

王 青,潘继征,吴晓东,等. 太湖流域湖荡湿地有色溶解有机物特征分布与来源解析[J]. 江苏农业科学,2018,46(21):279-285.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.21.070

太湖流域湖荡湿地有色溶解有机物特征分布与来源解析

王 青^{1,2}, 潘继征¹, 吴晓东³, 马书占¹, 陈丙法^{1,2}

(1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 江苏南京 210008;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 湖北师范大学城市与环境学院, 湖北黄石 435002)

摘要:基于 2015 年秋季太湖流域 10 个典型湖荡野外调查数据,运用平行因子法(PARAFAC)解析三维荧光光谱(EEMs),对水体中有色溶解有机物(CDOM)的分布特征及来源进行了分析研究。结果表明,湖荡 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 存在空间差异。CDOM 吸收系数与 COD_{Mn} 、DOC 分布规律相似,三者之间相关性显著。采用平行因子法分析 CDOM 的荧光光谱,解析出 3 种组分,即紫外光类腐殖质荧光组分 C1 (250 nm/430 nm)、类酪氨酸荧光组分 C2 (265 nm/305 nm) 以及类色氨酸荧光组分 C3 (280 nm/330 nm),且 C2、C3 为极显著正相关关系。各湖荡内源物质(C2、C3)对 CDOM 荧光强度贡献率大小依次为尚湖(97.47%)>昆承湖(95.77%)>阳澄湖(88.62%)>澄湖(86.96%)>宜兴三汊(81.34%)>长荡湖(80.77%)>淀山湖(79.51%)>傀儡湖(77.43%)>元荡(75.81%)>溇湖(68.44%),显示湖荡均偏内源主导。荧光指数 BIX、HIX 及类蛋白组分与类腐殖质的荧光强度的比值也显示相同的结果,均显示湖荡 CDOM 来源于自生微生物、藻类等新近自生源,整体呈弱腐殖质特征。

关键词:太湖流域;有色可溶性有机物;三维荧光光谱;平行因子分析

中图分类号: X131.2;X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)21-0279-07

有色溶解有机物(CDOM)是水中含有腐殖酸、富里酸、氨基酸和芳香烃聚合物等物质的一类可溶性有机物,是水体中溶解有机物的重要组成部分^[1]。由于有色溶解有机物在可见光和紫外光区有吸收作用,其浓度和成分变化对水下光强

及初级生产力有重要影响。一方面有色溶解有机物能吸收有害紫外辐射,保护水生生物并通过光漂白作用将有机大分子分解成小分子物质给水生生物利用;另一方面,水体中 CDOM 含量过高不利于阳光穿透水体,降低水体初级生产力^[2-3]。同时,CDOM 还影响着化学反应物的形成和金属物质的迁移^[4]。近年来,新兴的三维荧光光谱(EEMs)荧光分析技术以操作简单、灵敏度高和选择性好等优点被广泛应用于 CDOM 的研究分析中。平行因子法(PARAFAC)因具有解析 CDOM 的 EEMs 图谱,定性、定量描述 CDOM 的组分特征等优势,已被广泛运用到水环境 CDOM 荧光特性描述、来源解析等研究中^[5-6]。程庆霖等利用平行因子法揭示了滇池有色溶解有机物组分分布特征^[7]。Kowalczyk 等采用 PARAFAC 解

收稿日期:2017-05-05

基金项目:国家“十二五”水体污染控制与治理科技重大专项(编号:2012ZX07101-007);江苏高校水处理技术与材料协同创新中心项目。

作者简介:王 青(1992—),女,安徽芜湖人,硕士研究生,从事湖泊生态与环境工程研究。E-mail:wangqing1992wuhu@163.com。

通信作者:潘继征,博士,硕士生导师,从事湖泊污染控制与生态修复研究。E-mail:jzhp@niglas.ac.cn。

优化,提高土地的利用效益,推动新型城镇化进程。

参考文献:

- [1] 马德君,王科涵,胡继亮. 西北民族地区城镇化与土地集约利用耦合度分析[J]. 财经科学,2014(3):131-140.
- [2] 刘 浩,张 毅,郑文升. 城市土地集约利用与区域城市化的时空耦合协调发展评价——以环渤海地区城市为例[J]. 地理研究,2011,30(10):1805-1817.
- [3] 张 超,李 丁,魏秀梅,等. 西北河谷型城市新型城镇化与土地利用效益耦合协调发展研究——以兰州市为例[J]. 兰州大学学报(自然科学版),2015,51(2):173-179.
- [4] 刘 学,孙泰森. 山西省城市土地集约利用与城市化的耦合协调关系研究[J]. 水土保持研究,2015,22(2):299-304.
- [5] 郑华伟,刘友兆,王希睿. 中国城镇化与土地集约利用关系的动态计量分析[J]. 长江流域资源与环境,2011,20(9):1029-

- 1034.
- [6] 张晓芳. 土地利用效益与新型城镇化协调度分析与评价——基于长江中游地区的实证分析[J]. 中国农业资源与区划,2017,38(4):62-68.
- [7] 彭 冲,陈乐一,韩 峰. 新型城镇化与土地集约利用的时空演变及关系[J]. 地理研究,2014,33(11):2005-2020.
- [8] 崔木花. 中原城市群 9 市城镇化与生态环境耦合协调关系[J]. 经济地理,2015,35(7):72-78.
- [9] 潘竟虎,石培基,董晓峰. 甘肃省城市化发展与土地集约利用研究[J]. 干旱区资源与环境,2008,22(4):28-33.
- [10] 范 辉,刘卫东,蔡 潇. 河南省城市土地集约利用内部协调性的时空演变[J]. 水土保持通报,2013,33(5):225-232.
- [11] 张明斗,莫冬燕. 城市土地利用效益与城市化的耦合协调性分析——以东北三省 34 个地级市为例[J]. 资源科学,2014,36(1):8-16.

