

密级:_____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

典型湖库有色可溶性有机物组成来源关键过程及驱动机制

作者姓名: 周永强

指导教师: 张运林 研究员 中国科学院南京地理与湖泊研究所

Erik Jeppesen 教授 中丹学院/Aarhus University

学位类别: 理学博士

学科专业: 环境科学

培养单位: 中国科学院南京地理与湖泊研究所/中丹学院

二〇一七年五月

**Sources and composition of chromophoric dissolved organic
matter and the associated key driving processes and
mechanisms in typical lake and reservoir in China**

By

Yongqiang Zhou

A Dissertation Submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Philosophy

Nanjing Institute of Geography and Limnology,

Chinese Academy of Sciences

May, 2017

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：周永强
日期：2017年6月12日

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密的学位论文在解密后适用本声明。

作者签名：周永强
日期：2017年6月12日

导师签名：张远村
日期：2017年6月12日

致 谢

五年前，我有幸从师于张运林研究员，开始我硕、博连读的学习生涯，在此期间主要开展湖泊溶解性有机物的生物地球化学循环等工作。几年来恩师在我的学习、工作与生活等诸多方面都给予莫大的关心、帮助与指导。从硕士入学时的年少懵懂到而今即将步入工作岗位的个人成长过程中，无一不饱含恩师所倾注的大量心血。我衷心感谢恩师的悉心教诲。

从论文的选题、野外样品的采集、文章框架的确定到文章的撰写均承载着恩师的大量心血。导师治学态度非常严谨，并对科研工作具有极大的热情，经常带领学生从事野外观测。由于湖泊光学的工作经常需要在晴朗夏日开展，酷暑烈日下导师身体力行、身先士卒的工作态度让我受益匪浅。导师在我学习过程中不仅毫无保留地传授了做学问的秘诀，让我独立开展工作，而且经常提点我做人的道理。在我学习过程中逐步领会到导师要求我独立自主开展工作的良苦用心，也意识到导师授之以渔的难能可贵。由于博士期间多数时间都在国外度过，在频繁的邮件交流中亦足能时刻感受到导师备至的关怀。

国际著名湖沼学家、中丹学院/丹麦奥胡斯大学 Erik Jeppesen 教授在我转入博士之后便予以大量指导，大至文章谋篇布局的方式，小至文章逻辑及遣词造句均悉心指导。Jeppesen 教授看待问题的角度及睿智的见解让我获益良多，从他身上我学到了不少做学问的诀窍。

课题团队里的秦伯强老师、高光老师、朱广伟老师、龚志军老师、罗淑葱老师、汤祥明老师、许海老师、吴挺峰老师、杨宏伟老师、李枫老师、李未老师、李慧赟老师、邵克强老师、董百丽老师、朱梦圆老师、邓建明老师，以及老一辈科学家陈伟民老师在我学习过程中给予很多帮助及宝贵的建议，在此表示感谢。尤其感谢施坤老师平日的关心与帮助，施老师风趣幽默的教诲让我受益匪浅。另外感谢在我国外学习过程中给予过帮助和指导的丹麦哥本哈根大学 Rasmus Bro、瑞典查尔摩斯工学院 Kathleen R. Murphy、瑞典农业大学的 Dolly N. Kothawala、丹麦奥胡斯大学 Thomas A. Davidson、美国佛罗里达州立大学 Robert G.M. Spencer 及丹麦科技大学 Colin A. Stedmon 六位教授。另外还要感谢湖南师范大学李景保老师和章新平老师在我五年学习过程中给予的关心与鼓励。在中丹学院学习过程中得到胡正义老师、刘正文老师、吴庆龙老师、杨岭楠老师、徐冉冉老师的帮助，在此一并致谢。

非常感谢研究生部卞怡老师、顾维玮老师和李心悦老师的关心与帮助。

课题组刘明亮、时志强、牛城师兄、殷燕、刘笑菡、王明珠师姐，同学刘

刚、姚晓龙，师弟张毅博、邓瑜兵、胡耀躲、夏忠以及师妹周莉、白杨等在实验过程中给予的巨大帮助是我工作得以顺利开展的基石。团队里张磊、马健荣、刘丽贞、赵林林、顾钊、吴攀、张玮、周健、薛庆举、龚伊、余丽、朱琳、戴淑君等师兄师姐，胡洋、许浩、崔扬、丁文浩、韩晓霞等同学及蔡舰、国超旋、邹伟、彭凯、刘颢、任杰、莫晓倩、金颖薇、孙祥、查慧铭等师弟师妹等在我学习过程中给予了不少帮助。同所的吴华武师兄，实验室张成英阿姨、任理、高赟、蒋浩，太湖站薛静琛、钱树荣、季江、沈睿杰等诸位老师在我实验过程中给予大量帮助，谨表谢意。在我硕博学习过程中还结识了大量优秀的同学朋友，如中丹学院的何杰、蔡天骐，土壤研究所的付庆龙，舍友张英豪、刘鑫等，并结下了深厚的友谊。

特别的感谢留给我的家人和女友周蕾，正是由于他们默默地支持与付出才使得我有信心、有毅力一步步走到了今天。

Handwritten signature in black ink, reading '周健' (Zhou Jian).

2017年春于佛罗里达州立大学

摘 要

水生生态系统中的溶解性有机物 (DOM) 是全球最大的有机碳库, 其来源与迁移转化过程直接控制全球碳循环进而影响全球气候变化。有色 DOM (CDOM) 作为 DOM 中能强烈吸收短波辐射的成分, 在湖库中来源纷繁复杂。CDOM 经湖库调蓄后发生一系列微生物及光化学降解, 继而向下游输移, 因而内陆湖库在 CDOM 生物地球化学循环过程中发挥重要作用。本文放眼全国不同类型湖库, 聚焦大型富营养化浅水湖泊太湖和大型贫中营养深水水库千岛湖, 探讨典型湖库 CDOM 来源途径、组成及控制因素和形成机理。主要研究结果如下:

基于全国不同湖库 CDOM 三维荧光光谱, 发展了一种全新的运用荧光峰 C 与峰 T 荧光强度积分的比值 ($I_C:I_T$) 表征 CDOM 组成和来源的荧光指数方法, 它能够反映陆源 CDOM 的输入对湖库 CDOM 的贡献率。野外观测结果与室内实验均表明, 与已有的表征 CDOM 组成结构的相关光谱吸收指标 (吸收系数比值 $a(250):a(365)$ 、吸收光谱斜率 $S_{275-295}$ 及光谱斜率比值 S_R) 及荧光指标 (包括荧光指数 FI_{370} 、生物鲜活指数 BIX 及腐殖化指数 HIX) 相比, $I_C:I_T$ 对于 CDOM 组成结构变化的响应更为灵敏。 $I_C:I_T$ 包含两个主要的荧光峰积分信息, 与 FI_{370} 、BIX 及 HIX 相比, 该指标具有更高的信噪比, 并且能被有效改造为荧光监测探头用于在线监测 CDOM 组成结构信息。

稳定性同位素 $\delta^{13}C\text{-DOC}$ ($-26.23 \pm 0.49\text{‰}$) 和溶解性有机碳 (DOC) 的观测结果证实太湖河流外源输入是该水体 CDOM 的主要来源。太湖 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 及类腐殖酸所占比重 C_{humic} 表现为自西北向东南递减。丰水季节太湖 $a(350)$ 、陆源类腐殖酸组分 C3 荧光强度、 C_{humic} 均值均显著高于枯水季节 (t 检验, $p < 0.01$)。位于太湖西北部的殷村港 $a(350)$ 均值显著高于太湖、大浦河及长兜港均值 (t 检验, $p < 0.01$)。千岛湖 δD 及 $\delta^{18}O$ 均值在上游入湖河口处偏低, 这与上游叶绿素 a (Chl- a)、陆源 CDOM 荧光信号 (365/480 nm) 及表观耗氧量 AOU 较高的观测结果一致。千岛湖河口区悬浮颗粒物 (SPM)、 $a(350)$ 及陆源类腐殖酸浓度随入湖流量增加显著上升 ($p < 0.001$), 而 $a(250):a(365)$ 、光谱斜率 $S_{275-295}$ 及斜率比值 S_R 随入湖流量增加显著下降 ($p < 0.001$)。

太湖敞水区 (湖心区) 风速与波高均显著高于湖湾区且敞水区内源生物作用 CDOM 所占比重明显高于湖湾区。原位围格扰动实验结果表明随着扰动强度的增大, Chl- a 、DOC、微生物作用的类腐殖酸及类色氨酸均值均显著高于对照组相应指标均值 (t 检验, $p < 0.05$)。除外源输入外, 太湖藻源性“湖泛”水域的叶绿素 Chl- a 与 $a(350)$ 呈显著线性正相关 ($p < 0.0001$) 且“湖泛”水体中 Chl- a 、

$a(350)$ 、光谱吸收斜率比值 S_R 、类色氨酸组分及微生物作用的类腐殖酸荧光强度均值均显著高于常规水体相应指标均值 (t 检验, $p < 0.001$)。“湖泛”水样原位培养结果进一步表明,随着 Chl- a 浓度的快速下降, $a(350)$ 浓度迅速上升 ($p < 0.001$)。

依据主成分分析 (PCA) 结果将太湖分为 CDOM 富集区 (北太湖) 及稀释降解区 (南太湖), CDOM 富集区 $a(350)$ 、DOC、腐殖化指数 HIX、四个荧光组分 C1-C4 (异于前述组分) 均值均显著高于稀释降解区相应指标均值 (t 检验, $p < 0.05$)。依据 2008 年 10 月至 2014 年 5 月太湖 CDOM 富集区及 CDOM 消亡区 DOC 浓度差异, 以及太湖逐月入出湖径流量, 初步估算出太湖 DOC 的年均降解通量为 $16.91 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}$ 。

千岛湖污水添加实验表明六个荧光组分均与污水添加比例呈极显著正相关 ($r^2 > 0.90$, $p < 0.0001$)。其中激发发射波长在 275/342 nm 处的组分 C2 对污水添加比例的响应最为敏感, 加之该组分与 Chl- a 之间不存在显著相关关系, 且千岛湖 Chl- a 浓度很低。由组分 C2 空间分布频率 95% 置信区间初步确定千岛湖上游新安江河口及淳安县周边区域点源污染最为严重。千岛湖点源污染最佳监测波长为 275/342 nm, 该波段易于开发为在线荧光监测探头。

综合分析显示, 河流水文过程及点源输入均为典型湖库太湖与千岛湖 CDOM 库的重要来源。除此之外, 太湖 CDOM 库及组成结构受到内源藻降解及风浪扰动的显著影响, 而在千岛湖, 藻降解及风浪扰动对该水体 CDOM 库的影响极为有限。

关键词: 有色可溶性有机物 (CDOM), 太湖, 千岛湖, 平行因子分析 (PARAFAC), 微生物降解, 陆源类腐殖酸

ABSTRACT

Dissolved organic matter (DOM) in aquatic ecosystem is the largest organic carbon pool on earth, and its sources, translocation, and transformation directly control the global carbon cycling and thereby impact the ongoing global climate change. Chromophoric DOM (CDOM) is the colored fraction of CDOM, and the sources of CDOM in inland waters can be complex. CDOM in inland waters may undergo a series of microbial and photochemical degradation processes, leaving more refractory CDOM for downstream discharge. Based on the analyses of data collected from Lake Taihu and the man-made Lake Qiandao, the sources, composition, and the associated driving factors for the variations and production of CDOM in inland waters were investigated.

