

# 乌江水库水体中有机胶粒的三维荧光特征研究

王 静<sup>1</sup>, 郭建阳<sup>1</sup>, 秦海波<sup>1</sup>, 徐文坡<sup>2</sup>, 樊宇红<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, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:**超滤与三维荧光光谱的结合可以表征不同类型荧光物质相对分子量的分布规律,揭示它们的来源以及组分差异。本研究用截留相对分子量为 1 000 和 10 000 的再生纤维素超滤膜,对乌江水库不同深度水体中的溶解有机质进行了分离,利用三维荧光光谱表征了 3 种不同相对分子量组分中发荧光有机质的光谱特征。结果表明:荧光物质主要存在于真溶液(< 1 000)中。水体在丰水期和枯水期的荧光峰存在差异。丰水期主要存在 4 种类型的荧光峰:类富里酸荧光 A 峰和 C 峰,类蛋白荧光峰 B 峰和 D 峰。枯水期则只表现出 3 种类型的荧光峰,类富里酸荧光峰 C 不明显,原因可能是此时水库处于蓄水状态,内部生物活动作用显著,产生的类蛋白荧光物质强度较大从而掩盖峰 C 的强度。然而 72 m 以下由于厌氧还原条件的出现,沉积物向水体释放了溶解有机质组分,原本强度被掩盖的荧光峰 C 明显出现在 1 000~10 000 组分中。

**关键词:**超滤;三维荧光光谱;溶解有机胶粒;相对分子量

中图分类号:X830 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2015)01-104-07 doi:10.14050/j.cnki.1672-9250.2015.01.015

溶解有机质相对分子量分布及其荧光特征的研究,有助于了解溶解有机质本身的结构和来源,对其生态环境效应的认识具有十分重要的作用<sup>[1]</sup>。溶解有机质的地球化学行为和活性与它们的相对分子量大小密切相关<sup>[2-3]</sup>。胶体物质是自然界中溶解有机质的一种重要存在形式,被定义为分子大小介于 1 nm(1 KD)和 1  $\mu$ m 之间的组分,包括大分子和微小的颗粒物组分。作为环境介质,它能够在很大程度上调节水生环境中痕量金属元素的浓度以及形态,制约痕量金属元素的形态转化、迁移、生物可利用性和毒性<sup>[4-8]</sup>。超滤技术(Ultrafiltration, UF)是分离溶解有机质(尤其是胶体物质)不同大小相对分子量的有效方法<sup>[9-11]</sup>。三维荧光光谱(Three-dimensional excitation emission matrix, 3DEEM)能够有效地区分溶解有机质中荧光性质不同的组分,从而可以用于表征溶解有机质的结构<sup>[12-14]</sup>。上述技术均具有用量少,不需要对样品进行提纯和提取,且操作简单,不破坏样品结构等优点。因此,它们的联合运用能够简单而有效地分离和表征溶解有机质(dissolved organic matter, DOM),对水体中 DOM 来源与演化的研究提供新的思路<sup>[15-17]</sup>。

自 70 年代以来,乌江干流进行了 11 级开发规划,乌江梯级水库系统构成了典型的“蓄水河流”。它可能表现出完全不同于天然河流的水环境演化特征,呈现出很多与深水湖泊类似的性质。基于上述理论上的推测,本研究采用超滤技术对水体中的有机质进行分离后,结合三维荧光光谱表征水体中不同相对分子量大小的溶解有机质组分(尤其是胶体物质)的结构性质,并对乌江水库水生生态环境中溶解有机质的循环转化进行比较深入的分析,为库区水环境污染监测与治理提供理论依据。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 样品采集

分别于 2012 年 8 月和 2013 年 12 月对乌江水库纵向水体剖面进行水样的采集,采样点坐标为 27°19'9.7" N, 106°45'1.3" E。整个水体纵向剖面利用美国 YSI 6600V2 水质参数仪实时测定剖面水体 pH 值、氧化还原电位(ORP)、温度、电导率、溶解氧(DO)等参数。根据现场测得的水质参数变化选择不同深度的水体进行样品采集,每个样品采集 3~4 L。带回实验室后立即用灼烧过的 Whatman 玻璃