析了南大西洋海域 CDOM 组分,鉴别出 3 种陆源类腐殖质、1 种海源类腐殖质和 2 种类蛋白质^[8]。

太湖流域是长三角的核心区域,流域内湖荡湿地密布。湖荡湿地作为河-湖水系联接的关键节点,不仅有重要的社会经济功能,对太湖流域污染物拦截、净化水质和维护太湖生态系统健康具有重要作用,是太湖流域控源减负、“一湖四圈”生态修复的重要一环^[9]。Dong 等对长江中下游 16 个湖泊进行研究,结果表明湖泊尺度与有机碳的累积速率成反比,小型湖荡湿地在水质改善方面的作用应当得到重视^[10]。目前太湖流域多数湖荡湿地面临许多生态问题,例如水体污染负荷水平较高,富营养化趋势加剧和生态退化严重。CDOM 是影响湖荡湿地水体光照的重要因子之一。近年来,张运林等通过野外和室内试验研究了藻类降解对太湖 CDOM 的贡献,同时对中营养湖泊天目湖进行了研究,识别出类腐殖质及类蛋白质组分^[11-12]。刘明亮等研究了 2007 年夏季太湖入湖河口和大太湖开敞区 CDOM 浓度及来源^[13]。黄昌春等基于三维荧光和平行因子法研究了太湖水体 CDOM 组分光学特征^[14]。王书航等研究了蠡湖 CDOM 的分布及来源,发现水体中 CDOM 主要是类色氨酸和类腐殖质 2 个荧光组分^[15]。综上所述,对太湖流域水体中 CDOM 的研究已有一定的基础,

但对湖荡 CDOM 整体分布及来源解析还缺乏系统研究。因此,本研究选取太湖流域不同营养水平的代表性湖荡作为研究对象,运用 PARAFAC 解析 EEMs 图谱,结合水质参数分布情况,揭示太湖流域湖荡湿地 CDOM 的分布特征及来源,以期对太湖流域湖荡湿地的污染生态修复提供基础资料和理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

太湖流域湖荡湿地(30°28′~32°15′N、119°11′~121°53′E)位于长江三角洲南缘,整个流域三面濒江临海。太湖流域水网纵横,湖荡众多。整个流域总面积约为 735 km²,大于 0.5 km² 的湖荡有 189 个,占流域平原面积的 10.7%。太湖流域湖荡湿地具有重要的社会经济功能,历来具有养殖、航运、灌溉等基本功能,近年来,随着旅游业的兴起,湖荡湿地周围旅游资源也相继得到开发。

1.2 采样点设置

选取不同区域、不同营养水平的 10 个湖荡,分别为溇湖、长荡湖、尚湖、昆承湖、阳澄湖、傀儡湖、澄湖、淀山湖、元荡和宜兴三汊,共设置 41 个采样点。采样点位分布见图 1、表 1。

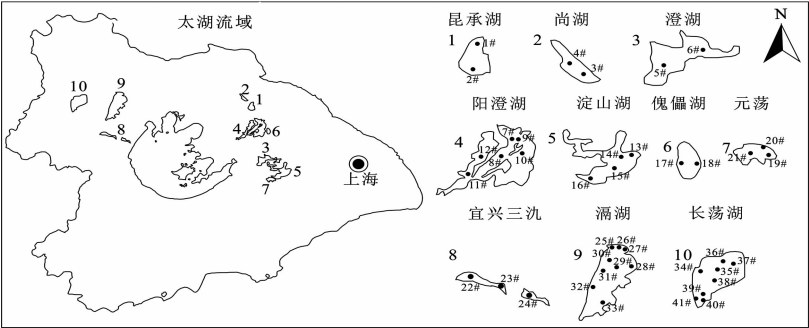


图1 采样点位

表 1 湖荡面积、平均水深和采样点编号

湖荡名称	面积 (km ²)	平均水深 (m)	采样点
昆承湖	18.00	1.78	1#~2#
尚湖	8.00	2.80	3#~4#
澄湖	45.00	1.83	5#~6#
阳澄湖	119.04	1.82	7#~12#
淀山湖	59.50	2.97	13#~16#
傀儡湖	6.73	2.60	17#~18#
元荡	13.00	2.65	19#~21#
宜兴三汊	18.20	2.33	22#~24#
溇湖	164.00	1.20	25#~33#
长荡湖	89.00	1.10	34#~41#

1.3 样品采集与分析

1.3.1 水质指标分析 于 2015 年秋季对太湖流域代表性湖荡 41 个样点进行采集,用有机玻璃采水器采集表层(水下 0.5 m)样品,装入 1 L 聚乙烯塑料瓶中,置于带有冰盒的保温箱中立即运回实验室进行各项指标的分析测定。透明度(SD)用塞式透明度盘测定,水深(h)用水深测度仪测定。总氮(TN)浓度、总磷(TP)浓度、高锰酸盐指数(COD_{Mn})及叶绿素 a 浓度测定方法均参照文献^[16]。

1.3.2 溶解性有机物指标分析

1.3.2.1 可溶性有机物(DOC)浓度测定 水样经 GF/F 滤膜(玻璃纤维滤膜)(预先 450 ℃ 灼烧 4 h)过滤,滤液用总有机碳测定仪(TOC5000A,岛津)测定 DOC 浓度,仪器检测限为 0.004 mg/L,标准偏差 <2%。

