

基于三维荧光和平行因子分析法的太湖水体 CDOM 组分光学特征^{*}

黄昌春, 李云梅, 王 桥, 施 坤, 金 鑫, 王彦飞
(南京师范大学虚拟地理环境教育部重点实验室, 南京 210046)

摘 要: 基于 2008 年 11 月份太湖全湖 69 个样点的 CDOM 三维荧光光谱数据, 将平行因子分析法与现有荧光基团相结合, 确定 CDOM 的组成成分及其荧光光谱特征, 进一步分析其动力学机制。太湖 CDOM 荧光基团主要是类腐殖质, 其类蛋白质组分可能主要来源于太湖水体生物残骸; 同时, 类腐殖质荧光发射波长随着荧光强度的增加向长波方向移动, 存在“红移”效应。利用平行因子分析法可以将三维荧光矩阵分解为 6 个主成分, 这 6 种成分可以解释 92.48% 的变量, 平均贡献率分别是 PC1 占 19.709%, PC2 占 18.685%, PC3 占 16.914%, PC4 占 16.62%, PC5 占 15.514%, PC6 占 12.558%。275nm 处的吸收系数肩值除受陆源类腐殖质影响外, 影响其大小的主要是峰 N, 其次是峰 M; 而影响该肩值形状的主要是峰 A 和 N, 其次是峰 T 和 M。根据荧光基团的类别, 太湖 CDOM 源类型可以分为四类: ① 陆源主导类型; ② 偏陆源主导类型; ③ 偏海源主导类型; ④ 海源主导类型。

关键词: CDOM; 三维荧光光谱; 荧光基团; 平行因子分析; 太湖

Components optical property of CDOM in Lake Taihu based on three-dimensional excitation emission matrix fluorescence

HUANG Changchun, LI Yunmei, WANG Qiao, SHI Kun, JIN Xin & WANG Yanfei

(Key Laboratory of Virtual Geographic Environment, Ministry of Education, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, P. R. China)

Abstract: Parallel factor analysis and known fluorophores were used to characterize and identify the components of CDOM, and the dynamics of CDOM was analyzed further based on the Three-Dimensional Excitation Emission Matrix Fluorescence Spectroscopy (3DEEM) of CDOM measured on Nov. 2008 in Lake Taihu. Humic-like matter was the mainly fluorophores of CDOM. The source of Protein-like maybe the debris of aquatic organism. The emit wavelength of Humic-like moved to the long wavelength with the increase of fluorescence intensity, namely, the “Red Shift” effect. The 3DEEM can be decomposed to six primary components by the parallel factor analysis, and six components can explain 92.48% variation, and the average contribution of six primary components to 3DEEM were 19.709% (PC1), 18.685% (PC2), 16.914% (PC3), 16.62% (PC4), 15.514% (PC5) and 12.558% (PC6), respectively. The value of absorption shoulder in the 275nm was mainly affected by peak N, following peak M. The main influencing factors of its shape was peak A and N, then peak T and M. The source of CDOM can be divided into four styles according to the fluorophores types: terrestrial dominate style, leaning-terrestrial dominate style, leaning-autochthonous dominate style and autochthonous dominate style.

Keywords: CDOM; 3DEEM; fluorophores; parallel factor analysis; Lake Taihu

有色可溶解有机质 (Chromophoric Dissolved Organic Matter, CDOM) 是溶解有机碳 (Dissolved Organic Carbon, DOC) 的重要组成部分^[1], 由于其在紫外以及蓝波段的强吸收作用, 一方面, 衰减了有害的紫外线 UV -

* 国家十一五科技支撑计划项目 (2008BAC34B05)、江苏省 2008 年度普通高校研究生科研创新计划项目 (CX08B_015Z)、国家自然科学基金项目 (40971215)、江苏省 2009 年度普通高校研究生科研创新计划 (CX09B-301Z) 和南师大优秀博士论文培养计划项目 (1243211601036) 联合资助。2009-04-03 收稿; 2009-11-24 收修改稿。黄昌春, 男, 1982 年生, 博士研究生; E-mail: huangchangchun_aaa@163.com.

