

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.21.008

# 平水期/枯水期南四湖溶解性有机物差异特征

张志斌<sup>1</sup>, 闫大江<sup>1</sup>, 鞠 颂<sup>1</sup>, 张晓蕊<sup>2</sup>, 周永强<sup>3</sup>, 时延锋<sup>1</sup>, 孙 杰<sup>4</sup>,  
张彦浩<sup>1</sup>

(1. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101; 2. 山东省环境保护科学研究设计院有限公司, 山东 济南 250100; 3. 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; 4. 山东金膜再生资源有限公司, 山东 济南 250100)

**摘 要:** 南四湖是南水北调东线工程最大的调蓄湖泊, 研究南四湖有色可溶性有机物 (CDOM) 的组成、来源与时空变化规律, 对于保障东线调水水质具有重要意义。运用三维荧光光谱 (EEMs) 与平行因子分析模型 (PARAFAC) 等技术手段研究 2019 年 5 月及 11 月不同水文情景下南四湖 CDOM 组成与来源特征。结果表明, PARAFAC 解析 EEMs 获得 3 种荧光组分, 即微生物作用的类腐殖酸 C1、陆源类腐殖酸 C2 和类色氨酸 C3。其中组分 C1 和 C3 贡献较大, 二者合计可达 80%, 表明南四湖水体自生源类 CDOM 含量可能高于外源输入。组分 C1 与 C2 荧光强度在平水期低于枯水期, 组分 C3 荧光强度在平水期高于枯水期。不同水文时期, 3 种荧光组分高值普遍出现于入湖河口处。分析表明, 吸收系数  $a(254)$ 、比紫外吸收系数  $SUVA_{254}$  和荧光峰积分比值  $I_C: I_T$  与 3 种组分荧光强度显著相关, 其中荧光组分 C1 与  $a(254)$  显著正相关 ( $r^2 = 0.320, P < 0.01$ ), 这意味着 CDOM 吸收光谱及三维荧光光谱能有效揭示南四湖 CDOM 来源和光谱组成特征。

**关键词:** 南四湖; 有色可溶性有机物; 平行因子分析; 光谱吸收

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)21-0048-08

## Differences in Characteristics of Dissolved Organic Matter in Nansi Lake during Normal and Dry Seasons

ZHANG Zhi-bin<sup>1</sup>, YAN Da-jiang<sup>1</sup>, JU Song<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-rui<sup>2</sup>, ZHOU Yong-qiang<sup>3</sup>,  
SHI Yan-feng<sup>1</sup>, SUN Jie<sup>4</sup>, ZHANG Yan-hao<sup>1</sup>

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2. Shandong Academy of Environmental Sciences Co. Ltd., Jinan 250100, China; 3. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4. Shandong Jinmo Renewable Water Resources Co. Ltd., Jinan 250100, China)

**Abstract:** Nansi Lake is the largest regulating and storage lake in the eastern route of the South-to-North Water Diversion Project. It is thus of great significance to explore the composition, source and spatial-temporal variation of the chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Nansi Lake to ensure

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52070122、42007176); 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2020QD125、ZR201911140228、ZR2020ME222); 山东省重点研发计划项目 (2020CXGC011404)

通信作者: 张彦浩 E-mail: sdzyh66@126.com

the water quality of the eastern route. The composition and source characteristics of the CDOM in Nansi Lake under different hydrological scenarios were analyzed by excitation-emission matrices (EEMs) and parallel factor analysis (PARAFAC) in May and November 2019. Three fluorescent components were obtained through EEMs analyzed by PARAFAC, including the microbial humic-like C1, the terrestrial humic-like C2 and the tryptophan-like C3. Among them, the relative contribution of the components C1 and C3 to Nansi Lake was relatively large, and their combined contribution reached 80%, indicating that the content of the autochthonous CDOM in Nansi Lake might be higher than that of the exogenous input. The fluorescence intensity of the component C1 and C2 in the normal season was lower than that in the dry season, while that of the component C3 in the normal season was higher than that in the dry season. In different hydrological periods, the high values of the three fluorescence components generally occurred in the estuary of the lake. The correlation analysis showed that absorption coefficient  $a(254)$ , specific UV absorption coefficient ( $SUVA_{254}$ ) and fluorescence peak integral ratio ( $I_C: I_T$ ) were significantly correlated with the fluorescence intensity of the three components, among which the fluorescence component C1 was significantly positively correlated with  $a(254)$  ( $r^2 = 0.320$ ,  $P < 0.01$ ), indicating that the CDOM absorption and fluorescence spectroscopy could effectively reveal the source and spectral characteristics of the CDOM in Nansi Lake.