1.3.2.2 紫外可见光谱扫描及吸收系数计算 水样经 GF/F 膜过滤后再经 0.22 μm Millipore 膜(混合纤维素酯微孔膜)过滤,用于测定 CDOM 吸收及三维荧光光谱。将过滤后水样置于 1 cm 石英比色皿中,以 Milli-Q 超纯水作为参考水样,采用可见紫外分光光度计(UV2700,岛津)于 200~800 nm 波长范围进行光谱扫描,扫描间距 0.5 nm。为了消除过滤清液中残留细小颗粒物的散射,利用 700~800 nm 波段吸收系数的均值进行散射效应订正,已校正反射效应以及仪器基线的漂移等因素。利用公式(1)计算 CDOM 各个吸收波段光谱吸收系数:

$$a(\lambda) = 2.303 \times D(\lambda) / r.$$
 (1)

式中: $a(\lambda)$ 为波长 λ 的吸收系数(m⁻¹); $D(\lambda)$ 为吸光度; r 为光程路径(m)。

1.3.2.3 三维荧光光谱扫描 采用 HitachiF-7000 型荧光分光光度计测定三维荧光光谱,仪器光源为 150 W 氙灯,光

电倍增管电压 700 V, 激发(E_s)和发射(E_m)单色器均为衍射光栅, 波长误差 ± 2 nm, 激发波长为 350 nm 时水的拉曼峰信噪比 $S/N > 250$ (P-P)。激发和发射狭缝宽度均为 5 nm, 扫描波长范围 λ_{E_s} 为 200 ~ 450 nm, λ_{E_m} 为 250 ~ 600 nm, 步长 5 nm, 扫描速度 2 400 nm/min。通过内置 FL Solutions 2.1 软件减去超纯水消除水拉曼散射。

1.3.3 营养状态指数 基于总氮 (TN) 浓度、总磷 (TP) 浓度、高锰酸盐指数 (COD_{Mn})、叶绿素 a 浓度及透明度 (SD) 5 个水质参数指标分别计算调查湖荡综合营养状态 (TLI) 指数, 计算公式:

$$TLI(\Sigma) = \Sigma W_j \cdot TLI(j). \quad (2)$$

式中: $TLI(j)$ 代表第 j 种参数的营养状态指数。富营养化程度分级标准为 $TLI(\Sigma) < 30$ 为贫营养, $30 \leq TLI(\Sigma) \leq 50$ 为中营养, $50 < TLI(\Sigma) \leq 60$ 为中度富营养, $60 < TLI(\Sigma) \leq 70$ 为中度富营养, $TLI(\Sigma) > 70$ 为重度富营养^[17]。

1.4 数据处理

运用 Matlab2010a 软件和 drEEM_010 数据包对 EEMs 数据进行 PARAFAC 处理, 采用 ArcGIS 软件对采样点位分布图进行绘制, 采用 SPSS 22 软件对数据进行统计分析, 采用 Origin 9.0 软件对数据作图。

2 结果与分析

2.1 营养盐水平

太湖流域湖荡湿地营养盐水平差异大。调查湖荡中 TP 浓度最低为尚湖, 其值为 0.028 ± 0.003 5 mg/L, 最高为宜兴三汊, 其值为 0.192 ± 0.008 1 mg/L。TN 浓度较低为尚湖和昆承湖, 较高为宜兴三汊和溧湖。而 COD_{Mn} 浓度较低的分别为尚湖 [(3.78 ± 0.17) mg/L]、溧湖 [(3.83 ± 0.42) mg/L] 与傀儡湖 [(3.88 ± 0.08) mg/L]; DOC 较低的湖荡分别为溧湖 [(4.42 ± 0.24) mg/L]、尚湖 [(4.55 ± 0.41) mg/L] 和傀儡湖 [(5.24 ± 2.5) mg/L]。TP、TN、 COD_{Mn} 和 DOC 分布存在显著的空间差异 ($P < 0.05$) (图 2)。

