

## 厦漳地区原水 DOM 的 3-DEEM-FRI 表征与分析研究

陈彦洁<sup>1,2</sup>, 崔育倩<sup>1</sup>, 李青松<sup>2\*</sup>, 李博强<sup>2,3</sup>, 王吉莘<sup>2</sup>, 陈国元<sup>2</sup>, 廖杰<sup>2</sup>, 李国新<sup>2</sup>

1. 青岛大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266071
2. 厦门理工学院水资源环境研究所, 福建 厦门 361024
3. 浙江工业大学建筑工程学院, 浙江 杭州 310014

**摘要** 采用三维荧光光谱结合荧光区域积分分析法(3DEEM-FRI)研究了厦漳地区江东泵站、北溪水闸、汀溪水库、莲花水库、坂头水库以及石兜水库原水中溶解性有机物(DOM)的荧光特性、污染特征及其他水质指标与各荧光区域积分体积之间的相关性。结果表明,三种荧光组分—荧光类蛋白质组分(组分 I, C1)、荧光类蛋白质组分(组分 II, C2)以及类富里酸组分(组分 III, C3)在所调查水样中均有显著检出,而溶解性微生物代谢产物组分(组分 IV, C4)在莲花、坂头以及石兜水样中有检出,类腐殖酸组分(组分 V, C5)在所调查水样中检出不明显;不同水体中同一组分的相对含量差别不大,其中荧光类蛋白质组分占比( $P_{1,n}+P_{2,n}$ )均在 60% 以上,组分 III ( $P_{3,n}$ )与组分 IV 占比( $P_{4,n}$ )均在 10%~20% 之间,组分 V 占比( $P_{5,n}$ )小于 6%; 荧光特征参数( $1.28 < FI < 1.76$ ,  $1.10 < HIX < 2.24$ ,  $0.77 < BIX < 0.98$ ,  $0.75 < \beta; \alpha < 0.97$ )显示水体中 DOM 具有典型的陆源与自生源混合输入的污染特征,组分 I、组分 II 与组分 IV 之间具有同源性特征; TOC 与总标准荧光积分体积( $\Phi_{T,n}$ )之间具显著的相关性( $R^2=0.979\ 34$ ),  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  与组分 IV 的标准荧光积分体积( $\Phi_{4,n}$ )之间相关性较好( $R^2=0.827\ 98$ ),而类腐殖质的相对含量( $P_{3,n}+P_{5,n}$ )与 SUVA 之间的  $R^2$  为 0.703 25。研究表明,3DEEM-FRI 分析法可用于识别江湖水库型原水 DOM 的组成及污染来源,同时还可以实现对 TOC 含量、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  含量以及水体腐殖化程度的有效追踪和指示。

**关键词** DOM; 三维荧光区域积分; 荧光特征参数; TOC;  $\text{NH}_4^+-\text{N}$

**中图分类号**: X-524      **文献标识码**: A      **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)02-0499-06

## 引言

溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)在地表水中分布广泛,其主要成分包括腐殖质类、多肽蛋白质类以及某些溶解性微生物代谢产物,这些物质具有大量的含氧、氮、硫等元素的官能团,净水处理消毒过程中 DOM 往往会生成具有潜在致癌致畸变等作用的消毒副产物(DBPs, 主要为三卤甲烷、卤乙酸等)<sup>[1-2]</sup>, 严重威胁到人体健康。此外, DOM 是生物和非生物系统之间的联系,通过影响金属的赋存状态,进而影响其化学毒性、迁移率和生物利用度<sup>[3]</sup>。近年来河流湖泊水体中 DOM 含量呈现快速、明显的上升趋势。以鄱阳湖为例,由于外源氮的输入,引起 DOM 中类腐

殖质及类酪氨酸等物质含量上升<sup>[7]</sup>, 潜在风险也随之增加。因此,探明水体中 DOM 污染状况,针对性选择适合的水处理工艺对于保障居民饮水安全具有重要意义<sup>[4]</sup>。此前, DOM 被认为是一种相对惰性的生物代谢产物,难以对其进行深入研究和分析,然而,荧光光谱技术的不断发展和光学技术的进步使有机物质及其在水中的分布和变化能够得到更详细的表征。三维荧光技术可以快速高效的表征 DOM 的组分和种类,近年来被广泛用于 DOM 检测与分析<sup>[5-6]</sup>。

实验采用三维荧光光谱结合荧光区域积分的分析方法(3-DEEM-FRI),对厦漳地区水源地水体中 DOM 各组分进行表征,并结合其荧光特性讨论了 DOM 的种类、来源、性质及其与水质参数之间的关系,以期为水源水体的污染源分析提供理论依据。

