

# Флуоресценция растворенного ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

**Растворенное органическое вещество (РОВ) присутствует во всех без исключения типах природной воды. Его типичные концентрации в воде невелики (около 20-50 мг/л), но при этом РОВ составляет значительный резервуар органического углерода на Земле, превышающий запасы органического вещества всех живых организмов. Поскольку РОВ природного происхождения из-за наличия гуминовых соединений хорошо поглощает УФ свет и люминесцирует, его спектры с успехом используются при решении таких важных задач, как контроль природных водных экосистем и технологических водных сред. Типичный спектр флуоресценции РОВ при УФ возбуждении состоит из двух широких перекрывающихся полос: УФ полосы с максимумом в области 300–350 нм (флуоресценция белковых или фенольных соединений) и свечения в видимой области спектра с максимумом 400–450 нм (флуоресценция гуминовых соединений).**

Максимум свечения гуминовых соединений зависит от длины волны возбуждения. При изменении длины волны возбуждения от 270 до 310 нм максимум полосы испускания смещается в сторону более коротких длин волн (так называемый «синий сдвиг» спектров испускания). В работе приведены типичные спектры флуоресценции РОВ природной воды различного происхождения, по спектрам поглощения и флуоресценции рассчитан квантовый выход флуоресценции. На основании сравнительного анализа величины «синего сдвига» для разных образцов и зависимости квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения сделан вывод, что природные гуминовые вещества отличаются от коммерческого препарата гуминовой кислоты большей степенью гетерогенности состава флуорофоров.

## Введение

**Р**астворенное органическое вещество (РОВ) присутствует во всех без исключения типах природной воды и хотя типичные его концентрации в воде невелики,

около 20–50 мг/л [1], РОВ составляет значительный резервуар органического углерода на Земле, превышающий запасы органического вещества всех вместе взятых живых организмов. РОВ природного происхождения – один из наиболее важных компонентов пресноводных и морских экосистем, играющий ключевую роль в кругообороте углерода и изменении климата на нашей планете.

Несмотря на важность для глобальных природных процессов органического вещества в растворенной форме, до сих пор нет единого мнения в вопросе происхождения РОВ. Некоторые считают его продуктом жизнедеятельности растений, другие поддерживают теорию бактериального происхождения. Трудности объяснения происхождения РОВ связаны со сложностью его химического состава. Только около 10% РОВ может быть отнесено к известным классам химических соединений, большую же часть составляют органические молекулы различного молекулярного веса и «неклассифицируемого» химического состава. Гуминовые вещества, которые являются макромолекулами без периодической структуры, составляют до 50% РОВ природной воды [1]. История исследования гуминовых соединений насчитывает два с лишним столетия, но до сих пор многие вопросы, связанные с их структурой и свойствами, являются предметом многочисленных дискуссий [2]. Своё название они получили от термина «гумус» (*humus* на латыни обозначает почву), которым обычно обозначают всевозможные органические вещества почвы. Гуминовые вещества поглощают свет в УФ и коротковолновой видимой области спектра, поэтому природная вода с большим содержанием гуминовых веществ – желтого цвета, а почвы – коричневого и черного.

Понятие растворенного органического вещества является операционным термином и граница между растворенным и взвешенным природным веществом является чисто условной. На практике обычно считают растворенным органическое вещество, прошед-

**О.М. Горшкова,**  
научный сотрудник  
Географического  
факультета  
Московского  
государственного  
университета  
им. М.В. Ломоносова

**С.В. Пацаева\*,**  
к.ф.-м.н.,  
старший  
преподаватель  
Физического  
факультета  
Московского  
государственного  
университета  
им. М.В. Ломоносова

\* Адрес для корреспонденции: [spatsaeva@mail.ru](mailto:spatsaeva@mail.ru)

шее через фильтры с размерами пор 0,4–0,5 микрон.

Чтобы удалить РОВ из водной среды требуется применение специальных методов очистки. Критерием тщательной очистки воды является отсутствие люминесценции воды при УФ возбуждении. Обычно простая дистилляция или фильтрация воды не освобождают воду от органических примесей, что может быть проверено на стандартном люминесцентном спектрометре. Следует заметить, что органические примеси легко проникают в предварительно очищенную от них воду из окружающей среды.