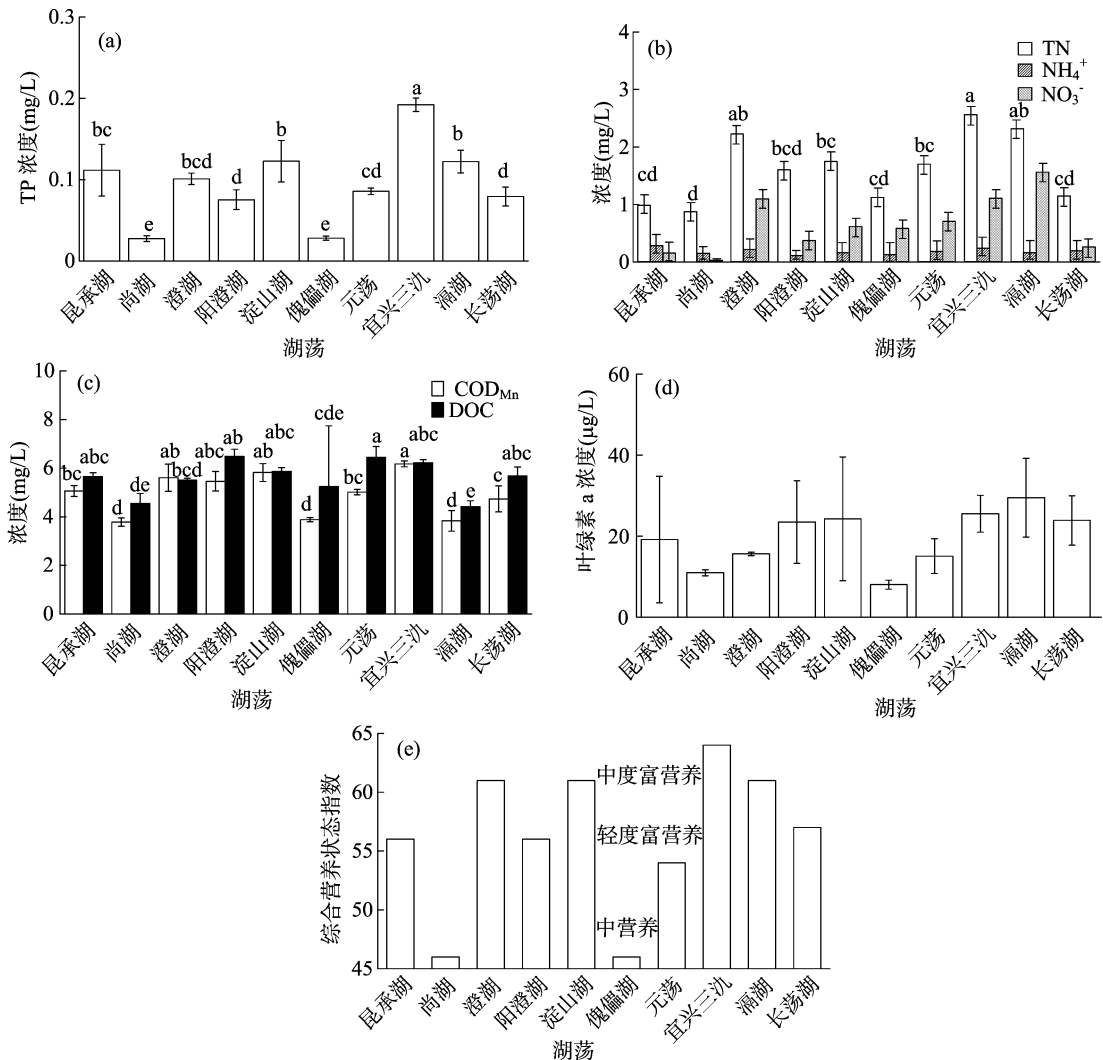


图2 湖荡湿地营养盐水平及综合营养状态指数

尚湖与傀儡湖水质较好, 总体为 II ~ III 类, 水生植物发育良好, 综合营养状态指数均为 46, 属于中营养水平; 昆承湖、元荡、阳澄湖、长荡湖 TLI 指数分别为 56、54、56、57, 属于轻度富营养, 水质属于 IV ~ V 类水平; 澄湖、淀山湖、宜兴三汊和溧

湖 TLI 指数分别是 61、61、64 和 61, 属于中度富营养, 其中淀山湖为 V 类水平, 其余湖荡为劣 V 类水平且均是由于 TN 含量超标 (图 2-e)。与已有研究结果相比, 长荡湖水质状态有较大提升, 总体由中度富营养化转变为轻度富营养, 说明对长

荡湖近年来采取的围网拆除、污染控制、生态修复等一系列治理措施对水质有显著改善,其余湖荡整体富营养水平并无太大波动^[17-20]。

2.2 CDOM 吸收特征与空间分布

CDOM 结构较为复杂,通常以 a(350) 表征其浓度,也有用 a(280) 表征^[21]。调查湖荡 CDOM 吸收系数 a(280)、a(350) 均值分别为 (14.26 ± 3.04)、(3.38 ± 0.81) m⁻¹,变化范围为 (9.00 ~ 18.80)、(1.76 ~ 4.49) m⁻¹ (表 2)。与已有文献报道的太湖^[22]、天目湖^[23]、东平湖^[24] 等相比,调查湖荡的 CDOM 吸收系数处于正常的淡水湖泊 CDOM 吸收系数范围内,尚湖与傀儡湖 CDOM 吸收系数与水质较好的中营养湖泊天目湖^[18]、梁子湖^[25] 取值范围相近,其余湖荡 CDOM 吸收系数与水质较差的洪湖、东湖^[25] 相似,低于太湖梅梁湾地区^[22]。吸收系数 a(350) 与 TLI 指数相关性显著 (P < 0.05), CDOM 吸收系数在一定程度上也反映了湖荡的营养状况。

表 2 太湖流域湖荡 CDOM 吸收系数

湖泊	a(280) (m ⁻¹)	a(350) (m ⁻¹)
昆承湖	17.63 ± 0.41 ab	4.02 ± 0.09 abc
尚湖	9.00 ± 1.82 f	1.76 ± 0.53 e
澄湖	13.62 ± 0.06 cde	3.21 ± 0.03 cd
阳澄湖	18.80 ± 1.73 a	4.26 ± 0.37 ab
淀山湖	14.75 ± 0.23 bcd	3.51 ± 0.09 bc
傀儡湖	11.72 ± 4.92 def	2.52 ± 0.95 d
元荡	15.53 ± 0.46 abc	3.54 ± 0.08 bc
宜兴三汊	16.26 ± 0.23 abc	4.49 ± 0.17 a
溇湖	11.04 ± 0.67 ef	3.20 ± 0.64 cd
长荡湖	14.13 ± 2.24 cde	3.21 ± 0.08 cd

太湖流域湖荡湿地 CDOM 的吸收系数存在显著的空间

差异 (P < 0.05), a(350) 较低的湖荡为尚湖与傀儡湖,吸收系数数值分别为 (1.76 ± 0.53)、(2.52 ± 0.95) m⁻¹,显著低于其他湖荡 (P < 0.05)。尚湖和傀儡湖水水质较好,水生植物发育良好,处于中营养状态。a(350) 最高的湖荡为宜兴三汊,均值为 (4.49 ± 0.17) m⁻¹,可能与宜兴三汊是城市湖荡,水质较差,水生植被较少有关。从单一湖荡吸收系数空间分布上看,长荡湖高值分布在西北部湖区和东北部湖区,峰值 3.561 m⁻¹ 出现在位于西北部 34# 点。溇湖呈现出明显由北向南递减趋势,其峰值出现在北部湖区 25# 点 (图 3)。轻度富营养湖荡与中度富营养湖荡间 a(350) 并无差异性 (P > 0.05)。通过点绘 a(280) 与 a(350) 的关系,两者呈显著正相关关系 (r² = 0.902, P < 0.001)。