** 通讯作者; E-mail: liyunmei@njnu.edu.cn.

B, 保护了水生生态系统; 另一方面, 由于“遮挡作用”抑制深水区域的生态光因子, 而限制深层水生生态系统发展^[2]; 其在蓝波段的强吸收作用与叶绿素在蓝波段的吸收带相重合, 极大地影响了利用遥感估算初级生产力的精度, 从而使得 CDOM 在环境科学、地球化学和遥感中备受关注^[3-10]. 由于 CDOM 来源(水体和陆地生态系统生物降解的产物)的多样性和其易降解性, 使得 CDOM 的物理组成和光化学特性异常复杂^[11], 因而其吸收光谱的数值和形状具有较大的时空差异性, 段洪涛等^[12]对太湖沿岸水体 CDOM 吸收系数进行比较发现其形状和数值具有较大的差异性, 陈晓玲等^[13]对长江中下游湖泊 CDOM 吸收系数进行对比发现其同样具有较大的差异性. 然而其时空差异的动力机制却较为模糊, 从而使得 CDOM 吸收光谱模型在水色遥感中的应用存在一定的精度限制, 在自然水体光学特性和生物地球化学、光化学过程中难以精确量化描述^[9, 14]. 要解决这一系列问题, CDOM 的组分确定及其组分之间的动力学特征研究的重要性日益突出. 三维荧光光谱技术(3DEEM)由于其灵敏度高、受干扰小以及对物质具有良好的鉴别性等优点, 使其无论是在天然水体或受污染水体中的 DOM 研究中还是藻类荧光识别中都得到了广泛的应用^[15-26], 但应用于 CDOM 的组分识别及其组分之间的动力学特征的研究相对较少^[27], 刘明亮等^[28]利用荧光峰 N 和 A 的比值来区分 CDOM 源, 认为比值大于 1 为海源^①, 而比值大于 1 的为陆源^①输入. 因此, 利用 EEMs 研究 CDOM 的组分及其组分之间的动力学特征无论是在全球碳循环、保护水环境还是遥感研究中都具有重要的意义.

本文基于实测 CDOM 的 3DEEM 数据, 结合平行因子分析方法, 确定太湖水体 CDOM 的组成成分及其荧光光谱特征, 进一步分析其动力学机制, 从而确定其组分来源及其对吸收光谱形状和数值的影响.

1 材料与方法

1.1 采样时间及点位

2008 年 11 月对太湖全湖 69 个样点进行观测, 样点分布如图 1 所示, 测量的参数包括 CDOM 的三维荧光光谱和吸收系数, 采集的水样为表层水样(水面以下 20-30cm), 由于样品运输和保存问题, 使得其中 7 个样品荧光数据缺失.

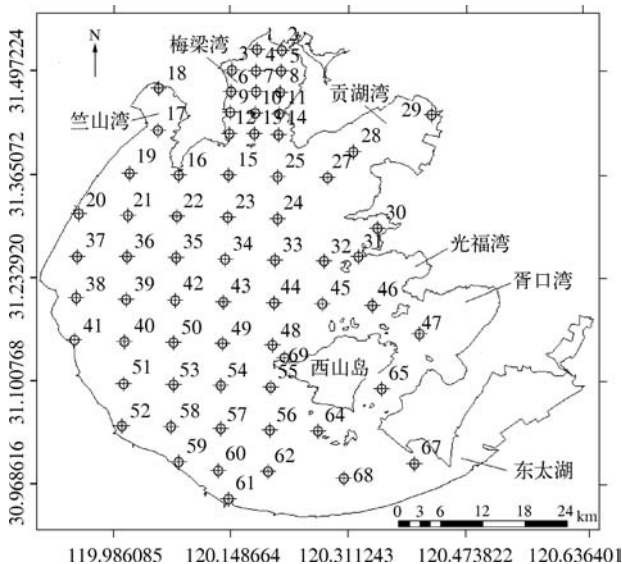


图 1 太湖采样点分布图

Fig. 1 Distribution of sampling stations in Lake Taihu

1.2 CDOM 三维荧光光谱测量

采用 PERKIN-ELMER 公司的 LS-50B 分子荧光光度计测量 CDOM 的三维荧光光谱(Excitation Emission Matrices(EEMs)). 仪器波长范围: 200-700nm, 波长准确度: $\pm 1.0\text{nm}$, 波长重复性: $\pm 0.5\text{nm}$, 激发狭缝: 2.5-15nm, 发射狭缝: 2.5-20nm, 扫描速度: 1200nm/min; 扫描光谱进行仪器自动校正. 本实验激发波长范围: 200-435nm, 扫描间隔为 5nm; 发射波长范围: $E_m = 250-700\text{nm}$, 间隔为 0.5nm, 激发狭缝: 10nm. 样品装在 1cm $\times$ 1cm 石英荧光样品池. 实验空白为 Milli-Q 超纯水(Millipore, 18M $\Omega \cdot \text{cm}$). 实验过程中每隔 10 个样品, 利用 Milli-Q 超纯水的拉曼光谱 348nm 处强度监控荧光仪稳定性一次.

1.3 CDOM 的光谱吸收系数的测量

利用实验室分光光度计测量 CDOM 的

① 陆源、海源是引用海洋 CDOM 源研究中的概念, 陆源指外来携带物, 海源是指本地降解产物.