**Key words:** Nansi Lake; chromophoric dissolved organic matter (CDOM); parallel factor analysis (PARAFAC); spectral absorption

为缓解北方地区干旱缺水问题,国家启动了南水北调重大战略输水工程。南四湖作为南水北调东线工程最大的调蓄湖泊,湖区面积为  $1\,225\text{ km}^2$ ,蓄水量为  $19.3 \times 10^8\text{ m}^3$ ,分上、下两级湖区,承接了苏、鲁、豫、皖4省53条河流的汇水。2012年东线调水投入运营,大规模输水过程中从上游携带大量污染物进入湖区,且南四湖流域内产业结构偏重,污染企业种类较多,造成了较高外源污染负荷。同时作为典型的草型浅水湖泊,湖区内水生植物资源丰富,腐烂植物淤积较重<sup>[1]</sup>。长期外源输入和淤积底泥内源释放导致水体中溶解性有机物(DOM)浓度升高,对湖泊水质造成了不利影响。南四湖作为重要水源地,若湖区水体中DOM浓度较高,将在饮用水处理过程中引起酸臭,并产生多种伴生副产物,具有致癌、致畸和致突变的特性<sup>[2]</sup>,存在严重安全隐患。因此能够及时有效地对水体中的有机污染物做出检测和预警具有积极的现实意义。

对于天然水体而言,DOM来源和组成较为复杂,运用传统检测手段难以揭示其结构特性及其对不同水文情景的响应。有色可溶性有机物(CDOM)是DOM中能强烈吸收紫外辐射及蓝光的部分<sup>[3]</sup>,同时作为一类荧光物质,为采用光谱分析手段研究水体DOM特性提供了可能。近年来,三维荧光光

谱(EEMs)与平行因子分析(PARAFAC)相结合的方式被广泛应用于河口、湖泊和水库等各类水体溶解性有机物的研究<sup>[4]</sup>,但针对南四湖水体CDOM结构组成及不同来源对湖泊碳库贡献高低尚无定论。南四湖流域季节性降雨特征明显,80%以上降雨量主要发生在丰水期6月—9月,这一时期湖区主要承担防汛泄洪任务,其水体更新快、水质波动大。按南水北调东线工程设计规划,每年6月—9月为非调水期,其他月份为设计调水期。平水期和枯水期的降雨量偏小,地表径流量小,湖区主要接纳流域内的工业和污水处理厂尾水,水质波动小,但对东线调水工程水质影响至关重要。因此,笔者基于南四湖平水期和枯水期野外观测与试验数据,研究了南四湖平水期和枯水期CDOM的组成、分布和来源,旨在为保障东线调水水质安全提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与处理

在南四湖共布设26个水样采集点(见图1),分别于2019年5月(13日—17日)和11月(7日—11日)进行采样工作。水样pH值、DO和电导率在现场测定,用聚乙烯瓶对样品避光冷藏保存并及时送回实验室进行分析。首先使用高温灼烧( $450\text{ }^\circ\text{C}$ 、4 h)过的 $0.7\text{ }\mu\text{m}$  Whatman GF/F玻璃纤维滤膜过滤

水样,用于测定主要水质指标,再使用  $0.22\ \mu\text{m}$  Millipore 滤膜过滤后用于水体 CDOM 吸收光谱和三维荧光光谱的测定。



图1 南四湖采样点位置示意

Fig. 1 Location of sampling sites in Nansi Lake

## 1.2 水文数据

本研究选取的水文数据获取自江苏省水利厅 (<http://jsssl.jiangsu.gov.cn/>) 和济宁市水文局 (<http://jnsjw.wr.shandong.gov.cn/>), 包括 2019 年度的南四湖流域逐月降水量、逐月水位和南水北调调水量等。

## 1.3 检测项目及方法

主要水质指标的测定: 过滤后水样经高温消煮 40 min ( $120\ ^\circ\text{C}$ ) 后, 使用 MAPADA UV-3200 UV-Vis 分光光度计测定 TN 和 TP 浓度。DOC 浓度使用总有机碳分析仪 (TOC-L) 在 NPOC 扫吹模式 ( $680\ ^\circ\text{C}$ ) 下进行测定。

紫外-可见吸收光谱: 采用 MAPADA UV-3200 UV-Vis 分光光度计测定 CDOM 的吸收光谱, 选取 1 cm 规格的比色皿, 以 Milli-Q 水为空白, 在 200~800 nm 波长范围并间隔 1 nm 设置模式下测量 CDOM 的吸光度, 并计算 CDOM 的吸收系数<sup>[5]</sup>。

比紫外吸收系数  $\text{SUVA}_{254}$  为吸收系数  $a(254)$  与 DOC 浓度的比值, 其值越高, CDOM 芳香性及腐殖化程度越高, 陆源输入信号越强。CDOM 光谱斜率  $S_{275\sim 295}$  为 275~295 nm 波长范围内拟合指数函数的斜率, 其值越小, 表示 CDOM 分子质量越大, 陆源腐殖程度越高。参照式(1)计算 CDOM 光谱斜率。

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) \times \exp[S(\lambda_0 - \lambda)] \quad (1)$$

