

# 水体中溶解有机物的特性与测量

赵南京<sup>1</sup>, 刘文清<sup>1</sup>, 张玉钧<sup>1</sup>, 李宏斌<sup>1</sup>,

刘 诚<sup>2</sup>, 王志刚<sup>1</sup>, 刘建国<sup>1</sup>, 魏庆农<sup>1</sup>, 杨立书<sup>1</sup>

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学物理系, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 系统评述了水体中溶解有机物的特性及测量方法。介绍了水体中溶解有机物的研究概况, 指出了开展水体中溶解有机物定量监测的必要性; 详述了水体中溶解有机物的激光诱导荧光测量方法、对水体中有机物荧光光谱进行分析的特征光谱荧光标记技术和荧光强度归一化处理技术, 以及利用激光诱导荧光方法测量水体中溶解有机物浓度的标定方法; 综述了多种因素对利用激光诱导荧光方法测量的影响。

**关键词:** 环境水体; 溶解有机物; 激光诱导荧光; 遥感监测

**中图分类号:** X832; O433.54; G353.11

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-6791(2007)04-0623-09

溶解有机物(dissolved organic matter, DOM)这一概念在 20 世纪早期就已提出, 80 年代以后, 国外有关 DOM 的文献报道颇多, 但是我国有关 DOM 的研究至今仍极少深入开展。目前对 DOM 的结构特征了解甚少, 国外用红外光谱和核磁共振谱<sup>[1]</sup>等手段对 DOM 进行分析, 仅获得了一些分子官能团的结构信息, 研究了 DOM 在水中循环过程的一些规律<sup>[2,3]</sup>。从 DOM 分子大小、尺度分布、功能团以及其在水体中的动力学过程等方面积累了大量的资料, 但对低分子量 DOM 的化学特性及动力学过程方面的了解还不够完善, 尤其是为什么微生物难以降解水体中低分子量的 DOM 还没有明确的答案; 对于高分子量的 DOM, 近年来使用核磁共振光谱的研究结果给出了高分子量 DOM 作为生物高聚物功能团的主要部分是可鉴别出的; 但生物高聚物如何向 DOM 的转化仍有待于研究<sup>[4-6]</sup>。近年来通过对 DOM 光化学降解, 对细菌核酸中<sup>14</sup>C 含量、深海中溶解有机碳(DOC)的梯度变化以及细菌对 DOM 产物的贡献的研究<sup>[7-12]</sup>, 使人们对 DOM 也只是有了一个初步的了解, 在 DOM 的产生、转化及分解等生物学循环过程方面仍是要解决的难题。

在一些常规监测技术的基础上, 所发展的探测环境水体中 DOM 含量的新方法, 研究最多的就是利用激光诱导荧光技术研究水体中 DOM 的特性<sup>[13-15]</sup>。CHEKALYUK A M 等<sup>[16]</sup>利用激光诱导有机分子的荧光饱和效应研究了有机分子的荧光寿命, Fadeev V V 等<sup>[17]</sup>、Victor I 等<sup>[18]</sup>和 Patsayeva S 等<sup>[19-21]</sup>用激光诱导复杂有机分子荧光饱和光谱学获得了一些有机分子的荧光寿命、吸收截面、激发速率和单重态——单重态荧光猝灭常数。国内用荧光方法研究环境水体问题的很少, 阎吉祥等<sup>[22]</sup>在实验室用荧光光谱技术研究了一些有机物的荧光特征; 官晟等<sup>[23]</sup>和张景超等<sup>[24]</sup>用激光诱导荧光方法研究了海水中叶绿素 a 的特性。中国科学安徽精密机械研究所 2003 年用激光诱导荧光方法研究环境水体的污染监测。用 Nd: YAG 的二倍频(532 nm)和三倍频(355 nm)激光诱导水体中 DOM 的荧光, 研究荧光光谱特性<sup>[25-28]</sup>并反演出 DOM 的浓度。用最小二乘——高斯拟合方法<sup>[29]</sup>研究了有机分子荧光强度与浓度的关系, 用径向基函数网络的激光诱导荧光特征光谱分离算法<sup>[30]</sup>研究了有机分子的荧光特性。由于 DOM 是一种非常复杂、包含一系列化学性质各异的化合物, 确定 DOM 的组分相当困难。一些研究人员提出 DOM 的一些特殊作用的基团与有机污染物的配合是 DOM 有机污染物环境行为的影响的主要作用方式。目前 DOM 对有机污染物的环境行为影响的影响机制以及 DOM 与有机污染物的结合方式还不清楚, 都

收稿日期: 2005-10-27; 修订日期: 2006-02-13

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性资助项目(KGCX2-SW-111)

作者简介: 赵南京(1976-), 男, 安徽砀山人, 助理研究员, 博士。主要从事激光与光电子学方面的研究。

E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

有待于进一步的研究<sup>[31]</sup>。因此研究水体中有机物的含量具有十分重要的意义。

## 1 DOM 的特性

水体中 DOM 是有机成分的最主要部分,在河口和沿海水域,主要由活动船只排放或由内陆有机物沿河流输送到海域而产生。水环境中碳和能量的涨落在很大程度上受内陆河流和咸水沼泽产生的有机物的影响,DOM 的分布是生物地球化学水文环境测量的重要角色。发色团或有颜色的溶解有机物(CDOM)是总 DOM 中重要的部分,具有海水内在的光学特性,腐殖质是组成 CDOM 的主要部分<sup>[32]</sup>。CDOM 在全球碳预算、海洋碳循环、海洋光传输和遥测浮游植物生产力方面扮演者重要的角色,是海洋中 DOC 的重要成分。