吸收系数^[29]. 首先,使用 0.22 μm 的 Millipore 滤膜过滤水样,提取出 CDOM,然后将 CDOM 溶液装入 1cm $\times$ 4cm 的比色皿,以 Milli-Q 超纯水作为参考水样,利用 UV-2401PC 型紫外分光光度计测量 CDOM 的吸光度,利用 700–800nm 范围内的平均值进行归零,以校正反射效应以及仪器基线的漂移等因素^[30],各个波长的吸收系数:

$$a(\lambda) = 2.303 \times D(\lambda)/r$$

其中 $a(\lambda)$ 为波长 λ 的吸收系数(m^{-1}), $D(\lambda)$ 为吸光度, r 为光程路径(m).

1.4 分析方法

1.4.1 三线性模型 62 个 EEMs 组成一个 $I \times J \times K$ 的三维数据集 X 中,这些数据集可以分解为一系列的三线结构和残差矩阵,数学表达形式为:

$$X_{ijk} = \sum_{f=1}^F c_{if} b_{jf} a_{kf} + \sigma_{ijk} \quad i=1 \cdots I; j=1 \cdots J; k=1 \cdots K$$

式中, X_{ijk} 是 i 个样品的第 j 个发射波长和第 k 激发波长的荧光强度; σ_{ijk} 为模型残差; c_{if} 为第 f 个组分浓度占 i 个样品的浓度比例; b_{jf} 和 a_{kf} 分别为第 f 个组分在第 j 个发射波长和第 k 激发波长上估算数值; F 为组分数目.

1.4.2 平行因子分析(Parallel Factor Analysis, PARAFAC) 标准的 PARAFAC 算法是基于交互最小二乘算法使得三线性模型残差平方和(SSR)最小即:

$$SSR = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K \sigma_{ijk}^2$$

首先确定组分数目 F , 初始化 a 和 b , 根据三维矩阵和初始 a 和 b 估算 c , 再根据三维矩阵和初始 c 和 b 估算 a , 再根据三维矩阵和初始 a 和 c 估算 b , 重复上面三个估算过程, 直到残差平方和达到收敛标准, 本次研究收敛标准为 10^{-6} . 利用该模型对 EEMs 进行主成分分解.

2 结果与分析

表 1 水体中主要荧光基团

Tab. 1 The major fluorophores in water

2.1 CDOM 荧光特性

CDOM 中包含了腐殖酸、富里酸、类蛋白以及各种亲水性有机酸、羧酸、氨基酸和碳水化合物等, 其荧光特性涵盖了其机构、官能团、非均质性以及分子内与分子间的动力学特征. 由于太湖水体 CDOM 组成的时空差异性, 使得各个样点 CDOM 的荧光基团具有一定的差别(图 2), 但总体都在现已发现的荧光基团范围内(表 1). 峰 A 为紫外区类腐殖酸, 峰 C 和峰 M 为可见光区内类腐殖

峰值	类型	激发波长	发射波长
A	紫外光类腐殖质 ^[5,31-32]	230–260nm	380–460nm
B	类蛋白(类酪氨酸) ^[5,31]	225–230nm, 275nm	305–310nm
C	可见光类腐殖质 ^[5,31-32]	320–360nm	420–480nm
D	土壤类富里酸 ^[32-33]	390nm	509nm
E	土壤类富里酸 ^[32]	455nm	521nm
M	海洋类腐殖质 ^[5,31-32,34]	290–310nm	370–420nm
N	与初级生产力相关 ^[31-32]	280nm	370nm
P	叶绿素 ^[31]	398nm	660nm
T	类蛋白(类色氨酸) ^[5,31-32]	225–230nm, 275nm	340–350nm

酸, 两者与腐殖质中的碳基和羧酸相关, 峰 C 一般表征了陆源腐殖酸, 峰 M 一般表征海源腐殖酸; 峰 T 和峰 B(本研究中较弱) 分别为色氨酸类蛋白和酪氨酸类蛋白, 与芳环氨基酸结构有关, 主要是由于细菌分解过程中产生的酶或是生物残骸中含有的大量的蛋白质, 也有可能是在过滤 CDOM 时压力过大使得浮游植物细胞破裂, 细胞内的氨基酸、蛋白质、生物酶溢出造成了 CDOM 具有较强的类蛋白荧光(也有学者认为其是由于人类活动的污染所致^[20]); 峰 N 是一未确定物质成分的峰值, 但与浮游植物生产力相关.

同时部分样点出现了新的荧光基团(未报道过), 其发射波长与峰 C 相似, 激发波长与峰 M 相似, 但发射波长要大于峰 M, 激发波长要小于峰 C(图 3). 该峰值可能与腐殖质中的碳基和羧酸的化合物相关. 该未知峰值出现在 8、12、22 和 67 号样点, 8 和 12 号样点二次测量也显示了同样的结果, 因此该峰值的出现可以排除是由于仪器不稳定引起的测量偏移.

