DOM in lakes (Hongfeng and Baihua) and their inflowing river waters using fluorescence spectroscopy

采样点	荧光峰强度				SFS <sub>287 nm</sub>	SFS <sub>332 nm</sub>	$r(287 \text{ nm}/332 \text{ nm})$	$r(B/C)$
	峰 A	峰 C	峰 D	峰 B				
BH 0 m	159	99	159	120	98.0	36.0	2.7	1.2
BH 4 m	271	128	263	121	94.0	54.0	1.7	0.9
BH 6 m	325	158	258	118	74.0	67.0	1.1	0.7
BH 8 m	376	193	295	130	76.0	83.0	0.9	0.7
BH 10 m	390	198	272	116	71.0	84.0	0.8	0.6
BH 12 m	370	197	266	117	73.0	84.0	0.9	0.6
BH 14 m	386	198	271	120	76.0	86.0	0.9	0.6
HF	272	196	82	81	58.0	82.0	0.7	0.4
HFC	374	241	308	193	159.0	121.0	1.3	0.8
DMQ	557	411	2 227	1039	835.0	241.0	3.5	2.5
MT	254	152	170	91	65.0	67.0	1.0	0.6
HQ	344	218	463	279	233.0	94.0	2.5	1.3
HL	449	264	—	—	50.0	93.0	0.5	—
MaX	475	293	64	65	—	—	—	0.2
YC	449	278	—	—	44.0	97.0	0.5	—
THY	162	99	42	62	55.0	39.0	1.4	0.6
CC	46	24	—	—	—	11.0	—	—
MC	174	104	48	42	28.0	35.0	0.8	0.4
MX	155	78	52	33	33.0	34.0	1.0	0.4

注:  $r(287 \text{ nm}/332 \text{ nm})$  为同步荧光光谱指数, 指 SFS 短波长 (287 nm) 处的峰强度与长波长 (332 nm) 处的峰强度的比值. — 表示未检测到或不存在.

表 2 红枫湖、百花湖及主要入湖水源表层水  $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$

Table 2 Ammonia content of lakes (Hongfeng and Baihua) and their inflowing river surface waters

采样点	HL	MaX	YC	HF	THY	HFC	DMQ	CC	HQ	MC	MX	BH 0 m	BH 8 m	MT
$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/(\text{mg/L})$	0.02	0.07	0.25	0.05	3.53	103	2.38	—	1.29	0.01	0.10	0.13	1.21	0.64

注: — 表示未检测到.

百花湖表层水样品的 3DEEMs 中也显示出 4 个荧光峰,与红枫湖相比其类蛋白荧光峰更明显,  $r(B/C)$  为 1.2. 百花湖流量最大的入湖河流东门桥河(DMQ 采样点)  $\rho(\text{DOC})$  是百花湖表层水的 3 倍多(见图 2),其 DOM 的 3DEEMs 显示出很强的类蛋白荧光峰 B 和 D, 荧光强度比百花湖表层水要高出一个数量级,  $r(B/C)$  为 2.5, 是所有样品中的最大值(见表 1). 东门桥河流经清镇市区,在花桥之前注入红枫湖和百花湖之间的河道,还接纳了一些工业废水,是受生活污水和工业废水混合污染的河流,其  $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$  和  $\rho(\text{DOC})$  均很高,说明其污染程度较重(见表 2 和图 2). 花桥(HQ 采样点)出现明显的 4 个荧光峰,  $r(B/C)$  为 1.3. 百花湖的其他 2 条流量较大的人湖河流麦城河(MC 采样点)和麦西河(MX 采样点)出现 4 个荧光峰,但类蛋白峰 B 和 D 的荧光强度很小,  $r(B/C)$  均为 0.4. 另一条入湖河流长冲河(CC 采样点)只检测到强度很小的类富里酸荧光峰 A 和 C,未检测到类蛋白荧光峰. 百花湖出水——猫跳河(MT 采样点)出现 4 个荧光峰,  $r(B/C)$  为 0.6,与百花湖深层水(水深  $\geq 10$  m)的比

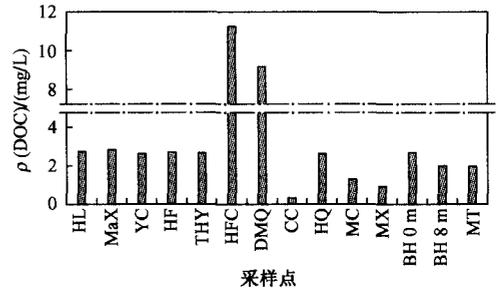


图 2 从上游至下游各采样点的  $\rho(\text{DOC})$

Fig. 2  $\rho(\text{DOC})$  of the sampling sites from upstream to downstream

值一致(见表 1).