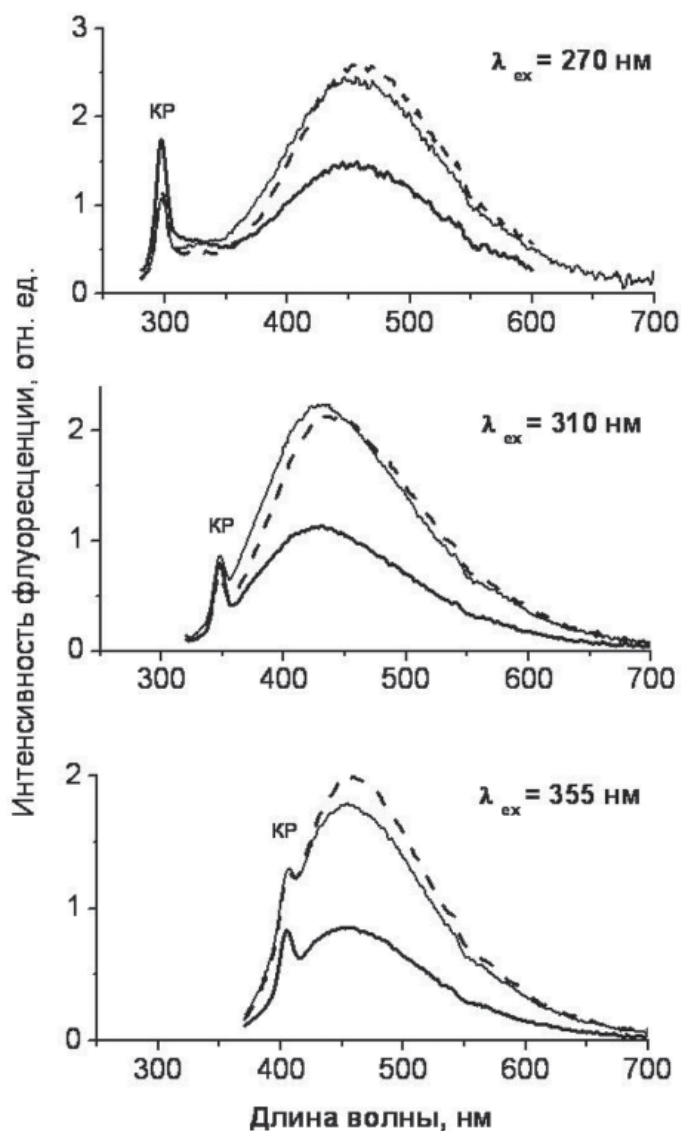
Поскольку РОВ природного происхождения из-за наличия гуминовых соединений хорошо поглощает УФ свет и люминесцирует в УФ и видимом диапазоне [3 – 5], его спектры с успехом используются при решении таких важных задач, как контроль природных водных экосистем и технологических водных сред [6]. Концентрация РОВ в природной и очищенной воде, технологических средах может быть оценена по интенсивности его свечения при УФ возбуждении. Для повышения чувствительности метода применяется возбуждение спектров с помощью лазерных источников света и нормировка интенсивности сигнала флуоресценции на сигнал комбинационного рассеяния воды [4, 6 – 7].

#### *Спектральный отклик природной воды*

Под действием возбуждающего оптического излучения природная вода испускает спектральный отклик, зависящий как от свойств органических веществ, находящихся в воде, так и от параметров возбуждающего излучения. На *рис. 1* приведены типичные спектры флуоресценции образцов природной воды различного происхождения, измеренные на люминесцентном спектрометре Solar CM2203 в стандартных кварцевых кюветках для флуориметрии.

Для возбуждения спектров использовали последовательно три длины волны возбуждения в УФ диапазоне: 270, 310 и 355 нм.