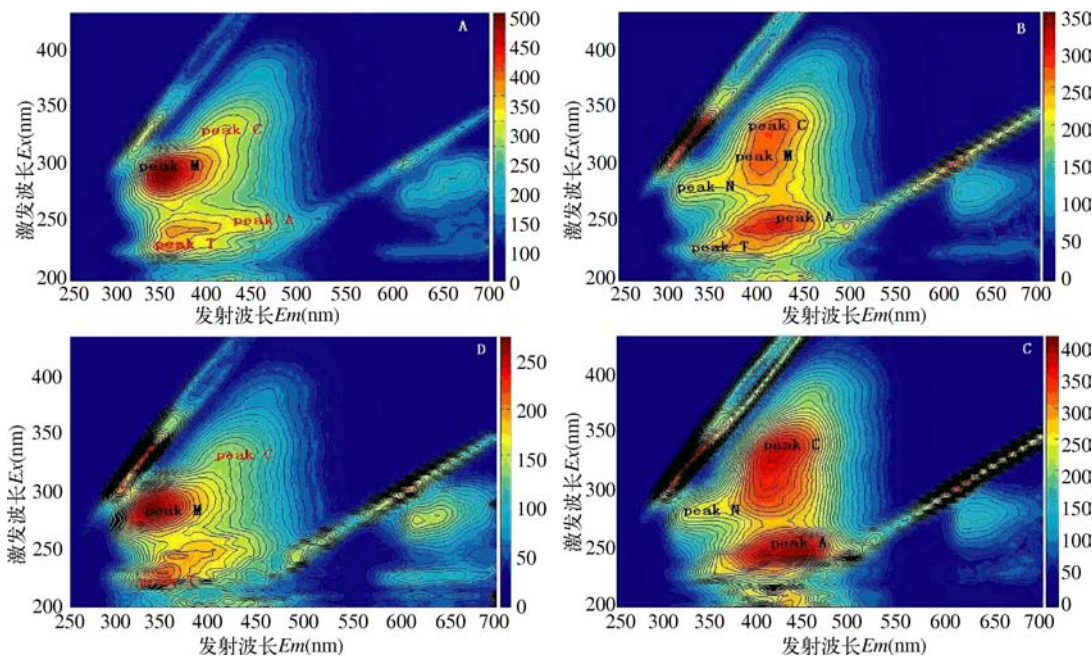


图 2 典型的四种荧光激发矩阵

Fig. 2 Four styles representative EMMs

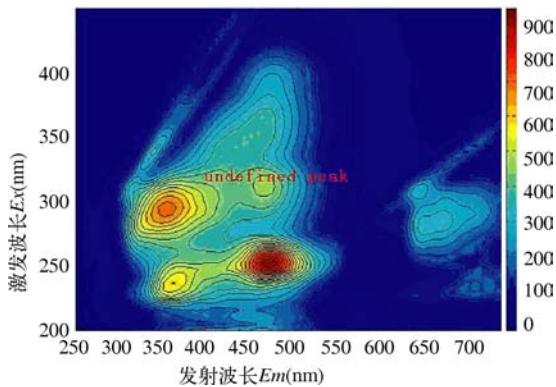


图 3 8 号站点荧光激发矩阵

Fig. 3 The EMMs of 8 site

表 2 荧光基团相关系数矩阵

Tab. 2 The correlative matrix of fluorophores

峰值	A	B	C	N	M	T
A	1					
B	0.61	1				
C	0.81	0.31	1			
N	0.89	0.79	0.72	1		
M	0.89	0.68	0.82	0.95	1	
T	0.83	0.86	0.60	0.91	0.89	1

根据测量得到的 EEMs 结合已发现的荧光基团的峰值位置范围,利用 Matlab 软件,对 EEMs 中所有荧光峰及其位置进行识别和提取,分别得到各个荧光基团激发波长 (E_x) 和发射波长 (E_m) 及其荧光强度. 各个荧光基团之间的荧光强度具有较强的相关性 (表 2), 其中峰 T 与峰 M、N 相关性最高,峰 T 及峰 C 相关性相对较低,而峰值 N、M 与浮游藻类具有较强的关联,由此可知,太湖水体中色氨酸类蛋白有可能主要来源是浮游植物残骸,而不是由生活污染物所致. Coble 等利用类腐殖质在紫外和可见光区荧光强度的比值 ($\Phi = I_A/I_C$) 来表征 CDOM 有机物结构与成熟度,同时该指标受有机物分子大小和 pH 值影响. 本研究 Φ 范围在 1.012–2.354 之间,该范围要大于红枫湖和百花湖 (1.76–1.97),同时略大于河流 (1.55–2.30)^[21]; 平均值为 1.287, 变异系数为 19.924%, 该平均值与 Coble^[5] 研究区域 CuiCui 湖的 1.26 平均值较为接近. 峰 A、C、M 的荧光强度与 λ_{em} 具有显著相关性 ($R^2 = 0.6604, P \leq 0.01$; $R^2 = 0.5614, P \leq 0.05$; $R^2 = 0.567, P \leq 0.05$), 即随着荧光强度的增加峰 A、C 将出现一定的“红移”现象,这一现象与藻类荧光“红移”现象较为相似,而峰 M 出现逆“红移”现象.