前期研究表明,东门桥河是自然源和人为源混合污染的代表水体,而长冲河为清洁水体. 由图 3 可知,人为有机污染较重的水体会出现明显的类蛋白荧光峰. 如前所述,类蛋白荧光反映了生物活动或人为活动的影响,红枫湖和百花湖表层水  $\rho(\text{Chla})$  接近,分别为 15.2 和 15.7  $\mu\text{g/L}$ ,这可能说明藻类的活动强度接近,因此百花湖明显的类蛋白荧光峰应该来自于人为来源的 DOM.

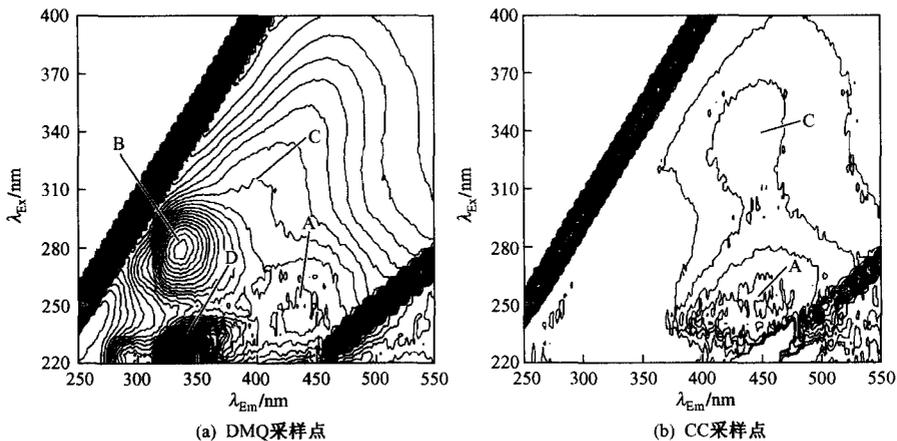


图 3 受污染水体东门桥河(DMQ 采样点)和清洁水体长冲河(CC 采样点) DOM 的 3DEEMs 图

Fig. 3 Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy of polluted water (DMQ River) and clean water (CC River)

前人研究表明,  $r(B/C)$  具有指示有机物来源和示踪有机污染物的作用. 农场产生的牛和猪粪便中有机质的  $r(B/C)$  为 2~5,干草发酵液的  $r(B/C)$  达到 20 以上,显著大于当地河水(平均值为 0.4)<sup>[15]</sup>. 对太湖入湖河口和开敞区 DOM 的研究发现,  $r(B/C)$  大于 1 指示 DOM 中生物来源(内源)比例较高<sup>[27]</sup>.

傅平青等<sup>[28]</sup>研究发现,洱海沉积物孔隙水中 DOM 的  $r(B/C)$  为 0.54~0.96,而受污染河流 DOM 的  $r(B/C)$  大于 1.5. 该研究受人为污染影响较大的水体化肥厂废水(HFC 采样点)和东门桥河水(DMQ 采样点) DOM 的  $r(B/C)$  分别为 0.8 和 2.5,均大于红枫湖表层水(HF 采样点,0.4),与前人的研究结

论一致.