研究表明,CDOM 吸收系数与 DOC 浓度呈正相关关系,利用 CDOM 的吸收系数可以示踪 DOC 浓度的变化^[26]。CDOM 吸收系数与 COD_{Mn}、DOC 分布规律相似。对调查湖荡 a(350) 与 COD_{Mn}、DOC 浓度进行回归分析,由式 (3) (4) 可知它们之间存在显著性正相关关系 (P < 0.01),说明三者均可作为反映水体有机污染程度的参数。

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = 0.794 (\pm 0.141) a(350) + 2.199 (\pm 0.487) \quad (r^2 = 0.46, P < 0.001, n = 41); \quad (3)$$

$$\text{DOC} = 0.939 (\pm 0.131) a(350) + 2.437 \pm (0.450) \quad (r^2 = 0.59, P < 0.001, n = 41). \quad (4)$$

2.3 CDOM 三维荧光特征分析

运用 PARAFAC, 将 41 个样品三维荧光数据 (EEMs) 分解,得到 3 个荧光组分 (图 4)。组分 C1 激发波长为 250 nm, 发射波长为 430 nm, 对应类腐殖质 A 峰 (230 ~ 260/380 ~ 460 nm)^[27], 对比其他研究结果可确定为紫外光类腐殖质,反

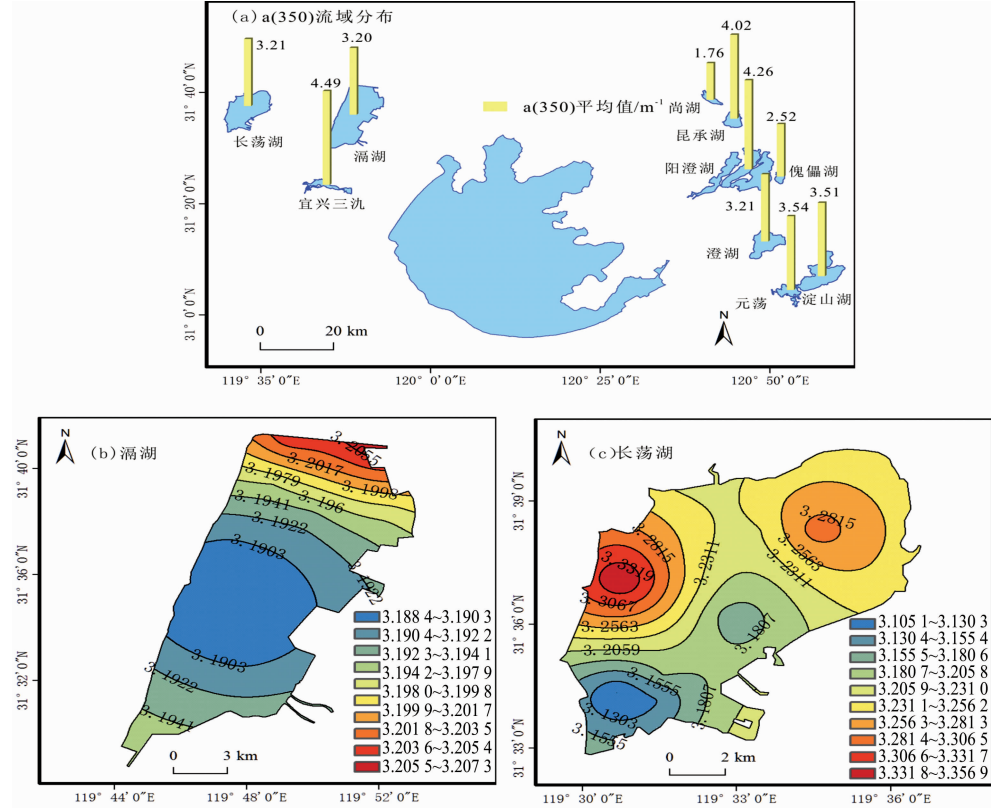


图3 CDOM 吸收系数 a(350)(m⁻¹)

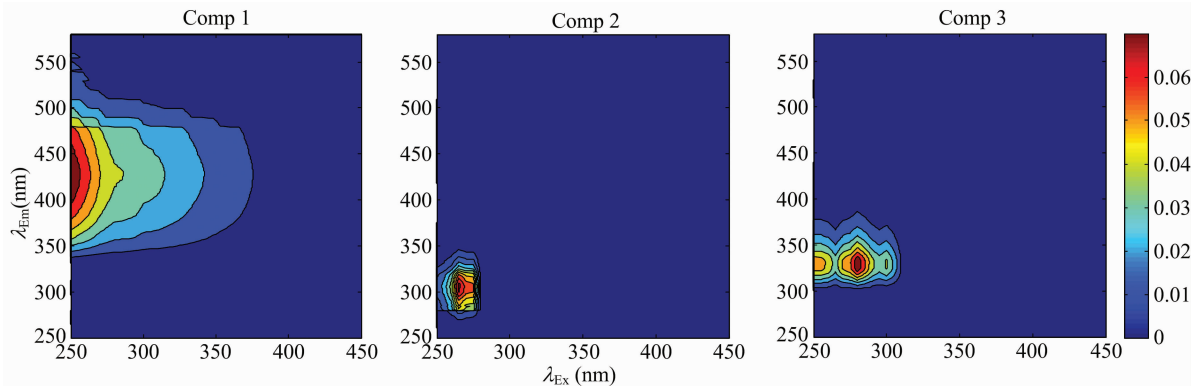


图4 PARAFAC 模型鉴别出的 3 个荧光组分

映的是腐殖质和富里酸形成的荧光峰^[21]。组分 C2 与组分 C3 较为接近,似内源类蛋白质,组分 C2 激发波长与发射波长分别为 265、305 nm,对应类蛋白 B 峰(275、305 ~ 310 nm)^[27],结合已有研究结果将组分 C2 确定为类酪氨