A novel indicator defined as the ratio of integrated fluorescence intensity (F_{\max}) of humic-like peak C to protein-like peak T, i.e. $I_C:I_T$ can be used to trace the compositional dynamics of CDOM molecules based on a large data set collected from Chinese lakes. Both field observations and laboratory experiments indicated that compared with absorption and fluorescent indices, including $a(250):a(365)$, spectral slope $S_{275-295}$, spectral slope ratio S_R , fluorescence index (FI_{370}), biological index (BIX), and humification index (HIX), $I_C:I_T$ responded more sensitive to the compositional changes of CDOM molecules. $I_C:I_T$ encompasses information of two major fluorescent peaks, and compared with FI_{370} , BIX, and HIX, $I_C:I_T$ has a notably higher signal to noise ratio, and these results pave for the development of fluorescent sensor tracing the compositional dynamics of CDOM molecules in inland waters.

Terrestrial/riverine soil organic matter is the major source of CDOM in Lake Taihu as has been denoted by the ranges of stable isotope $\delta^{13}\text{C}$ -DOC observed in the lake ($-26.23 \pm 0.49\text{‰}$). CDOM absorption coefficient $a(350)$ and the contribution percentage of humic-like components (C_{humic}) decreased from northwestern to southeastern of the lake. Mean $a(350)$ and C_{humic} in Lake Taihu were significantly higher in the rainy season than in the dry season (t -test, $p < 0.01$). Mean $a(350)$ was significantly higher in River Yincun than in Lake Taihu, River Changdou, and River Dapu (t -test, $p < 0.01$). Notably lower δD and $\delta^{18}\text{O}$ were observed in the upstream Xin'anjiang river mouth than in the downstream-linked remaining areas of Lake Qiandao, concurring with notably higher terrestrial humic-like (365/480 nm) signals and apparent oxygen demand (AOU) in the upstream river mouth. Suspended

particulate matter (SPM), $a(350)$, and terrestrial humic-like C3 (different from the aforementioned C3) in the upstream river mouth increased with increasing inflow rate of River Xin'anjiang. $a(250):a(365)$, $S_{275-295}$, and S_R decreased with increasing inflow rate ($p < 0.001$).

Mean wind speed and wave height were notably higher in the open water than in inner bays, concurring with a notably higher contribution percentage of biological CDOM in the open water. Notably higher mean Chl-*a*, DOC, microbial humic-like C1 (different from the aforementioned C1), and tryptophan-like C3 (different from the aforementioned C3) were observed for the experimental enhanced turbulence groups than in the control group during the mesocosm experiment (t -test, $p < 0.05$). Significantly positive relationship was recorded between chlorophyll-*a* (Chl-*a*) and $a(350)$ for the black water samples ($p < 0.0001$), and mean Chl-*a*, $a(350)$, spectral slope ratio (S_R), tryptophan-like C1, and microbial humic-like C3 were significantly higher for the black water samples than that of regular water samples (t -test, $p < 0.01$). $a(350)$ increased significantly with decreasing Chl-*a* concentrations during the *in situ* black water incubation experiment ($p < 0.001$).

Lake Taihu can be divided into CDOM-enriched (northern Lake Taihu) and CDOM-depleted (southern Lake Taihu) regions according to the principal component analysis results. Mean $a(350)$, dissolved organic carbon (DOC), humification index (HIX), and all the four components were significantly higher in the CDOM-enriched than in the CDOM-depleted region (t -test, $p < 0.05$). Based on seasonal differences between the DOC concentrations in CDOM-enriched and CDOM-depleted regions and the corresponding inflow/outflow runoff from October 2008 to May 2014, the preliminary estimated DOC sinking flux of Lake Taihu was $16.91 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}$.

Wastewater addition experiment indicated that F_{\max} of all the six components derived by parallel factor analysis modeling increased significantly with increasing percentage of wastewater ($r^2 > 0.90$, $p < 0.0001$). Wavelength at excitation/emission = 275/342 nm (C2) responded most sensitive to wastewater addition, and there is no significant relationship between C2 and Chl-*a* ($p > 0.05$). 275/342 nm (C2) was proved to be the most responsive wavelength to the point-source contamination in Lake Qiandao. Based on the 95% significance relative frequency of the C2 identified, the possible regions affected by point-source pollution can be estimated. Pollutants in Lake Qiandao had the highest concentrations in the river mouths of upstream River Xin'anjiang and the nearshore of the Chun'an City and were most probably the

results of point-source contaminations in these areas.

The results all together indicated that riverine/terrestrial, point-source inputs are all important driving factors for the variability of CDOM composition in both Lake Taihu and Lake Qiandao. Biological degradation of algal blooms and wind-induced turbulence in Lake Taihu contribute importantly to the compositional dynamics of CDOM molecules in the lake. In Lake Qiandao, however, phytoplankton degradation and wind-induced water dynamics have limited impact on the variability of CDOM in the lake.

Key Words: chromophoric dissolved organic matter (CDOM); Lake Taihu; Lake Qiaodao; parallel factor analysis (PARAFAC); microbial degradation; terrestrial humic-like substances

目 录

致 谢.....	I
摘 要.....	III
ABSTRACT.....	V
目 录.....	VIII
中英文及缩写对照表.....	12
1 引言.....	14
1.1 选题背景和意义.....	14
1.2 典型湖库太湖与千岛湖概况及相关科学问题.....	17
1.3 国内外相关研究进展.....	20
1.3.1 CDOM 分析手段进展.....	20
1.3.2 CDOM 来源研究进展.....	22
1.3.3 文献计量学结果.....	24
1.4 研究目标与研究思路.....	26
1.5 研究内容.....	27
1.6 技术路线.....	28
1.7 创新点.....	28
2 湖库 CDOM 来源识别新指标及其空间差异.....	31
2.1 材料与方法.....	32
2.1.1 野外样品采集及样点分布.....	32
2.1.2 污水及富营养水添加实验.....	34
2.1.3 光化学降解实验.....	34
2.1.4 CDOM 吸收光谱的测定.....	35
2.1.5 CDOM 荧光光谱的测定.....	36
2.1.6 平行因子分析 PARAFAC.....	37
2.1.7 稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定.....	37
2.1.8 统计分析.....	38
2.2 结果.....	38
2.2.1 平行因子分析 PARAFAC 结果.....	38
2.2.2 CDOM 吸收与荧光指数.....	38
2.2.3 CDOM 组成结构指标之间的关系.....	42
2.2.4 污水添加实验结果.....	43
2.2.5 富营养水添加实验结果.....	45
2.2.6 光降解实验结果.....	46
2.3 讨论.....	47
2.4 结论.....	52

3 河流输入对太湖及千岛湖 CDOM 丰度及组成的影响	53
3.1 材料与方法	56
3.1.1 太湖与千岛湖野外调查样点位置及样品采集	56
3.1.2 水文数据	57
3.1.3 CDOM 光谱吸收、三维荧光及化学需氧量 COD 的测定	58
3.1.4 PARAFAC 建模及千岛湖 PCA 分析	59
3.1.5 原位 CDOM 类腐殖酸荧光及表观耗氧量的观测	60
3.1.6 营养盐、同位素及其他指标的观测	60
3.1.7 统计分析	61
3.2 结果	61
3.2.1 千岛湖水文情景的划分	61
3.2.2 不同水文条件下太湖 CDOM 光学特性和 COD 的变化	62
3.2.3 太湖与千岛湖 PARAFAC 组分	65
3.2.4 不同水文条件下太湖与千岛湖 CDOM 荧光组成结构的变化	67
3.2.5 太湖 CDOM 相关参数的相关分析和主成分分析 PCA 结果	74
3.2.6 太湖稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 特征	75
3.2.7 太湖与千岛湖荧光积分比值 $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 对河流输入响应	77
3.3 讨论	78
3.4 结论	82
4 风浪扰动对太湖 CDOM 丰度及组成结构的影响	83
4.1 材料与方法	84
4.1.1 采样点与样品采集	84
4.1.2 围格扰动实验	85
4.1.3 风浪扰动的测定	86
4.1.4 CDOM 吸收与荧光光谱的测定	86
4.1.5 生物化学指标的测定	87
4.1.6 平行因子分析 PARAFAC	87
4.1.7 降解实验中生物可利用性较强的 CDOM 组分	88
4.1.8 主成分分析 (PCA)	88
4.1.9 统计分析	89
4.2 结果	89
4.2.1 平行因子分析 PARAFAC 组分	89
4.2.2 野外观测结果	89
4.2.3 降解实验结果	93
4.2.4 围格扰动实验结果	93
4.2.5 主成分分析 (PCA) 结果	94
4.3 讨论	95
4.4 结论	99
5 藻降解对太湖 CDOM 丰度及组成结构的影响	100
5.1 材料与方法	101
5.1.1 野外巡测及原位培养实验	101
5.1.2 CDOM 吸收及荧光光谱的测定	102
5.1.3 水文数据	102

5.1.4 水质分析.....	102
5.1.5 统计方法.....	103
5.2 结果.....	103
5.2.1 野外观测过程中藻生物量及 CDOM 光学特性.....	103
5.2.2 “湖泛”期间 CDOM 光谱特征.....	106
5.2.3 湖泛水体与常规水体 CDOM 光谱特征差异.....	109
5.2.4 原位“湖泛”水体培养实验.....	109
5.3 讨论.....	111
5.4 结论.....	113
6 太湖生态湿地 CDOM 源/汇特征及通量估算.....	114
6.1 材料与方法.....	115
6.1.1 野外样品采集过程.....	115
6.1.2 CDOM 吸收及荧光光谱的测定.....	115
6.1.3 荧光指数的计算.....	115
6.1.4 其他指标的测定.....	116
6.1.5 主成分分析.....	116
6.1.6 太湖 CDOM 降解通量的估算.....	117
6.1.7 统计分析.....	117
6.2 结果.....	117
6.2.1 平行因子分析及主成分分析结果.....	117
6.2.2 CDOM 光谱结构在北部湖区及南部湖区之间的差异.....	119
6.2.3 不同湖区荧光光谱结构.....	119
6.2.4 南北湖区荧光指数及比紫外吸收 SUVA 的空间分布.....	123
6.2.5 太湖 CDOM 年降解通量的估算.....	124
6.3 讨论.....	124
6.3.1 PCA 所划分的太湖 CDOM 富集区与消亡区.....	124
6.3.2 不同湖区 CDOM 转化与消耗.....	125
6.3.3 太湖 CDOM 降解通量估算方法.....	126
6.3.4 对湖泊水资源管理的启示.....	127
6.4 结论.....	127
7 点源输入对千岛湖 CDOM 丰度及组成结构的影响.....	129
7.1 材料与方法.....	130
7.1.1 野外采样与室内污水添加实验.....	130
7.1.2 化学分析.....	131
7.1.3 CDOM 荧光光谱的测定与平行因子分析 PARAFAC.....	131
7.1.4 统计分析.....	131
7.2 结果.....	131
7.2.1 平行因子分析 PARAFAC 组分.....	131
7.2.2 CDOM 荧光特性对污水添加的响应.....	132
7.2.3 组分 C2 的空间变化及来源分析.....	133
7.3 讨论.....	135
7.4 结论.....	138

8 总结与展望.....	140
8.1 研究结果总结	140
8.2 典型湖库 CDOM 组成来源与驱动机制的异同.....	141
8.2.1 典型湖库 CDOM 组成来源与驱动机制的相同点	141
8.2.2 典型湖库 CDOM 组成来源与驱动机制的不同点	142
8.3 本研究不足之处	142
8.4 展望	143
参考文献.....	144
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果.....	164