## 2.2 河流-湖泊系统水体的 SFS

分别选取  $\Delta\lambda$  为 20、40 和 60 nm, 对样品进行 SFS 扫描. 预试验结果表明,  $\Delta\lambda$  为 40 nm 时峰的分最好, 因此选择  $\Delta\lambda$  为 40 nm 分析红枫湖、百花湖及其入湖水源 DOM 样品的 SFS. 红枫湖水样 (HF 采样点) 及其入湖河流羊昌河 (YC 采样点) 和化肥厂废水 (HFC 采样点) DOM 的 SFS 在  $\lambda_{Ex}$  为 286 和 334 nm 附近出现特征峰, 化肥厂废水 (HFC 采样点) DOM 还在 312 nm 处有一小峰 [见图 4(a)]. 红枫湖表层水 (HF 采样点) 和羊昌河水 (YC 采样点) DOM 的  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  分别为 0.7 和 0.5, 化肥厂废水 (HFC 采样点) 的  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  为 1.3. SANTOS 等<sup>[14]</sup> 测定纸浆厂流出的污水中提取的腐殖物质在  $\lambda_{Ex}$  为 280 nm 处出现很强的特征峰 ( $\Delta\lambda$  为 60 nm), 而未受到污染的河流上游水中的腐殖物质在  $\lambda_{Ex}$  为 280 nm 处没有峰出现. 红枫湖污染源化肥厂废水 (HFC 采样点) 在  $\lambda_{Ex}$  为 286 nm 处出现强的特征峰, 与文献 [14] 研究的纸浆厂污水的特征峰位置接近 (该试验结果  $\Delta\lambda$  为 40 nm 与  $\Delta\lambda$  为 60 nm 的 SFS 峰位置接近). 土壤中分离出的腐殖酸 SFS 特征荧光峰出现在 475 nm 附近<sup>[29]</sup>. 该研究的水体 SFS 未出现腐殖酸特征荧光峰, 这是由于水体中 DOM 的主要部分是水溶性较强的富里酸<sup>[30]</sup>. 麻线河水 (MaX 采样点) 只在 312 nm 处有一特征峰 (未标示于图 4 中).

百花湖 (BH 0 m 和 BH 8 m 采样点) 及其入湖、出湖河流 (MX、DMQ 和 MT 采样点) DOM 的 SFS 在 280~295 nm 之间、335 nm 或 346 nm 附近出现特征峰, BH 8 m 采样点样品还在 303、315 和 365 nm 处出现小峰, 猫跳河 (MT 采样点) 也在 315 nm 处出现一个小峰 [见图 4(b)(c)]. 百花湖最大的入湖河流东门桥河 (DMQ 采样点) 在 287 nm 处出现很强的峰,  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  为 3.5, 这导致了花桥 (HQ 采样点) 和百花湖表层水 (BH 0 m 采样点) 在 285 nm 处出现强的峰 [见图 4(b)(c)], 2 个采样点处  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  分别为 2.5 和 2.7 (见表 1). 另一条入湖河流长冲河 (CC 采样点) 则只在 358 nm 处出现一个很小的特征峰 (未标示于图 4 中).

受人为来源 DOM 影响较大的水体化肥厂 (HFC 采样点) 废水、东门桥河 (DMQ 采样点)、桃花园河 (THY 采样点) 水和花桥 (HQ 采样点) 水  $r(287\text{ nm}/$

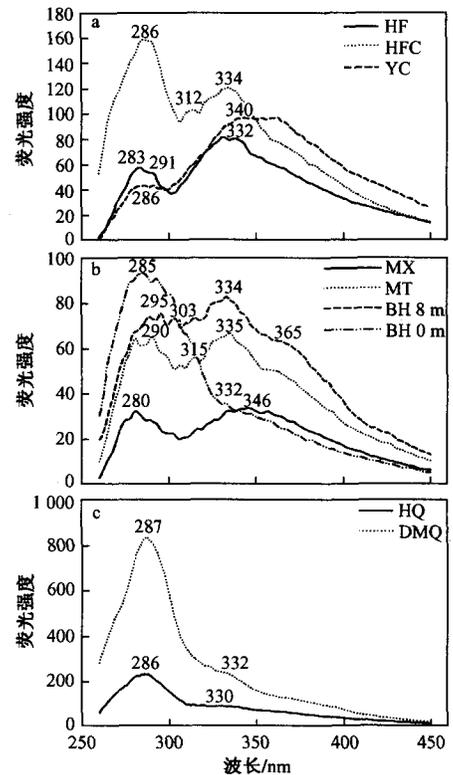


图 4 红枫湖、百花湖及典型来源样品 DOM 的 SFS ( $\Delta\lambda = 40\text{ nm}$ )

Fig. 4 Synchronous fluorescence spectroscopy of DOM in lakes (Hongfeng and Baihua) and representative source samples

332 nm) 均大于 1, 其他污染较轻的水体  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  均小于或等于 1, 可见  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  能很好地识别人为来源 DOM, 在该研究中区别的界限值为 1. 与  $r(B/C)$  相比,  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  更好地指示了桃花园河 (THY 采样点) 水中的人为来源 DOM.