收稿日期:2014-08-22;改回日期:2014-10-30

基金项目:国家自然科学基金项目(41103081);贵州省科学技术基金[2011]2357号。

第一作者简介:王静(1979—),女,高级工程师,博士,主要从事水体中溶解有机质的地球化学研究。E-mail:wangjing@vip.gygj.ac.cn。

纤维(GF/F,马弗炉 450 °C 灼烧 5 h)膜初步过滤后,样品 4 °C 保存用于后期的超滤处理。

### 1.2 样品超滤处理

丰水期,受水库开闸泻洪的影响,整个库区水动力条件强,受降雨影响较大,库区有机质含量小,且纵向剖面水体变化比较紊乱。枯水期整个水库处于蓄水状态,水动力条件弱,受外界干扰小,更能反映水库内部的生物地球化学作用过程。因此,主要选择枯水期几个水化学参数明显变化的水样(分别为 0 m,36 m,56 m,72 m,76 m,90 m)进行超滤处理。超滤装置采用 Stirred cells 8400 型(Millipore)搅拌式超滤器,用高纯氩气加压,压强保持在 0.3~0.4 MPa。将一定体积经 Whatman GF/F 膜过滤后的水样装入超滤装置中,用截留相对分子量为 1 KD,10 KD 的再生纤维素膜(Ultracel Amicon YM10)进行超滤分离。超滤过程将滤液(过 GF/F 膜)分成了 3 部分,分别为大于 10 KD 的大分子量胶体浓缩液,1~10 KD 的中等分子量胶体浓缩液,小于 1 KD 的真溶液。滤液分别收集 30~50 mL,储存于 50 mL 的玻璃瓶中,并密封避光保存于小于 4 °C 冰箱中,用于 DOC 及三维荧光光谱的分析测定。

### 1.3 测试与分析

水样中溶解有机碳含量(Dissolved Organic Carbon,DOC)利用湿法氧化法测定,所用仪器为美国 OI 公司的 Aurora 1030 型总有机碳分子仪。 $A_{254}$ 吸收峰用瑞利 UV-1801 测定,石英样品池的长度( $l$ )为 1 cm。荧光光谱测定在 Hitachi F-4600 型荧光光谱分析仪上进行。激发光源是 150-W 汞弧灯;PMT 电压为 700 V;信噪比大于 110;激发和发射带通均是 5 nm;响应时间选择自动;扫描速度是 1 200 nm/min;扫描光谱进行仪器自动校正。三维荧光光谱扫描范围设定为激发波长 200~400 nm,发射波长 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 °C)。实验空白为 Milli-Q 超纯水(Millipore,18.2 M $\Omega$ ·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 2001 (SPSS)软件进行三维荧光光谱数据处理。同时计算荧光指数  $f_{450/500}$ (定义为  $E_x=370$  nm 时, $E_m=450$  nm 和  $E_m=500$  nm 处荧光强度对比)。 $r_{(B,D)}$ (类蛋白荧光峰 B 和 D 强度的比值)和  $r_{(A,D)}$ (类富里酸荧光峰 A 和类蛋白荧光峰 D 强度的比值)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 枯水期和丰水期 T,pH,ORP,DO,DOC 等水质参数的变化