式中:  $\lambda_0$  为参照波长 440 nm;  $S$  为光谱斜率。

三维荧光光谱的测定: 使用荧光光度计对 CDOM 进行三维荧光光谱测定。荧光光度计激发波长设置为 200~450 nm, 间隔 5 nm; 发射波长设置为 250~600 nm, 间隔 1 nm; 扫描速度为 2 400 nm/

min; 激发及发射光谱狭缝宽度设置为 5 nm。通过扣除超纯水空白 EEMs 得以对拉曼散射进行校正, 并以超纯水 EEMs 光谱中 350 nm 下荧光强度将所有 EEMs 定标为拉曼单位。使用 MATLAB 软件中 drEEM 工具箱通过切除及插值的方法对瑞利散射进行消除, 并用相应激发发射波长处吸光度对内滤波效应进行校正<sup>[6]</sup>。

平行因子分析: 使用 MATLAB R2015b 中 drEEM 工具箱进行平行因子分析, 共选取 52 个 EEMs 矩阵, 每个矩阵对应 251 个发射波长, 45 个激发波长。数据被剖分成 6 个随机子集, 取 3 个子集用于建模, 另外 3 个用于模型验证, 每个 EEMs 子集均从 3 个组分模型逐步变为 6 个组分检验。结果显示, 3 个组分模型可以较好地通过对半检验、随机初始化分析和残差分析。使用平行因子分析结果中各组分最大荧光强度 ( $F_{\text{MAX}}$ ) 表征荧光物质浓度。

## 1.4 数据分析

利用 ArcGIS 10.2 软件绘制采样点位置图和 CDOM 吸收光谱参数及不同荧光组分的空间分布图, 采用 Origin 2018 绘制图表, 采用 IBM SPSS Statistics 22 软件对样品参数进行皮尔逊相关性分析, 使用 MATLAB R2015b 软件进行平行因子分析, 采用 R 语言软件包进行主成分分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 南四湖水文时期划分

2019 年南四湖月均降水量、月均水位和调水情况如图 2 所示。

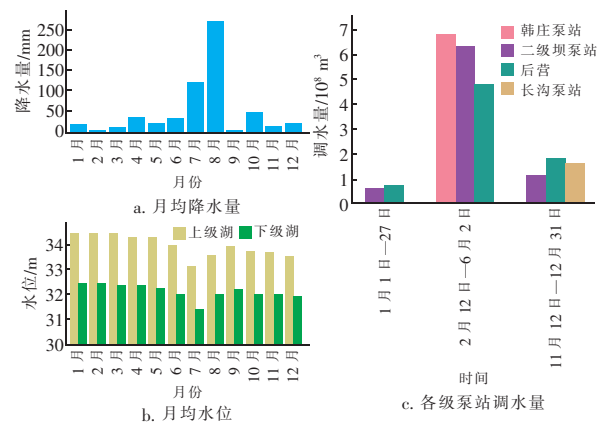


图2 2019 年南四湖月均降水量、月均水位和调水量的变化

Fig. 2 Change of monthly mean rainfall, water level and quantity of water diversion of Nansi Lake in 2019

5 月为南四湖平水期, 降水量为 20.9 mm, 月均

水位为 32.3 m;11 月为枯水期,降水量为 12.1 mm,月均水位为 31.9 m。5 月 13 日—17 日采样期间为调水期,11 月 7 日—11 日采样期间为非调水期。

## 2.2 南四湖水体理化性质

南四湖水体 pH 均值在平水期为 8.1,枯水期的均值为 8.2,基本维持稳定水平。平水期 DO 浓度的均值为 8.4 mg/L,高于枯水期的均值( $7.8 \pm 0.9$ ) mg/L,这主要与水生植物有关,5 月份水生植物生长

泌氧,11 月份水生植物死亡腐烂耗氧。枯水期入湖河流稀释容量变小,其上覆水电导率均值为 1 200.3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,高于平水期的均值(824.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )。TN 和 TP 浓度在枯水期的均值分别为 0.8 mg/L、48.6  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,均高于平水期的均值(0.6 mg/L、40.3  $\mu\text{g}/\text{L}$ )。

## 2.3 南四湖 CDOM 吸收光谱及 DOC 时空变化特性

南四湖不同水文时期上覆水 CDOM 吸收光谱参数及 DOC 的情况见表 1。

表 1 平水期和枯水期上覆水 CDOM 光学组成参数

Tab.1 CDOM optical composition indices in overlying water during normal and dry seasons

项 目	$a(254)/\text{m}^{-1}$	$\text{SUVA}_{254}/(\text{L} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	$S_{275-295}/\mu\text{m}^{-1}$	DOC/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	荧光强度		
					C1	C2	C3
平水期	$18.7 \pm 0.7$	$0.9 \pm 0.1$	$23.6 \pm 4.6$	$22.0 \pm 3.1$	$0.8 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.6$
枯水期	$21.4 \pm 0.8$	$1.3 \pm 0.2$	$20.1 \pm 2.1$	$23.0 \pm 3.3$	$0.9 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1$