收稿日期: 2019-12-26, 修订日期: 2020-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51878582, 41801219), 福建省自然科学基金项目(2017J01491), 福建省高校新世纪优秀人才支持计划项目(JA14227), 福建省教育厅中青年教育科研项目(JAT190652)资助

作者简介: 陈彦洁, 1994 年生, 青岛大学环境科学与工程学院硕士研究生      e-mail: 916790665@qq.com

\* 通讯作者      e-mail: leetsingsong@sina.com

## 1 实验部分

### 1.1 样品处理

所用水样于 2019 年 7 月中旬分别取自厦漳地区的江东泵站、北溪水闸、汀溪水库、莲花水库、坂头水库和石兜水库,其中江东泵站及北溪水闸主干为九龙江,是厦漳地区主要水源地,水体流动性较强,流域人口占全省人口 15% 以上,经济总量占全省 25% 以上。水样采集后立即用棕色采样瓶运回实验室,经 0.45  $\mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜过滤后置于 4  $^{\circ}\text{C}$  环境保存,并尽快进行分析测定。采样点具体位置如图 1 所示。

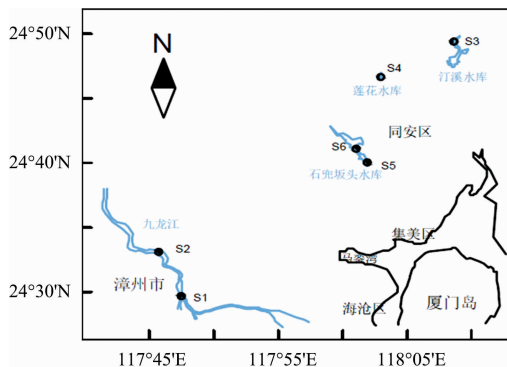


图 1 采样点分布

Fig. 1 Sampling sites

### 1.2 方法

对样品进行 TOC、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  以及三维荧光特征光谱的测定,所用仪器设备包括:总有机碳分析仪(岛津 TOC-VCPH, 日本);多参数水质分析仪(联华 5B-3B(V8), 中国);三维荧光光谱仪(HORIBA Aqualog<sup>®</sup> 同步吸收, 美国),激发光源为 150 W 无臭氧氙灯。参数设定如下:激发波长( $E_x$ )范围 220~500 nm,间隔为 3 nm;发射波长( $E_m$ )为固定 200~800 nm,间隔为 4.68 nm,狭缝 5 nm,扫描速度 1 200  $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。以 Mill-Q 超纯水为空白扣除拉曼散射和一、二级瑞利散射,并进行内率校正。

按照 Chen<sup>[8]</sup>等提出的荧光区域积分(FRI)分析法,将荧光区域按照激发波长和发射波长的不同范围划分为五个部分,分别为:代表荧光类蛋白组分的区域 I (酪氨酸)和区域 II (色氨酸)、代表类富里酸组分的区域 III、代表溶解性微生物代谢产物的区域 IV 以及代表类腐殖酸组分的区域 V,可通过对各区域荧光强度进行积分,实现对 DOM 的定性及半定量分析。具体分区情况如表 1 所示。

积分公式如式(1)~式(4)

$$\Phi_{i,n} = MF_i \Phi_i \quad (1)$$

$$\Phi_i = \iint_{\text{exem}} I(\lambda_{\text{ex}} \lambda_{\text{em}}) d\lambda_{\text{ex}} d\lambda_{\text{em}} \quad (2)$$

$$\Phi_{T,n} = \sum_{i=1}^5 \Phi_{i,n} \quad (3)$$

$$P_{i,n} = \Phi_{i,n} / \Phi_{T,n} \times 100\% \quad (4)$$

式中, $\Phi_i$  为区域  $i$  的积分体积; $\Phi_{i,n}$  为区域  $i$  的标准化积分体积; $MF_i$  为倍增因子,它等于区域  $i$  积分面积占总区域积

分面积之比的倒数; $I(\lambda_{\text{ex}} \lambda_{\text{em}})$  是激发-发射波长对应的荧光强度; $\Phi_{T,n}$  为总荧光区域标准化积分体积; $P_{i,n}$  为区域  $i$  标准化积分体积占总标准化积分体积之比。分析图表的绘制均采用 OriginPro9.0 软件完成。

表 1 荧光积分区域分区情况

Table 1 Fluorescence integral region partition

区域	范围 $E_x/E_m$	代表的物质类型
I	220~250/280~330	荧光芳香类蛋白 I (酪氨酸)
II	220~250/330~380	荧光芳香类蛋白 II (色氨酸)
III	220~250/380~500	类富里酸
IV	250~280/280~380	溶解性微生物代谢产物
V	250~400/380~500	类腐殖酸