太湖水体 CDOM 组成较为复杂,导致其荧光光

谱具有较大的变异性. 刘明亮等^[28]根据峰值 N 和峰值 C 的比值($\Psi = I_N/I_C$)来判断 CDOM 的来源, 认为大于 1, CDOM 源中海源比例较高; 而小于 1, 则 CDOM 陆源比例较高. 本研究 Ψ 范围在 0.653 - 1.924 之间, 最大值出现在 24 号点, 最小值出现在 41 号点, 均值为 0.990, 标准差为 0.241, 由本数据可见太湖 CDOM 陆源和海源在大量的样点中是难以准确划分的, 大量样点处于陆源与海源之间的过渡状态, 因此应该将荧光峰 A 和 T 引入到 CDOM 源确定中来. 根据其荧光特征, 本研究定性地将其归纳为四种类型(图 2): 陆源主导类型(图 2C); 海源主导类型(图 2D); 偏陆源主导类型(图 2B); 偏海源主导类型(图 2A). 陆源主导类型的峰 A 和峰 C 异常显著, 而峰 M 与峰 T 几乎不存在; 随着峰 A 和峰 C 逐渐变弱, 出现较弱的峰 M 与峰 T, 陆源主导类型逐渐转变为偏陆源主导类型, 此时的峰 A 和峰 C 较为显著, 但是在峰 C 下方出现了峰 M, 同时出现了较为弱的峰 N 和峰 T; 随着峰 A 和峰 C 逐渐进一步减弱, 峰 M 与峰 T 的逐渐增强, 偏陆源主导类型过度为偏海源主导类型, 此时的峰 A 和峰 C 较弱, 峰 M 与峰 T 较强, 峰 N 与峰 M 重叠在一起; 峰 A 和峰 C 进一步减弱, 直到几乎不存在, 峰 M 与峰 T 变的极为显著, 在峰 T 左边逐渐出现峰 B, 偏海源主导类型变为了海源主导类型.

2.2 EEMs 的 PARAFAC 分析

基于 Matlab 软件, 利用 PARAFAC 对 901 (E_m 数目) $\times$ 48 (E_x 数目) $\times$ 62 (样点数) 三维矩阵进行分析, 其中成分数目 (F) 较难确定, 因此依据上述现有荧光基团的数目并对其进行一定的扩展, 设置 F 值分别为 4、6、8、10、12 种, 随着成分数目的增加, 模型所能解释的变量百分比在不断的增加, 但是增加的速度逐渐减慢(图 4). 同时利用主成分分析法对 PARAFAC 分析结果中的 a 进行主成分分析, 结合运行速度、能够表达的变量百分比等指标, 最终认为 PARAFAC 分析中 F 的较佳数目为 6.

成分数目为 6 的 PARAFAC 分析结果中的参数 a 和 b 见图 5, 发射波长中的 6 个成分较为明显, PC1 表达了 350 - 480nm 发射波长范围内类腐殖质物质(紫外区的类腐殖质和可见光区的类腐殖质(陆源)), PC2 主要表达了发射峰值为 345nm 左右的色氨酸类蛋白和 400nm 左右可见光区内类腐殖质(海源)和 660nm 左右叶绿素的荧光发射信息, PC3 主要表达了发射峰值为 306nm 左右酪氨酸类蛋白, 这个三个成分的信息占到了 6 个成分信息的 91.361%, PC4 主要表达了发射峰值为 350nm 左右的色氨酸类蛋白, 这个四个成分的信息占到了 6 个成分信息的 96.795%; 422nm 左右为陆源类腐殖质光化学产物(PC6)^[35].

从其 6 个激发波长成分可以看出, CDOM 的激发波长主要集中在 250 - 370nm 之间, 其中有 225nm 左右的类蛋白激发波长(酪氨酸和色氨酸)(PC2); 250nm 左右的紫外区的类腐殖质激发波长(PC1); 280nm 左右与浮游植物生产力相关的峰 N 的激发波长(PC2 和 PC5); 300nm 左右的可见光区内类腐殖质(海源)的激发波长(PC4 和 PC3); 350nm 左右的可见光区内类腐殖质(陆源)的激发波长(PC4); <240nm 的陆源类腐殖质光化学产物的激发波长(PC6).