В спектральном отклике любой пробы воды присутствует сигнал комбинационного рассеяния (КР) света молекулами воды, наиболее интенсивная полоса КР относится к валентным колебаниям молекул воды. Длина волны ее максимума  $\lambda_{\max}$  зависит от длины волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}}$  и может быть вычислена по формуле  $\lambda_{\max} = (1/\lambda_{\text{ex}} - 0,00345)^{-1}$ , где обе длины волны даны в нанометрах. Тонкая структура полосы КР (соотношение высокочастотной и низкочастотной компонент, ширина полосы и положение максимума) зависят от температуры



**Рис. 1.** Спектры флуоресценции проб соленой воды из озер Беломорского региона при возбуждении длиной волны 270, 310 и 355 нм. КР – линии комбинационного рассеяния света молекулами воды.

воды и содержания в воде примесей. Однако для практических целей принимается, что интегральная интенсивность полосы зависит только от инструментальных факторов, и во многих спектральных приложениях ее используют для нормировки интенсивности сигнала флуоресценции.

К флуоресцирующим природным соединениям относятся белки и ароматические аминокислоты, нуклеиновые кислоты, фенолы и полифенольные соединения (лигнин, танин), гуминовые соединения и их компоненты, а также некоторые пигменты. Среди природных пигментов наибольшую роль в спектральном экологическом мониторинге играет хлорофилл (полоса свечения хлорофилла а имеет максимум на 680 нм, бактериохлорофилла – на 780 нм), среди прочих поглощаю-

щих пигментов известны каротиноиды, флавоноиды, антоцианины, кумарины и другие. Природные пигменты, за исключением хлорофилла, не дают значимого вклада в сигнал флуоресценции природной воды. Некоторые органические соединения присутствуют в природной воде в виде РОВ, другие входят в состав взвешенного вещества или являются компонентами живых микроорганизмов. Например, под действием УФ излучения с длиной волны менее 290 нм светятся белки клеточных стенок бактерий [8], а под действием излучения фотосинтетически активного диапазона происходит свечение хлорофилла, входящего в состав водорослей [9]. В воде также могут присутствовать антропогенные загрязнения, способные флуоресцировать, например фенолы или нефтепродукты [10]. В некоторых случаях концентрация загрязнений может быть определена спектральными методами, однако часто их собственная флуоресценция перекрывается со свечением природных флуорофоров, что затрудняет измерения.

#### Спектры поглощения природного растворенного органического вещества

Гуминовые вещества, поглощающие свет в УФ и коротковолновой видимой области спектра, определяют спектральные свойства РОВ природной воды. Растворенное органическое вещество в иностранной научной литературе часто называют «желтым веществом» (*yellow substance* по-английски и *Gelbstoff* по-немецки), потому что вода с

**Е.В. Федосеева,**  
ведущий специалист отдела по управлению отходами АНО «Экспертно-аналитического центра по проблемам окружающей среды «Экотерра»; сотрудник лаборатории экотоксикологического анализа почв Факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова

**Д.М. Шубина,**  
студентка Физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

**В.И. Южаков,**  
к.ф.-м.н., доцент Физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

высоким содержанием гуминовых соединений имеет желто-коричневый оттенок из-за поглощения УФ и синих лучей.

На *рис. 2* показаны спектры поглощения проб воды оз. Байкал, р. Ангары и Воря, отшнуровывающихся (отделяющихся от моря) озер с соленой водой из района Белого моря.

Как видно из *рис. 2*, оптическая плотность убывает с увеличением длины волны, и в районе 260–270 нм заметно небольшое «плечо». При отсутствии в воде микроорганизмов или природных пигментов, других пиков поглощения органического вещества природной воды в спектральном диапазоне от 220 до 800 нм не наблюдается. Значения оптической плотности, измеренные на длине волны возбуждения флуоресценции, использовались для расчета квантового выхода свечения.