图 1 显示了乌江水库丰水期和枯水期各种参数的变化情况。如图 1 所示,乌江水库在丰水期(8 月)明显出现两个温跃层:表层水体 0~4 m,底层水体 72~76 m;进入枯水期(12 月),表层水体的温跃层消失,而底层水体的温跃层却仍然存在。丰水期水库水体 pH 的变化趋势与 T 一致,而枯水期水库水体 pH 在 34~36 m 深处急剧变化,底层温跃层则无明显变化。丰水期 DOC 变化范围为 0.1~0.6 mg/L,整个水体剖面 DOC 含量变化较为紊乱。76 m 以下 DOC 含量降低,DO 小于 1 mg/L,ORP 电位表现为正值,略有增加趋势,这可能受水库泄洪影响,内部水动力作用强,上下水层交换较为频繁,即使是下层滞水带仍表现为厌氧弱氧化状态,水体主要发生溶解有机质的氧化降解作用。枯水期 76 m 以下 DO 迅速降低到 0.2 mg/L,这和中部水体 DO 还略有增加趋势完全不同,ORP 值突然变为负值。DOC 变化范围为 0.9~1.8 mg/L,中上层水体 DOC 含量无明显变化,底层水体 72 m 以下,DOC 有增加趋势,90 m 水样 DOC 含量明显增加到 1.8 mg/L。此时,水库处于蓄水状态,内部水动力作用小,上下层水体交换作用弱,下层滞水带随着厌氧程度的不断加深,已经完全转变为还原环境,可能受到底层沉积物向水体释放有机质的影响,DOC 含量显著增加。

### 2.2 枯水期和丰水期水体的三维荧光光谱特征

丰水期库区水体整个剖面均存在 4 种类型的荧光峰(如图 2 W-0 m GF/F,W-90 m GF/F 所示),类富里酸荧光峰:A 峰  $E_x/E_m=240\sim 250$  nm/420~440 nm,C 峰  $E_x/E_m=310\sim 320$  nm/400~420 nm;类蛋白荧光峰:B 峰  $E_x/E_m=275$  nm/330~345 nm,D 峰  $E_x/E_m=230$  nm/330~351 nm。各荧光峰强度较小,且无明显变化趋势。原因有可能是库区水体受降雨的稀释作用,加之周围植被覆盖好,陆源有机质输入少,使得整个库区在丰水期表现出较低的有机质含量,发荧光物质含量低,荧光强度小。枯水期库区水体中主要显示了 3 种类型的荧光峰(如图 2 D-0 m GF/F,D-90 m GF/F 所示):类富里酸荧光峰 A 峰  $E_x/E_m=220\sim 240$  nm/390~420 nm;类蛋白荧光峰:B 峰  $E_x/E_m=280$  nm/327~

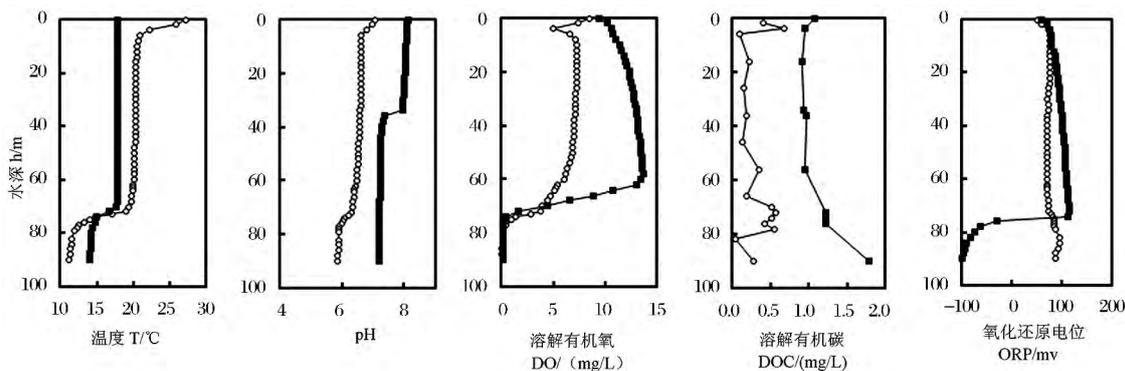


图1 丰水期(○)和枯水期(■)各水质参数的变化

Fig.1 The variation of water quality parameters in wet season(○) and dry season(■)