中英文及缩写对照表

- $a(350)$: CDOM absorption at 350 nm, CDOM 在 350 nm 处吸收系数
- $a(250)/a(365)$: CDOM 吸收系数在 250 及 365 nm 处比值
- AOU: apparent oxygen utilization, 表观耗氧量
- BIX: 生物作用鲜活指数, 310 nm 激发下, 380 与 430 nm 处荧光比值。
- CDOM: chromophoric dissolved organic matter, 有色可溶性有机物
- C1-C7: 不同 PARAFAC 模型所得各个荧光组分
- Chl-*a*: chlorophyll-*a*, 叶绿素 *a*
- COD: chemical oxygen demand, 化学需氧量
- DO: dissolved oxygen, 溶氧
- DOC: dissolved organic carbon, 溶解性有机碳
- DOM: dissolved organic matter, 溶解性有机物
- DON: dissolved organic nitrogen, 溶解性有机氮
- DOP: dissolved organic phosphorous, 溶解性有机磷
- δD : 稳定性同位素氘与氢 1 比值
- $\delta^{13}C$: 稳定性同位素碳 13 与碳 12 比值
- $\delta^{15}N$: 稳定性同位素氮 15 与氮 14 比值
- $\delta^{18}O$: 稳定性同位素氧 18 与氧 16 比值
- EEMs: excitation-emission matrices, 三维荧光矩阵
- FDOM: fluorescent dissolved organic matter, 发荧光溶解性有机物
- FI_{370} : 荧光指数, 亦即 370 nm 激发下, 470 与 520 nm 发射波长对应荧光比值。
- FT-ICR MS: Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra, 傅里叶变换离子回旋高分辨率质谱
- HIX: 腐殖化指数, 254 nm 激发下, 435-480 与 300-345 nm 处荧光积分比值。
- NH_4^+ -N: ammonia nitrogen, 氨氮
- NO_2^- -N: nitrite, 亚硝酸盐
- NO_3^- -N: nitrate, 硝酸盐
- PARAFAC: parallel factor analysis, 平行因子分析
- PCA: principal component analysis, 主成分分析
- QSU: sulfate quinine unit, 硫酸奎宁单位
- R.U.: Raman unit, 拉曼单位
- $S_{275-295}$: CDOM absorption spectral slope, CDOM 吸收光谱斜率, 非线性拟合范围

为 275-295 nm。

$S_{280-500}$: CDOM absorption spectral slope, CDOM 吸收光谱斜率, 非线性拟合范围为 280-500 nm。

S_R : $S_{275-295}/S_{350-400}$, CDOM 吸收光谱斜率比值

SPE: Solid-phase extraction, 固相萃取技术

SPM: suspended particulate matter, 悬浮颗粒物

SUVA: specific ultraviolet absorption at 254 nm, 比紫外吸收

TDN: total dissolved nitrogen, 溶解性总氮

TDP: total dissolved phosphorous, 溶解性总磷

TN: total nitrogen, 总氮

TP: total phosphorous, 总磷

1 引言

1.1 选题背景和意义

天然水生态系统中溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 为世界范围内最大的碳库 (Bianchi, 2011; Battin 等, 2009), 其迁移转化每个环节发生的改变均在很大程度上决定碳循环和二氧化碳排放, 影响全球气候变化的走向。由于这些环节均受 DOM 库的组成结构及其大小所制约, 因而揭示 DOM 库及其结构对受控因子变化的响应对淡水生态系统的有效管理有着重要意义 (Zhang 等, 2011a)。DOM 由氨基酸、腐殖酸、脂肪族及芳香烃类物质组成, 由于其组成结构的异质性, 运用传统的化学测定手法难以揭示其各组分的变化情况 (Coble, 2007; Stedmon 和 Markager, 2005a; Zhang 等, 2011a; Zhou 等, 2015a)。有色可溶性有机物 (chromophoric DOM, CDOM) 为 DOM 中能强烈吸收紫外辐射的部分, 因而通常以其吸收系数等光学特性来表征其浓度 (Zhang 等, 2011a)。CDOM 在吸收紫外光后会发生一系列光化学反应, 分子量随之降低, 在此过程中释放大量中间产物, 为浮游生物及微生物生长提供碳、氮等生源物质 (Coble, 2007; Zhang 等, 2009)。CDOM 吸收还覆盖至可见光的蓝光部分, 与浮游植物叶绿素 *a* (Chlorophyll-*a*: Chl-*a*) 及非生物悬浮颗粒物吸收交叠, 对 Chl-*a*、非藻类颗粒物浓度估算及水体初级生产力遥感反演造成较大干扰 (Stedmon 和 Markager, 2001; Coble, 2007; 潘德炉等, 2008; Zhou 等, 2016a)。淡水湖泊及水库生态系统是世界范围内最为重要的饮用水源 (Williamson 等, 2008; Williamson 等, 2009), 水体中如果有大量 CDOM 存在, 在饮用水处理过程中将直接导致水体酸臭刺鼻 (Baghoth 等, 2011; Meng 等, 2012) 以及大量致癌物质的产生, 从而威胁饮用水安全 (Zhang 等, 2011a; Duan 等, 2014)。因此国内外学者围绕河口区 (Yamashita 和 Tanoue, 2008; Stedmon 等, 2007; 卓健富和郭卫东, 2010; 郭卫东等, 2010; Osburn 等, 2012; Markager 等, 2011; Guo 等, 2014)、河流 (Singh 等, 2010; 邵田田等, 2014) 及湖库 (Osburn 等, 2011; Zhang 等, 2010; Zhang 等, 2011; Toming 等, 2013) CDOM 来源及动态变化展开了大量研究。

值得指出的是, CDOM 还是一类荧光物质, 在短波激发下, CDOM 会发出长于激发波长的荧光。近年来兴起的三维荧光技术 (Three-dimensional excitation-emission matrices, EEMs) 能用以揭示图谱内大量相对浓度及组成结构的信息 (Stedmon 和 Markager, 2005a, 2005b; Stedmon 等, 2007; Zhang 等, 2010; Coble, 2007; 刘笑菡等, 2012)。EEMs 相较于吸收光谱而言, 极大地提高了 CDOM 光谱的分辨率, 这是由于不同的物质在相同波长的短波辐射激发下

会发出不同波长的发射光 (Murphy 等, 2008)。一般而言, CDOM 大体包括类蛋白类物质及类腐殖物质两类 (Zhang 等, 2011a; Stedmon 和 Markager, 2005b)。然而三维荧光图谱荧光峰叠加交错, 因而各类荧光峰交互干扰, 使得目视解译过程中出现偏差错漏 (Stedmon 和 Markager, 2005a, 2005b; Zhang 等, 2010, 2011a)。平行因子分析 (parallel factor analysis, PARAFAC) 能将复杂的荧光图谱解析为多个独立具有单个发射峰的荧光团, 用以解译 CDOM 组成结构的相对丰度及变化情况 (Stedmon 等, 2003; Stedmon 和 Bro, 2008; Murphy 等, 2013)。

一般而言, CDOM 的来源可以分为外源地表河流输入 (Stedmon 和 Markager, 2005a; 孙德勇等, 2008; 朱伟健等, 2010; Zhang 等, 2011; Yao 等, 2011; 周永强等, 2013; Yang 等, 2014; Guo 等, 2014; Zhou 等, 2015a; Zhou 等, 2015b; Zhou 等, 2016a; 王书航等, 2016)、农业面源 (Stedmon 和 Markager, 2005a)、工业及生活污水等点源输入 (虞敏达等, 2016; Zhou 等, 2016b)、降雨输入 (邓荀等, 2012) 和地下水输入; 内源浮游植物 (Stedmon 和 Markager, 2005b)、水生植物等死亡后经微生物降解输入 (Zhang 等, 2013a) 以及风浪扰动等引起的底泥间隙水中 CDOM 释放。CDOM 的降解通常为微生物将生物可利用性较强的 CDOM 逐步降解为难于降解的 CDOM, 并释放温室气体及无机营养盐。由于 CDOM 能强烈吸收紫外辐射, 在吸收短波辐射后, CDOM 亦会发生降解。光化学降解造成 CDOM 吸收系数与荧光强度显著降低。因此, 自然环境下所观测到的 CDOM 分布通常是 CDOM 输入与降解同时进行的瞬态。

我国幅员辽阔, 湖泊与水库数量较多且面积较大 (秦伯强等, 2005), 这部分水体通常是重要的饮用水源及居民用水来源。近三十年来随着我国经济及城市化水平迅速发展, 土地利用结构发生巨大变化 (图 1.1)。尽管过去二十年间我国人口空间分布的变化不大, 但我国国内生产总值 (GDP) 增长速度较快, 这在我国东部平原区及四川盆地等地表现得尤为明显 (图 1.1)。经济发展、城市化水平迅速提高, 这也就意味着有大量工农业废水及居民生活污水在经过处理或处理不完全的情况下排入下游连通的河流、湖泊或水库 (宋玲玲等, 2007; Yao 等, 2011; Zhou 等, 2016b), 造成该类水体营养盐浓度不断上升, 透明度下降, 水体中溶解氧大幅降低, 富营养化不断加剧, 这在我国华北及江淮地区表现得尤为明显 (图 1.2)。在我国纬度较低的一些水力滞留时间较长的富营养化水体中, 营养盐的大量富集导致蓝藻大规模暴发 (Qin 等, 2010; 崔扬等, 2014)。在晴朗静水环境下, 藻堆积死亡后甚至暴发“湖泛”现象 (Duan 等, 2014; Qin 等, 2015; Zhou 等, 2015a; Zhang 等, 2016), 严重威胁周边居民饮用水安全。典型的“湖泛”现象表现为 2007 年 5 月无锡贡湖水厂附近太湖水域发生严重的水体发黑发臭、透明度及溶解氧降至极低, 水生生物大量死亡 (Qin 等, 2010)。

该事件造成无锡市及周边区域饮用水生活用水的正常供应持续中断近一周时间，给当地居民的生产生活造成严重的困扰（Qin 等，2010）。CDOM 便是这部分水体中致癌物质的罪魁。

尽管过去几十年间有大量研究集中于关注 CDOM 在自然地理环境中的空间分布，然而究竟哪些因素控制 CDOM 在湖泊水库中的来源、迁移转化、季节变化与空间分布依然无法完全揭示清楚。