## 2 结果与讨论

### 2.1 水体 DOM 的荧光光谱特性及区域积分

DOM 的三维荧光特征光谱图以及通过 FRI 法所得 DOM 的标准荧光积分体积与各荧光区域的标准积分体积占总积分体积的比例如图 2 所示。

由图 2 可知,六个采样点水样的三维荧光特性具有明显的差异。各采样点水样均检出荧光峰 C1(荧光类蛋白质组分 I, 酪氨酸)和荧光峰 C2(荧光类蛋白质组分 II, 色氨酸),其中江东、北溪采样点的峰 C1 和 C2 荧光强度相对较弱(300~400),而石兜水库采样点的峰 C1 和 C2 荧光强度则远大于 1 500。类富里酸组分的荧光峰 C3 在六个采样点水体中均有出现,且强度不等,其中石兜水库采样点的荧光强度最大(900~1 000);溶解性微生物代谢产物(峰 C4)多为水中微生物于近期通过代谢分解等活动产生,水生微环境对该组分的影响较大<sup>[8]</sup>,莲花水库、坂头水库、石兜水库水体均有 C4 峰出现,其中石兜水库水体的 C4 峰范围最广,相对荧光强度最大(400~500),推测该水体近期微生物活动较强烈;类腐殖酸组分(荧光峰 C5)在六个采样点水体检出均不明显。

不同采样点的  $\Phi_{T,n}$  有所差异[图 3(a)],其中石兜水库采样点的  $\Phi_{T,n}$  最大(280 476),其次为坂头水库(247 836)、莲花水库(215 798)、汀溪水库(204 409)和北溪水闸(159 122)采样点,而江东泵站采样点最小(139 005)。Baker<sup>[9]</sup>等认为蛋白质是水体污染物的主要成分,因此受污染严重的水体类蛋白质组分具有较高的荧光强度,所以  $\Phi_{1,n}$  和  $\Phi_{2,n}$  也相对较大,原因可能是坂头-石兜水库浮游动植物大量繁殖产生较多的代谢产物,且近年来水库周边人类生产等活动较多,增加了外部碳源和氮源的输入,从而加重水体污染程度。

如图 3(b)所示,各采样点水体荧光类蛋白质组分的积分占比( $P_{1,n} + P_{2,n}$ )均在 60% 以上,类富里酸组分、溶解性微生物代谢产物组分的积分占比( $P_{3,n}$  和  $P_{4,n}$ )都在 10%~20% 之间,而类腐殖酸组分的积分占比( $P_{5,n}$ )均小于 6%,表明荧光类蛋白质组分在采样点水体 DOM 中占主体地位,类腐殖质组分的含量较少。而关于镜泊湖水体的研究结果则

表明 DOM 以类腐殖酸组分为主<sup>[10]</sup>, 原因可能是因为镜泊湖水体环境与土壤性质与本研究所涉及的江河水库差异巨大, 且气候、采样季节以及污染物来源等均有所不同。而关于太湖水源水<sup>[11]</sup>及同样位于东北地区的辽河七星湿地水体 DOM