酸^[6,28-29]。组分 C3 激发波长为 280 nm,发射波长为 330 nm,对应 T 峰(280、320 ~ 350 nm),反映的是类色氨酸物质所形成的荧光峰,主要是受浮游植物或水生细菌等生物降解的影响^[5,30-31](表 3)。

表 3 三维荧光组分特征

荧光组分峰值	荧光强度范围与均值(RU)	物质	参考文献结果
C1;250 nm/430 nm	0.10 ~ 0.73(0.36 ± 0.01)	紫外类腐殖质	C1;250(350) nm/471 nm ^[21]
C2;265 nm/305 nm	0.18 ~ 12.48(1.92 ± 0.42)	类酪氨酸	C4;275 nm/306 nm ^[28] C8;275 nm/304 nm ^[6] C7;270 nm/306 nm ^[29]
C3;280 nm/330 nm	0.21 ~ 9.10(1.43 ± 0.31)	类色氨酸	C5;280(<240) nm/368 nm ^[5] C3;280 nm/330 nm ^[30] C1;280 nm/320 nm ^[31]

从不同湖荡之间比较来看,3 个组分的 CDOM 荧光强度之和 F_{max} 值有显著差异性,尚湖、昆承湖、长荡湖、阳澄湖、淀山湖 F_{max} 值高于其他湖荡,分别为(20.48 ± 2.28)、8.88、(5.17 ± 5.28)、(4.53 ± 3.77)、(2.87 ± 0.88) RU。其他湖荡 F_{max} 均小于 2 RU(图 5-a)。

太湖流域典型湖荡外源(C1)与内源(C2、C3)对 CDOM 贡献率具有差异性,尚湖外源和内源贡献率分别为 2.53% 和 97.47%,可能是与调查期间尚湖湖区内苦草过多,人工清理过程中造成大量苦草断裂腐烂降解有关。其余湖荡内源贡献率分别为昆承湖(95.77%) > 阳澄湖(88.62%) > 澄湖(86.96%) > 宜兴三汊(81.34%) > 长荡湖(80.77%) > 淀山湖(79.51%) > 傀儡湖(77.43%) > 元荡(75.81%) > 溇湖(68.44%)(图 5-b)。由此可知,调查湖荡 CDOM 组成内源物质占主导地位。而溇湖和长荡湖湖区外源和内源对 CDOM 贡献率有所差异,溇湖南部湖区采样点外源物质对 CDOM 贡献率接近 50%,大多数湖泊 CDOM 外源输入以地表径流为主,溇湖入湖河流西进东出,类腐殖质荧光组分 C1 由西向东表现出降低趋势,内源组分荧光强度变化规律则相反,使得湖区西部外源输入对 CDOM 组成影响较大,总体而言,溇湖 CDOM 组成偏内源物质主导。长荡湖外源物质 C1 对 CDOM 贡献率范围在 2.93% ~ 40.24% 之间,各采样点组分 C1 荧光强度并无差异性。长荡湖依赖地表径流和降雨补水,主要入湖河流为西侧的蛋金溇漕河和北河,东部为出湖河流^[18]。入湖区域营养盐水平略高于其他区域,氮、磷输入使得水体生物代谢迅速,微生物或藻类代谢产物增多,湖区南部和东部内源物质荧光强度高于入湖区域,进一步说明荧光组分 C2 和 C3

主要来源于自生微生物、藻类的自生源,而对 CDOM 贡献较少的 C1 可能是入湖河流及两岸的陆源输入。通过点绘组分 C2 与组分 C3 荧光强度关系,发现二者为极显著正相关关系($r^2 = 0.996, P < 0.001$),说明湖荡内源蛋白质组成相似,来源一致(图 5-c)。

对 CDOM 贡献率较大的荧光组分 C2、C3 均与 TP 浓度呈显著正相关关系,说明 CDOM 与 P 元素的迁移转化密切相关,这与蠡湖结论^[15]一致。荧光组分 C1 与叶绿素 a 浓度呈负相关($P < 0.05$),代表内源输入的组分 C2 与 C3 与之均未达到显著水平。而将溇湖单独进行相关性分析发现荧光组分 C2、C3 均与叶绿素浓度显示出极好的相关性。这可能是由于秋季是水生植物衰亡时期,内源组分受水生植物腐烂影响,尤其是水生植物发育良好的尚湖和傀儡湖;而溇湖水生植被盖度低,2009 年沉水植物覆盖度不足全湖的 1%^[32],2010 年后,通过溇湖生态修复的开展,水生植被覆盖度略有提高,但沉水植被覆盖度依然不足 1%,溇湖荧光组分 C2 与 C3 可能主要受浮游植物影响。

2.4 CDOM 来源的辨识

CDOM 来源可按陆源和生物源进行区分。陆源多表现为类腐殖质占主要优势;生物源表现为类蛋白质峰占优势。生物指数(BIX)是指在激发波长为 310 nm 时,发射波长 380 nm 和 430 nm 处荧光强度的比值,可用于估计内源物质对水体中 CDOM 的相对贡献,反映内源生物活性,在 0.8 ~ 1.0 之间时,具有较强自生源特征;大于 1.0 时是生物细菌活动产生^[33]。本次调查湖荡中长荡湖 BIX 范围为 0.94 ~ 0.99,具有较强的自生源特征,其余湖荡 BIX 指数均大于 1.0(图