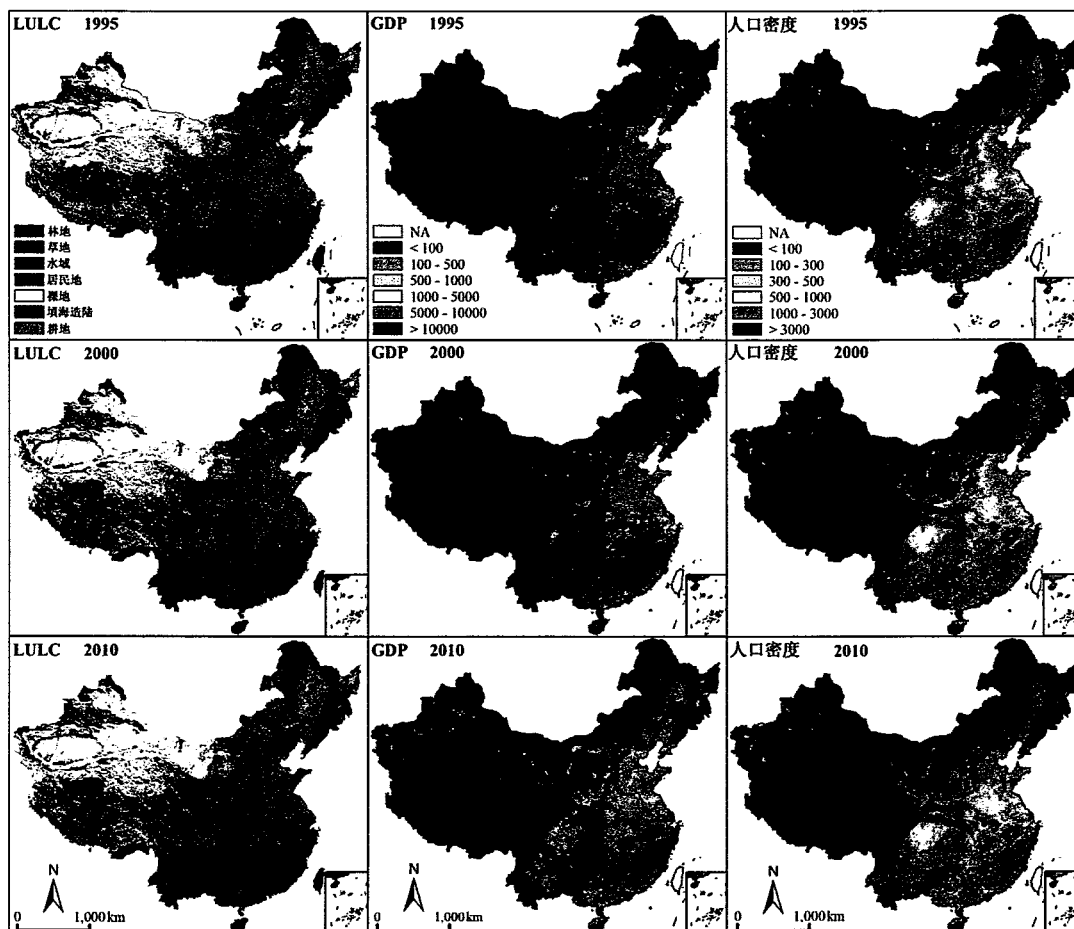


图 1.1 1995、2000、2010 年我国土地利用结构 (LULC)、国内生产总值 (GDP, RMB 10^4 Yuan km^{-2}) 及人口密度 (ca. km^{-2}) 的空间分布变化

Fig. 1.1 Land use and land cover (LULC, left), GDP (in RMB 10^4 Yuan km^{-2} , middle), and population density (in ca. km^{-2} , right) in China in 1995 (upper panels), 2000 (middle panels), and 2010 (lower panels).

以往针对 CDOM 来源过程的研究主要集中于沿海区域，重点探究河流输入对海湾区 CDOM 库的贡献（Stedmon 和 Markager, 2005a; Stedmon 等, 2003; Stedmon 等, 2007; Stedmon 等, 2011b; Murphy 等, 2008; Guo 等, 2014; Yang 等, 2013; Yamashita 和 Tanoue, 2008a, 2008b），而相关研究在内陆湖泊的进展却较为缓慢（张运林和秦伯强, 2007; Zhang 等, 2009, 2011b; Yao 等, 2011; 苏文等, 2015; Zhou 等, 2015a; Zhou 等, 2015b; Zhou 等, 2015c; Zhou 等,

2016a; Zhou 等, 2016b; Zhou 等, 2016c; 姚昕等, 2016)。相比之下, 内陆湖泊 CDOM 库来源的关键过程更为复杂。对于一个特定的天然湖库水生态系统而言, 其 CDOM 库的来源大致可以分为外源入湖河流 (Stedmon 和 Markager, 2005a; Zhang 等, 2011a; Toming 等, 2013; Kothawala 等, 2014; Zhou 等, 2016a)、点源与面源 (Zhou 等, 2016b)、地下水及大气降水输入 (Zhang 等, 2014a)、内源浮游生物 (Zhang 等, 2009; Stedmon 和 Markager, 2005b; Zhou 等, 2015a) 及大型沉水植物死亡降解 (Zhang 等, 2013b) 及底泥间隙水释放 (图 1.3; 姜广甲等, 2009; 陈晓玲等, 2009; Zhang 等, 2011b; 何伟等, 2011)。

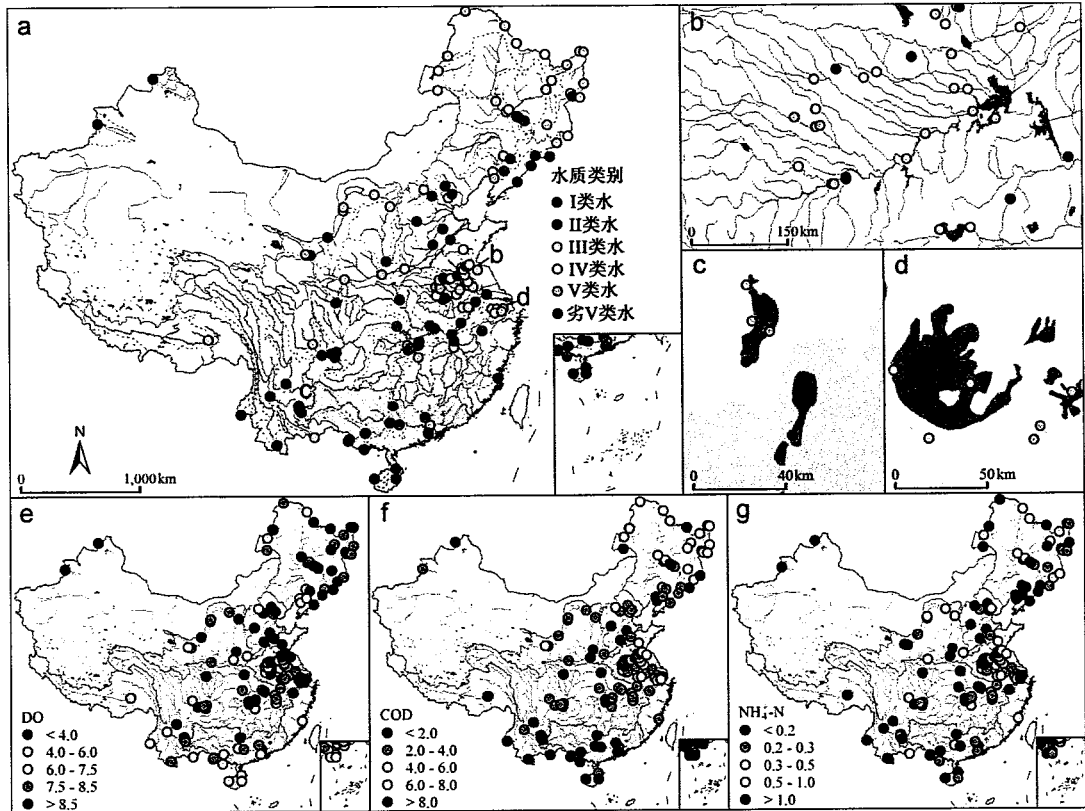


图 1.2 2006-2015 年我国水质类别、溶解氧 (DO)、化学需氧量 (COD) 及氨氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 的空间分布, 三者单位均为 mg L^{-1}

Fig. 1.2 Location of sampling sites ($n = 145$, circles) used in this study with corresponding multi-year (2006-2015) weekly mean trophic levels (a-d). The faint red-dotted line in panel “a” delineates the boundaries upstream of the individual monitoring sites. Also shown are the spatial distribution of multi-year (2006-2015) weekly mean dissolved oxygen (DO; e), the chemical oxygen demand (COD; f), and ammonium ($\text{NH}_4^+\text{-N}$; g). The three indices are all given in mg L^{-1} .

1.2 典型湖库太湖与千岛湖概况及相关科学问题

太湖位于长江三角洲, 湖面面积 2338.1 平方公里, 平均深度 1.9 米, 是我国第三大淡水湖。过去三十年间高速发展的经济促使太湖流域城市化水平迅速

升高, 这被认为是太湖水质高度空间异质性最重要的原因 (Qin 等, 2007; Zhu 等, 2013)。太湖流域北部及西北片区人口密集、城市化水平高, 与之对应的西南片区则是低矮丘陵区, 森林农田覆盖比例较高 (Yao 等, 2011)。太湖北部和西北湖区为藻型湖区, 其东南部湖区则为典型的草型湖区 (Zhu 等, 2008)。太湖的多年平均水位为海平面以上 3.3 米, 流域面积为 36900 平方公里, 流域范围内常住居民达 4000 万人。据统计, 太湖流域共有 172 条河流或渠道与该湖相通, 水网交错、水系复杂 (Qin 等, 2007), 太湖多年平均水力滞留时间约为 300 天 (Tang 等, 2010)。大部分入流水系通常位于湖泊西部与北部, 而主要出湖河流多分布在流域南部与东部, 其中最重要的出湖水道为太浦河, 该河与黄浦江相通, 最后汇入长江 (图 4.1)。太湖是长江三角洲重要的水源地, 太湖常年为周边地区人口供给饮用水及生活用水, 可满足流域内一千万以上人口的用水需求 (Qin 等, 2010)。太湖多年 (2007–2014) 平均入湖径流量和出湖径流量分别为 $104.0 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ 和 $90.9 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ 。

在整个太湖流域, 太湖除作为一个天然水域外, 还承接周边住户居民生活用水、周边农田排放废水及工厂污水 (Qin 等, 2010)。由于大量高浓度营养物质的输入, 太湖从上世纪九十年代以来, 每年夏秋两季均有大规模蓝藻 (微囊藻属 *Microcystis* spp.) 水华暴发, 水华持续时间、覆盖范围有逐步延长扩张趋势, 而在北部及西北湖区, 包括梅梁湾、竺山湾及太湖西部沿岸带等湖区, 蓝藻水华现象尤其严重 (Zhu 等, 2013)。夏季持续晴朗条件下湖湾区或沿岸湖区藻华的堆积可能导致水体溶氧极低, 水生生物大量死亡及水体发黑发臭的“湖泛”现象的出现。然而值得指出的是“湖泛”水体中 CDOM 来源究竟为何依旧未知。

作为富营养的大型生态系统, 太湖 CDOM 库的来源包括外源河流输入、雨水输入, 浮游生物死亡降解及底泥释放的内源贡献 (Yao 等, 2011; Zhang 等, 2009; Zhang 等, 2013a; Zhang 等, 2014a)。丰枯交替的水文环境究竟会如何作用于太湖 CDOM 库及组成结构依然在较大程度上为未知。每年夏秋两季, 藻类生物量激增, 形成大规模的藻华, 藻华在堆积死亡后被微生物分解, 在此过程中释放大量的 CDOM (Qin 等, 2007; Qin 等, 2010; Qin 等, 2015; Yao 等, 2011; Zhang 等, 2009; Zhang 等, 2013a; Zhang 等, 2014a; Zhou 等, 2015a)。同样, 藻代谢过程中亦会分泌大量胞外分泌物, 这部分物质在微生物作用下经过一系列复杂的转化过程, 也会转化为 CDOM。同时由于太湖为大型浅水湖泊, 风浪扰动通常能增加水体中悬浮颗粒物浓度, 并伴随着底泥间隙水中释放大量的 CDOM, 加之水动力扰动也可加快藻群落胞外分泌物的释放 (Zhou 等, 2016b)。这样一来, 内源 CDOM 释放也是该湖 CDOM 库的重要来源之一。水动力扰动会如何作用于内源 CDOM 的产生与释放依旧鲜有报道。再者, 较长的水力滞留

时间可能导致大量的 CDOM 在太湖内自西北入湖河流向东南出湖河流运移过程当中迅速降解 (Zhou 等, 2015c)。因而, 太湖这个大型浅水生态系统在 CDOM 的生物地球化学过程当中究竟扮演源还是汇的角色依然未知, 再者, 源或汇的 通量大小亦鲜见报道。