CDOM 吸收系数  $a(254)$  在枯水期显著高于平水期( $P < 0.05$ ),DOC 也呈现出同样的规律( $P < 0.01$ ),这与其他有关太湖的研究结论相一致<sup>[7]</sup>。比紫外吸收系数  $\text{SUVA}_{254}$  在枯水期显著高于平水期( $P < 0.01$ ),表明南四湖枯水期 CDOM 的分子质量更大,腐殖化程度更高。

南四湖不同水文时期上覆水 CDOM 吸收光谱参数及 DOC 的空间分布如图 3 所示。可以看出,入湖河口处的光谱吸收性能普遍较强,平水期的最高 CDOM 吸收系数  $a(254)$  出现在城郭河入湖河口处,枯水期的最高 DOC 浓度出现在新万福河和西支河的入湖河口处。在不同水文时期,比紫外吸收系数  $\text{SUVA}_{254}$  高值主要集中在城郭河入湖河口处,光谱斜率  $S_{275-295}$  低值出现在多条河流的入湖河口处。这表明入湖河流是南四湖 CDOM 的重要来源,且入湖河口处 CDOM 腐殖化程度更高。

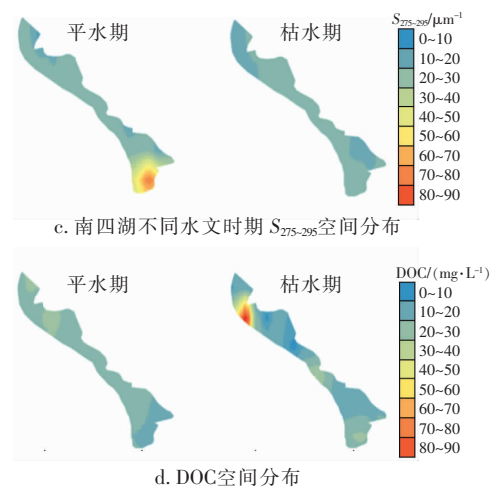


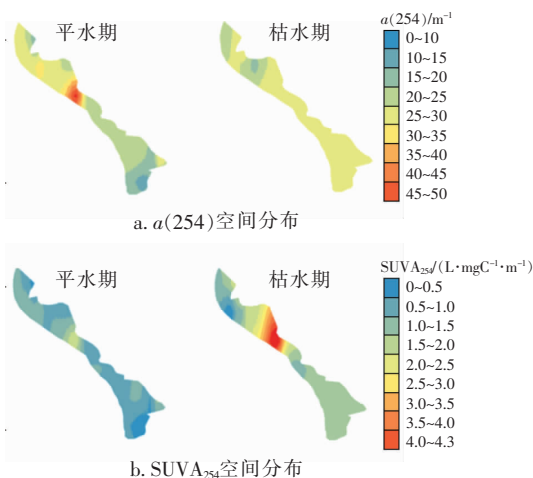
图 3 南四湖不同水文时期  $a(254)$ 、 $\text{SUVA}_{254}$ 、 $S_{275-295}$  和 DOC 的空间分布

Fig.3 Spatial variabilities of  $a(254)$ ,  $\text{SUVA}_{254}$ ,  $S_{275-295}$  and DOC in Nansi Lake under different hydrological periods

## 2.4 南四湖 CDOM 三维荧光光谱特性

### 2.4.1 荧光组分

采用 PARAFAC 对南四湖水样的三维荧光光谱矩阵进行解析和对半检验,结果见图 4。组分 C1 是微生物作用的类腐殖酸,可能来源于微生物矿化类蛋白或者对类腐殖酸的再处理,其对应的激发/发射波长为 235 nm/390 nm。组分 C2 是陆源类腐殖酸,具有较强陆源 CDOM 输入信号,一般为土壤淋溶随河流携入湖泊,对应的激发/发射波长为 260 nm/460 nm。组分 C3 是类蛋白质中的类色氨酸荧光物质,通常为藻类等降解或者生活污水伴生 CDOM<sup>[8]</sup>,对应的两个激发波长分别为 230 nm 和 275 nm,发





射波长为 330 nm。

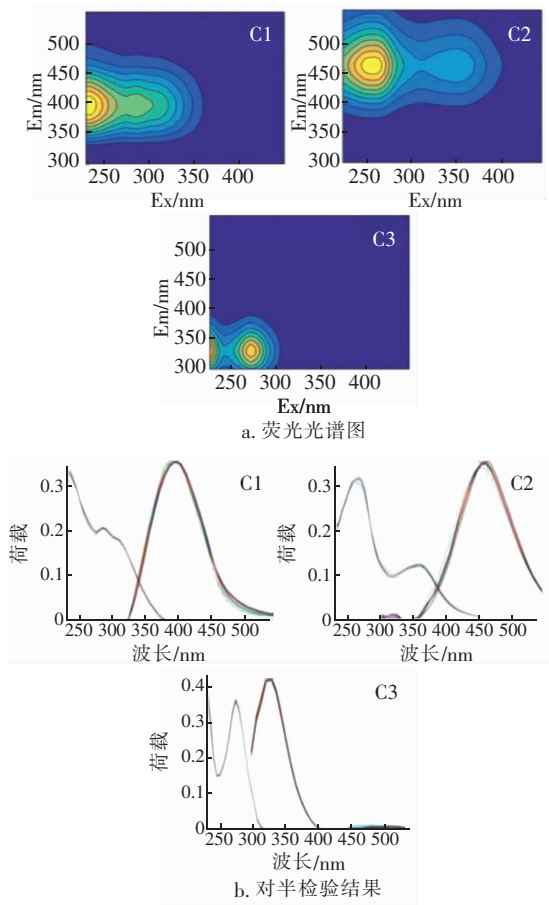


图 4 平行因子分析得到的 3 个荧光组分荧光光谱和对半检验结果

Fig. 4 Fluorescence spectra and split-half validation of the three PARAFAC components