的研究结果<sup>[12]</sup>则与本研究具有类似的结论, 这说明 DOM 主要受排放源类型和水体底泥土壤性质及水中微生物活动的影响。

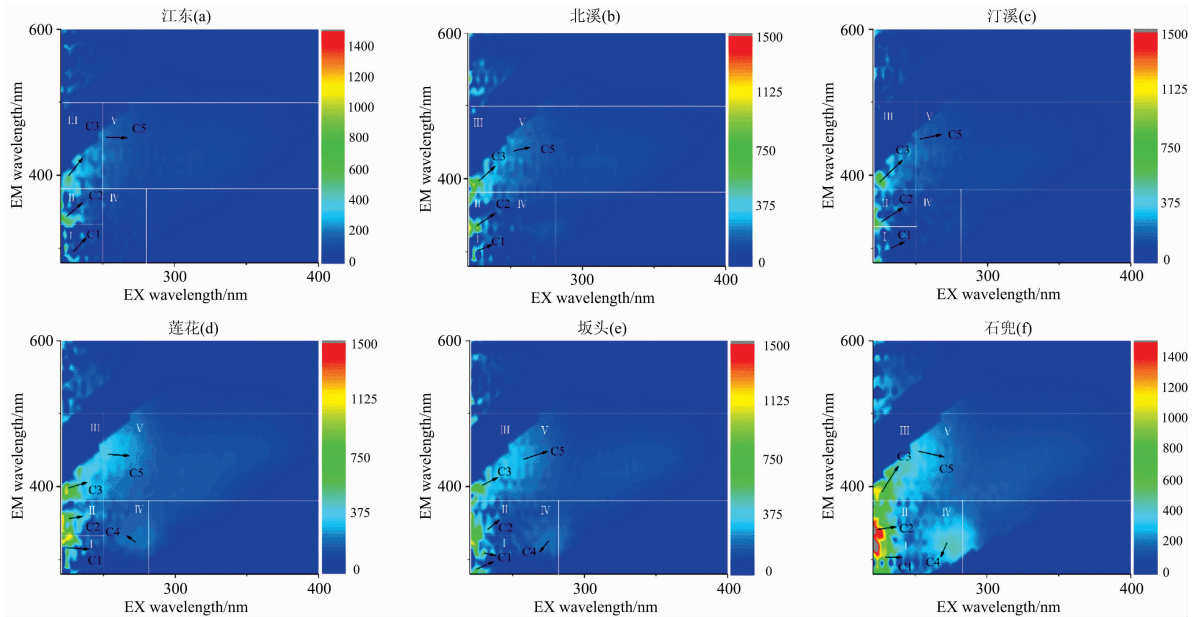


图 2 各水样三维荧光特征光谱图(a-f)

Fig. 2 3-DEEM spectra of water samples

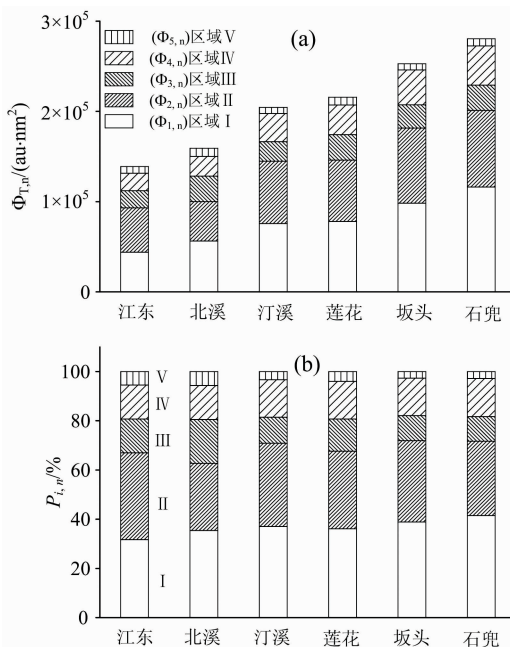


图 3 各水样标准荧光积分体积(a)及各区域积分占比情况(b)

Fig. 3 Normalized fluorescence integral volume and the proportion of each region of water samples

各荧光区域积分体积之间的相关性分析见表 2, 六个采样点水样  $\Phi_{1,n}$ ,  $\Phi_{2,n}$  和  $\Phi_{4,n}$  三者之间的相关性显著 ( $R^2 > 0.8$ ), 其中组分 I 与组分 IV 之间的  $R^2$  高达 0.970 36, 组分 II

与组分 IV 之间的  $R^2 = 0.804 16$ , 而  $\Phi_{3,n}$ ,  $\Phi_{5,n}$  之间以及二者与  $\Phi_{1,n}$ ,  $\Phi_{2,n}$ ,  $\Phi_{4,n}$  之间的相关性较差 ( $R^2 < 0.25$ )。这表明荧光类蛋白质组分(组分 I 酪氨酸、组分 II 色氨酸)与溶解性微生物代谢产物(组分 IV)之间具有同源性, 类腐殖酸、类富里酸和荧光类蛋白质组分的来源则有所不同, 说明水体中荧光类蛋白质组分与溶解性微生物代谢产物组分同属内源输入, 主要为浮游生物分解代谢产生; 类腐殖酸和类富里酸等污染物则主要为陆源输入, 且陆源输入途径也具有多样性。

表 2 各区域标准荧光积分体积之间的相关性分析结果

Table 2 The correlation analysis results between regions

$R^2$	$\Phi_{1,n}$	$\Phi_{2,n}$	$\Phi_{3,n}$	$\Phi_{4,n}$	$\Phi_{5,n}$
$\Phi_{1,n}$	1	0.852 52	0.074 56	0.970 36	-0.179 97
$\Phi_{2,n}$		1	-0.161 63	0.804 16	0.041 92
$\Phi_{3,n}$			1	0.054 75	0.244 32
$\Phi_{4,n}$				1	-0.210 78
$\Phi_{5,n}$					1