利用 PARAFAC 分析结果中的参数 c_{ij} 计算 6 个成分对各个样点 CDOM 荧光强度的贡献率, 计算公式为: $\Psi = c_{ij} / \sum c_{ij} (f=1, 2, 3, 4, 5, 6)$, 得到 62 个样点 6 种主成分的百分比(图 6), 表明平均贡献率最大的是 PC1 的 19.71%, 其次是 PC2 的 18.69%, 接下来是 PC3 的 16.91%、PC4 的 16.62%、PC5 的 15.51%、PC6 的 12.57%. PC1 几乎与所有荧光强度峰值之间具有强相关性, 最高的为峰 A, 其次为峰 M, 与峰 B 相关性最小(表 3). PC2 与峰 B 相关性最高达到了 0.71 以上. PC3、PC4、PC5、PC6 与所有荧光强度峰值之间相关性较弱.

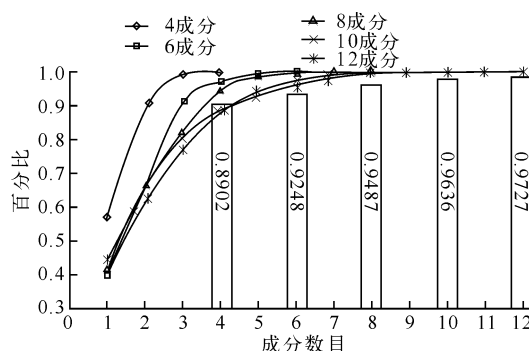


图 4 不同 F 条件下平行因子分析的结果(柱状代表所能解释的变量, 线性是随着 F 增加成分比例的增加)

Fig. 4 Parallel Factor Analysis result with different F

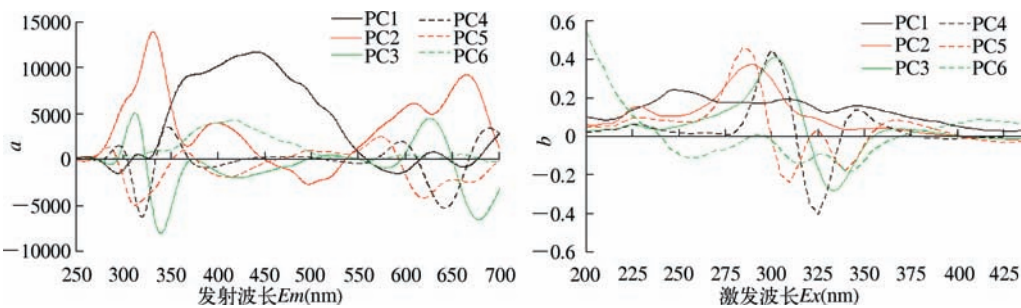


图 5 平行因子分析得到激发和发射波长上的 a 和 b
Fig. 5 Parallel Factor Analysis result of a and b for Emission and Excitation wavelength respectively

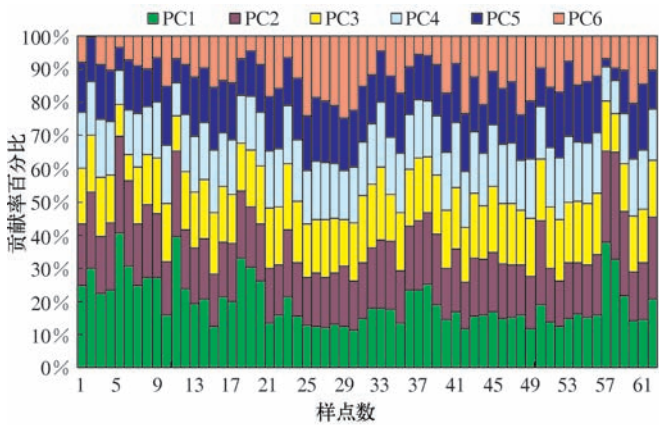


图 6 62 个样点 6 种成分百分比
Fig. 6 Percentage of six components for 62 sites

表 3 主成分与荧光峰之间的相关系数矩阵
Tab. 3 The correlative matrix between the peak and components

	A	B	C	N	M	T
PC1	0.91	0.60	0.88	0.89	0.89	0.78
PC2	0.52	0.71	0.31	0.68	0.56	0.66
PC3	0.15	0.32	0.08	0.25	0.11	0.19
PC4	0.19	0.35	0.12	0.31	0.18	0.23
PC5	0.14	0.32	0.09	0.28	0.17	0.20
PC6	0.15	0.49	-0.02	0.32	0.16	0.28

2.3 CDOM 吸收系数光谱斜率的动力机制

太湖水体的 CDOM 光谱吸收系数总体上呈现指数形式单调衰减,但在 275nm 附近存在一显著的肩^[36-39],该肩值与赵巧华等^[40]、Warnock 等^[41]的报道结果相一致(图 7b).该肩值的出现一定程度上破坏了 CDOM 随波段指数衰减的连贯性,迫使众多学者在计算 CDOM 吸收光谱斜率系数时不得不进行分段处理.但该肩值形成的 CDOM 动力机制较为模糊,本研究发现,该肩值($a(275\text{nm})$)与峰