#### 2.4.2 荧光光谱的时空变化特性

不同荧光强度表征荧光组分含量高低,从表 1 可以看出,组分 C1 和 C2 荧光强度在枯水期高于平水期( $P < 0.01$ ),组分 C3 荧光强度在平水期显著高于枯水期( $P < 0.05$ )。不同水文时期下,组分 C1 和 C3 荧光强度均高于组分 C2 荧光强度。

南四湖不同水文时期上覆水 3 种荧光组分的空间分布如图 5 所示。不同组分荧光强度在入湖河口处普遍较高,组分 C1 平水期在梁济运河和城郭河的入湖河口处浓度最高,进入枯水期后最高浓度出现在新万福河、西支河和白马河的入湖河口。组分 C2 平水期分布较为均匀,进入枯水期后在潘庄河入湖河口处浓度较高。组分 C3 平水期在城郭河入湖河口处浓度最高,进入枯水期后,在上级湖和微山湖南部浓度相对较高。入湖河流携带陆源类腐殖酸和

人类生产生活所产生的类蛋白等有机物进入湖泊发生累积,在微生物再处理和矿化作用下,不稳定的 CDOM 组分趋向于转化为性质更稳定的物质。

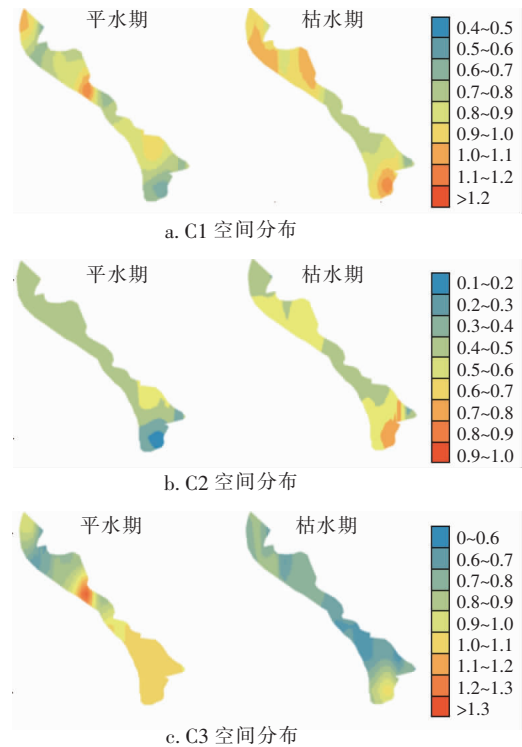


图 5 南四湖 3 种荧光组分在不同水文情景下的空间分布

Fig. 5 Spatial variations of the three components in Nansi Lake under different hydrological periods

#### 2.4.3 荧光特征参数分析

荧光参数可用来揭示 CDOM 来源,在一定程度上体现湖泊有机物演化规律,进而反映湖泊营养状况。荧光指数  $FI_{370}$  能够表征 CDOM 来源及降解程度,微生物作用贡献较大时  $FI_{370} > 1.8$ ,陆源输入贡献较大时  $FI_{370} < 1.2$ <sup>[9]</sup>。南四湖 CDOM 的  $FI_{370}$  均值在平水期为  $2.4 \pm 0.1$ 、枯水期为  $2.5 \pm 0.1$ ,均大于 1.8,且差异显著( $P < 0.05$ ),这代表内源输入对南四湖 CDOM 的贡献率较高。腐殖化指数 HIX 表示在激发波长为 254 nm 下,发射波长 435 ~ 480 nm 与 300 ~ 345 nm 之间荧光峰积分值的商,其值越大,DOM 腐殖化程度越高,以自生源为主时  $HIX < 4$ <sup>[10]</sup>。南四湖 CDOM 的 HIX 均值在平水期为  $1.5 \pm 0.5$ 、枯水期为  $2.1 \pm 0.1$ ,均小于 4,且差异性极显著( $P < 0.01$ ),这代表南四湖 CDOM 主要以自生源为主。内源生物活性指数 BIX 能够表征有机质自生源相对贡献率,  $BIX > 1$  时,代表强烈的内源 CDOM