### 1.1 DOM 起源

DOM 具有多种不同的起源方式,Robert F C 等<sup>[33]</sup>研究了路易斯安那海湾中 CDOM 的来源特性,指出了河流、沼泽、生物学产品和沉积物是沿岸海水中 CDOM 来源的主要部分。在一些海岸系统,河流支配着 CDOM 的来源,而相当一部分 CDOM 则由原位产生。浮游动物可直接或间接产生 CDOM;浮游植物直接产生的 CDOM 很少,而细菌可以将新鲜的浮游植物转换为 CDOM;水体中的荧光溶解有机物(FDOM)则以粒子降解的形式产生。CDOM 的多种来源及复杂的混合过程,很难进行区别 CDOM 的不同来源。

### 1.2 DOM 光学特性

自然水体中 DOM 的光学特性由复杂的混合发色团和荧光团来决定,国外一些学者对 DOM 的光吸收特性进行了大量研究,指出随着波长的增加其吸收呈指数衰减,利用 DOM 的荧光特征结合吸收光谱中波长与强度的关系可以进行 DOM 来源的区分。Stedmon C A 等<sup>[34]</sup>对 CDOM 的光学特性进行了分析,在海岸及内陆水体中,很大一部分 DOM 是有颜色的;浓度较高时,水体呈现出黄色或褐色。CDOM 对紫外光有很强的吸收能力,而在红外光谱波段吸收几乎为零。Rochelle N J 等对切萨皮克海湾中的 CDOM 与 DOC 进行了研究,指出 CDOM 是 DOC 中吸收光的部分<sup>[35]</sup>。根据 CDOM 的光学特性可进行 DOC 和 CDOM 的遥测,修正 CDOM 的吸收对遥测海岸与河口水体中叶绿素 a 的影响;指出了荧光与吸收之间的关系并不为常数,而是一个变化的因子;CDOM 和叶绿素 a 之间没有明确的关系,表明了 CDOM 不是直接由浮游植物所产生。

Carlos E 等利用吸收和荧光光谱分析了奥里诺科河水中 CDOM 的光学特性<sup>[36]</sup>,指出 CDOM 的光谱斜率和荧光光谱的改变与光漂白和光穿透的改变有关;在盐度低于 30 的情况下未发现 CDOM 光学特性的变化。而盐度高于 30 时光学特性的变化与河流和海洋以及光降解有关。由 CDOM 的可见光谱,发现腐殖质类的荧光团与光的吸收有关。在盐度高于 30 时,光的穿透能力急剧增加,但在低于 30 的盐度时,没有明显的变化;在研究 CDOM 光学特性的变化时指出光的穿透是主要的影响因素。Giovanni M 等<sup>[37]</sup>对欧洲大西洋沿岸海域和地中海西部区域 CDOM 和 DOC 的关系进行了研究,发现 CDOM 的吸收系数与荧光发射(激发波长 355 nm)相关,并发现了 CDOM 荧光和 DOC 浓度一个重要的统计学依赖关系。

Carlos E 等<sup>[38]</sup>在 1994 - 1995 年不同季风时期研究了阿拉伯海 CDOM 的季节性变化,发现东北与西南季风时 CDOM 的分布有很大不同。在阿曼海岸 100 km 范围内,西南季风时期 FDOM 的浓度很高,而阿拉伯海沿海区域最高值则出现在东北季风期间;在西南季风时期,表面 CDOM 和 FDOM 与温度的变化呈现出负的相关性,揭示了上涌水流是有颜色和荧光物质的来源。在 CDOM 吸收与温度之间,随着温度的降低,光谱斜率出现减小,说明了深水水体与表层水体相比包含了更多的高分子量 CDOM。

Stedmon C A 等<sup>[39]</sup>对丹麦海岸海水中 CDOM 的光学特性和特征进行了研究,利用一种新的方法评价了光谱斜率系数。Robyn N C 等<sup>[40]</sup>研究了墨西哥北部海湾水域中的 CDOM 光学特性,观察到 CDOM 浓度及光学特性的大范围时间与空间变化,指出陆地起源的 CDOM 控制着这个区域。对 CDOM 与总有机碳(TOC)之间的关系研究;发现 TOC 与吸收系数近似为线性关系。Coble P G 等研究了阿拉伯海 1995 年西南季风时期 CDOM 的分布与光学特性;在研究区域的表面水体中,CDOM 浓度与温度呈现出负相关关系<sup>[41]</sup>。

### 1.3 DOM 测量技术

随着人们对 DOM 特性的认识, 越来越多的技术被用来对水体中的 DOM 进行研究。树脂分馏技术是由 Leenheer 和 Huffman 发展起来, 主要用于测定水体中少量的 DOM 分布<sup>[42]</sup>。利用 XAD 型树脂的过滤和超滤作用进行 DOM 的分离, 采用 GC-MS 高温分解和 C-NMR 光谱进行 DOM 特性的描述。分光光度技术主要是基于每种物质都具有其特异的吸收光谱, 利用物质特有的 Lambert 和 Beer 定律来鉴定物质性质及其含量。Andy Baker<sup>[43]</sup>利用分光光度法对河水中的 DOM 进行了测定。指出了利用吸光率和荧光来辨别河水中 DOM 的局限性, 以及 TOC 作为测量 DOM 浓度的不足, 提出了分光光度技术在辨别河水中 DOM 的潜在可能。