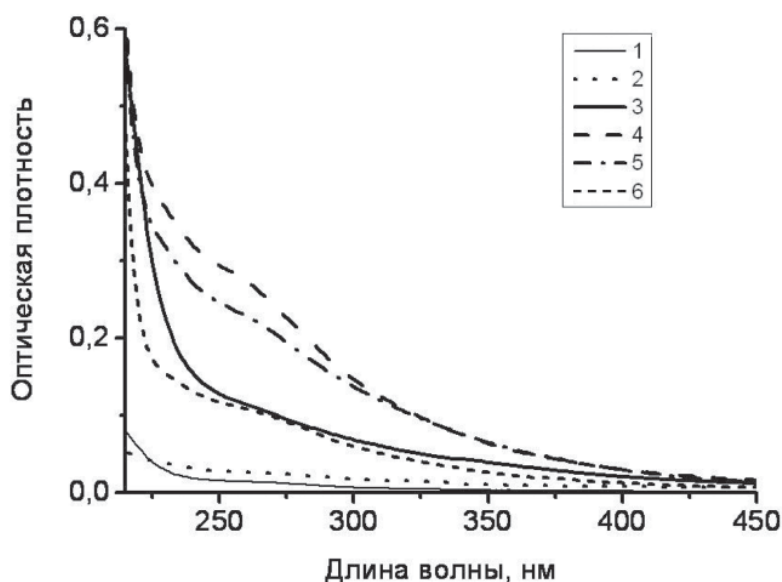
#### Флуоресценция природного растворенного органического вещества

Типичный спектр флуоресценции РОВ при возбуждении длиной волны короче 290 нм состоит из двух перекрывающихся полос: УФ полосы с максимумом в области 300–350 нм и свечения в видимой области спектра с максимумом 400–450 нм (*рис. 1*).

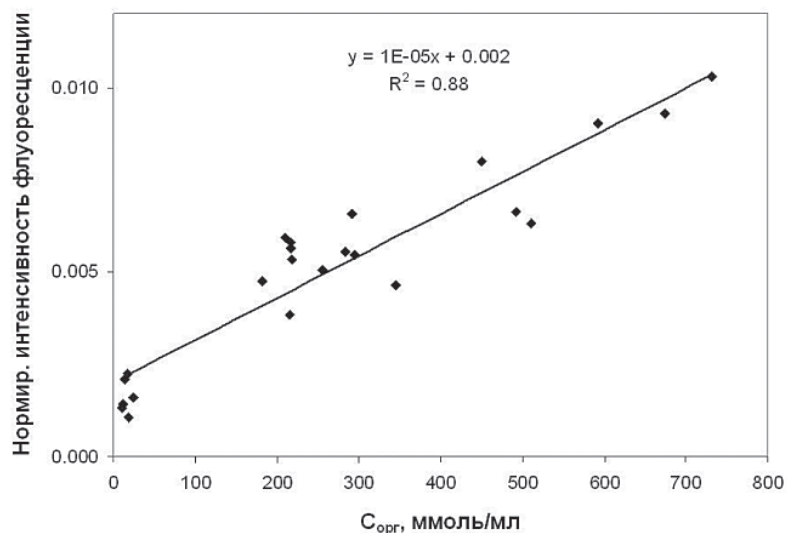
Первую из этих полос в научной литературе принято относить к флуоресценции белковых соединений [11]. Белки, в состав которых входят ароматические аминокислоты триптофан, тирозин и фенилаланин люминесцируют в УФ диапазоне при возбуждении излучением с длиной волны короче 290 нм. Однако и некоторые другие природные соединения, такие как фенолы и полифенольные соединения танин и лигнин, также могут вносить вклад в УФ флуоресценцию природной воды [12]. Поэтому для разработки спектральных методов экологического мониторинга необходимо знание люминесцентных свойств всех компонентов, которые могут содержаться в природной воде.

Вторая полоса испускания обусловлена, главным образом, наличием в воде гуминовых соединений [5, 11]. Положение максимума и форма данной полосы флуоресценции зависят от состава и происхождения РОВ и могут быть использованы для классификации типов природной воды по ее спектральным свойствам [13–17].

В экологическом мониторинге и дистанционном зондировании интенсивность сигнала флуоресценции РОВ используется для оценки его концентрации в природной воде. Для практических целей считается, что флуоресценция РОВ в некотором заранее выбранном спектральном диапазоне находится в прямой пропорциональной зависимости от его кон-



**Рис. 2.** Спектры поглощения пробы воды из оз. Байкал (1), р. Ангары (2), р. Воря (3), проб соленой воды из озер Беломорского региона (4-6). Спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Unicо в кварцевых кюветках с длиной оптического хода 1 см.