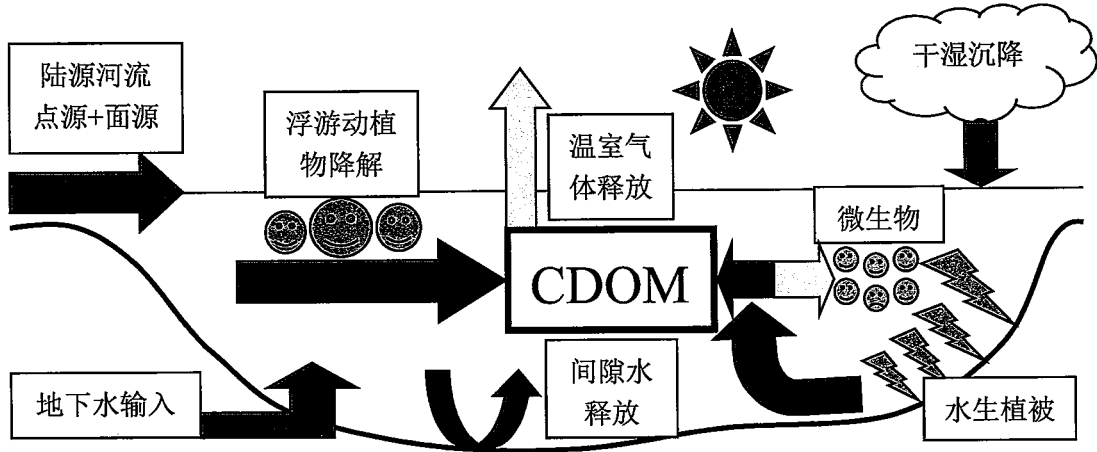


图 1.3 内陆水体 CDOM 来源与归趋示意图 (红色箭头: 外源输入; 蓝色箭头: 内源输入; 黄色箭头: 输出路径)

Fig. 1.3 Schematic of sources and sinks of CDOM to inland waters (Red arrows: allochthonous sources; blue arrows: autochthonous sources; yellow arrows: sinks)

千岛湖为钱塘江上游一个贫中营养为主导的大型人工湖泊, 水域面积 576 km², 平均水深 34 m, 为长江三角洲重要的水源供给来源 (Zhang 等, 2014b; Zhang 等, 2015), 是国家级重要水源地, 供给范围主要为长江三角洲地区, 服务人口多达一千万以上 (Zhou 等, 2016a)。千岛湖流域面积为 1.17×10^4 km², 森林与农田覆盖面积比例分别为 70% 与 15.8% (Wang 等, 2012; Zhai 等, 2014)。千岛湖上游为著名的黄山旅游景区, 周边淳安 (人口 45 万) 及大小乡镇星罗棋布。千岛湖湖面面积为 580 km², 平均水深为 34 m (其中最大深度可达 108 m), 千岛湖多年平均湖泊容积为 17.84×10^9 m³。千岛湖流域为亚热带季风气候, 上游新安江为千岛湖最重要水源, 补给类型为雨水补给。流域多年 (1961-2014) 平均降雨量为 1636.5 mm, 其中 4-7 月平均降雨量为 869.1 mm (资料来源为 <http://data.cma.cn/>), 占全年总降雨量的 53.1%, 该时段新安江来水量占多年平均来水量的 65% (Wang 等, 2012)。千岛湖又被称为新安江水库, 新安江来水量占千岛湖总入湖流量的 65% 以上。新安江多年入湖径流量变幅为 32.28×10^8 m³ 至 118.89×10^8 m³, 均值为 63.2×10^8 m³ (Wang 等, 2012)。雨季, 尤其是极端天气过程意味着将有大量悬浮颗粒物及伴生的 CDOM 随上游新安江水流注入千岛湖。对于该深水湖泊而言, 水体中 CDOM 库及组成结构很难受风浪扰动的影响。加之该湖水质大体为 I 类, 因而藻生物量较低, 浮游生物死亡降解对

CDOM 的贡献非常有限。由此认为千岛湖 CDOM 库及组成结构主要受制于外源河流输入。尽管外源河流输入对湖湾地区 CDOM 贡献多见报导 (Stedmon 等, 2003; Stedmon 和 Markager, 2005; Murphy 等, 2008; Yang 等, 2013; Guo 等, 2014), 然而对于千岛湖这类深水清洁湖泊而言, 类似研究非常有限, 再者 CDOM 库及组成结构与上游来水量究竟是否为线性关系仍然未可知。近年来随着上游黄山市及环湖周边淳安县经济迅速发展, 除正常的上游河流外源 CDOM 输入外, 两个城市及周边地区点源污染物的排放也成为了该湖 CDOM 库的重要来源之一 (Wang 等, 2012; Zhai 等, 2014; Zhou 等, 2016a; Zhou 等, 2016b)。洞悉该水源地 CDOM 点源污染源的位置能为该湖水资源管理及水资源质量控制提供重要的指导依据。作为重要的地表饮用水源千岛湖, 其水质污染的污染源来源广而杂, 由于该湖水力滞留时间很长, 一旦受到污染, 其治理与恢复尤为困难, 因而对污染源, 尤其是点源污染的认识显得尤为重要。如何利用现有光谱吸收及三维荧光等手段识别点源污染发生的位置对于水库管理与维护至关重要。

由于地理环境的差异, 各个流域河流中有机物浓度对流量大小的响应可能有所差别, 流域尺度大小不同的水体其有机物浓度对流量大小响应是否一致也不清楚, 因而上述影响 CDOM 来源的关键过程的普适性有待探讨。这也进一步说明探讨深浅湖库 CDOM 来源及驱动机制具有重要的潜在科学价值。

1.3 国内外相关研究进展

1.3.1 CDOM分析手段进展

DOM 通常定义为能通过 $0.7 \mu\text{m}$ 滤膜的有机物, DOM 除溶解性有机碳 DOC 外, 还包括溶解性有机氮 DON、溶解性有机磷 DOP 等 (图 1.4)。CDOM 为能强烈吸收短波辐射那部分的 DOM (图 1.4), 通常由腐殖酸、富里酸、蛋白质与芳香族等一系列复杂的有机质组成 (Zhang 等, 2010), 组成结构异常复杂, 运用常规的分析手段很难清楚揭示各相应丰度及组成结构。而光谱吸收在一定程度上能半定量揭示 CDOM 浓度及组成结构 (张运林, 2006; 段洪涛等, 2009)。国际上通常以 350 nm 处的吸收系数, 亦即 $a(350)$ 半定量表征 CDOM 浓度 (Stedmon 等, 2007; Yamashita 等, 2008; Spencer 等, 2012; Kellerman 等, 2015; Stedmon 等, 2015; Zhou 等, 2016a)。CDOM 吸收系数在 250 nm 和 365 nm 处的比值, 亦即 $a(250):a(365)$, 能半定量表征 CDOM 分子量大小。已有研究结果表明 $a(250):a(365)$ 越大, CDOM 分子量越小 (Helms 等, 2008; Spencer 等, 2012; Zhou 等, 2017)。CDOM 光谱斜率 $S_{275-295}$ 及 $S_{280-500}$ 的计算采用指数函数拟合的办法拟合 $275-295 \text{ nm}$ 及 $280-500 \text{ nm}$ 范围内吸收系数, 用以表征 CDOM 的芳香性 (Helms 等, 2008; Fichot 和 Benner,

2011, 2012; Spencer 等, 2012)。与 $a(250):a(365)$ 类似, $S_{275-295}$ 随 CDOM 分子量减小而增大 (Helms 等, 2008; Fichot 和 Benner, 2011, 2012; Spencer 等, 2012; Zhou 等, 2017)。CDOM 比紫外吸收 (SUVA) 为 254 nm 波长下吸收系数与 DOC 浓度的比值, 该比值随着 CDOM 的芳香程度的增高的不断增大 (Weishaar 等, 2003; Kothawala 等, 2012; Spencer 等, 2012; Zhou 等, 2017)。

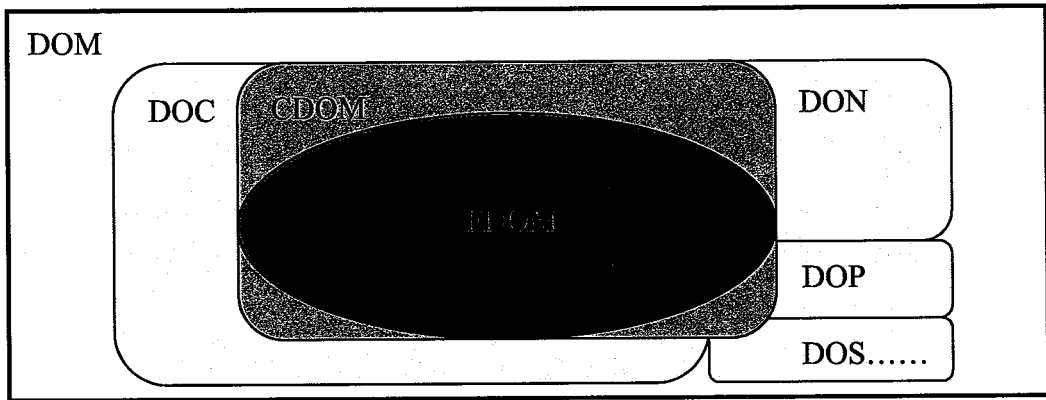


图 1.4 DOM 各组成部分的从属关系 (有色可溶性有机物 CDOM: Chromophoric DOM; 带荧光可溶性有机物 FDOM: Fluorescent DOM)

Fig. 1.4 CDOM and FDOM together represent a subfraction of the DOM pool as a whole (CDOM: Chromophoric DOM; FDOM: Fluorescent DOM)

一部分 CDOM 在短波激发条件下能发出荧光, 这部分物质被称为荧光可溶性有机物, 亦即 Fluorescent DOM (FDOM), 且 FDOM 光谱所揭示出的 CDOM 组成结构的分辨率远高于 CDOM 吸收光谱。这是因为不同荧光物质在相同激发波长下会发出不同波长的荧光, 亦即发射波长不同 (Murphy 等, 2008)。不同来源的 FDOM, 其表观荧光光谱形态具有很大的差异 (图 1.5)。正是基于这一特点, 三维荧光图谱中发射波长位置的差别即可用以半定量识别不同物质荧光强度, 从而表征 CDOM 组成结构以及各种物质在 CDOM 中的贡献率。CDOM 荧光光谱的测定方便快捷, 与传统的化学分析方法相比, 仅需简单的过滤, 能节约大量人力物力, 且能够提供与 CDOM 组成结构相关的大量信息 (刘健等, 2014; Yang 等, 2014)。PARAFAC 与主成分分析 (principal component analysis, PCA) 相结合等化学分析方法能有效解译 EEMs 组成结构信息, 并远胜于传统目视解译的寻峰法。截至目前, 大量研究致力于采用 CDOM 三维荧光 EEMs 与 PARAFAC 相结合的手段分析河口 (Stedmon 和 Markager, 2005a, 2005b; Yamashita 和 Tanoue, 2008; Guo 等, 2014)、湖泊 (Zhang 等, 2010; Zhang 等 2011a; Zhang 等, 2011b; Toming 等, 2013; Kothawala 等, 2014; Zhou 等, 2015a;

Zhou 等, 2015b)、水库 (Zhou 等, 2016a; Zhou 等, 2016b) 等生态系统中 CDOM 的来源及迁移转化规律。然而系统地研究湖库 CDOM 来源及影响因素的报道依然匮乏。