与以上两种技术相比, 使用最为广泛的就是激光诱导荧光技术。Robert F C 对沿岸海水进行了原位荧光测量, 并进行了海洋碳循环多方面的研究, 指出 DOM 的光学特性影响着海洋的颜色, 决定了光在海水中的穿透能力<sup>[44]</sup>。Taha F M 等<sup>[45]</sup>利用特征光谱荧光标记技术与偏最小二乘法相结合建模进行水体中 DOC 的预测研究, 并指出这种方法也可用于水体中其它水质参数的测量。Bengraïne K 等<sup>[42]</sup>对处理后的水样利用特征光谱荧光标记模型研究了 DOM 的特性, 结合主成分、偏最小二乘分析模型进行了 DOM 浓度的预测。Richard G Z 等研究了在三维光谱中消除瑞利及拉曼散射峰的修正方法, 研究了美国东南海岸水域中溶解有机荧光团的特性。在海岸和淡水环境中, 基于荧光观测对 CDOM 的特性和分布提供了高灵敏度的信息<sup>[46,47]</sup>。另外, 诱导荧光方法为直接测量 DOM 的含量提供了可能, 如 SKALAR 公司生产的 FLUO.IMAGER<sup>TM</sup>, 以氙灯为激发光源, 能够进行实验室测量及现场分析, 直接给出水体中 DOM 的浓度, 测量范围与测量极限约为 0~20 mg/L 和 0.1 mg/L; 利用激光诱导荧光技术能够进行水体中 DOM 的遥测<sup>[48]</sup>, 实现大面积水域的监控, 其测量范围与实验室分析仪器相当, 测量精度在全量程的 5% 以内。

## 2 LIF 测量与影响因素

激光诱导荧光机理已进行了大量的研究并取得了广泛的应用<sup>[49-51]</sup>。在水体污染监测的应用中, 主要是根据特定污染物的特征荧光光谱来进行特定污染物的定性与定量分析。

### 2.1 特征光谱荧光标记技术

总荧光光谱(TLS)是指在激发光作用下, 自然水体中由弹性散射引起的瑞利散射和 Mie 散射谱、非弹性散射引起的水拉曼散射谱以及 DOM 和 Chla 等有机物的荧光光谱的总和<sup>[15,52]</sup>。它包括了所探测污染物发出的荧光及变化的背景所产生的光谱。通常情况下, 任何一个荧光光谱(包括激发、发射、同步和时间分辨光谱)都可以作为总荧光光谱, 关键是如何选择典型特征光谱来反映不同污染物的荧光特征以及如何从总荧光光谱中正确地指认和提取特定污染物的特征荧光光谱。

特征光谱荧光标记(SFS)是指某一污染物在特定激发波长下发出的特征荧光标记谱<sup>[13,14]</sup>。利用特征光谱荧光标记技术能够正确地指认出 DOM 和 Chla 等有机物的存在, 并进行浓度的定量分析<sup>[27]</sup>。通过对有机物的荧光强度进行数学上的解析积分处理来进行有机物浓度的定量分析有一定的难度, 而利用最小二乘-高斯拟合法对水体中 DOM 和 Chla 等有机物的特征荧光光谱能进行有效地提取<sup>[29,53]</sup>, 可以很方便地将不同光谱带的积分强度计算出来。图 1 给出了 532 nm 激光激发波长下水体的总荧光光谱及高斯拟合曲线。一些研究人员也尝试了利用基于径向基函数网络的激光诱导荧光特征光谱分离算法<sup>[30]</sup>, 也取得了较好的结果。

### 2.2 荧光强度归一化处理技术

用激光诱导水体荧光的方法所获得的水体荧光光谱,

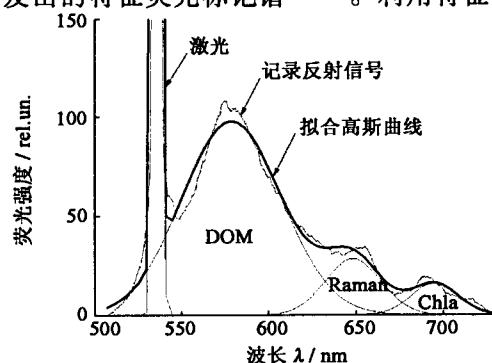


图 1 水体总荧光光谱与高斯拟合曲线

Fig.1 TLS of treated wastewater and its best fit to the Gaussian curve of Dong Pu WTP

不仅是水体中 DOM 和叶绿素 a 等有机物的贡献,也伴随着其它的杂散光。在测量中,相同污染物浓度下激光诱导荧光的信号强度与水体的衰减系数有关,而水的拉曼散射强度仅受水体衰减系数的影响,为了消除外界条件(如水波浪、气泡、泡沫及系统暗噪声等)对光谱的干扰,利用水的拉曼散射信号强度去归一化水体中相关有机物的荧光强度<sup>[25,54,55]</sup>,因为水体中水分子的结构和含量是十分稳定的,将它当作定标物质。定义荧光因子  $\Phi$  为有机物荧光信号的积分强度和水拉曼散射信号强度的比值。即

$$\Phi = \frac{\text{有机物荧光积分强度}}{\text{水拉曼散射信号强度}}$$

这一归一化处理是激光诱导水体荧光光谱分析技术的基本原则<sup>[56,57]</sup>,将它作为这一技术的内部标准。特别适合条件多变的野外激光遥感探测,如水库、河流、湖泊和近海水体的 LIF 光谱的遥感探测。

### 2.3 有机物浓度的标定

采用已知标准浓度的物质对水体中的各种污染物浓度进行标定,如溶解有机物和叶绿素 a,可采用商业上出售的腐殖酸和叶绿素 a 对其进行定标<sup>[27]</sup>。