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности флуоресценции на длине волны 440 нм при возбуждении длиной волны 355 нм от концентрации органического углерода  $C_{\text{орг}}$  для проб воды Северного моря с различным содержанием органического вещества (нормировано на интенсивность сигнала КР воды).

центрации, выраженной, например, в единицах концентрации органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ). На рис. 3 приведены зависимости нормированной на сигнал КР воды интенсивности флуоресценции от  $C_{\text{орг}}$  для проб морской воды из Северного моря с различным содержанием органического вещества. Спектры флуоресценции измеряли на люминесцентном спектрометре *Perkin Elmer LS55* в стандартных кюветах.

Для многих прикладных исследований такое приближение является вполне удовлетворительным, хотя в некоторых случаях могут наблюдаться отклонения от линейной зависимости или различия в коэффициентах линейной регрессии для различных типов вод. Это обусловлено влиянием на интенсивность свечения не только концентрации органического вещества в воде, но и его химического состава, наличия металлов, кислотности среды, возможного разложения органики под действием солнечного ультрафиолета в приповерхностных водах и др.

#### «Синий сдвиг» спектров флуоресценции РОВ природной воды

Положение максимума гуминовой полосы флуоресценции РОВ зависит от длины волны возбуждения (рис. 1). При возбуждении длиной волны от короткого УФ диапазона до некоторого предельного значения около 290 нм, величина которого зависит от типа РОВ, длина волны максимума полосы испускания практически не изменяется. При превышении этого значения длины волны возбуждения наблюдается так называемый

«синий сдвиг» максимума флуоресценции в сторону более коротких длин волн. Наибольшая величина «синего сдвига» проявляется при возбуждении на 310–315 нм. При дальнейшем росте длины волны возбуждения максимум испускания синхронно сдвигается в длинноволновую область. Впервые «синий сдвиг» был зафиксирован при изучении природной воды в зоне смешения морской и речной воды [13]. В наших экспериментах мы наблюдали «синий сдвиг» спектров для проб речной и озерной воды из различных регионов, соленых отшнуровывающихся озер в районе Белого моря. Помимо природной воды, «синий сдвиг» спектров испускания флуоресценции в экспериментах наблюдался для образцов водных почвенных вытяжек, культуральной жидкости некоторых микроорганизмов, разных молекулярных фракций РОВ.

Величина «синего сдвига» зависит от типа пробы и может служить ее отличительной характеристикой. «Синий сдвиг» можно описать двумя параметрами: сдвигом положения максимума флуоресценции при возбуждении на 310 относительно возбуждения на 270 нм  $\Delta_1 = \lambda_{\text{max}}(270) - \lambda_{\text{max}}(310)$  и сдвигом положения максимума между возбуждением флуоресценции на 355 и 310 нм  $\Delta_2 = \lambda_{\text{max}}(355) - \lambda_{\text{max}}(310)$ , где  $\lambda_{\text{max}}$  – длина волны максимума флуоресценции. В табл. 1 приведены величины «синего сдвига»  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  для различных образцов. Такое спектральное поведение выделяет РОВ среди других органических люминофоров. В подавляющем большинстве случаев спектр испускания люминесценции не зависит от длины волны возбуждения [18]. Однако мы имеем дело именно с исключением из этого правила. Это определяет интерес к РОВ природной воды не только как к объекту экологического мониторинга, но и уникальному предмету спектральных исследований.

Ни коммерческие препараты гуминовых соединений, ни полифенольные соединения лигнин и танин, растворенные в воде, не обладают схожими спектральными свойствами. Для них максимум спектра испускания флуоресценции при возбуждении в УФ диапазоне не зависит от выбора длины волны возбуждения. В табл. 1 приведены спектральные характеристики для водного раствора коммерческого гуминового препарата гумата калия («*Powhumus*» производства *Humintech Ltd*, из леонардита – природного бурого угля) концентрации 20 мг/л.

Мы предполагаем, что «синий сдвиг» спектров испускания РОВ обусловлен гетерогенностью флуорофорного состава гуминовых соединений природного происхождения.