C 具有显著指数函数关系($R^2 = 0.96, P \leq 0.0001$)(图 7b),同时与峰 A、N、M、T 具有较强相关性($R^2 = 0.76, P \leq 0.001; R^2 = 0.66, P \leq 0.005; R^2 = 0.76, P \leq 0.001; R^2 = 0.55, P \leq 0.05$),利用归一化多元回归方法,得到峰 A、C、N、M、T 对 $a(275\text{nm})$ 的贡献率分别为:2.77%、83.15%、8.68%、3.86%、1.55%. 该肩值的陡峭程度(275nm 处的一阶微分值)同样与峰 C 具有显著相关性($R^2 = 0.92, P \leq 0.0001$),同时与峰 A、N、M、T 具有较强相关性($R^2 = 0.71, P \leq 0.001; R^2 = 0.57, P \leq 0.005; R^2 = 0.67, P \leq 0.001; R^2 = -0.45, P \leq 0.05$)(图 7b),同样利用归一化多元回归方法,得到峰 A、C、N、M、T 对 275nm 处的一阶微分值的贡献率分别为:9.39%、70.91%、9.21%、4.70%、5.79%. 由此可见,该肩值主要受峰 C 影响,如果剔除这一背景影响物质,影响该肩

值大小的主要是峰 N(与浮游植物相关),其次是峰 M;而影响该肩值形状的主要是峰 A 和 N,其次是峰 T 和 M.

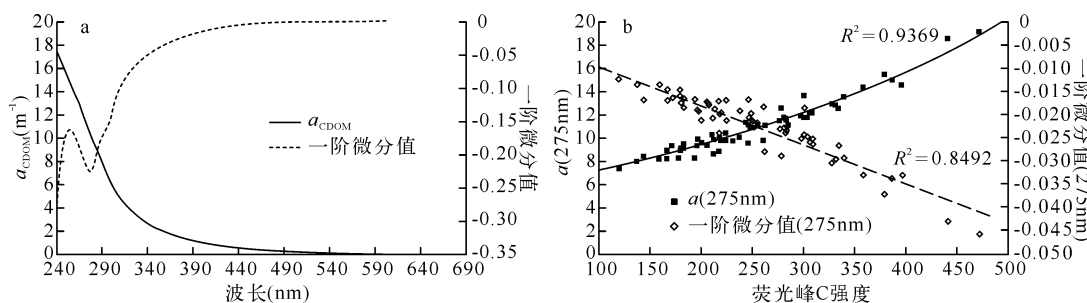


图 7 62 个样点平均吸收系数和一阶微分值(a)和 275nm 处吸收系数和一阶微分值与荧光峰值 C 之间的关系(b)

Fig. 7 Average absorption coefficient and first derivative for 62 sites(a) and relationship between $a(275\text{nm})$, first derivative value at 275nm and fluorescence intensity of peak C(b)

致谢:感谢乐成峰、夏颢、施坤、尹斌、王利珍、杨煜、张红、王鑫在数据采集和分析中提供的帮助.

3 参考文献

- [1] Kirk JTO. Light and photosynthesis in aquatic ecosystems, second ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1994:509.
- [2] Arrigo KR, Brown CW. Impact of chromophoric dissolved organic matter on UV inhibition of primary productivity in the sea. *Marine Ecology Progress Series*, 1996, **140**:207-216.
- [3] Kalle K. The problem of Gelbstoff in the sea. *Oceanogr Mar Biol Ann Rev*, 1966, **4**: 91-104.
- [4] Bricaud A, Morel A, Prieur L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domain. *Limnol & Oceanogr*, 1981, **26**:43-53.
- [5] Coble PG. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar Chem*, 1996, **51**: 325-346.
- [6] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**: 948-953.
- [7] Zepp RG. Solar ultraviolet radiation and aquatic carbon, nitrogen, sulfur and metals cycles. In: Helbling EW, Zagarese H eds. UV effects in aquatic organisms and ecosystems. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2002: 37-183.
- [8] Chen W, Westerhoff P, Leenheer JA et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 5701-5710.
- [9] Twardowski MS, Boss E, Sullivan JM et al. Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, 2004, **89**:69-88.
- [10] 张运林,秦伯强,马荣华等. 太湖典型草、藻型湖区有色可溶性有机物的吸收及荧光特性. *环境科学*, 2005, **26**(2): 160-166.
- [11] Kirk JTO. Optics of UV-B radiation in natural waters. *Arch Hydrobiol Beih Ergbn Limnol*, 1994, **43**: 226-235.
- [12] 段洪涛,马荣华,孔维娟等. 太湖沿岸水体 CDOM 吸收光谱特性. *湖泊科学*, 2009, **21**(2):242-247.
- [13] 陈晓玲,陈莉琼,于之峰等. 长江中下游湖泊 CDOM 光学特性及其空间分布对比. *湖泊科学*, 2009, **21**(2): 248-254.
- [14] Mopper K, Kieber DJ. Photochemistry and the cycling of carbon, sulfur, nitrogen and phosphorus. Biogeochemistry of marine organic matter, Academic Press, 2002: 455-489.
- [15] 吕洪刚,张锡辉,龚纯英等. 藻类的三维荧光光谱辨别及算法研究. *中国环境科学*, 2005, **25**(5):581-584.
- [16] 张前前,类淑河,王修林. 浮游植物活体三维荧光光谱分类判别方法研究. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(10): 1227-1229.