330 nm, D 峰  $Ex/Em = 230 \text{ nm}/340 \sim 351 \text{ nm}$ 。和丰水期比较,类富里酸荧光峰 C 消失了,可能是该类荧光物质含量低,其峰强度被其它峰掩盖,这点可以从所有超滤各组分样品的光谱测量结果得到证实。在荧光峰 C 形成的区域,荧光强度从低激发波长向高激发波长呈逐渐下降趋势,但没有形成明显的荧光峰 C,而位于下方紫外区的类蛋白荧光峰强度则较强,掩盖了荧光峰 C 的产生。同时,枯水期 76 m 以下水样 1~10 KD 水样中表现出了明显的类富里酸荧光峰 C:  $Ex/Em = 310 \sim 320 \text{ nm}/400 \sim 420 \text{ nm}$ (如表 1 所示),而原液中仍然没有该峰的存在,进一步说明此时水体中有该类荧光物质 C 存在,只是因为其在原液(GF/F 组分)含量小被掩盖,超滤处理后因其相对分子量集中在 1~10 KD,因此被截留保存下来。在整个水体剖面,类富里酸荧光物质强度表现为从上而下逐渐增加的趋势,说明该类物质主要受有机质降解作用不断减弱而逐渐累积。类蛋白荧光物质则表现为先减小后增加的趋势(72 m 为转折点),原因是表层水体微生物剧烈,新近生成的类蛋白荧光物质较多,越往下生物活动逐渐减弱,类蛋白荧光物质含量减小,到了底部受到沉积物向水体释放有机质的影响,荧光强度显著增加。

### 2.3 枯水期溶解有机质的性质及不同相对分子量组分的三维荧光光谱特征

对枯水期部分水样进行超滤处理,结果显示 DOC 的回收率保持在 95%~105%,  $A_{254}$  的回收率为 90%~106%(表 1 所示),因此认为整个超滤过程无明显有机质损失或者污染。不同组分有机质 DOC 所占比例大致为:大于 10 KD 组分 2%~5%, 1~10 KD 组分 4%~24%, 小于 1 KD 组分 73%~94%。整个水体剖面大于 10 KD 组分所占比例无

显著变化,小于 1 KD 和 1~10 KD 组分比例有明显变化,尤其是底部水体(72 m 以下),1~10 KD 组分所占比例明显增加,且越接近底层(90 m)1~10 KD 组分所占比例越高,同时 DOC 含量也越高。原因是由于底部厌氧还原环境的形成,有机质难以继续发生氧化降解作用形成 <1 KD 的有机质组分,因此较大相对分子量有机质组分所占比例增加。此时,各组分 DOC 含量明显增加,说明有新的有机质来源,有可能是沉积物向水体释放了部分沉降下来的难降解有机质,且这部分有机质分子量较大。

不同相对分子量的组分其荧光光谱特征表现明显不同(如表 1 所示),大于 10 KD 组分中只表现为类蛋白荧光峰 B 和 D,没有类富里酸荧光物质 A 和 C 峰存在,说明类富里酸荧光物质 A, C 相对分子量较小,主要集中在小于 10 KD 的组分中,原因是该类物质主要来源于土壤和水体中动植物分解残体,经过了较长时间的降解,分子量相对较小。类蛋白荧光物质 B 和 D 在不同深度水体中表现存在差异。72 m 以上水体它们分布在不同相对分子量的组分中;而 72 m 以下,类蛋白荧光物质分别出现在小于 1 KD 和大于 10 KD 的组分中。1~10 KD 组分中则没有出现明显的类蛋白荧光峰 B 和 D,只表现出类富里酸荧光峰 A 或 C(如图 2 D-72 m 1~10 KD, D-90 m 1~10 KD 所示)。此时,72 m 水样 1~10 KD 只表现出类富里酸荧光峰 A,暂无明显的类富里酸荧光峰 C 出现,而 76 m 和 90 m 水样则明显出现类富里酸荧光峰 C,该类物质主要来源于沉积物中难降解类富里酸物质向水体的释放。这和 Baker 等<sup>[18]</sup>研究结果一致,其研究表明可见区类富里酸荧光峰 C 是由相对稳定,较高分子量的芳香性类富里酸物质产生。同时,由于含量明显增加的相对分子