### 2.2 水质指标及荧光特征参数分析

$UV_{254}$ 、SUVA、荧光指数(FI)、生物源指数(BIX)、腐殖化指数(HIX)以及新鲜度指数( $\beta : \alpha$ )等指标和荧光特征参数, 可在一定程度上反映水体中 DOM 来源特征以及变化趋势, 相关水质参数见表 3。

SUVA 的定义为  $UV_{254}$  与 TOC 的比值, 即单位总有机碳的紫外吸光度。SUVA 值越大, 表明 DOM 含有的苯环更多且结构更复杂, 水体的芳香化(腐殖化)程度更高<sup>[13-14]</sup>。调

查结果表明 SUVA 与类腐殖质组分积分体积占比 ( $P_{3..n} + P_{5..n}$ ) 之间具有一定的相关性(图 4,  $R^2 = 0.703\ 25$ ), 表明类腐殖质组分的相对含量是影响 DOM 腐殖化程度的主要因素, 这与 Huguet<sup>[15]</sup> 等(腐殖化程度高的水体 DOM 以陆源输

入为主)的结论类似。另有相关研究表明 SUVA 与消毒副产物生成势之间密切相关<sup>[16-17]</sup>, 因此( $P_{3..n} + P_{5..n}$ )可作为消毒副产物生成势的一种代替指标。

表 3 水质指标及荧光特征参数

Table 3 Indicators and fluorescence characteristics of water samples

采样点	$\text{NH}_4^+-\text{N}$ /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TOC /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{UV}_{254}$ / $\text{m}^{-1}$	SUVA /[ $\text{L} \cdot (\text{m} \cdot \text{mg})^{-1}$ ]	FI	BIX	HIX	$\beta : \alpha$
江东泵站	0.32	1.24	4.76	3.84	1.28	0.92	2.24	0.83
北溪水闸	0.39	1.49	5.40	3.62	1.47	0.77	2.02	0.75
汀溪水库	0.61	2.96	4.11	1.39	1.49	0.86	1.75	0.80
莲花水库	0.49	3.94	6.03	1.53	1.46	0.95	2.06	0.90
坂头水库	0.50	4.77	4.83	1.01	1.68	0.95	1.88	0.90
石兜水库	0.77	6.11	7.87	1.29	1.76	0.98	1.10	0.97

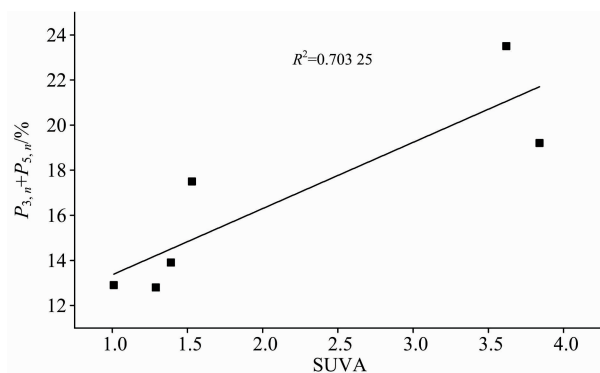


图 4 SUVA 与类腐殖质组分的相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis of SUVA and humus-like components

FI 是指  $\text{Ex}=370\ \text{nm}$  时,  $\text{Em}=450$  和  $500\ \text{nm}$  处荧光强度的比值, FI 在 1.4 附近可作为水体 DOM 中类腐殖质组分主要为陆源腐殖质的标志, 在 1.9 附近则是生物源腐殖质的标志。由表 3 可知, 江东、北溪、汀溪和莲花四处采样点的 FI 接近 1.4, 说明调查点水样腐殖质以陆源输入为主, 而坂头、石兜的 FI 更接近于 1.9, 表明其水样腐殖质以内源产生为主。相关研究表明, 内源类腐殖酸组分主要是由河道底泥中有机质在微生物作用下产生并通过扩散作用进入上覆水体中<sup>[18]</sup>。

BIX 是指  $\text{Ex}=310\ \text{nm}$  时,  $\text{Em}=380\ \text{nm}$  和  $\text{Em}=430\ \text{nm}$  处荧光强度的比值, 其值大于 1 表明 DOM 主要为自生源, 位于 0.6~0.8 之间则代表以陆源输入为主。各调查点水样的 BIX 均小于 1, 其中北溪采样点 BIX 小于 0.8, 其他采样点在 0.8~1.0 之间, 表明采样点水样 DOM 具有较强的自生源特征, 说明水体中水生植物及浮游微生物代谢活动较强。