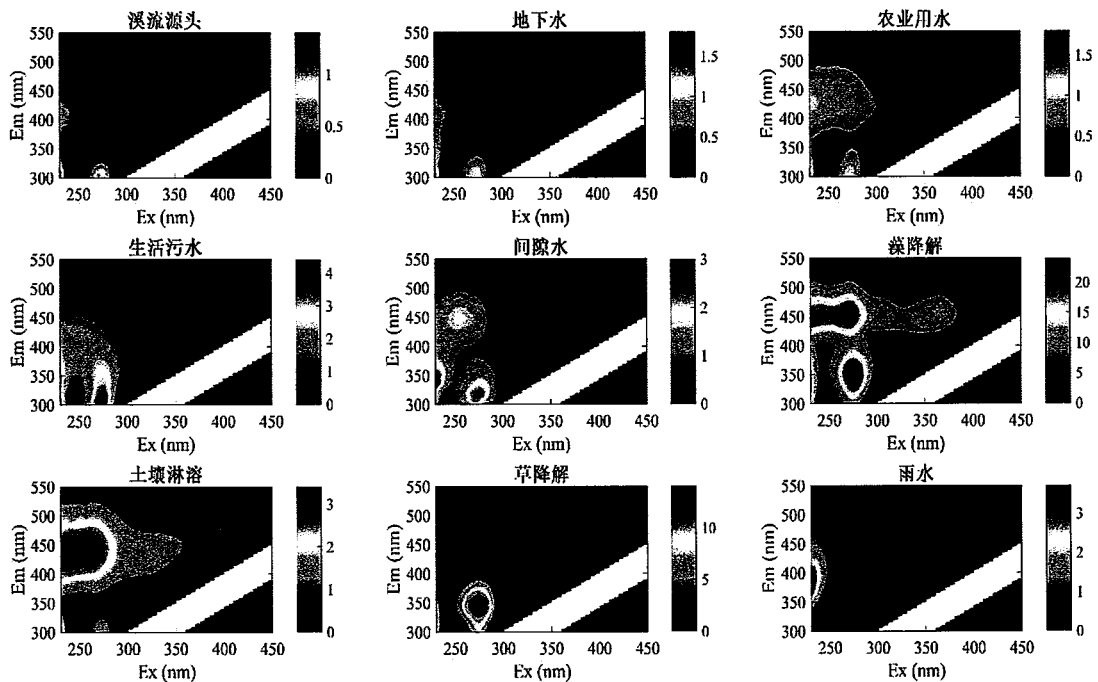


图 1.5 太湖流域九种不同来源 CDOM 表现荧光光谱特征 (拉曼单位)

Fig. 1.5 Spectral shapes of nine different sources of CDOM to Lake Taihu (in Raman unit)

值得指出的是, FDOM 仅代表在短波激发条件下能发出荧光的部分, 而 CDOM 则仅表示能强烈吸收紫外辐射的那一部分 DOM。除此之外, 还有相当一部分 DOM 在短波激发条件下不会发出荧光, 也不会强烈吸收紫外辐射。傅里叶变换离子回旋高分辨率质谱 Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra (FT-ICR-MS) 技术能在分子水平上揭示 DOM 的组成结构的动态变化。因而有不少研究利用 FT-ICR-MS 监测地表水 DOM 组成结构的差异与动态变化 (Kellerman 等, 2015; Spencer 等, 2014; Stubbins 等, 2010)。然而与 CDOM 三维荧光技术相比, FT-ICR-MS 质谱技术的预处理, 亦即固相萃取法 (Solid-phase extraction, SPE) 依然显得十分繁琐。

1.3.2 CDOM来源研究进展

对于内陆淡水水体而言, 陆源河流 CDOM 输入一般为其 CDOM 库主要来源 (Stedmon 和 Markager, 2005a; 岳兰秀等, 2005; 乐成峰等, 2008; Zhang 等, 2011a; Guo 等, 2014; Zhou 等, 2015b; 李思佳等, 2016)。有研究表明, 陆源河流输入 CDOM 浓度与流域范围内的降雨量和对应流量密切相关 (Stedmon 和 Markager, 2005a; Zhang 等, 2011a; Yang 等, 2013; Guo 等, 2014; Zhou 等, 2015b; Zhou 等, 2016a)。该类研究多集中于河

口区, 然而对于内陆湖泊, 尤其是太湖这样的大型富营养浅水湖泊, 其 CDOM 库的丰度及组成结构对上游河流来水量, 亦即丰枯情景作何响应依然有待研究。另外, CDOM 组成结构对上游来水量大小的定量响应究竟如何仍然有待于进一步研究。在城市化发展程度较高的地区, 除天然河流及降雨对土壤有机质的淋溶外, 点源 CDOM 输入也是一个重要的贡献源 (Wang 等, 2012; Zhou 等, 2016a; Zhou 等, 2016b)。有报道表明, 类色氨酸 (类蛋白类) 荧光团对于点源污染物丰度多寡反应最为敏感, 可用于识别地下饮用水、污水处理系统及受污染河流中污染物浓度 (Stedmon 等, 2011a; Hambly 等, 2010)。在空气污染严重的地区及清洁的高山高原区湖泊, 大气干湿沉降均为湖泊中 CDOM 库的重要来源 (Ballantyne 等, 2011; Luo 等, 2007; Zhai 等, 2009; Zhang 等, 2014a)。有研究表明, CDOM 吸收系数随降水量增大而减小 (Zhang 等, 2014a)。尽管湖泊生态系统中 CDOM 库主要来源于外源河流输入, 然而对于超富营养的水体, 浮游生物死亡降解及微生物代谢产物构成了 CDOM 库的重要成分 (Zhang 等, 2009; Stedmon 和 Markager, 2005b; Yamashita 和 Tanoue, 2008; Romera-Castillo 等, 2010)。有研究表明, 太湖夏季叶绿素 (Chl-*a*) 浓度与 CDOM 吸收系数 $a(355)$ 及 355 nm 激发波长下的荧光强度显著相关, 这直接反映了该超富营养水体中浮游植物代谢及降解对 CDOM 的贡献 (Zhang 等, 2009), 这同时与室内降解实验一致。随着叶绿素 *a* 浓度的骤降, CDOM 吸收系数迅速增至峰值 (Zhang 等, 2009)。然而近年来太湖部分湖湾及沿岸带夏季藻华堆积死亡降解, 偶尔出现水色发黑、溶氧降低至 2 mg L^{-1} 以下、水生生物大量死亡并伴随有 CDOM 大量释放的“湖泛”现象 (Qin 等, 2007, 2010; Duan 等, 2014; Zhou 等, 2015a)。然而“湖泛”水体中 CDOM 组成结构究竟如何以及浮游植物降解的贡献率大小依然有待研究。有研究表明, 在浅水生态系统中, 生物过程受风浪扰动作用强烈, 风浪扰动增强直接导致藻生物量增高 (Zhu 等, 2014)。因而风浪扰动增强可能间接导致 CDOM 浓度升高, 其作用机制究竟为何依然鲜有报道。由于浅水湖泊中底栖鱼类及大型无脊椎动物活动也可导致上覆水悬浮颗粒物浓度增高及间隙水中 CDOM 的释放, 其释放过程不仅包括底栖生物代谢, 还包括底栖生物活动导致的间隙水中 CDOM 释放, 而相关研究报道依然较为少见。

有研究表明, 类色氨酸类荧光团荧光强度能很好的识别污染物浓度。然而, 该类研究多集中于地下水饮用水供应、受污染的河流及污水处理系统 (Stedmon 等, 2011a; Hambly 等, 2010; Hendersen 等, 2009)。对于

受点源污染的地表饮用水源，该类研究鲜有涉及。另外以往研究大多仅限于用传统的目视识别方法判别最适宜选取做污染源识别的荧光峰(Stedmon 等, 2011a; Hambly 等, 2010; Hendersen 等, 2009)，而对污染物响应最为敏感的波段为何依然未知。

CDOM 的消亡途径主要为微生物降解 (Yamashita 和 Tanoue, 2008) 及光解 (Stedmon 和 Markager, 2005b; Zhang 等, 2007; 郭卫东和程远月, 2008; Zhang 等, 2013b; Coble 等, 2007; Bianchi, 2011; 冯可心等, 2016; 周起超等, 2016)。由于 CDOM 与微生物广泛存在，因而自然界内所观测到的 CDOM 空间分布通常是其产生与消亡的动态平衡的瞬时态。了解自然环境下 CDOM 来源与相应的影响因素对于正确把握区域内碳循环规律一直是地球化学领域的核心问题，同时也有益于全球碳循环的理解。

1.3.3 文献计量学结果

为进一步科学探讨 CDOM 领域研究热点及相关科研人员工作进展，准确把握 CDOM 研究领域未来研究动向，本节运用 CDOM 研究领域最为核心的关键词，亦即“Chromophoric dissolved organic matter”或“Colored dissolved organic matter”或“CDOM”或“Fluorescent dissolved organic matter”或“FDOM”检索 Web of Science 科学引文库，检索年限为 1990-2016 年。一共检索得到 1806 篇论文相关数据。

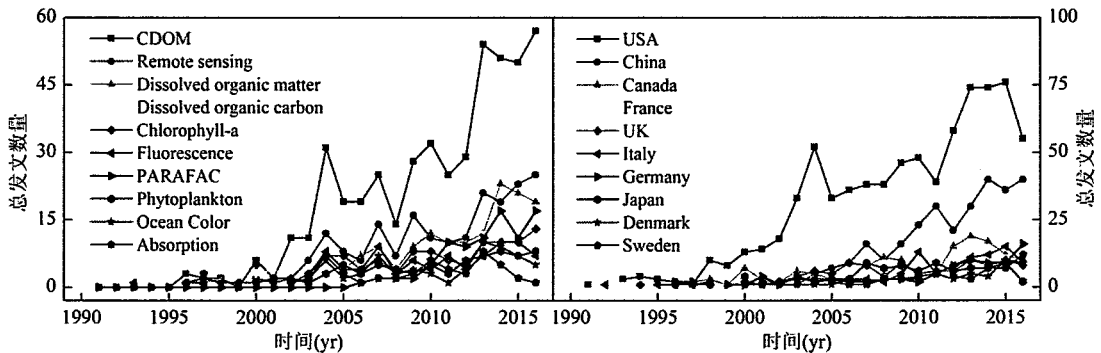


图 1.6 1990-2016 年 CDOM 相关领域排名前十的关键词及相关研究第一单位国籍出现的相关文章数目随时间变化情况

Fig. 1.6 Variations of total publications with the top ten CDOM-related key words and countries conducted the aforementioned research works from 1990 to 2016.