### 2.4 影响因素

(1) 温度 刘杰等<sup>[58]</sup>利用激光诱导荧光的方法研究了机油样品荧光强度随着温度变化的情况,结果表明在发射光谱稳定不变的情况下,荧光强度随着温度的升高而减弱。Patsayeva S 等<sup>[59]</sup>对海水和淡水中的 CDOM 的光学特性在低温和冰形成期间进行了研究,发现随着温度的升高,CDOM 的荧光强度在降低,给出了归一化荧光强度随温度的变化系数  $-1.06 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 。Chubarov V V 等<sup>[60]</sup>进行了温度对激光诱导荧光遥测自然水体中的 DOM 荧光光谱的影响研究发现,随着温度在  $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$  之间升高,DOM 的荧光强度在不断减弱;温度与荧光强度的关系是一可逆过程,精度为  $+4\%$ ;温度的变化并不影响荧光光谱的形状。崔志成等<sup>[61]</sup>利用 LIF 的方法研究了水体的温度变化对 DOM 发射荧光强度的影响。随着温度的增加,DOM 的荧光强度和水的拉曼散射强度在不断地降低,在  $20 \sim 75^{\circ}\text{C}$  范围之内,对归一化荧光强度与温度关系曲线进行线性拟合,给出了归一化荧光强度随温度升高的变化梯度平均值为  $-5.24 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ,求得 DOM 的浓度随着温度升高的平均下降速率为  $-3.45 \times 10^{-3} \text{ mg/L}/^{\circ}\text{C}$ 。研究表明,在  $20 \sim 75^{\circ}\text{C}$  温度范围内测量时,假设归一化荧光强度不变,温度变化将引起 DOM 浓度最大为  $8.45\%$  的相对变化。因此,在实际测量时,需要对测得的荧光强度根据实际的温度进行修正。图 2 给出了 DOM 的荧光及水拉曼散射强度随温度的变化关系曲线。

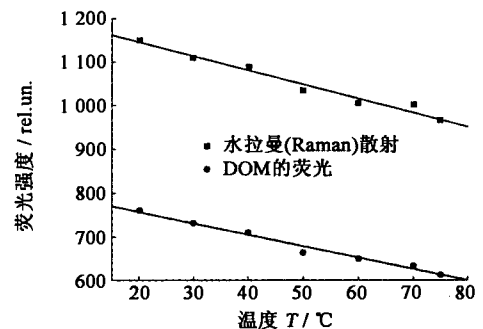


图 2 DOM 荧光强度随温度的变化关系曲线  
Fig.2 Temperature dependence of DOM fluorescence intensity and water Raman scattering

(2) 入射角与遥测距离 阎吉祥等<sup>[62]</sup>对一种应用较广的机油在实验室中研究了激光诱导荧光对激发光束入射角的依赖关系。结果表明,发射谱的形状基本不随入射角改变,荧光强度则随入射角  $\alpha$  的增大而减小;当  $\alpha < 45^{\circ}$  时,这种变化较为明显,并于  $\alpha = 45^{\circ}$  时降为  $\alpha = 0^{\circ}$  时的  $50\%$  左右。此后继续增大  $\alpha$ ,荧光的衰减变缓。赵南京等<sup>[25]</sup>在实验室中利用 LIF 的方法研究了不同水体中溶解有机物的荧光光谱特性,进行了  $90^{\circ}$  方向和小角度(接收荧光与激发光束的夹角  $\theta$ ) 的荧光接收。不同接收角度和激发距离下的荧光光谱如图 3 所示。结果表明,  $90^{\circ}$  方向荧光接收最强;在小角度情况下,随着距离的增加,荧光信号强度减弱,但所接收到的荧光信号归一化荧光强度基本不变。笔者也利用自行研制的激光诱导荧光非接触监测系统进行了不同入射角度与不同距离下的荧光强度接收实验研究,发现随着入射角度(激发光束与水面法线的夹角)的增加,所探测到的荧光信号强度逐渐减弱;当入射角度不变,仅改变探测距离时,随着距离的增加,荧光信号强度先是增加然后逐渐减弱,存在一最佳的探测距离;因此,在实际的应用中,考虑到荧光信号较弱,需根据实际情况来选择最佳的探测距离

实现最大信噪比的探测, 以进行有效的监测。

Maslov D V 等<sup>[63]</sup>利用连续监测沿岸海域水质的岸基雷达在黑海的 Blue 海湾进行了野外实验测量。使用了 532、355 和 266 nm 三种激发波长来进行回波信号的探测, 研究了回波信号与遥测距离以及入射角的关系; 结果表明, 在较大的人射角时其测量结果与激光遥测理论有很好的相关性, 测量的同时也考虑到了风及水波浪的影响, 在约 80° 的遥测入射角度下遥测距离为 100 m, 分析了波浪对回波信号的影响主要表现为它本身依靠的遥测角, 也就是遥测距离; 在 50 m 遥测距离下, 研究发现最小的激发光能量为 10 mJ, 验证了水拉曼散射强度与激发光能量之间线性关系的存在, 并论述了遥测距离增加到 0.5 ~ 1 km 的可能性。

(3) 荧光饱和 激发光功率密度超过某一值时将出现有机物荧光强度的荧光饱和现象, 即荧光强度随着激发光功率密度的增大出现非线性增加。莫斯科国立大学一些研究人员对自然水体中的 DOM、复杂有机分子及二元有机发光团化合物进行了荧光饱和特性的大量研究<sup>[18~20]</sup>, 并对荧光饱和进行了理论分析与实验测量, 指出了荧光饱和现象的影响将使标定程序变得更加复杂。同时也指出单重态-单重态荧光猝灭将影响有机物的荧光饱和特性。在荧光饱和条件下, 对绿藻与绿球菌的研究, 首次发现了荧光光谱峰值的红移; 在 355 nm 激发波长下, 腐殖酸的荧光光谱出现了红移并伴有光谱的非均匀展宽, 而对油类的研究表现为光谱的蓝移; 但对木质素溶液的研究并没有发现光谱的变化<sup>[60]</sup>。一些研究人员利用荧光饱和特性研究了有机分子的荧光寿命及一些光物理学参数<sup>[16,17]</sup>, 结合人工神经网络及最小二乘法等分析方法, 对若丹明 110 的荧光寿命进行了测量。