输入或者生物活动作用<sup>[11]</sup>。南四湖 CDOM 的 BIX 均值在平水期为  $1.0 \pm 0.1$ 、枯水期为  $1.1 \pm 0.1$ ,均大于 1,这代表强烈的内源 CDOM 输入或者生物活动信号,但 BIX 在平水期和枯水期并没有表现出显著性差异( $P > 0.05$ )。

## 2.5 相关性分析

南四湖 CDOM 不同组分荧光强度与水质参数及光谱参数的相关性分析见表 2。pH 值、DO 与 C2 组分荧光强度均呈显著负相关,TN 与 C3 组分荧光强度呈显著负相关,TP 与 C2 组分荧光强度呈显著

正相关。吸收系数  $a(254)$  与 3 种组分荧光强度均呈显著正相关,比紫外吸收系数  $SUVA_{254}$  与 C1、C2 组分荧光强度具有显著正相关性,荧光峰积分比值  $I_C: I_T$  与 C2、C3 组分荧光强度有显著相关性,其中组分 C3 与  $I_C: I_T$  相关性最好。pH 值、 $S_{275-295}$  和  $I_C: I_T$  与 3 种荧光组分百分比有显著相关性,DO 与组分 C2、C3 百分比具有显著相关性,电导率和比紫外吸收系数  $SUVA_{254}$  均与组分 C1、C3 百分比具有显著相关性,其中  $I_C: I_T$  与陆源类腐殖酸组分 C2 百分比的相关性最好。

表 2 主要水质指标与 3 种荧光组分的皮尔逊相关系数

Tab. 2 Pearson's correlation coefficient between main water quality parameters and the three components

项 目	C1	C2	C3	C1 百分比	C2 百分比	C3 百分比
pH 值	-0.17	-0.33 *	0.18	-0.36 *	-0.48 **	-0.46 **
DO	-0.07	-0.34 *	0.14	-0.15	-0.41 *	0.30 *
电导率	0.23	0.01	-0.27	0.63 **	0.14	-0.45 **
TN	0.31	0.29	-0.11 *	0.39	0.62	-0.11
TP	0.22	0.27 *	-0.47	0.26	0.29	-0.29
$a(254)$	0.57 **	0.60 **	0.30 *	0.22	0.14	-0.20
$SUVA_{254}$	0.35 *	0.40 **	-0.03	0.35 *	0.25	-0.34 *
$S_{275-295}$	-0.21	-0.27	0.15	-0.43 *	-0.41 **	0.47 **
$I_C: I_T$	-0.02	0.31 *	-0.64 **	0.68 **	0.93 **	-0.88 **
DOC	0.11	0.06	0.17	-0.68	-0.09	0.09

注: \* 表示  $P < 0.05$ , \*\* 表示  $P < 0.01$ 。

## 3 讨论

### 3.1 水文情景对南四湖CDOM 组成与来源的影响

南四湖水体 CDOM 组成与来源呈现季节性变化。比紫外吸收系数  $SUVA_{254}$  在平水期低于枯水期,光谱斜率  $S_{275-295}$  在平水期高于枯水期,同时组分 C1 荧光强度在平水期低于枯水期,这是因为平水期水位高,对 CDOM 存在稀释作用,随着时间的推进,CDOM 分子质量增大,芳香性增强,这也验证了微生物有助于类腐殖物质的积累。大量陆源类腐殖酸在汛期经河流进入湖泊,因此与平水期相比,组分 C2 的荧光强度在枯水期更高。与组分 C1 和 C2 不同,组分 C3 在枯水期含量显著降低,是因为进入枯水期后,水温降低,光照变弱,藻类等水生植物内源释放降低。而平水期相对来说温度较高,光照更强,这加快了藻类的生长和光降解作用,因此类色氨酸含量较高,这与现有的研究结果类似<sup>[12]</sup>。此外,南四湖作为典型草型浅水湖泊,5 月份茭草开始死亡腐烂,藻类数量增加,而 11 月份茭草萌发生长,藻类生长受限<sup>[13]</sup>,这也在一定程度上导致了组分 C3

出现季节性差异。

### 3.2 入湖河流对南四湖CDOM 组成与来源的影响

入湖河流的水质对湖区 CDOM 组成与来源具有重要影响。南四湖是华北第一大湖,有梁济运河、洙赵新河和东渔河等共计 53 条入湖河流,降水径流是湖水主要补给形式。不同水文时期下,南四湖 CDOM 吸收系数  $a(254)$ 、DOC 和比紫外吸收系数  $SUVA_{254}$  高值以及光谱斜率  $S_{275-295}$  低值均分布在河流入湖河口处。同时,组分 C1 和 C3 荧光强度多在河流入湖河口处浓度较高,其次组分 C2 与 CDOM 吸收系数  $a(254)$ 、比紫外吸收系数  $SUVA_{254}$ 、荧光峰积分比值  $I_C: I_T$  具有较好的相关性,这也进一步说明入湖河流携带陆源性 CDOM 进入湖泊后,在微生物的作用下发生累积与转化。