HIX 为  $\text{Ex}=254\ \text{nm}$  时,  $\text{Em}$  在  $435\sim 480\ \text{nm}$  之间的荧光强度积分值除以  $300\sim 345\ \text{nm}$  之间的荧光强度积分值。HIX 既可作为评价 DOM 腐殖化程度的指标, 也可在一定程度上反应出 DOM 的来源情况, HIX 数值越高表明 DOM 腐殖化程度越高。由表 3 可知江东、北溪以及莲花采样点 HIX

值均大于 2, 表明这三个采样点水样的腐殖化程度较高, 陆源 DOM 输入占比较大, 受人类活动影响较大。

$\beta : \alpha$  是指  $\text{Ex}=310\ \text{nm}$  时,  $\text{Em}=380\ \text{nm}$  的荧光强度除以  $\text{Ex}$  位于  $420\sim 435\ \text{nm}$  之间的最大荧光强度的值, 该指数可以反应新生成的 DOM 占 DOM 总量的多少, 其中  $\beta$  代表新近生成的 DOM,  $\alpha$  代表降解程度较高的 DOM。调查表明, 石兜水库采样点水体中自生成 DOM 所占的比例较大 ( $\beta : \alpha = 0.97$ ), 北溪、江东采样点自生成 DOM 所占比例则相对较少, 结合 HIX 数值进行分析, 说明了新生成的 DOM 腐殖化程度比较低, 腐殖化程度高的水体其 DOM 存在时间较长, 难以降解。

荧光特征参数中 FI 较大时, 说明水体自生源 DOM 占比较大, 自生源 DOM 的腐殖化程度通常远低于陆源 DOM, 因此其腐殖化程度也会偏低, 从而 FI 与 HIX 之间呈现负相关性; 生物源指数 BIX 越大, 表明自生源 DOM 越多, 而自生源 DOM 中包含大量微生物代谢近期活动中生成的代谢产物, 因此 BIX 与  $\beta : \alpha$  正相关。FI 与 HIX 之间的  $R^2 = 0.621\ 54$ , BIX 与  $\beta : \alpha$  之间的  $R^2 = 0.839\ 82$ , 其他参数之间的相关性较差(表 4), 这与此前的相关研究的结果(受人为活动影响较大的水体 FI 值高, BIX 值高且与  $\beta : \alpha$  正相关)一致<sup>[19]</sup>。

表 4 各参数之间的相关性分析结果

Table 4 The correlation analysis results between the parameters

$R^2$	FI	BIX	HIX	$\beta : \alpha$	$\text{UV}_{254}$
FI	1	-0.045 42	0.621 54	0.285 8	0.159 68
BIX		1	-0.074 94	0.839 82	0.012 21
HIX			1	0.215 87	0.358 54
$\beta : \alpha$				1	0.362 99
$\text{UV}_{254}$					1

### 2.3 TOC, $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 与 $\Phi_{i..n}$ 的相关性

实验中考察了 TOC,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  与标准荧光积分体积之间的相关性, 结果见图 5。



如图 5(a)所示, TOC 与  $\Phi_{1,n}$ ,  $\Phi_{2,n}$ ,  $\Phi_{4,n}$  及  $\Phi_{T,n}$  之间呈显著正相关,  $R^2$  分别为 0.959 61, 0.875 03, 0.938 05 和 0.979 34, 这表明总标准荧光积分体积、荧光类蛋白质组分以及溶解性微生物代谢产物组分与 TOC 的含量密切相关, 其中 TOC 与  $\Phi_{T,n}$  的  $R^2$  最高。TOC 与  $\Phi_{3,n}$ ,  $\Phi_{5,n}$  之间相关性较差( $R^2 < 0.3$ ), 这可能与类腐殖质组分(类富里酸组分以及类腐殖酸组分)的含量太少有关, 且类腐殖质的化学结构

与性质复杂, 在生物学上属于惰性物质<sup>[20]</sup>, 从而会对相关性造成一定影响。

自然水体中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的主要来源为含氮有机物的微生物代谢分解、厌氧条件下的反硝化作用及含氮工业废水的排放<sup>[21]</sup>。由于采样点的水体流动性较强, 厌氧反硝化产生的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  并不多, 由此推测水源水体中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的主要来源是水生微生物的代谢活动以及人类活动的排放。如图 5(b)所示,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  含量与  $\Phi_{1,n}$ ,  $\Phi_{2,n}$ ,  $\Phi_{3,n}$ ,  $\Phi_{4,n}$ ,  $\Phi_{5,n}$ ,  $\Phi_{T,n}$  之间的  $R^2$  分别为: 0.707 23, 0.540 91, 0.102 47, 0.827 98, 0.181 22 和 0.692 12, 这表明  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  与  $\Phi_{1,n}$ ,  $\Phi_{4,n}$  以及  $\Phi_{T,n}$  之间具有一定相关性, 说明荧光类蛋白质组分 I、溶解性微生物代谢产物以及总标准荧光积分体积可以作为  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  含量的代替指标, 但是其对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的指示效果不如对 TOC 的指示效果。