Другими словами, мы считаем, что в состав природного РОВ входят флуорофоры с близкими по положению и ширине полосами испускания, но различающимися полосами поглощения и значениями квантового выхода флуоресценции. Основные флуоресцирующие компоненты характеризуются максимумами полос возбуждения/испускания флуоресценции, которые для гуминовых соединений природной воды приблизительно равны 270/450, 310/425 и 355/450 нм. Наличие нескольких типов флуорофоров приводит к тому, что избирательно возбуждая свечение флуорофоров с более короткой волной испускания (при возбуждении на длинах волн около 310 нм), суммарный спектр испускания сдвигается в коротковолновую область по сравнению со спектром, возбуждаемым на длинах волн 270 или 355 нм. Концепцию нескольких типов флуорофоров в составе природных гуминовых соединений можно также найти в работах [16, 17].

#### Квантовый выход флуоресценции РОВ природной воды

Квантовый выход флуоресценции характеризует способность вещества флуоресцировать [18], которая может быть уменьшена из-за тушения флуоресценции одних молекул другими (так называемыми тушителями флуоресценции) или из-за ассоциации молекул в крупные агрегаты. Расчет квантового выхода флуоресценции  $\Phi$  методом эталон-

#### Ключевые слова:

природная вода,  
растворенное  
органическое  
вещество (РОВ),  
гуминовые вещества,  
флуоресценция

ного соединения проводился по методике, описанной подробно в работе [5]. Значения  $\Phi$ , измеренные для трех длин волн возбуждения, приведены в *табл. 1*.

Квантовый выход флуоресценции гуминовых соединений невелик – для гуминовых веществ почвенного происхождения (почвенные вытяжки) он составляет доли процента или 0,001-0,003. Для гуминовых веществ пресной или соленой воды квантовый выход составляет несколько процентов. Для коммерческого препарата гумата калия  $\Phi$  при возбуждении на длине волны 355 нм меньше (0,008), чем для РОВ природной воды (0,02-0,05), но больше, чем для гуминового вещества почвенных вытяжек. Найденные нами значения квантового выхода флуоресценции согласуются с литературными данными для молекулярных фракций фульвокислот [19].

В наших экспериментах было обнаружено, что для всех проб природной воды или почвенных вытяжек квантовый выход флуоресценции увеличивается с ростом длины волны возбуждения в УФ диапазоне. Мы объясняем это следующим образом. Различные группы флуорофоров в гетерогенном веществе, каким являются гуминовые соединения природного происхождения, могут иметь различающийся квантовый выход флуоресценции. Поэтому результирующий квантовый выход флуоресценции образца в случае наличия нескольких типов флуорофоров может зависеть от длины волны возбуждения. Такая

#### Таблица 1

Величина «синего сдвига» спектров испускания и значения квантового выхода флуоресценции  $\Phi$  исследованных образцов, измеренные для нескольких длин волн возбуждения  $\lambda_{ex}$

ОБРАЗЦЫ	«Синий сдвиг»		$\Phi$ 10-2		
	$\Delta_1$ , нм	$\Delta_2$ , нм	$\lambda_{ex}=270$ нм	$\lambda_{ex}=310$ нм	$\lambda_{ex}=355$ нм
<i>Пробы природной воды</i>					
оз. Байкал	35	41	2,5	3,4	3,5
р. Ангара	35	18	2,5 *	1,9	2,0
р. Воря	22	24	2,4	3,5	3,4
р. Дунай	23	24	2,8	3,7	5,2
Соленые озера, р-н Белого моря	23	24	1,3	1,8	2,8
<i>Водные почвенные вытяжки</i>					
Чернозем	42	16	0,15	0,24	0,31
Дерново-подзолистая почва	23	18	0,14	0,22	0,30
<i>Коммерческий препарат гумата</i>					
Раствор гумата калия в воде концентрации 20 мг/л	< 3	< 3	0,4	0,7	0,8

\* – значительный вклад в интегральную интенсивность флуоресценции при возбуждении на длине волны 270 нм дают белковые или фенольные соединения.

зависимость и наблюдается в эксперименте, что является дополнительным аргументом в пользу присутствия различных типов флуорофоров в составе гуминовых веществ природной воды и почвы.