为了更好地分析水文情景和入湖河流对南四湖 CDOM 的影响力,采用主成分分析(PCA)方法讨论 CDOM 荧光参数与理化性质的关系(见图 6)。PC1 和 PC2 的累计贡献率为 72.2%。吸收系数  $a(254)$  和比紫外吸收系数  $SUVA_{254}$  与 C1、C2 组分荧光强度

呈显著正相关性,内源生物活性指数 BIX 与 C3 组分荧光强度呈显著正相关性。水文时期的变化和入湖河流的影响在一定程度上均使南四湖 CDOM 表现出时空差异性。

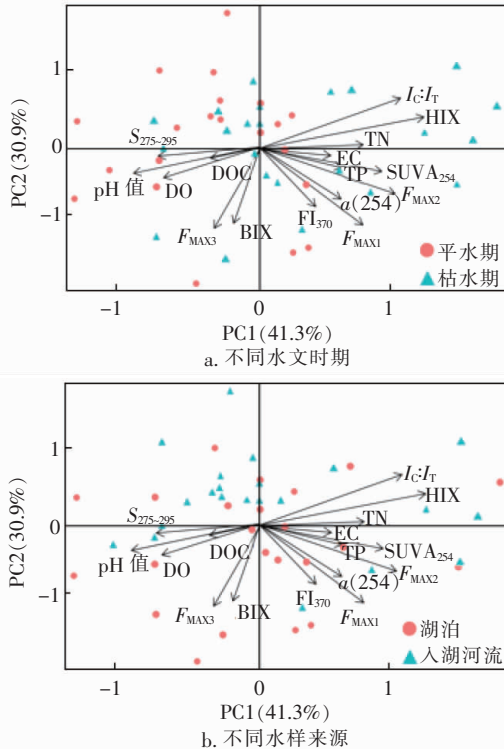


图 6 南四湖 CDOM 荧光参数与理化性质的 PCA 分析结果

Fig.6 PCA results of the relation between CDOM fluorescent composition indices and physicochemical properties in Nansi Lake

### 3.3 南水北调对南四湖 CDOM 组成与来源的影响

南水北调是我国大规模跨流域调水工程,南四湖作为东线工程中的重要枢纽,调水量大且调水流向与天然流向相反。在两次野外采样过程中,5 月份为调水期,11 月份为非调水期。调水期间,CDOM 吸收系数  $a(254)$  和 DOC 低于非调水期,原因可能是水量和流速增大加快了水体交换循环从而改变了湖泊环境,因此导致 CDOM 浓度发生了变化。比紫外吸收系数  $SUVA_{254}$  在调水期间分布均匀,但非调水期间,二级坝以北区域出现高值,原因可能是非调水期间二级坝关闭,上级湖接纳外源河流输入,类腐殖酸累积造成浓度升高。与此对应,非调水期间荧光组分 C2 在上级湖出现累积。研究表明,调水过程增大了湖泊富营养化的可能性<sup>[14]</sup>,改变了湖区水体碳氮比和氮磷比,加速了藻类生长,也因此组分 C3 荧光强度在调水期高于非调水期。此外,经调查

骆马湖水体营养化水平高于南四湖,因此调水期间最先接纳上游来水的微山湖组分 C3 荧光强度较高,进一步说明 CDOM 的结构组成受南水北调影响。值得一提的是,南四湖流域内工业废水、污水处理厂排放的再生水和农药化肥等通过地表径流、地下径流进入湖泊,且流域常住人口总数逐年增加,大部分农村生活污水与养殖废水未经处理直接排入湖区,在非调水期间,南四湖水体流速变缓,交换循环过程变慢,各类有机物更容易在湖泊内累积,在下次调水初期,湖区内积攒的大量有机物可能将沿东线工程输水管线进入下游东平湖并造成影响,这应引起注意。

### 4 结论

① 运用 PARAFAC 解析南四湖 CDOM 的三维荧光光谱,鉴别出微生物作用的类腐殖酸(C1)、陆源类腐殖酸(C2)和类色氨酸(C3)3 种荧光组分。其中,荧光组分 C1 和 C3 所占比例高,南四湖 CDOM 自生源贡献占主导地位。在不同水文情景下,3 种荧光组分呈现不同程度的季节性变化,组分 C3 的变化最显著。

② 南四湖 CDOM 的吸收系数  $a(254)$ 、比紫外吸收系数  $SUVA_{254}$  和荧光峰积分比值  $I_C:I_T$  与 3 种组分荧光强度呈显著正相关性,而 pH 值、 $S_{275-295}$  和  $I_C:I_T$  与 3 种荧光组分百分比有显著相关性。 $I_C:I_T$  与其他光谱参数相比,对于 CDOM 结构组成的变化反应更为灵敏,可以更好地反映湖泊 CDOM 的组成特征。

③ 入湖河流与南水北调工程均在不同程度上增加了溶解性有机物输入,对南四湖 CDOM 组成有一定影响,应进一步加强对外来污染源排放的监管,保障南水北调东线工程调水水质的安全。