笔者等在实验室中以一定浓度的腐殖酸为测量样品研究了水体中 DOM 的荧光饱和特性, 分析了激发光功率密度对 LIF 遥感监测水体中 DOM 浓度的影响, 图 4 给出了 DOM 的荧光饱和特性曲线。结果表明, 随着激发光功率密度的增加, 水拉曼散射强度线性增加, 而 DOM 的荧光强度随着激发光功率密度的增加先是线性增加, 当激发光功率密度大于 55 MW/cm<sup>2</sup> 时, 荧光强度增加缓慢, 归一化荧光强度则逐渐降低。

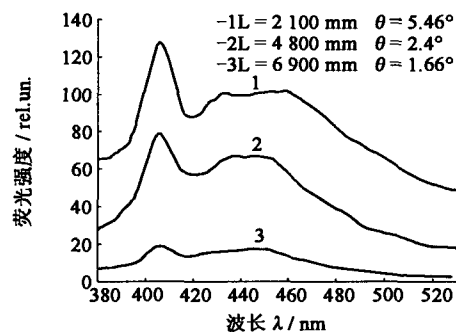


图 3 不同接收角度和激发距离下的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectrum in different receive angle and excitation distance

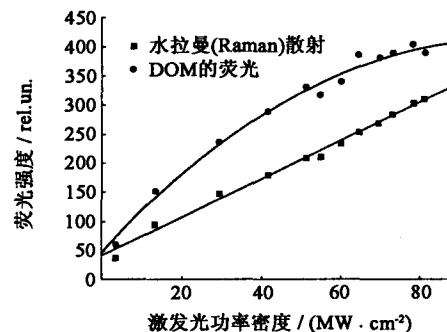


图 4 DOM 的荧光饱和特性曲线

Fig.4 Curve of fluorescence saturation for DOM

(4) 荧光猝灭 Patsayeva S 等<sup>[20]</sup>研究了激光诱导水体中 DOM 的单重态-单重态荧光猝灭特性。指出在有机物浓度较高时激发分子间的相互作用变得非常重要, 荧光猝灭的存在将使荧光饱和现象加剧。赵南京等<sup>[64]</sup>进行了水体中 DOM 的荧光猝灭特性研究。在浓度较高时, 主要表现为荧光物质激发态分子间的碰撞荧光猝灭(单重态-单重态荧光猝灭和单重态-三重态荧光猝灭)及荧光的二次吸收。研究表明, 随着腐殖酸浓度的增加, 水拉曼散射强度逐渐减弱, 当浓度为 40 mg/L 时, 水拉曼散射信号几乎完全被 DOM 的荧光基态分子所吸收, 而 DOM 的荧光强度随着浓度的增加, 先是线性增加, 当浓度为 16 mg/L 时, 荧光强度达到最大, 再继续增加腐殖酸浓度, 荧光强度则缓慢降低。

(5) 盐度与 pH 值 Esteves V I 等<sup>[65]</sup>研究了 pH 值、盐度和 DOC 对淡水和海水中化合物荧光的影响, 观察到由于盐度、pH 值和有机物浓度的不同所造成的荧光特性的变化。在存在 pH 值影响的情况下, 增加盐度观察到 DOM 荧光强度的增加; 对同一样品, 在不同盐度值下也观察到荧光最大强度与 DOC 浓度呈现出线性相关

性；不同盐度值下随着有机物浓度的增加出现峰值发射波长的移动。Patsayeva S 等<sup>[59]</sup>在对海水和淡水中的 CDOM 的光学特性在低温和冰形成期间的研究中，对多个冰样品均指出了腐殖质类型的荧光强度直接正比于样品的盐度和 DOC 的浓度。Keith D J 等<sup>[66]</sup>对 CDOM 的吸收与盐度的关系，发现 CDOM 的吸收与盐度存在负相关关系，其相关系数为  $-0.72$ 。笔者等在实验室中也进行了盐度和 pH 值对水体中 DOM 荧光强度的影响实验研究。结果显示，随着盐度的增加，DOM 的荧光强度增加缓慢；低盐度与高盐度下荧光因子之差为  $0.0061$ ，误差为  $0.9\%$ 。pH 值的改变将会影响到基态分子或激发态分子的酸碱性质，进而影响激发态质子转移反映的平衡常数以及两个酸碱共轭型体的相对荧光量子产率<sup>[67]</sup>；在改变 pH 值的实验中，发现 pH 值接近  $7.0$  时的荧光强度最大；与  $pH=7.0$  相比，随着 pH 值的增大与减小，荧光强度均在缓慢减弱。

(6) 紫外辐射 紫外辐射的影响主要有两种：一是太阳光的紫外辐射，另一种就是激发光的紫外辐射。Chubarov V V 等<sup>[60]</sup>研究了太阳光的紫外辐射对 DOM 荧光光谱的影响；结果显示，在  $200 \sim 300 \text{ nm}$  波长下，太阳光的短波紫外辐射对 DOM 荧光光谱产生的影响很大，表现出光谱形状的改变和激发与发射光谱峰值波长位置向长波方向的移动； $300 \sim 325 \text{ nm}$  波长的紫外光与短波紫外光相比，对 DOM 荧光光谱的影响减小；在  $325 \sim 400 \text{ nm}$  波长下，荧光光谱的强度和宽度均减小，但不影响光谱发射峰值波长位置；可见光不影响 DOM 的任何光谱特性。激发光的紫外辐射对 DOM 荧光光谱的影响除荧光饱和效应外，另一个重要现象就是激发光作用下的一些光化学过程对 DOM 荧光光谱带来的影响。研究发现激发光脉冲数等于 3 是进行原位光谱特性研究的最佳选择，此时荧光强度减少小于  $3\%$ 。