## 2.3 SFS 和 3DEEMs 指示人为来源 DOM 的迁移和影响

从百花湖表层 (BH 0 m 采样点) 水到出湖水猫跳河 (MT 采样点),  $\rho(\text{DOC})$  从 2.70 mg/L 降至 1.97 mg/L,  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  从 2.7 下降到 1.0, 说明东门桥河输入到百花湖的人为来源 DOM 经过湖泊水体的稀释和净化, 流出湖泊时其质量浓度已经下降了很多. 百花湖水体 4 m 以上  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  大于 1, 4 m 以下  $r(287\text{ nm}/332\text{ nm})$  接近或小于 1, 这可能是由于湖泊水体夏季的分层现象阻止了上层污染物向下层的扩散, 使百花湖 4 m 以下水体受到外

源输入的人为来源 DOM 的影响较小。

从百花湖表层(BH 0 m 采样点)水到出湖水猫跳河(MT 采样点)水,  $r(B/C)$  从 1.2 降至 0.6, 与 SFS 的结果一致, 说明东门桥河输入到百花湖的人为来源 DOM 在从进入湖泊到流出这段过程被稀释和净化。  $r(B/C)$  同样显示百花湖水体纵向剖面上 4 m 向下  $r(B/C)$  变小, 从 6 m 到底层变化很小, 也证明百花湖 4 m 以下水体受到外源输入的人为来源 DOM 的影响较小。

表 3 为 SFS 峰强度与 3DEEMs 峰强度的相关性统计结果。由于东门桥河(DMQ 采样点)的荧光强度数值很大, 因此统计时没有包括这个样品。较长  $\lambda_{Ex}$  (332 nm) 附近的 SFS 峰强度与 4 种 3DEEMs 峰强度均呈显著相关, 说明类富里酸荧光物质和类蛋白荧光物质均产生 332 nm 附近的 SFS 峰。较短  $\lambda_{Ex}$  (287 nm) 附近的 SFS 峰强度只与类蛋白荧光峰强度呈显著相关, 说明 287 nm 附近的 SFS 峰是由类蛋白荧光物质产生的。

表 3 SFS 峰与 3DEEMs 峰强度的相关性

Table 3 Pearson correlation coefficients between fluorescence intensities of SFS peaks and EEM peaks

3DEEMs	SFS <sub>287 nm</sub>		SFS <sub>332 nm</sub>	
	R	P	R	P
峰 A	0.201	NS ( $n=16$ )	0.916	<0.01 ( $n=17$ )
峰 C	0.279	NS ( $n=16$ )	0.955	<0.01 ( $n=17$ )
峰 B	0.972	<0.01 ( $n=14$ )	0.696	<0.01 ( $n=14$ )
峰 D	0.804	<0.01 ( $n=14$ )	0.728	<0.01 ( $n=14$ )

注:  $n$  为统计样品数目; NS 表示非显著相关。

### 3 结论

a. 虽然红枫湖和百花湖表层水  $\rho(\text{DOC})$  接近, 但百花湖表层水与红枫湖表层水相比类蛋白荧光峰明显, 同时百花湖表层水  $r(287 \text{ nm}/332 \text{ nm})$  (2.7) 远大于红枫湖 (0.7), 指示在百花湖中人为来源的 DOM 更大量地存在。东门桥河向百花湖输送了较多人为来源的 DOM, 但经过了湖泊水体的稀释和净化, 流出湖泊时其质量浓度已经下降了很多, 在百花湖水体纵向剖面上 4 m 以下受到的影响较小。

b.  $r(287 \text{ nm}/332 \text{ nm})$  可用来指示同系统内水体人为来源 DOM 占总 DOM 比例的相对高低。  $r(287 \text{ nm}/332 \text{ nm})$  大于 1 说明水体受人为来源 DOM 的影响较大, 小于 1 说明受到的影响较小; 清洁水体则检测不到 287 nm 处的 SFS 峰。受人为来源 DOM 的影响较大的水体其  $r(B/C)$  较高。因此