隋志男<sup>[12]</sup>等认为各区域标准荧光积分体积不仅与 TOC 之间密切相关, 还与 TP(总磷)之间有一定的相关性, 而与  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  含量之间并无明显的相关性。但本研究中结果表明  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  与  $\Phi_{1,n}$ ,  $\Phi_{4,n}$ ,  $\Phi_{T,n}$  之间有一定的指示关系, 造成这一差异的具体原因尚需进一步研究分析。

### 3 结 论

(1) 各采样点原水中荧光峰 C1, C2 和 C3 检出明显, C4 和 C5 荧光强度较弱; DOM 各组分中以荧光类蛋白质组分为主, 其次为类富里酸组分以及溶解性微生物代谢产物组分, 类腐殖酸组分含量最少。

(2) 各采样点水体 FI, BIX 和 HIX 等荧光特征参数有所差异, DOM 具有显著的陆源和自生源混合输入的特征, 荧光类蛋白质组分与溶解性微生物代谢产物组分之间具有同源性, 主要为内源输入, 类腐殖酸与类富里酸则以不同途径的外源输入为主。

(3) 水体芳香化程度与( $P_{3,n} + P_{5,n}$ )具有正相关关系;  $\Phi_{1,n}$ ,  $\Phi_{2,n}$ ,  $\Phi_{4,n}$  与  $\Phi_{T,n}$  与 TOC 含量密切相关;  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  则主要与  $\Phi_{4,n}$  有关。

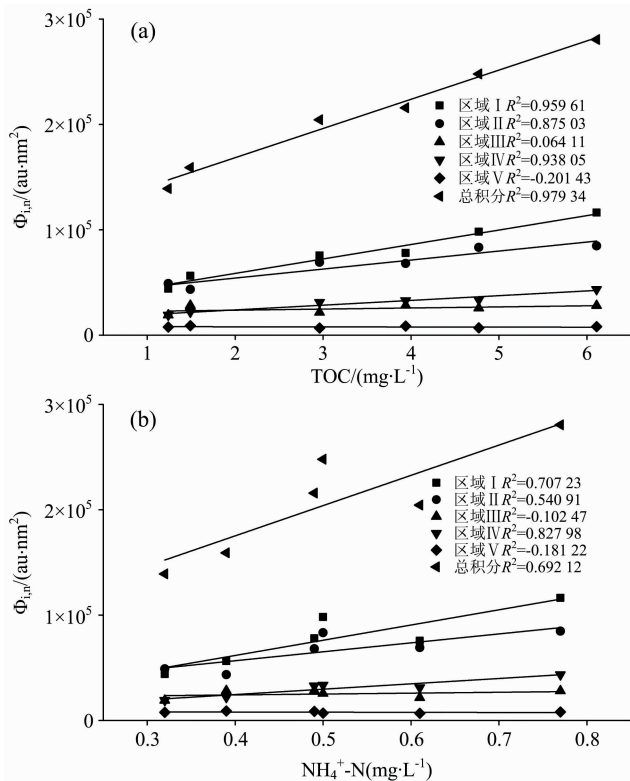


图 5 TOC(a),  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (b)含量与各区域标准荧光积分体积的相关性分析

Fig. 5 Correlation analysis between TOC (a),  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  (b) and the normalized fluorescence integral volume

### References

- [1] Sadiq R, Rodriguez M J. Journal of Environmental Management, 2004, 73(1): 1.
- [2] Li A Z, Zhao X, Mao R, et al. Journal of Hazardous Materials, 2014, 271: 228.
- [3] Verdugo P, Alldredge A L, Azam F, et al. Marine Chemistry, 2004, 92(1-4): 67.
- [4] WEI Qun-shan, LUO Zhuan-xi, CHEN Qiang, et al(魏群山, 罗专溪, 陈强, 等). Research of Environmental Science(环境科学研究), 2010, 23(10): 1229.
- [5] Hao R, Ren H Q, Li J B, et al. Water Research, 2012, 46(17): 5765.
- [6] Henderson R K, Baker A, Murphy K R, et al. Water Research, 2009, 43(4): 863.
- [7] LIU Li-zhen, HUANG Qi, WU Yong-ming, et al(刘丽贞, 黄琪, 吴永明, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 2018, 38(1): 293.
- [8] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 5701.
- [9] Baker A. Environmental Science & Technology, 2001, 35(5): 948.
- [10] WANG Man-lin, XI Bei-dou, XU Qi-gong, et al(王曼霖, 习北斗, 许其功, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2012, 32(9): 2477.
- [11] WANG Cong-ying, CHEN Wei, TAO Hui, et al(王聪颖, 陈卫, 陶辉, 等). Water Purification Technology(净水技术), 2019, 38