(7) 背景光的影响 阎吉祥等<sup>[68]</sup>研究了背景光对荧光探测的影响及其扣除。在实验室条件下，改变探测距离研究了背景光对一种机油的 LIF 光谱的影响；结果表明，随着探测距离的增加，荧光强度迅速衰减，背景光相对于荧光的强度则迅速增长，背景光的影响非常严重，扣除背景处理可基本消除背景光的影响。在实际的应用中，通过适当的滤波和时间选通可以减弱或部分消除；由于荧光寿命典型值为 ns 量级，可进行精确控制探测系统的门宽，使探测器的门只在荧光信号到达期间开启，其余时间均处于关闭状态，便可极大提高探测信噪比<sup>[69]</sup>。赵南京等也进行了背景光对自然水体中 DOM 荧光光谱特性的影响研究，实现了 DOM 荧光信号的有效测量<sup>[28]</sup>。图 5 和图 6 给出了扣除背景前后不同水体的荧光光谱。

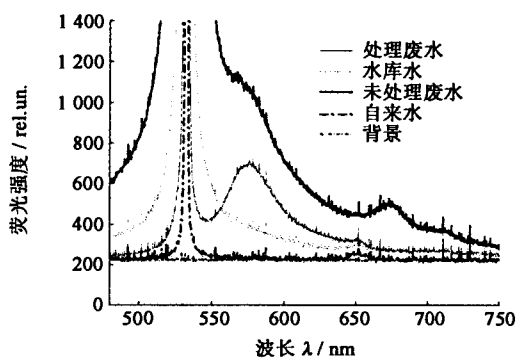


图 5 背景光影响下不同水样品的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectrum of different water samples and background

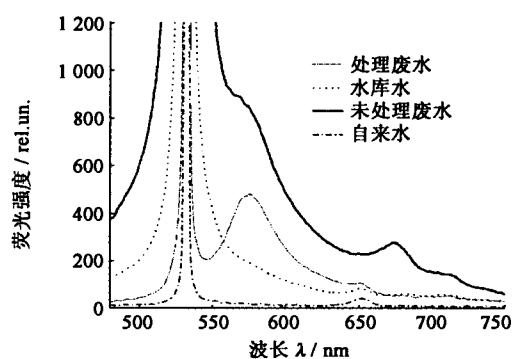


图 6 扣除背景后不同水样品的荧光光谱

Fig.6 Fluorescence spectrum of different water samples after background correction

### 3 结 论

系统的论述了水体中 DOM 的特性及测量方法。对以 LIF 方法监测水体中 DOM 的技术作了详细的介绍；评述了从背景光谱中正确的提取污染物的荧光光谱和快速准确的分析方法，以水拉曼散射信号强度作为水体的荧光强度单位进行特定污染物荧光强度的标定，根据归一化荧光强度与浓度的关系曲线反演出特定污染物浓度的