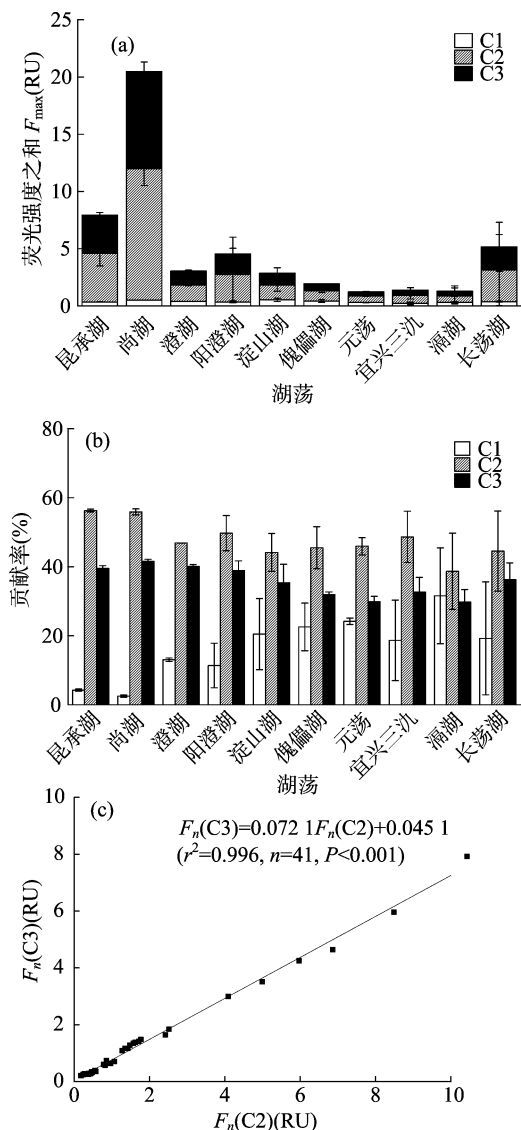


图5 组分荧光强度及对 CDOM 贡献率

6),说明湖荡 CDOM 由生物细菌活动产生。腐殖化指数 (HIX) 是指在激发波长为 254 nm 时,发射波长在 435 ~ 480 nm 与 300 ~ 345 nm 波段内的荧光强度平均值的比率,该指数可用于估算有机质的腐殖化程度或成熟度^[33]。本次调查中采样点 HIX 指数范围在 0.10 ~ 2.02 之间,除长荡湖外各湖荡腐殖化指数均小于 1.5,长荡湖 HIX 指数均值为 1.71 (图 6)。按 Huguet 等提出的 HIX 溯源指标体系评判,所有湖荡 CDOM 主要由生物活动产生,腐殖化程度较弱 (HIX < 4)^[33];而 Zhang 等提出的标准则是 1.5 < HIX < 3 时,CDOM 呈微弱的腐殖特征并且有重要的近期自身源,HIX < 1.5 时为生物来源,说明长荡湖为微弱的腐殖质特征且有重要的自生源,其余湖荡 CDOM 来源于生物或水生细菌,这与采样点 BIX 指数一致,说明 Zhang 等提出的标准能较好地说明太湖流域湖荡湿地 CDOM 来源^[16,21]。

荧光指数 (FI) 是在激发光波长为 370 nm 时,荧光发射光谱强度在 450、500 nm 处的比值,该指数可用来研究和表征 CDOM 中腐殖质的来源,大于 1.9 说明主要来源于微生物代

谢过程,小于 1.4 说明陆源占主要贡献^[34]。本次研究中荧光指数均在 1.4 左右 (图 6),与 BIX、HIX 表征 CDOM 荧光特性得到的结果不一致,有研究指出荧光指数对腐殖质来源的指示不太敏感^[35]。除了以上 3 个指标可以表征 CDOM 荧光特性外,还可以用 CDOM 中类蛋白组分的荧光强度与类腐殖质的荧光强度的比值来判断水体中 CDOM 的来源^[36-37]。一般认为,比值大于 1 说明自身源占主要优势。本次调查湖荡中,C2、C3 与 C1 的比值在 1.07 ~ 42.14 之间,均值为 9.89 ± 1.84 ,进一步说明调查湖荡 CDOM 以内源为主。

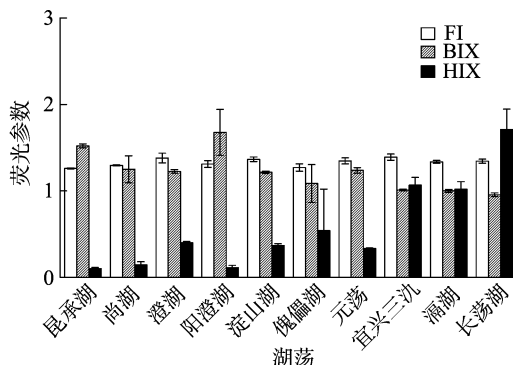


图6 湖荡荧光指数

3 结论

太湖流域湖荡湿地有色溶解有机物 (CDOM) 光谱吸收系数 $a(350)$ 在空间分布上差异显著,且与高锰酸盐指数 (COD_{Mn}) 和溶解性有机物 (DOC) 存在相似的分布规律。

利用 PARAFAC 分析三维荧光图谱,解析出 3 种组分,即紫外光类腐殖质荧光组分 C1 (250 nm/430 nm)、类酪氨酸荧光组分 C2 (265 nm/305 nm) 以及类色氨酸荧光组分 C3 (280 nm/330 nm)。太湖流域湖荡外源 (C1) 与内源 (C2、C3) 对 CDOM 贡献率具有显著差异性,各湖荡内源物质 (C2、C3) 对 CDOM 荧光强度贡献率分别为尚湖 (97.47%) > 昆承湖 (95.77%) > 阳澄湖 (88.62%) > 澄湖 (86.96%) > 宜兴三洩 (81.34%) > 长荡湖 (80.77%) > 淀山湖 (79.51%) > 槐埭湖 (77.43%) > 元荡 (75.81%) > 溇湖 (68.44%)。

太湖流域湖荡 CDOM 主要以内源生物降解贡献为主,荧光指数 BIX、HIX 及类蛋白组分与类腐殖质的荧光强度的比值也显示相同的结果。

参考文献:

- [1] Rochelle Newall E J, Fisher T R. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay[J]. Marine Chemistry, 2002, 77(1): 23-41.
- [2] 张运林, 秦伯强. 梅梁湾、太湖夏季和冬季 CDOM 特征及可能来源分析[J]. 水科学进展, 2007, 18(3): 415-423.
- [3] Stedmon C A, Markager S, Kaas H. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2000, 51(2): 267-278.
- [4] 钟桐生, 胡立纯, 胡赛纯, 等. 红壤腐殖酸及其与重金属离子作用的荧光特性研究[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2009, 18(4): 39-44.