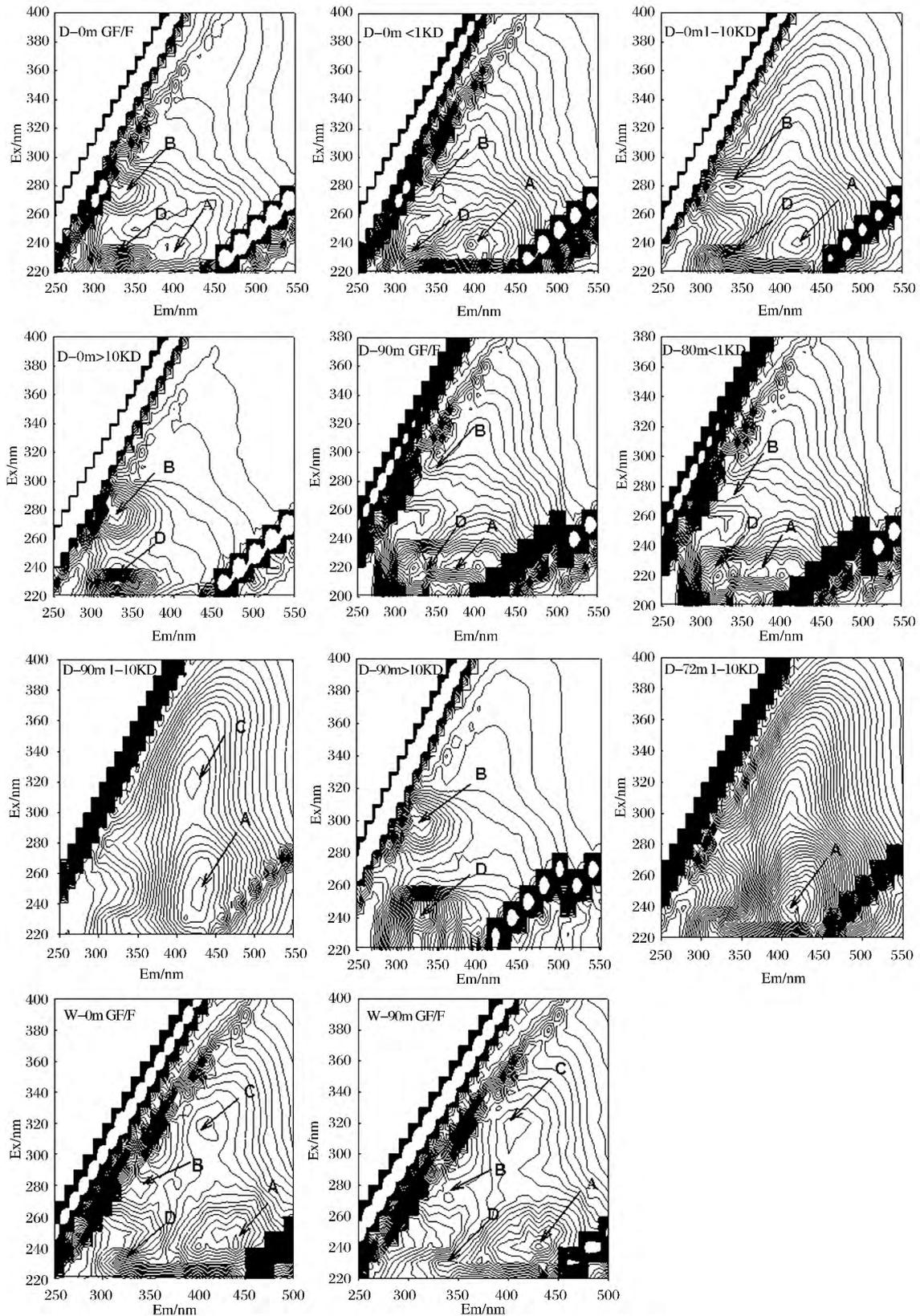


图 2 样品的三维荧光光谱特征(D-枯水期,W-丰水期)

Fig. 2 The three-dimensional excitation-emission matrix (3DEEM) fluorescence spectroscopy of samples(D-dry season,W-wet season)