表 1.1 中为检索结果中出现次数排名前 15 的关键词、第一单位国籍及作者（包括合作作者）姓名的相关情况。由此可以看出排名前十的关键词内除排在第二的 Remote sensing、第五的 Chlorophyll-a 及第八的 Phytoplankton 及第九的 Ocean Color 外，其他诸项均直接与 CDOM 相关。1990 年 Coble P. 博士开创地将运用三维荧光技术 EEMs 解析黑海 CDOM 组

成结构后 (Coble 等, 1990), CDOM 相关文章数量便开始呈突飞猛进的态势增长 (图 1.6)。值得指出的是 PARAFAC 技术相关文章数量自 2003 年 Stedmon C.A. 博士将其用以解析 CDOM 组成结构之后 (Stedmon 等, 2003), 相关发文量也大幅上升, 近十年来发展尤为迅猛 (图 1.6)。由此亦可预见其未来十年乃至数十年内依然有可能是 CDOM 研究领域中的重要手段之一。

表 1.1 1990-2017 年排名前 15 的 CDOM 相关研究的关键词、开展研究第一单位的国籍以及作者 (包括合作作者) 姓名出现次数

Table 1.1 Frequency of the top 15 keywords, countries, and authors conducted the aforementioned CDOM-related researches from 1990 to 2017

检索 排名	关键词检索结果		国籍检索结果		作者检索结果	
	CDOM 相关关键词	记录数	作者国籍	记录数	作者姓名	记录数
1	CDOM	474	USA	780	Zhang Y.L.	39
2	Remote sensing	198	China	288	Vione D.	36
3	Dissolved organic matter	158	Canada	146	Hu C.M.	35
4	Dissolved organic carbon	116	France	110	Blough N.V.	33
5	Chlorophyll-a	106	UK	106	Stedmon C.A.	32
6	Fluorescence	93	Italy	104	Minero C.	29
7	PARAFAC	88	Germany	90	Maurino V.	27
8	Phytoplankton	75	Japan	84	Qin B.Q.	24
9	Ocean Color	69	Denmark	59	Vincent W.F.	22
10	Absorption	56	Sweden	55	Clark C.D.	21
11	Water quality	44	Australia	53	Hoge F.E.	21
12	Optical properties	42	Spain	53	Minella M.	21
13	Estuaries	41	Finland	46	Osburn C.L.	21
14	Photochemistry	40	Poland	36	Alvarez-Salgado X.A.	20
15	Absorption coefficient	37	India	35	Granskog M.A.	20

CDOM 相关研究最多的三个国家分别为美国、中国及加拿大 (表 1.1), 美国仍然在该领域占据着难以撼动的主导地位, 然而值得指出的是近十年来 CDOM 在中国的相关研究增长迅猛 (图 1.6)。CDOM 领域内的作者姓名出现频次排名第一的为 Zhang Y.L., 前十名中还有排名第八的 Qin B.Q. 均为中国人 (表 1.1), 这也在很大程度上说明我国 CDOM 领域的相关研究在近十年内取得长足进展, 相关工作的开展为我国湖库水体 CDOM 来源、迁移转化的相关机理的阐述提供了重要科学支撑。值得指出的是除

PARAFAC 之外，水色遥感的相关研究在近年来异军突起，加之该技术具有高时间与空间分辨率、以及能够节约大量人力物力的相关优势，因而该技术将会在未来十年乃至更长时间内引领 CDOM 相关研究主要分析技术。由于目前仍是 EEMs-PARAFAC 技术相结合主导 CDOM 相关研究，因而本文中主要用到的依然是 EEMs-PARAFAC 相结合的办法以探讨湖库 CDOM 来源及影响因素。

1.4 研究目标与研究思路

本文放眼全国不同类型湖库，聚焦大型富营养浅水湖泊太湖与大型贫中营养深水水库千岛湖两类水体性质存在较大差异湖库，探讨典型深浅湖库 CDOM 来源、组成结构及影响 CDOM 丰度与组成结构的驱动因素（图 1.6）。

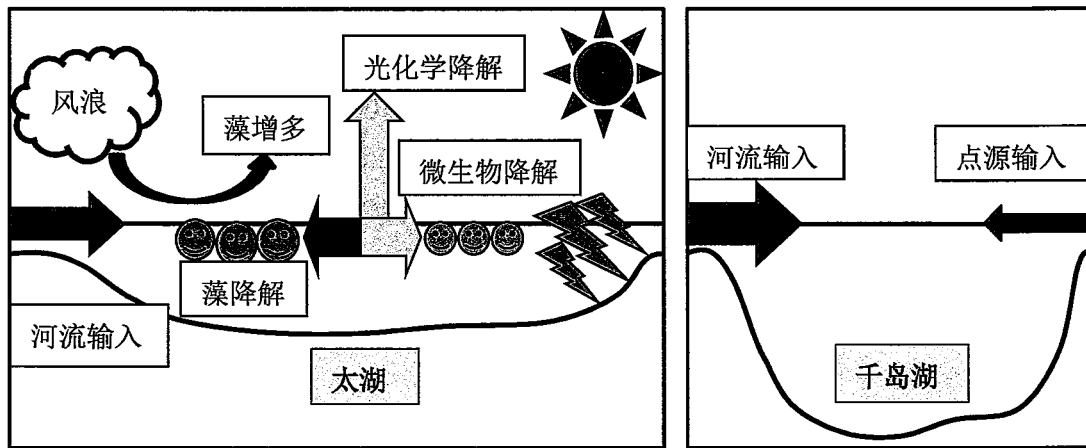


图 1.7 太湖与千岛湖 CDOM 组成来源的关键过程及驱动机制（红色箭头：外源输入；蓝色箭头：内源输入；黄色箭头：输出路径）

Fig. 1.7 Schematic of key sources of CDOM to Lake Qiandao (left panel) and Lake Taihu and the associated driving mechanisms (right panel; red arrows: allochthonous sources; blue arrows: autochthonous sources; yellow arrows: sinks)

对于大型富营养浅水湖泊太湖而言，CDOM 来源一般包括内、外源两项，外源主要包括河流携带的陆源土壤有机质输入，而内源则主要包括浮游藻类及其他水生生物死亡后经微生物降解输入（图 1.7）。太湖作为典型的大型浅水湖泊，CDOM 在该水体运移过程中，时刻经历较强的风浪扰动。风浪扰动大小对该水体 CDOM 浓度与组成结构的影响截至目前依然未知（图 1.7）。再者，由于太湖富营养程度很高，近三十年夏秋季蓝藻水华大规模暴发，严重影响该水体正常的饮用水及生活用水供应。晴朗夏日藻华堆积死亡后，可能导致相应湖区出现水色发黑、溶氧量极低、水生生物大量死亡发臭的“湖泛”现象（图 1.7）。揭示“湖泛”水体 CDOM 来源显得尤为重要。而太湖作为典型湿地，CDOM 在太湖内自

西北向东南迁移过程中不断经历着微生物降解及光化学降解，而且降解程度较高（图 1.7）。了解太湖这一生态系统对 CDOM 降解通量对于环保部门制定环境规划具有重要的指导意义。

对于大型贫中营养深水人工水库千岛湖而言，CDOM 来源主要由外源河流输入所决定（图 1.7），上游新安江为千岛湖主要支流。然而由于新安江上游流经重要的旅游城市黄山，千岛湖周边为淳安县，亦为重要的旅游区，随着经济及城市化水平的不断提高，污水管的破裂造成污水泄漏或是极端天气可能导致点源污染 CDOM 进入千岛湖（图 1.7）。在上游新安江河口，由于营养盐浓度偏高，可能有较低浓度的藻类 Chl-*a*，然而值得指出的是这部分藻颗粒死亡降解后可能释放一定量的生物作用内源 CDOM，这部分生物作用 CDOM 的贡献率微乎其微。

本文主要关注典型深浅湖库太湖及千岛湖 CDOM 来源及相应影响因素，然而相关影响因素的普适性如何有待考究。我国是个多湖库国家，湖库是目前全球范围内最重要的地表水源。湖库中存在较高浓度的 CDOM 能导致饮用水处理过程中大量致癌物质的释放。而目前大部分湖泊均经历较为严重的富营养化过程，部分湖泊富营养程度较高。而气候变化在我国各个地区的表现形式有所差异。受气候变化与富营养化的双重影响，CDOM 浓度与组成结构变化究竟会何去何从是一个值得探讨的重要议题。因而了解湖库 CDOM 来源及相应影响因素对于正确把握未来气候变化及城市化发展对湖库 CDOM 丰度及组成结构的影响具有重要的指导意义。

1.5 研究内容

(1) 结合全国范围内 17 个湖泊及相关支流共计 1441 个野外观测样品及室内污水与溪流源头水混合实验、富营养水与饮用水库水混合实验、原位陆源水与藻草光降解实验，判定各吸收光谱指标及荧光光谱指标对于判定 CDOM 组成结构差异的优劣。结合稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C-DOC}$ 及比紫外吸收结果，试图提出荧光峰 C 与 T 积分比值，亦即 $I_C:I_T$ 用以表征 CDOM 组成结构及陆源 CDOM 输入，物理意义非常清晰。与传统的 CDOM 吸收与荧光指标相比，该指标 $I_C:I_T$ 表现出信噪比高、覆盖信息全及对 CDOM 组成结构变化反应灵敏等巨大的优越性。

(2) 探讨水文条件（径流量与水位）等影响下的外源河流输入 CDOM 对太湖 CDOM 库浓度及组成结构的影响。结合上游来水量，探讨外源河流输入对太湖 CDOM 吸收系数、化学需氧量、相对分子量大小、内腐殖酸所占比重的影响。揭示了太湖上游三条主要支流殷村港、大浦河、长兜港剖面上稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C-DOC}$ 及 $\delta^{15}\text{N-DON}$ 组成结构在不同空间、不同水文条件下的差异。同时，在研究外源河流 CDOM 输入的研究基础上，进一步结合千岛湖上游新安江逐日

来水资料,建立上游来水量与千岛湖悬浮颗粒物、CDOM 吸收光谱指标及荧光光谱组成结构指标的定量关系。利用稳定性同位素 $\delta^2\text{H}$ 及 $\delta^{18}\text{O}$ 揭示上游来水对下游千岛湖同位素结构的影响。运用实时的理化分析及荧光探头等设备试图探讨上游新安江来水在垂向上对 CDOM 组成结构的影响。

(3) 结合野外观测结果及原位扰动实验,探讨不同风浪条件下湖水基本理化特征、CDOM 表观荧光组成特征及差异。研究湖湾区与敞水区风浪条件的差异及该差异对不同湖区 CDOM 组成结构的影响。结合原位扰动实验,试图探讨增强的扰动条件是否能影响 CDOM 组成结构。在前面风浪扰动促进生物作用 CDOM 释放量增加的研究基础上,进一步对比分析藻华期和非藻华期太湖 CDOM 浓度及组成结构的差异。研究太湖污染最严重区域藻华暴发期 CDOM 组成结构的差异及“湖泛”发生期间 CDOM 光谱吸收及荧光光谱结构特征,并结合野外观测结果与原位培养实验,系统分析“湖泛”暴发期间相关水域 CDOM 的来源,判定藻死亡降解是否为“湖泛”水域 CDOM 库的主要贡献者。

(4) 结合 2008 年以来太湖季度观测结果及 2008 年 10 月开展的高空间密度观测结果,运用主成分分析 PCA 等手段首先将太湖分为 CDOM 富集区及消亡区,在此基础上进一步对比分析不同区域 CDOM 吸收及荧光光谱的差异,并结合逐季度的野外观测结果,探讨太湖生态湿地究竟是作为 CDOM 的源还是汇,如果是汇,这个汇的大小,亦即针对于 DOC 的年降解通量究竟有多大。

(5) 试图结合千岛湖野外观测结果及室内污水添加实验,并利用相应荧光光谱平行因子分析的组分与污水添加比例的关系,判定对污水添加比例响应最敏感的组分,并进一步利用相应组分与 Chl-*a* 相关关系,对不符合条件的组分一一排除,得出了监测点源污染的最佳荧光波段,并利用野外观测的相应荧光组分荧光强度分布的出现频率,利用 95% 的置信区间,探讨千岛湖流域出现点源污染的潜在发生区域。继而判定该区域是否与居民点范围一致,进一步证实荧光组分示踪点源污染的可行性与优越性。