- [5] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3): 239–254.
- [6] Stedmon C A, Markager S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis[J]. *Limnology & Oceanography*, 2005, 50(2): 686–697.
- [7] 程庆霖, 郑丙辉, 王圣瑞, 等. 滇池水体有色溶解性有机质(CDOM)三维荧光光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(3): 698–703.
- [8] Kowalczyk P, Durako M J, Young H, et al. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: interannual variability [J]. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3/4): 182–196.
- [9] 余 辉. 太湖流域水污染及富营养化综合控制研究[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [10] Dong X, Anderson N J, Yang X, et al. Carbon burial by shallow lakes on the Yangtze floodplain and its relevance to regional carbon sequestration[J]. *Global Change Biology*, 2012, 18(7): 2205–2217.
- [11] Zhang Y L, Dijk M A V, Liu M L, et al. The contribution of phytoplankton degradation to chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in eutrophic shallow lakes: field and experimental evidence[J]. *Water Research*, 2009, 43(18): 4685–97.
- [12] Zhang Y, Yin Y, Feng L, et al. Characterizing chromophoric dissolved organic matter in lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation–emission matrix fluorescence and parallel factor analysis[J]. *Water Research*, 2011, 45(16): 5110–5122.
- [13] 刘明亮, 张运林, 秦伯强. 太湖入湖河口和开敞区 CDOM 吸收和三维荧光特征[J]. *湖泊科学*, 2009, 21(2): 234–241.
- [14] 黄昌春, 李云梅, 孙德勇, 等. 太湖 CDOM 紫外吸收特性及其分子量时空分布特征[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(3): 261–268.
- [15] 王书航, 王雯雯, 姜霞等. 基于三维荧光光谱–平行因子分析技术的蠡湖 CDOM 分布特征[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(2): 517–524.
- [16] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [17] 金相灿. 中国湖泊环境[M]. 北京: 北京海洋出版社, 1995: 234–278.
- [18] 王菲菲, 李小平, 陈小华, 等. 长荡湖近 15 年营养状态评价及限制因子研究[J]. *环境科学与技术*, 2012(增刊 1): 353–357.
- [19] 陈小华, 李小平, 程 曦, 等. 太湖流域典型中小型湖泊富营养化演变分析(1991—2010 年)[J]. *湖泊科学*, 2013, 25(6): 846–853.
- [20] 陈小华, 李小平, 王菲菲, 等. 苏南地区湖泊群的富营养化状态比较及指标阈值判定分析[J]. *生态学报*, 2014, 34(2): 390–399.
- [21] Zhang Y L, Zhang E L, Yan Y, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude[J]. *Limnology & Oceanography*, 2010, 55(6): 2645–2659.
- [22] 张运林, 秦伯强, 杨龙元. 太湖梅梁湾有色可溶性有机物的空间分布及光学行为[J]. *湖泊科学*, 2006, 18(4): 319–326.
- [23] 牛 城, 张运林, 朱广伟, 等. 天目湖流域 DOM 和 CDOM 光学特性的对比[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(9): 998–1007.
- [24] 姚 昕, 孙将凌, 董 杰, 等. 东平湖 CDOM 的光谱吸收特征及环境指示意义[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(10): 3232–3236.
- [25] 周永强, 张运林, 牛 城, 等. 基于 EEMs 及 PARAFAC 的洪湖、东湖与梁子湖 CDOM 组成特征分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(12): 3286–3292.
- [26] Fichot C G, Benner R. A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(3): L03610.
- [27] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation–emission matrix spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325–346.
- [28] Stedmon C A, Markager S. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis[J]. *Limnology & Oceanography*, 2005, 50(5): 1415–1426.
- [29] Bagtho S A, Sharma S K, Amy G L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation–emission matrices and PARAFAC[J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 797–809.
- [30] 马海平, 张 婧, 高先池, 等. 秋季东海有色溶解有机物(CDOM)的光学特性[J]. *海洋环境科学*, 2014, 33(6): 876–883.
- [31] 李奕洁, 宋贵生, 胡素征, 等. 2014 年夏季长江口有色溶解有机物(CDOM)的分布、光学特性及其来源探究[J]. *海洋与湖沼*, 2015, 46(3): 670–678.
- [32] 陶 花, 潘继征, 沈耀良, 等. 溧湖沉水植物概况及退化原因分析[J]. *环境科技*, 2010, 23(5): 64–68.
- [33] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706–719.
- [34] Mcknight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology & Oceanography*, 2001, 46(1): 38–48.
- [35] 蔡明红, 肖宜华, 王 峰, 等. 北极孔斯峡湾表层沉积物中溶解有机质的来源与转化历史[J]. *海洋学报*, 2012, 34(6): 102–113.
- [36] 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(1/2/3): 229–238.
- [37] 方 芳, 翟端端, 郭劲松, 等. 三峡水库小江回水区溶解有机物的三维荧光光谱特征[J]. *长江流域资源与环境*, 2010, 19(3): 323–328.