量集中在1~10 KD的类富里酸荧光物质A或C吸收强度太大,掩盖了相对分子量为1~10 KD的类蛋白荧光物质B和D的吸收峰。

类蛋白荧光物质存在于不同相对分子量的组分中,其来源存在明显差异。其中,小于1 KD的组分主要为降解后生成的小分子简单芳香族蛋白质物质,而大于10 KD的类蛋白荧光物质则主要来源于浮游生物,细菌等作用下新近生成的物质,这和Wu等<sup>[14]</sup>的研究结果一致,其研究结果显示Biwa湖泊中类蛋白荧光物质主要集中在0.1  $\mu\text{m-GF/F}$ 的组分中。

#### 2.4 枯水期荧光参数的变化特征

类蛋白荧光物质一般是新近生物活动(浮游植物以及微生物)分解作用形成,而类腐殖质则大多来源于死亡生物物质经微生物降解产生。Mopper

等<sup>[19]</sup>指出类蛋白荧光和类腐殖质荧光分别代表新和老溶解有机质, $r_{(A,D)}$ 比值的增加能够反映库区水体中新老DOM的变化。 $r_{(B,D)}$ 能够指示水体中蛋白质等的组成及降解情况<sup>[20]</sup>。枯水期72 m以上(表1所示), $r_{(A,D)}$ 呈现增加趋势,而 $r_{(B,D)}$ 则表现出减小的趋势,说明此时水体主要发生有机质的氧化降解作用。表层水体由于微生物活动剧烈,新近生成的有机质含量较高,越往下微生物活动减弱,因此老DOM含量逐渐累积, $r_{(A,D)}$ 增加。到了72 m以下, $r_{(B,D)}$ 表现出较为稳定的值,且低于上部水体,原因是在厌氧还原条件下,沉积物向水体重新释放了部分难降解物质。 $r_{(A,D)}$ 表现出下降趋势,说明此时水体中的DOM组成发生了变化。可能原因有两个,一是沉积物向水体释放的类蛋白荧光物质强度明显高于类富里酸荧光物质的强度;二是越接近沉积物

表1 枯水期水样超滤各组分有机质性质

Table 1 The properties of different fluorescence materials in dry season samples

样品名	DOC / $\mu\text{MC}$	$A_{254}$ /(10~4 $\text{cm}^{-1}$ )	B峰		D峰		A峰		C峰		FI	$r_{(B,D)}$	$r_{(A,D)}$	
			Ex/Em /nm	Data /arb	Ex/Em /nm	Data /arb	Ex/Em /nm	Data /arb	Ex/Em /nm	Data /arb				
D-0 m	GF/F 滤液	89	220	280/330	138	230/340	189	240/390	97	—	—	1.61	0.73	0.51
	<1 KD	74(85)	206(88)	278/327	73.2	230/341	101	240/390	98	—	—	1.85	0.72	0.97
	1~10 KD	9(10)	23(10)	281/338	473	230/330	671	240/420	672	—	—	1.62	0.7	1.00
	>10 KD	4(5)	6(2)	279/330	339	230/330	544	—	—	—	—	1.89	0.62	—
	回收率	96	106	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D-36 m	GF/F 滤液	81	250	280/330	80.1	230/344	114	240/390	104	—	—	1.67	0.70	0.91
	<1 KD	77(94)	215(96)	277/340	60.4	240/320	86	240/400	107	—	—	1.96	0.70	1.24
	1~10 KD	3(4)	4(2)	280/325	229	230/330	355	230/400	128	—	—	1.56	0.64	0.36
	>10 KD	2(2)	5(2)	280/326	151	230/330	237	—	—	—	—	1.69	0.64	—
	回收率	102	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D-56 m	GF/F 滤液	80	240	280/328	83.4	230/340	123	240/400	106	—	—	1.96	0.68	0.86
	<1 KD	73(91)	215(94)	280/333	64.8	230/340	104	240/392	107	—	—	1.68	0.62	1.03
	1~10 KD	4(5)	9(4)	280/330	184	230/340	322	240/400	242	—	—	1.73	0.57	0.75
	>10 KD	3(4)	4(2)	280/330	249	230/330	362	—	—	—	—	1.95	0.69	—
	回收率	100	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D-72 m	GF/F 滤液	102	270	284/331	77.1	230/351	137	240/400	144	—	—	1.84	0.56	1.05
	<1 KD	83(78)	205(82)	280/331	63.2	230/330	110	240/400	116	—	—	1.8	0.58	1.05
	1~10 KD	18(17)	38(15)	—	—	—	—	240/410	879	—	—	1.68	—	—
	>10 KD	5(5)	7(3)	280/310	204	230/330	369	—	—	—	—	1.73	0.55	—
	回收率	99	92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D-76 m	GF/F 滤液	110	290	280/329	97.8	230/340	175	230/390	164	—	—	1.99	0.56	0.94
	<1 KD	98(82)	223(82)	280/334	71	230/330	154	230/390	143	—	—	1.80	0.46	0.93
	1~10 KD	17(14)	43(16)	—	—	—	—	230/420	961	310/420	508	1.71	—	—
	>10 KD	5(4)	7(2)	280/330	281	230/330	518	—	—	—	—	—	0.54	—
	回收率	108	94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D-90 m	GF/F 滤液	150	320	280/327	143	230/340	264	220/410	227	—	—	—	0.54	0.86
	<1 KD	105(73)	205(68)	280/340	100	220/340	207	220/410	198	—	—	—	0.49	0.96
	1~10 KD	34(24)	88(29)	—	—	—	—	240/420	1048	320/420	793	—	—	—
	>10 KD	4(3)	9(3)	280/330	453	230/330	856	—	—	—	—	—	0.53	—
	回收率	96	94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注:括号内为不同分子量组分所占百分比, — 表示无该项。