$r(287 \text{ nm}/332 \text{ nm})$  和  $r(B/C)$  可用于监测水体人为有机污染的状况和动态变化。

c. 类富里酸荧光物质和类蛋白荧光物质均产生 332 nm 附近的 SFS 峰, 而 287 nm 附近的 SFS 峰则是由类蛋白荧光物质产生的。

### 参考文献 (References):

- [1] ZSOLNAY A. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions[J]. *Geoderma*, 2003, 113:187-209.
- [2] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51:325-346.
- [3] WU Fengchang, TANOUE E. Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35:3646-3652.
- [4] 杨春霞, 王圣瑞, 金相灿, 等. 轻组有机质对太湖沉积物氮、磷矿化的影响[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(9):1001-1007.
- [5] BARBER L B, LEENHEER J A, NOYES T I, *et al.* Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35:4805-4816.
- [6] MASH H, WESTERHOFF P K, BAKER L A, *et al.* Dissolved organic matter in Arizona reservoirs; assessment of carbonaceous sources[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35:831-843.
- [7] ZHANG Yunlin, VAN DIJK M A, LIU Mingliang, *et al.* The contribution of phytoplankton degradation to chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in eutrophic shallow lakes: field and experimental evidence[J]. *Water Res*, 2009, 43:4685-4697.
- [8] STEDMON C A, MARKAGER S. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis [J]. *Limnol Oceanogr*, 2005, 50(5):1415-1426.
- [9] KIM C, NISHIMURA Y, NAGATA T. Role of dissolved organic matter in hypolimnetic mineralization of carbon and nitrogen in a large, monomictic lake[J]. *Limnol Oceanogr*, 2006, 51(1):70-78.
- [10] 张远, 张彦, 于涛. 太湖典型湖区沉积物外源有机质贡献率研究[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(3):251-258.
- [11] 郭卫东, 黄建平, 洪华生, 等. 河口区溶解有机物三维荧光光谱的平行因子分析及其示踪特性[J]. *环境科学*, 2010, 31(6):1419-1427.
- [12] AHMAD S R, REYNOLDS D M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents [J]. *Water Res*, 1995, 29(6):1599-1602.
- [13] GALAPATE R P, BAES A U, ITO K, *et al.* Detection of domestic wastes in Kurose river using synchronous fluorescence spectroscopy[J]. *Water Res*, 1998, 32(7):2232-2239.
- [14] SANTOS E B H, FILIPE O M S, DUARTE R M B O, *et al.* Fluorescence as a tool for tracing the organic contamination from pulp mill effluents in surface waters [J]. *Acta Hydroch Hydrob*,

- 2001,28(7):364-371.
- [15] BAKER A. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring[J]. *Water Res*,2002,36:189-195.
- [16] HENDERSON R K, BAKER A, MURPHY K R, *et al.* Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems; a review[J]. *Water Res*,2009,43:863-881.
- [17] LU F, CHANG C H, LEE D J, *et al.* Dissolved organic matter with multi-peak fluorophores in landfill leachate[J]. *Chemosphere*,2009,74:575-582.
- [18] BURDIGE D J, KLINE S W, CHEN Wenhao. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters[J]. *Marine Chemistry*,2004,89:289-311.
- [19] CHEN Jie, LEBOEUF E J, DAI Sheng, *et al.* Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions[J]. *Chemosphere*,2003,50:639-647.
- [20] 傅平青,刘丛强,吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*,2005,25(12):2024-2028.
- [21] ANDRADE-EIROA A, DE-ARMAS G, ESTELA J M, *et al.* Critical approach to synchronous spectrofluorimetry: II[J]. *Trends in Analytical Chemistry*,2010,29(8):902-927.
- [22] 张维. 红枫湖、百花湖环境特征及富营养化[M]. 贵阳:贵州科技出版社,1999:1-137.
- [23] 黎文,吴丰昌,傅平青,等. 贵州红枫湖水体溶解有机质的剖面特征和季节变化[J]. *环境科学*,2006,27(10):1979-1985.
- [24] LEENHEER J A, CROUÉ J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. *Environ Sci Technol*,2003,37(1):18A-26A.
- [25] BAKER A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers[J]. *Environ Sci Technol*,2001,35:948-953.
- [26] FU Pingqing, WU Fengchang, LIU Congqiang, *et al.* Fluorescence characterization of dissolved organic matter in an urban river and its complexation with Hg(II) ion[J]. *Applied Geochemistry*,2007,22:1668-1679.
- [27] 刘明亮,张运林,秦伯强. 太湖入湖河口和开敞区 CDOM 吸收和三维荧光特征[J]. *湖泊科学*,2009,21(2):234-241.
- [28] 傅平青,刘丛强,吴丰昌,等. 洱海沉积物孔隙水中溶解有机质的三维荧光光谱特征[J]. *第四纪研究*,2004,24(6):695-700.
- [29] MIANO T M, SENESI N. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry[J]. *Sci Total Environ*,1992,117/118:41-51.
- [30] WANG Liying, WU Fengchang, ZHANG Runyu, *et al.* Characteristics of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau[J]. *J Environ Sci*,2009,21(5):581-588.

(责任编辑:郑朔方)