## Заключение

**Р**астворенное органическое вещество (РОВ) природной воды играет важную роль в природных биогеохимических процессах. Поскольку РОВ природного происхождения хорошо поглощает УФ свет и люминесцирует, его спектры можно использовать для качественной и количественной характеристики органического вещества природной воды.

Типичный спектр флуоресценции РОВ при УФ возбуждении состоит из двух широких перекрывающихся полос: УФ полосы с максимумом в области 300–350 нм (флуоресценция белковых или фенольных соединений) и свечения в видимой области спектра с максимумом 400–450 нм (флуоресценция гуминовых соединений).

Максимум свечения гуминовых соединений зависит от длины волны возбуждения – при изменении длины волны возбуждения от 270 до 310 нм максимум полосы испускания смещается в сторону более коротких длин волн. Это смещение спектров испускания называют «синим сдвигом». Такое спектральное поведение выделяет РОВ среди других органических люминофоров. Величина «синего сдвига» зависит от типа природной воды и может характеризовать гуминовые соединения в составе РОВ.

Квантовый выход  $\Phi$  флуоресценции гуминовых веществ, рассчитанный по спектрам испускания флуоресценции и значениям оптической плотности на длине волны возбуждения, оказался невысок – от доли процента для почвенных вытяжек до нескольких процентов для РОВ природной воды. Квантовый выход зависит как от природы образца, так и от длины волны возбуждения. Для коммерческих гуминовых препаратов квантовый выход на длине волны возбуждения 355 нм меньше ( $\Phi=0,008$ ), чем для РОВ природной воды (0,028), но больше, чем для гуминового вещества почвенных вытяжек (менее 0,003). Для гуминового вещества природной воды и почвенных вытяжек  $\Phi$  возрастает при увеличении длины волны возбуждения. Можно сделать вывод, что природные гуминовые вещества характеризуются гетерогенностью состава флуорофоров, о чем свидетельствуют большая величина «синего сдвига» и зависимость квантового

выхода флуоресценции от длины волны возбуждения.

Таким образом, спектры флуоресценции могут быть использованы для количественного и качественного описания свойств РОВ природной воды.

*Авторы благодарят ведущего научного сотрудника Института проблем экологии и эволюции РАН, зав. лабораторией экотоксикологического анализа почв МГУ д.б.н. В.А.Терехову и аспиранта факультета почвоведения МГУ М.А. Тимофеева за предоставленные для спектральных исследований образцы водных почвенных вытяжек.*

## Литература

1. Орлов Д.С. Химия и охрана почв // Соросовский образовательный журнал. 1996. №3. С. 65 – 74.
2. Перминова И.В. Гуминовые вещества-вызовы химикам XXI века // Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 50 – 55.
3. Пацаева С.В. Влияние температуры и УФ излучения на спектрально-люминесцентные характеристики растворенного органического вещества / С.В. Пацаева, В.В. Фадеев, Е.М. Филиппова, В.В. Чубаров, В.И. Южаков // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1991. Т.32. № 6. С. 71 – 75.
4. Patsayeva S. New methodological aspects of the old problem: laser diagnostics of dissolved organic matter // EARSeL Advances in Remote Sensing. 1995. Vol.3. No 3. P. 66 – 70.
5. Милуков А.С. Флуоресценция наночастиц растворенного органического вещества в природной воде/ А.С. Милуков, С.В. Пацаева, В.И. Южаков, О.М. Горшкова, Е.М. Пращикина // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2007. № 6. С. 34 – 38.
6. Пацаева С.В. Диагностика органических примесей в кислотах методом лазерной флуориметрии / С.В. Пацаева, В.В. Фадеев, Е.М. Филиппова, В.В. Чубаров, В.И. Южаков // Известия РАН. Сер. Физическая. 1992. Т.56. № 12. С. 145 – 149.
7. Пацаева С.В. Эффект насыщения флуоресценции природного растворенного органического вещества / С.В. Пацаева, В.В. Фадеев, Е.М. Филиппова, В.В. Чубаров, В.И. Южаков // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1992. Т.33. № 5. С. 38 – 42.
8. Милуков А.С. Спектроскопическое исследование культуры пурпурных серных бактерий *Chromatium* sp. в водной среде / А.С. Милуков, С.В. Пацаева, В.И. Южаков, Е.Л.