表面,厌氧还原细菌的作用使得类蛋白荧光 D 物质荧光强度越强。

$f_{450/500}$  值可用于研究和表征水体中 DOM 中类腐殖物质的来源。McKnight 等<sup>[21]</sup> 发现陆源和内源的类腐殖荧光物质的分别为 1.4 和 1.9。丰水期整个水体纵向剖面 FI 变化范围为 1.7~1.8, 枯水期变化范围为 1.6~2.0。FI 的变化范围均显示库区水体中 DOM 主要由生物作用控制。与前面的讨论一致,即使在丰水期降雨带入库区的陆源有机质也无明显增加趋势。到了枯水期,库区进入蓄水状态,生物活动的作用逐渐显现出来,FI 指数变化范围明显增加。

### 3 结 论

1) 库区水体中的荧光物质主要存在于相对分

子量 <1 KD 的真溶液中。随着有机质的相对分子量增加,各类荧光物质含量均减小。不同相对分子量组分中的荧光物质存在差异。类蛋白荧光物质在各种相对分子量的组分中均有分布,而类富里酸荧光物质则集中在相对分子量较小(<10 KD)的组分中。

2) 水体纵向剖面有机质的三维荧光光谱特征显示:丰水期整个水体剖面受内部强水动力作用的影响主要发生有机质的氧化降解作用。而在枯水期,72 m 以上水体主要发生有机质的氧化降解作用,72 m 以下随着厌氧还原环境的形成,沉积物向水体重新释放部分难降解的有机质。