- [17] 胡序朋, 苏荣国, 张传松等. 基于光谱相似性指数的赤潮藻荧光识别技术. 中国激光, 2008, **35**(1): 115-119.
- [18] 卢璐, 苏荣国, 王修林. 基于四阶导数的浮游植物叶绿素荧光激发光谱特征研究. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(11): 2307-2312.
- [19] 苏荣国, 胡序朋, 张传松等. 荧光光谱结合主成分分析对赤潮藻的识别测定. 环境科学, 2007, **28**(7): 1529-1533.
- [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. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(12): 2024-2028.
- [21] 傅平青, 吴丰昌, 刘丛强等. 高原湖泊溶解有机质的三维荧光光谱特性初步研究. 海洋与湖沼, 2007, **38**(6): 512-520.
- [22] 钟润生, 张锡辉, 管运涛等. 三维荧光指纹光谱用于污染河流溶解性有机物来源示踪研究. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(2): 347-351.
- [23] Leenheer JA, Croué JP. Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(1): 19-26.
- [24] McKnight DM, Boyer EW, Westerhoff PK *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity. *Limnol & Oceanogr*, 2001, **46**: 38-48.
- [25] Mobed JJ, Hemmingsen SL, Autry JL *et al.* Fluorescence characterization of IHSS humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**(10): 3061-3065.
- [26] Patel-Sorrentino N, Mounier S, Benaim JY. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Wat Res*, 2002, **36**: 2571-2581.
- [27] Murphy KR, Stedmon CA, Waite TD *et al.* Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 2008, **108**: 40-58.
- [28] 刘明亮, 张运林, 秦伯强. 太湖入湖口和开敞区 CDOM 吸收和三维荧光特征. 湖泊科学, 2009, **21**(2): 234-241.
- [29] Mueller JL, Fargion GS, Zaneveld RV *et al.* Ocean optics protocols for satellite ocean color sensor validation. Revision 4. Volume IV. NASA, 2003.
- [30] Green SA, Blough NV. Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnol & Oceanogr*, 1994, **39**(6): 1903-1916.
- [31] Coble PG, Del Castillo CE, Avril B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1998, **45**(10-11): 2195-2223.
- [32] Stedmon CA, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 2003, **82**: 239-254.
- [33] Stedmon CA, Markager S. Resolving the variability of dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnol & Oceanogr*, 2005, **50**: 686-697.
- [34] Stedmon CA, Markager S. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter using fluorescence analysis. *Limnol & Oceanogr*, 2005, **50**(5): 1415-1426.
- [35] Stedmon CA. Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea. *Marine Chemistry*, 2007, **104**(34): 227-240.
- [36] Steinberg DK, Nelson NB, Carlson CA *et al.* Production of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the open ocean by zooplankton and the colonial cyanobacterium *Trichodesmium*. *Marine Ecology Progress Series*, 2004, **267**: 45-56.
- [37] Repstad J, Hartman N, John S *et al.* Structure elucidation and characterization of polychlorinated biphenyl carboxylic acids as major constituents of chromophoric dissolved organic matter in seawater. *Environmental Science Technology*, 2004, **38**(20): 5373-5378.
- [38] Kieber RJ, Willey JD, Whitehead RF *et al.* Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater. *Atmos Chem*, 2007, **58**: 219-235.
- [39] Bontempi P, Davis S, Castillo CD *et al.* Transformation of allochthonous dissolved organic carbon in a tropical black water river as measured by fluorescence analysis application to food web ecology. <http://wfsc.tamu.edu/winemiller/lab/Bontempi-et-al-SPIE03.pdf>.
- [40] 赵巧华, 秦伯强. 太湖有色溶解有机质光谱吸收空间的分异特征. 中国环境科学, 2008, **28**(4): 289-293.
- [41] Warnock RE, Gieskes WC. Regional and seasonal differences in light absorption by yellow substance in the Southern Bight of the North Sea. *Journal of Sea Research*, 1999, **42**: 169-178.