过程, 阐述了各种因素对测量结果的影响。通过对水体中溶解有机物的监测, 可以进行自然水体中有机污染物的定性及定量分析, 为水体质量的管理提供必要的技术支持。

#### 参考文献:

- [1] Benner R, Pakulski J D, Mccarthy M, *et al.* Bulk chemical characteristics of dissolved organic matter in the ocean[J]. *Science*, 1992, 255: 1561 - 1564.
- [2] Amon R M W, Benner R. Rapid cycling of high molecular weight dissolved organic matter in the ocean[J]. *Nature*, 1994, 369:549 - 552.
- [3] Ogawa H, Tanoue E. Dissolved organic matter in oceanic waters[J]. *Journal of Oceanography*, 2003, 59:129 - 147.
- [4] McCarthy M D, Pratum T, Hedges J I, *et al.* Chemical composition of dissolved organic nitrogen in the ocean[J]. *Nature*, 1997, 390:150 - 154.
- [5] Aluwihare L I, Repata D J, Chen R C. A major biopolymeric component to dissolved organic carbon in surface seawater[J]. *Nature*, 1997, 387:166 - 169.
- [6] Clark L L, Ingall E D, Benner R. Marine phosphorus is selectively remineralized[J]. *Nature*, 1998, 393:426.
- [7] Kieber D J, McDaniel J, Mopper K. Photochemical source of biological substances in sea water: implications for carbon cycling[J]. *Nature*, 1989, 341:637 - 639.
- [8] Mopper K, Zhou X, Kieber R J, *et al.* Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle[J]. *Nature*, 1991, 353:60 - 62.
- [9] Cherrier J, Bauer J E, Druffel E R M, *et al.* Radiocarbon in marine bacteria: Evidence for the ages of assimilated carbon[J]. *Limnol Oceanogr*, 1999, 44:730 - 736.
- [10] Hansell D A, Carlson C A. Deep-ocean gradients in the concentration of dissolved organic carbon[J]. *Nature*, 1998, 395:263 - 266.
- [11] Tanoue E. Detection of dissolved protein molecules in oceanic waters[J]. *Mar Chem*, 1995, 51:239 - 252.
- [12] Ogawa H, Amagai Y, Koike I, *et al.* Production of refractory dissolved organic matter by bacteria[J]. *Science*, 2001, 292:917 - 920.
- [13] Babichenko S, Kaitala A, Leeben A, *et al.* Phytoplankton pigments and dissolved organic matter distribution in the gulf of RIGA[J]. *Journal of Marine Systems*, 1999, 23(1 - 3): 69 - 82.
- [14] Babichenko S, Leeben A, Porykina L, *et al.* Fluorescent screening of phytoplankton and organic compounds in sea water[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2(4): 378 - 383.
- [15] Porykina L V, Babichenko S M, Lapimaa J. Spectral variability of humus substance in marine ecosystems[J]. *AMBIO*, 1992, XXI (7): 465 - 467.
- [16] Chekalyuk A M, Fadeev V V. Application of laser induced saturation of molecular fluorescence for lifetime measurements[J]. *Optics Communications*, 1981, 38(3):177 - 181.
- [17] Fadeev V V, Dolenko T A, Filippova E M, *et al.* Saturation spectroscopy as a method for determining the photophysical parameters of complicated organic compounds[J]. *Optics Communications*, 1999, 166:25 - 33.
- [18] Victor I, Yuzhakov, Yevsyukhina K G, *et al.* Patsayeva. Laser-induced saturation of fluorescence for complex organic molecules[C]. *Proceedings of SPIE*, 1998, 3404:388 - 396.
- [19] Svetlana Patsayeva, Viktor Yuzhakov, Viktor Varlamov. Laser induced fluorescence saturation for binary mixtures of organic luminophores [C]. *Proceedings of SPIE*, 1999, 3732:147 - 156.
- [20] Patsayeva S, Barbini R, Colao F, *et al.* Palucci A and Reuter R. Laser induced saturation of DOM fluorescence in natural water[C]. *Proc 3rd EARSEL workshop*, Tallinn, Estonia, 1997. 33 - 44.
- [21] Patsayeva S, Yuzhakov V, Lamotte M, *et al.* Variation of the UV-to-BLUE fluorescence ratio for organic matter in water under conditions of fluorescence saturation[C]. *20th EARSEL Symposium in Dresden*, 2000.
- [22] 阎吉祥, 张雁, 李家泽, 等. 水污染物的激光诱导荧光测定[J]. *光学技术*, 1999, 5:51 - 53.
- [23] 官晟, 吴东, 刘智深, 等. 海洋激光荧光雷达海面油膜种类鉴别研究[J]. *青岛海洋大学学报*, 2002, 32(2):305 - 311.
- [24] 张景超, 王玉田. 测量叶绿素 a/c 生长特征的全光纤荧光谱仪的研究[J]. *传感技术学报*, 2002, 2:161 - 164.
- [25] 赵南京, 刘文清, 刘建国, 等. 不同水体中溶解有机物的荧光光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(7):1077 - 1079.

- [26] 赵南京, 刘文清, 李宏斌, 等. 水体溶解有机物的激光诱导荧光与浊度的激光散射实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(9):1460 - 1462.
- [27] 赵南京, 刘文清, 崔志成, 等. 用特征光谱荧光标记技术分析水体中 DOM 的特性[J]. 光学学报, 2005, 25(5):687 - 690.
- [28] 赵南京, 刘文清, 张玉钧, 等. 激光诱导水体频率上转换的荧光发射[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(6):980 - 982.
- [29] 赵南京, 刘文清, 崔志成, 等. 利用特征光谱荧光标记与高斯拟合分析水体中有机物的特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5):922 - 924.
- [30] 李宏斌, 刘文清, 张玉钧, 等. 基于径向基函数网络的激光诱导荧光特征光谱分离算法[J], 物理学报, 2005, 54(9):4451 - 4457.
- [31] 黄泽春, 陈同斌, 雷 梅. 陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应[J]. 生态学报, 2002, 22(2):259 - 269.
- [32] TOM J. BATTIN. Dissolved organic matter and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela[J]. *Org Geochem*, 1998, 28(9):561 - 569.
- [33] Robert F, Chen, Paul Bissett, *et al.* Chromophoric dissolved organic matter(CDOM) source characterization in the Louisiana Bight[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 89:257 - 272.
- [34] Stedmon C A, Markager S. Behavior of the optical properties of coloured dissolved organic matter under conservative mixing. *Estuarine[J]. Coastal and Shelf Science*, 2003, 57:973 - 979.
- [35] Rochelle-Newall E J, Fisher T R. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77:23 - 41.
- [36] Carlos E, Del Castillo, Paula G, *et al.* Analisis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1999, 66:35 - 51.
- [37] Giovanni M, Ferrari. The relationship between chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the European Atlantic coastal area and in the West Mediterranean Sea (Gulf of Lions)[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 70:339 - 357.
- [38] Carlos E, Del Castillo, Paula G, *et al.* Seasonal variability of the colored dissolved organic matter during the 1994 - 1995 NE and SW Monsoons in the Arabian Sea[J]. *Deep-Sea Research II*, 2000, 47:1563 - 1579.
- [39] Stedmon C A, Markager S, Kaas H. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter(CDOM) in Danish Coastal waters. *Estuarine[J]. Coastal and Shelf Science*, 2000, 51:267 - 278.
- [40] Robyn N Conmy, Paula G Coble, Robert F Chen, *et al.* Optical properties of colored dissolved organic matter in the Northern Gulf of Mexico [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 89:127 - 144.
- [41] Paula G Coble, Carlos E Del Castillo, Bernard Avril. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 South-west Monsoon[J]. *Deep-Sea Research II*, 1998, 45:2195 - 2223.
- [42] Karim Bengraïne, Taha F Marhaba. Comparison of spectral fluorescent signatures-based models to characterize DOM in treated water samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B100:117 - 130.
- [43] Andy Baker. Spectrophotometric discrimination of river dissolved organic matter[J]. *Hydrol Process*, 2002, 16:3203 - 3213.
- [44] Robert F Chen. In situ fluorescence measurements in coastal waters[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30:397 - 409.
- [45] Taha F Marhaba, Karim Bengraïne, Yong Pu, *et al.* Spectral fluorescence signatures and partial least squares regression: model to predict dissolved organic carbon in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B97:83 - 97.
- [46] Richard G Zepp, Wade M Sheldon, Mary Ann Moran. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 89:15 - 36.
- [47] 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, 348:432 - 435.
- [48] 赵南京. 水体中溶解有机物的激光诱导荧光遥测研究[D]. 北京:中国科学院研究生院, 2006.
- [49] 阎吉祥. 激光诱导荧光机理[J]. 北京理工大学学报, 2000, 22(2):229 - 231.
- [50] 张国威, 王兆民. 激光光谱学(原理与技术)[M]. 北京:北京理工大学出版社, 1989. 250.
- [51] 陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 1999. 230.
- [52] Dudelzak A E, Babichenko S M, Poryvkina L V, *et al.* Total luminescent spectroscopy for remote laser diagnostics of natural water conditions [J]. *Appl Opt*, 1991, 30:453 - 463.