3) 枯水期水库处于蓄水状态,内部生物活动明显,将超滤和三维荧光光谱特征联用能够很好地指示水体内部的生物地球化学作用。

### 参 考 文 献

- [1] Kilduff J E, Mattaraj S, Wigton A, *et al.* Effects of reverse osmosis isolation on the reactivity of naturally occurring dissolved organic matter in physicochemical process[J]. *Water Research*, 2004, 38(4): 1 026—1 036.
- [2] Hertkorn N, Claus H, Schmitt-Kopplin P, *et al.* Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(16): 4 334—4 345.
- [3] Amy G L, Sierka R A, Bedessem J, *et al.* Molecular size distribution of dissolved organic matter[J]. *Journal of American Water Works Association*, 1992, 84(6): 67—75.
- [4] Dissanayake C B. Metal-organic interactions in environmental pollution[J]. *International Journal of Environmental Studies*, 1983, 22(1): 25—42.
- [5] Orlandini K A, Penrose W R, Harvey B R, *et al.* Colloidal behavior of actinides in an oligotrophic lake[J]. *Environmental Science and Technology*, 1990, 24(5): 706—712.
- [6] Ravichandran M. Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(3): 319—331.
- [7] Stolpe B, Guo L D, Shiller A M, *et al.* Size and composition of colloidal organic matter and trace elements in the Mississippi River, Pearl River and the northern Gulf of Mexico, as characterized by flow field-flow fractionation[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 118(3-4): 119—128.
- [8] Tang D G, Warnken K W, Santschi P H. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 78(1): 29—45.
- [9] Kececioglu J, Ming L, Tromp J, *et al.* Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential flow ultrafiltration[J]. *Marine Chemistry*, 1997, 57(3-4): 243—263.
- [10] Gustafsson O, Buesseler K O, Gschwend P M. On the integrity of cross-flow filtration for collecting marine organic colloids[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 55(3-4): 93—111.
- [11] Muller M B, Fritz W, Lankes U, *et al.* Ultrafiltration of nonionic surfactants and dissolved organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(4): 1 124—1 132.
- [12] Coble P G, Green S A, Blough N V, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy[J]. *Nature*, 1990, 348(29): 432—435.
- [13] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325—346.

- [14] 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.
- [15] Liu R X, Lead J R, Baker A. Fluorescence characterization of cross flow ultrafiltration derived freshwater colloidal and dissolved organic matter[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(7): 1 304–1 311.
- [16] Yoshioka T, Mostofa K M G, Konohira E, *et al.* Distribution and characteristics of molecular size fractions of freshwater dissolved organic matter in watershed environments; its implication to degradation[J]. *Limnology*, 2007, 8(1): 29–44.
- [17] Guo L D, Wen L S, Tang D G, *et al.* Re-examination of cross-flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids: evidence from molecular probes[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 69(3-4): 75–90.
- [18] Baker A, Curry M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills[J]. *Water Research*, 2004, 38(10): 2 605–2 613.
- [19] Mopper K, Schultz C A. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components[J]. *Marine Chemistry*, 1993, 41(1/3): 229–238.
- [20] 蒋凤华, 杨黄浩, 黎先春, 等. 胶州湾海水溶解有机物三维荧光特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(9): 1 765–1 769.
- [21] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K *et al.* Spectrafluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity. *Limnology Oceanography*, 2001, 46(8): 38–48.

## Research on the Characterization of Three Dimensional Excitation-emission Matrix of Dissolved Organic Colloids in Wujiang Reservoir

WANG Jing<sup>1</sup>, GUO Jianyang<sup>1</sup>, QIN Haibo<sup>1</sup>, XU Wenpo<sup>2</sup>, FAN Yuhong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The combination of ultrafiltration, three-dimensional excitation-emission matrix (3DEEM) fluorescence spectroscopy was used to characterize the molecular weight distribution properties of different fluorescence materials, further revealing the differences in the sources and components. Dissolved organic matter (DOM) from different depth of Wujiang Reservoir fractionated by ultrafiltration with a nominal 1 000 and 10 000 molecular weight cut off regenerated cellulose membrane, then 3DEEM spectrophotometry was applied to investigate the characteristics of high molecular weight colloids (>10 000), middle molecular weight colloids(1 000–10 000) and true dissolved solutions(<1 000). The result indicated that fluorescence substances mostly existed in true dissolved solution. The types of fluorescence peak were different in wet season and dry season. There were four fluorescence peaks in wet season: the fulvic acid-like peak A and C, the protein-like peak B and D. The fulvic acid-like peak C disappeared in dry season, because the intensity of protein-like peaks were too strong to cover the intensity of peak C. In dry season, the reservoir retained water and the process of microorganism got more and more active, it produced newly protein-like substances. With the anaerobic-reductive surroundings established below the depth of 72 m, some dissolved organic matter released from the sediment again, which resulted in the intensity of fulvic acid-like peak C enhanced, it appeared in the middle molecular weight colloids.

**Key words:** ultrafiltration; three-dimensional excitation-emission matrix; dissolved organic colloids; relative molecular weight