- (3): 56.
- [12] SUI Zhi-nan, ZHI Er-quan, YAO Jie, et al(隋志男, 郅二铨, 姚杰, 等). Journal of Environmental Engineering Technology(环境工程技术学报), 2015, 5(2): 114.
- [13] Holland A, Stauber J, Wood C M, et al. Water Research, 2018, 137: 184.
- [14] Pifer A D, Fahey J L. Water Research, 2012, 46(9): 2927.
- [15] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. Organic Geochemistry, 2009, 40(6): 706.
- [16] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, et al. Environmental Science & Technology, 2003, 37(20): 4702.
- [17] Wei Q, Wang D, Qiao C, et al. Environmental Monitoring & Assessment, 2008, 141(1-3): 347.
- [18] LI Xiao-jie, GAO Hong-jie, GUO Ji-feng, et al(李晓洁, 高红杰, 郭冀峰, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 2018, 38(1): 311.
- [19] Williams C J, Yamashita Y, Wilson H F, et al. Limnology & Oceanography, 2010, 55(3): 1159.
- [20] Inamdar S, Finger N, Singh S, et al. USA Biogeochemistry, 2012, 108(1-3): 55.
- [21] Zuo X, He H, et al. IOP Conference Series. Earth and Environmental Science, 2018, 108: 22031.

## Characterization and Analysis of DOM in Raw Water in Xiamen and Zhangzhou by 3-DEEM-FRI

CHEN Yan-jie<sup>1,2</sup>, CUI Yu-qian<sup>1</sup>, LI Qing-song<sup>2\*</sup>, LI Bo-qiang<sup>2,3</sup>, WANG Ji-ping<sup>2</sup>, CHEN Guo-yuan<sup>2</sup>, LIAO Jie<sup>2</sup>, LI Guo-xin<sup>2</sup>

1. School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China

2. Water Resource and Environment Institute, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China

3. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

**Abstract** 3-DEEM fluorescence spectroscopy and original fluorescence integration (3DEEM-FRI) analysis were adopted to analyze the correlation between the normalized fluorescent integral volumes and the fluorescence characteristics of the dissolved organic matter (DOM) in the raw water from reservoirs in Xiamen and Zhangzhou. The results showed that the components of aromatic protein (Component I, C1 and Component II, C2) and the fulvic acid (Component III, C3) were significantly detected in all water samples. The component of soluble microbial metabolites (Component IV, C4) were detected in the water sample of Lianhua reservoir, Bantou reservoir and Shidou reservoir, while the component of humic acid (Component V, C5) were not found obviously in any of the water samples. The relative contents of the same component are similar in different water samples. The proportion of aromatic protein components ( $P_{1,n} + P_{2,n}$ ) is larger than 60%. The proportion of fulvic acid components ( $P_{3,n}$ ) is between 10% and 20%, as well as microbial metabolites components ( $P_{4,n}$ ), while the proportion of humic acid components ( $P_{5,n}$ ) is lower than 6%. The fluorescence characteristic parameters ( $1.28 < \text{FI} < 1.76$ ,  $1.10 < \text{HIX} < 2.24$ ,  $0.77 < \text{BIX} < 0.98$ ,  $0.75 < \beta : \alpha < 0.97$ ) demonstrated that the sources of DOM had typical pollution characteristics of mixed input from terrestrial and autogenous, and there is a homology between the C I, C II and C IV. The linear relationship between TOC and the total normalized fluorescent integral volumes ( $\Phi_{T,n}$ ) is significant ( $R^2 = 0.97934$ ), and  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  showed good correlation with the normalized fluorescent integral volumes of microbial metabolites components ( $\Phi_{4,n}$ ) ( $R^2 = 0.82798$ ). The  $R^2$  between the ( $P_{3,n} + P_{5,n}$ ) and SUVA are 0.70325. This study demonstrated that 3-DEEM-FRI analysis could not only be used to analyze the compositions and pollutant source of the DOM, but also track and indicate the contents of TOC,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and the humification degree of raw water effectively.

**Keywords** DOM; 3-DEEM-FRI; Fluorescence characteristic parameters; TOC;  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

(Received Dec. 26, 2019; accepted Apr. 5, 2020)

\* Corresponding author