- Ростовцева // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2007. № 3. С. 46 – 49.
9. Фадеев В.В. Дистанционное лазерное зондирования фотосинтезирующих организмов // Квантовая электроника. 1978. Т.5. № 10. С. 2221 – 2226.
10. Пацаева С.В. Флуоресцентные исследования нефтепродуктов в тонких пленках / С.В. Пацаева, Таер Абд Дейдан, В.В. Фадеев, В.И. Южаков // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1994. Т.35. № 2. С. 51 – 55.
11. Coble P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy // Marine Chemistry. 1996. Vol.51. P. 325 – 346.
12. Евсюхина К.Г. Люминесценция органических соединений-компонентов природного растворенного органического вещества / К.Г. Евсюхина, С.В. Пацаева, В.И. Южаков // Вестник Московского университета. Сер.3. Физика. Астрономия. 1998. № 4. С. 58 – 61.
13. Sierra M.M.D. Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters / M.M.D. Sierra, O.F.X. Donard, M. Lamotte, C. Belin, M. Ewald // Marine Chemistry. 1994. Vol.47. P.127 – 144.
14. Parlanti E. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs / E. Parlanti, K. Worz, L. Geoffroy, M. Lamotte // Organic Geochemistry 2000. Vol. 31. No 12. P. 1765 – 1781.
15. Komada T. Fluorescence characteristics of organic matter released from coastal sediments during resuspension / T. Komada, O.M.E. Schofield, C.E. Reimers // Marine Chemistry. 2002. Vol.79. P. 81 – 97.
16. Sierra M.M.D. 3D-Fluorescence Spectroscopic Analysis of HPLC Fractionated Estuarine Fulvic and Humic Acids / M.M.D. Sierra, M. Giovanela, E. Parlanti and E.J. Soriano-Sierra // J. Braz. Chem. Soc. 2006. Vol.17. No.1. P. 113 – 124.
17. Murphy K.R. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy / K.R. Murphy, C.A. Stedmon, T.D. Waite, G.M. Ruiz // Marine Chemistry. 2008. Vol.108. P. 40 – 58.
18. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии: Пер. с англ. / под ред. М.Г. Кузьмина. М.: Мир, 1986. 496 с.
19. Першина И.В. Исследование молекулярно-массового распределения и спектральных параметров фульвокислот природных вод. III. Влияние молекулярно-массового состава на флуоресцентные свойства фульвокислот / И.В. Першина, В.М. Вермул, А.Г. Аброскин, Т.В. Поленова, Е.К. Иванова // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 1989. № 4. С. 368 – 372.



O.M. Gorshkova, S.V. Patsaeva, E.V. Fedoseeva, D.M. Shubina, V.I. Juzhakov

## FLUORESCENCE OF ORGANIC MATTER DISSOLVED IN NATURAL WATER

**D**issolved organic matter (DOM) exists in all types of natural water. Its typical water concentrations are small (about 20-50 ppm), nevertheless DOM composes a considerable storage of organic carbon on the Earth, which overtops organic compound reserves of all life forms. As far as DOM has natural origin because of humic substances, it absorbs UV light perfectly and luminescences. Its spectra are used widely, in the process of solving such essential problems, as natural water ecosystem and technological water environment control. Typical fluorescence spectrum of DOM under

UV excitation consists of two broad overlapping bands: UV band with maximum in the range of 300-350 nm (fluorescence of protein and phenolic substances) and radioluminescence in visible range with maximum 400-450 nm (humic substances fluorescence). Maximum of humic substance luminescence depends on the excitation wave length. While changing length of excitation from 270 up to 310 nm emission band maximum shifts to short waves (so called «blue shift»). Typical fluorescence spectra of DOM in natural water of different origin are represented in the paper. Quantum efficiency of fluorescence was

calculated using absorb spectra. On the basis of comparative analysis of the «blue-shift» value, which was measured for different samples, and dependence between fluorescence quantum efficiency and excitation wave length, there was made a conclusion, that natural humic substances have a larger fluorophore heterogeneity index than commercial humic acid.

**Key words:** natural water, dissolved organic matter (DOM), humic substances, fluorescence