### 参考文献:

- [1] 温新利,冯若楠,张根,等. 两小型浅水湖泊水体叶绿素 a 浓度的季节变化及与理化因子和生物因子的关系[J]. 湖泊科学,2017,29(6):1421-1432.  
WEN Xinli, FENG Ruonan, ZHANG Gen, et al. Temporal variations of chlorophyll-a concentration and their relationships with abiotic and biotic factors in two small shallow lakes[J]. Journal of Lake Sciences, 2017, 29(6):1421-1432(in Chinese).
- [2] ZHOU Y Q, ZHANG Y L, JEPPESEN E, et al. Inflow rate-driven changes in the composition and dynamics of

- chromophoric dissolved organic matter in a large drinking water lake[J]. *Water Research*, 2016, 100: 211–221.
- [3] 赵海超,李艳平,王圣瑞,等. 洱海沉积物有色可溶性有机物(CDOM)三维荧光空间分布特性及指示意义[J]. *湖泊科学*, 2019, 31(2): 507–516.
- ZHAO Haichao, LI Yanping, WANG Shengrui, *et al.* The spatial distribution and its significance of three-dimensional fluorescence characteristics of CDOM in sediments from Lake Erhai [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2019, 31(2): 507–516 (in Chinese).
- [4] ZHOU Y Q, ZHANG Y, JEPPESEN E, *et al.* Inflow rate-driven changes in the composition and dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a large drinking water lake[J]. *Water Research*, 2016, 100: 211–221.
- [5] 张柳青,彭凯,周蕾,等. 南水北调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(7): 3018–3029.
- ZHANG Liuqing, PENG Kai, ZHOU Lei, *et al.* Characterizing chromophoric dissolved organic matter in key lakes in the middle reaches of the east route of the South–North Water Diversion Project [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(7): 3018–3029 (in Chinese).
- [6] WANG Z G, CAO J, MENG F G. Interactions between protein-like and humic-like components in dissolved organic matter revealed by fluorescence quenching[J]. *Water Research*, 2015, 68: 404–413.
- [7] 周业凯,陈卫,陶辉,等. 太湖水源水中溶解性有机物特性分析[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(5): 46–49.
- ZHOU Yekai, CHEN Wei, TAO Hui, *et al.* Characteristics of dissolved organic matter in source water of Taihu Lake [J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(5): 46–49 (in Chinese).
- [8] 张柳青,石玉,李元鹏,等. 不同水文情景下高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物的生物可利用性特征[J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2149–2157.
- ZHANG Liuqing, SHI Yu, LI Yuanpeng, *et al.* Bioavailability characteristics of chromophoric dissolved organic matter in Lake Gaoyou, Lake Nansi, and Lake Dongping under different hydrological scenarios [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2149–2157 (in Chinese).
- [9] LAVONEN E E, KOTHAWALA D N, TRANVIK L J, *et al.* Tracking changes in the optical properties and molecular composition of dissolved organic matter during drinking water production [J]. *Water Research*, 2015, 85: 286–294.
- [10] 刘健,程丽华,王明月,等. 不同水源的再生水中溶解性有机物的特性[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(21): 92–96.
- LIU Jian, CHENG Lihua, WANG Mingyue, *et al.* Characteristic of dissolved organic matter of reclaimed water from different sources [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(21): 92–96 (in Chinese).
- [11] 周石磊,孙悦,张艺冉,等. 山东省周村水库季节演替中沉积物上覆水溶解性有机物的紫外–可见与三维荧光光学特征[J]. *湖泊科学*, 2019, 31(5): 1344–1356.
- ZHOU Shilei, SUN Yue, ZHANG Yiran, *et al.* Seasonal variations of ultraviolet-visible and excitation emission matrix spectroscopy characteristics of overlying water dissolved organic matter in Zhoucun Reservoir, Shandong Province [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2019, 31(5): 1344–1356 (in Chinese).
- [12] YAO X L, ZHANG L, ZHANG Y L, *et al.* Water diversion projects negatively impact lake metabolism: a case study in Lake Dazong, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613/614: 1460–1468.
- [13] 刘兆冰,梁文健,秦礼萍,等. 渤海和北黄海有色溶解有机物(CDOM)的分布特征和季节变化[J]. *环境科学*, 2019, 40(3): 1198–1208.
- LIU Zhaobing, LIANG Wenjian, QIN Liping, *et al.* Distribution and seasonal variations of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Bohai Sea and the North Yellow Sea [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(3): 1198–1208 (in Chinese).
- [14] 吕学研,张咏,徐亮,等. 南水北调东线一期江苏段试调水期间的水质变化[J]. *水资源与水工程学报*, 2015, 26(6): 12–18.
- LÜ Xueyan, ZHANG Yong, XU Liang, *et al.* Variation of water quality of Jiangsu during water transfer test in first phase of eastern section of South to North Water Diversion Project [J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2015, 26(6): 12–18 (in Chinese).

作者简介: 张志斌(1974–), 男, 山西运城人, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制技术。

E-mail: zhazhb@163.com

收稿日期: 2021–02–23

修回日期: 2021–05–10

(编辑: 任莹莹)