- [53] Drozdowska Violetta, Sergey Babichenko, Aleksey Lisin. Natural water fluorescence characteristics based on lidar investigations of a surface water layer polluted by oil film; the Baltic cruise-May 2000[J]. *Oceanologia*, 2002, 44(3):339 - 354.
- [54] Bristow M, Nielsen D, Bundy D, *et al.* Use of water Raman emission to correct airborne laser fluorosensor data for effects of water optical attenuation[J]. *Appl Opt*, 1981, 20 (17): 2889 - 2906.
- [55] Poole L R, Esaias W E. Water Raman normalization of airborne laser fluorosensor measurements: a computer model study[J]. *Appl Opt*, 1982, 21(20):3756 - 3761.
- [56] Leonard D A, Chang C H[P]. United State Patent:3806727, 1974, Apr 23.
- [57] Chubarov V V. Organic pollutions measurement in water in laser fluorescence method using Raman scattering as an internal standard[D]. Dissertation for candidate degree. Moscow state university (USSR), 1984.
- [58] 刘杰, 张雁, 李家泽, 等. 激光诱导荧光强度与样品温度的关系[J]. *北京理工大学学报*, 2000, 22(5):636 - 638.
- [59] Svetlana Patsayeva, Rainer Reuter, David N. Thomas. Fluorescence of dissolved organic matter in seawater at low temperature and during ice formation[C]. *EARSel eProceedings*, 2004. 227 - 238.
- [60] Chubarov V V, Fadeev V V, Filippova E M. Laser remote sensing of dissolved organic matter in natural water[C]. *Proc 2nd Thematic Conf on Remote Sensing for Marine and Coastal Environment*, New Orleans, USA, 1994, 2:168 - 178.
- [61] 崔志成, 刘文清, 赵南京, 等. 水体的温度变化对测定溶解有机物浓度的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26:1127 - 1129.
- [62] 阎吉祥, 张雁, 李家泽. 激光诱导荧光对激发光束入射角的依赖关系[J]. *高技术通讯*, 2000, 8:45 - 48.
- [63] Maslov D V, Fadeev V V, Lyashenko A I. A SHORE-BASED LIDAR FOR COASTAL SEAWATER MONITORING[A]. *Proceedings of EARSel-SIG-Workshop LIDAR*[C]. Dresden/FRG, 2000. 46 - 52.
- [64] 赵南京, 刘文清, 张玉钧, 等. 激光诱导水体中 DOM 的荧光猝灭特性分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26:1499 - 1502.
- [65] Esteves VI, Santos EB, Duarte AC. Study the effect of pH, salinity and DOC on fluorescence of synthetic mixtures of freshwater and marine salts[J]. *J Environ Monit*, 1999, 1(3):251 - 254.
- [66] Keitha D J, Yoder J A, Freeman S A. Spatial and Temporal Distribution of Coloured Dissolved Organic Matter (CDOM) in Narragansett Bay, Rhode Island: Implications for Phytoplankton in Coastal Waters[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, 55:705 - 717.
- [67] 陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 等. 荧光分析法[M]. 北京:科学出版社, 1990. 83 - 88.
- [68] 阎吉祥, 周诗未, 李家泽, 等. 背景光对荧光探测的影响及其扣除[J]. *高技术通讯*, 2000, 4:38 - 40.
- [69] 阎吉祥, 龚顺生, 刘智深. 环境监测激光雷达[M]. 北京:科学出版社, 2001. 214 - 216.

## Characteristic and measurement of dissolved organic matter in water\*

ZHAO Nan-jing<sup>1</sup>, LIU Wen-qing<sup>1</sup>, ZHANG Yu-jun<sup>1</sup>, LI Hong-bin<sup>1</sup>, LIU Cheng<sup>2</sup>,

WANG Zhi-gang<sup>1</sup>, LIU Jian-guo<sup>1</sup>, WEI Qing-nong<sup>1</sup>, YANG Li-shu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** The dissolved organic matter (DOM) in natural waters consists of a large number of organic compounds. This paper review the characteristic and measurements of DOM firstly, shows the laser induced fluorescence measurements at monitoring of DOM in water, and discusses in detail the spectral fluorescent signature technique and using Raman scattering as an internal standard to normalize the fluorescence intensity of DOM. Finally, the calibration method of DOM with fumatic acid is showed, and many influence factors like temperature, salinity, pH value, fluorescence saturation and fluorescence quenching are discussed.

**Key words:** water; dissolved organic matter; laser induced fluorescence; remote sensing

\* The study is financially supported by the Knowledge Imovalion Project of Chinese Academy of Sciences(KGCX2-SW-111).