1.6 技术路线

本文重点以大型富营养浅水湖泊—太湖及大型贫中营养深水水库—千岛湖为研究对象,探讨典型湖库 CDOM 组成来源的关键过程及驱动机制(图 1.8)。

1.7 创新点

本研究的创新点主要包括以下几点:

(1) 首次提出了 CDOM 三维荧光峰积分比值以判定 CDOM 组成结构的变化,尤其是用以判定外源 CDOM 输入的动态变化。该比值与目前国际上通用的 CDOM 吸收光谱与荧光光谱相关指标相比,物理意义清晰、信噪比更高,因而具

有更为显著的优越性。

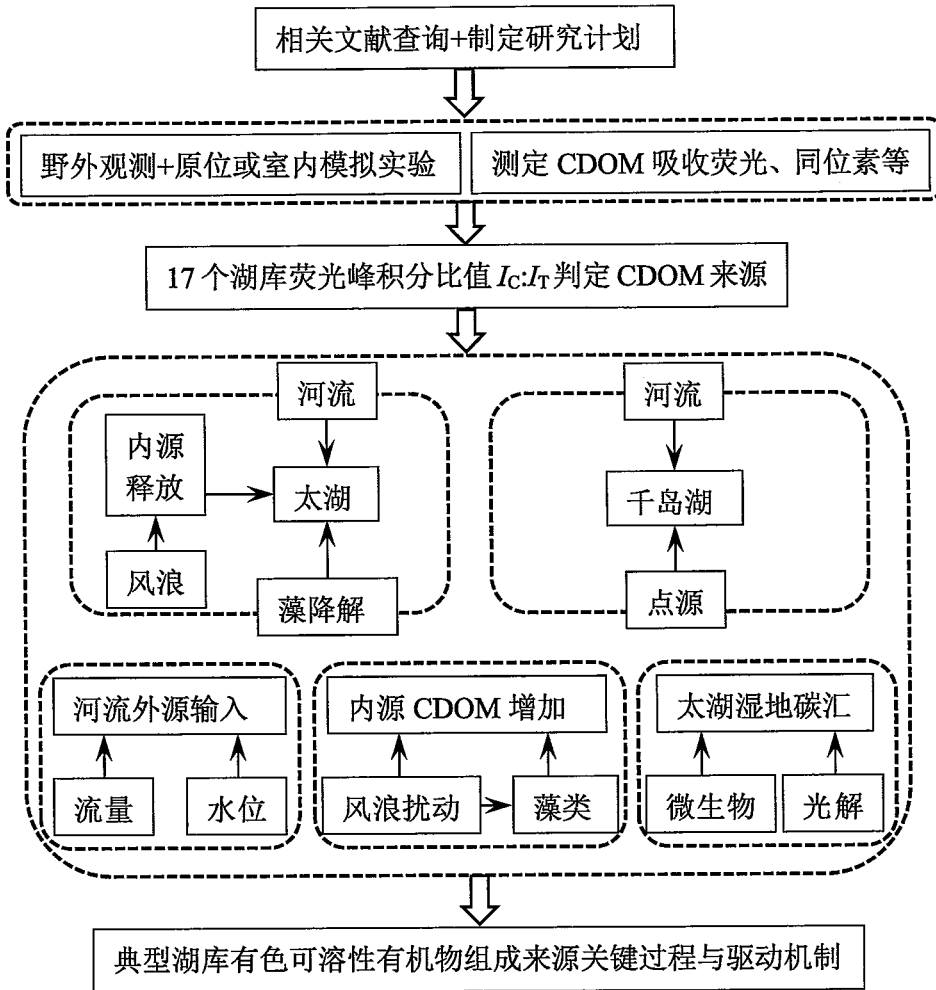


图 1.8 典型湖库 CDOM 来源及影响因素

Fig. 1.8 Sources of CDOM and the associated driving forces in lakes and reservoirs

(2) 揭示了太湖这一大型富营养浅水水体上游来水条件及不同水文条件下陆源输入对太湖 CDOM 的贡献率。结合稳定性同位素 $\delta^2\text{H}$ 及 $\delta^{18}\text{O}$ 、实时荧光探头及室内分析结果，定量分析了上游来水量对下游千岛湖 CDOM 丰度及组成结构的影响。

(3) 首次结合野外观测与原位实验，探讨了风浪水动力扰动对太湖这一大型浅水水体中内源 CDOM 库丰度与组成结构的影响。并首次揭示了藻死亡堆积降解引起的“湖泛”现象中 CDOM 的来源。并就太湖生态湿地作为 CDOM 的源/汇特征及源/汇通量进行估算。

(4) 通过室内污水添加实验，分析了每个荧光组分对污水添加比例的响应情况。结合野外观测结果，识别了对污水响应最为敏感的荧光组分。并利用 95% 的置信区间半定量地识别了千岛湖潜在点源污染的范围与强度。并为生活污水点

源污染在线荧光监测探头的设计提供了新的思路。

2 湖库 CDOM 来源识别新指标及其空间差异

就目前而言,控制内陆水体 DOM 转化的关键过程依然在很大程度上为未知,因而对于这些过程如何影响内陆水体碳循环及大气中 CO₂ 通量与转化依然知之甚少 (Fichot 和 Benner, 2012; Stedmon 和 Markager, 2005a; Zhang 等, 2010)。内陆水体 (湖泊、水库、河流及湿地等) 通常具有较高的初级生产力及次级生产力 (Zhang 等, 2009; Zhang 等, 2010; Zhou 等, 2015a)。对于初级生产力较高且微生物活动频繁的水体而言,内源 DOM 通常对整个 DOM 库贡献率较大 (Osburn 等, 2011; Tang 等, 2010; Zhou 等, 2015a; Zhou 等, 2016c)。内陆水体在 DOM 经微生物或光化学降解过程中可能释放大量 CO₂ (Osburn 等, 2011; Weyhenmeyer 等, 2015), 因而了解哪些过程控制内陆水体 DOM 的迁移转化显得至关重要。CDOM 的相关介绍可参见第一章第 1.3 节。CDOM 在经微生物及光化学降解后可释放大量无机营养盐, 因而能在一定程度上影响天然生态系统的初级生产力 (Murphy 等, 2008; Zhang 等, 2011a)。CDOM 浓度与组成结构还对微量元素的迁移与有效性具有重要的潜在影响 (Chen 等, 2003; Murphy 等, 2008; Zhang 等, 2011a)。因此, 有效区分内外源 CDOM 及控制内陆水体 CDOM 迁移转化过程的机制对于了解内陆水体碳循环过程具有重要的实际意义。

CDOM 来源复杂多样, 包括物理化学过程及微生物再造过程 (Fellman 等, 2011; Guo 等, 2014; Hood 等, 2007; Murphy 等, 2008; Osburn 等, 2012; Spencer 等, 2014), 并且由一系列复杂的有机物组成 (Stedmon 和 Markager, 2005a)。由于 CDOM 结构纷繁复杂, 其在内陆水体中迁移转化过程亦相当复杂, 运用传统的化学分析手段很难有效揭示其动态变化及组成结构变化的控制因素 (Coble 等, 1990; Stedmon 和 Markager, 2005a)。三维荧光光谱 EEMs 却能有效提供 CDOM 来源及组成结构的大量信息 (De Laurentiis 等, 2012; Zhang 等, 2011a), 且测量过程简单, 前期处理过程对人力的要求很少 (Chen 等, 2003; Murphy 等, 2008)。与 CDOM 吸收光谱相比, 荧光光谱 EEMs 具有更高的分辨率, 这是由于 CDOM 荧光能有效甄别在相同激发波长的作用下发出不同波长荧光的各类物质 (Murphy 等, 2008)。大量研究结果表明, 平行因子分析 PARAFAC 能有效解译 EEMs 中的指纹信息, 这比传统的寻峰法更能有效揭示 CDOM 中关键的荧光信息 (Fellman 等, 2010; Murphy 等, 2013; Stedmon 和 Markager, 2005a)。然而值得指出的是, PARAFAC 模型的结果, 包括组分的个数及组分峰的位置均随置入模型的数据, 亦即随所采集的样品所决定, 这便使得不同生态系统中采集的样品结果之间难以进行有效的比较。

在山区饮用水湖泊及沿海水体, CDOM 库通常以陆源类腐殖酸, 亦即激发与发射波长为 320-360/420-480 nm (C 峰) 为主 (Coble, 1996, 1998, 2007), 这部分 CDOM 是陆源土壤有机质及地表枯枝落叶经降解后产生 (Borisover 等, 2009; Osburn 等, 2012; Stedmon 和 Markager, 2005a; Yamashita 等, 2008; Yang 等, 2015a; Yang 等, 2013; Zhang 等, 2011a; 王齐磊等, 2015; Zhou 等, 2015b; Zhou 等, 2016b)。与之形成鲜明对比的是具有较长水力滞留时间的富营养水体, 其 CDOM 库通常以类色氨酸荧光团 (T 峰为主), 亦即激发/发射波长分别为 225-230 (275) /340-350 nm, 该荧光团通常与水生生物 (尤其是藻) 的生物量及微生物降解过程息息相关 (Stedmon 和 Markager, 2005b; Yamashita 和 Tanoue, 2004; Zhang 等, 2009; 李典宝等, 2014; Zhou 等, 2015a; Zhou 等, 2016a; Zhou 等, 2016c)。相比于当前广泛使用的荧光指数 (McKnight 等, 2001; Cory 和 McKnight, 2005; Huguet 等, 2009), 不同位置荧光峰的积分及其相互间比值能有效判定 CDOM 荧光结构的变化, 并能避免以单一激发波长几个荧光值之间的比值作为荧光指数的低信噪比情况 (Chen 等, 2003)。

本节研究中, 通过结合野外 17 个跨不同营养级别的湖泊与支流 ($n = 1441$) 及室内混合实验和光降解实验 ($n = 120$), 全面阐述类腐殖酸荧光峰与类色氨酸荧光峰比值特征及其变化, 进而揭示 $I_C:I_T$ 能否用以有效判定内陆典型湖库 CDOM 来源及组成结构的变化。通过将 $I_C:I_T$ 与当前国际上通用的 CDOM 吸收及荧光指标作比较, 并结合稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C-DOC}$ 及平行因子分析 PARAFAC 结果, 进一步探究荧光峰比值 $I_C:I_T$ 在揭示内陆典型深浅湖库 CDOM 来源及组成结构变化方面的普适性和优越性。

2.1 材料与方法

2.1.1 野外样品采集及样点分布

自我国长江中下游平原、云南高原、青藏高原及西北地区 17 个湖泊及支流采集共计 1441 个表层 (0.5 m) 样品, 湖泊营养级别从贫营养跨至富营养, 海拔跨度自 < 10 m 增至 > 3000 m (图 2.1; 表 2.1)。由于 pH 在一定程度上影响 CDOM 表观荧光结构 (Köhler 等, 2013; Timko 等, 2015), 因而野外水体 pH 采用 Yellow Springs Instruments (YSI) 6600 V2 多参数水质仪当场测定。野外采样过程中, 水样全部低温黑暗保存, 保温箱内置入冰块, 结束采样后, 样品在一小时内运回实验室, 并立即过滤。在 8 月采集的一小部分样品, 未能当天过滤完则将样品储存在 -20 °C 环境内以防止由于较高温度而引起的微生物降解。所有过滤过程在两天之内完成。已有的研究表明, 冷冻原水样品两天并未产生 CDOM 吸收系数的显著变化 (Zhang 等, 2011a)。过滤后的样品在 4 °C 的黑暗中储存, 用

于 CDOM 光谱吸收和三维荧光光谱测定。CDOM 光谱吸收和三维荧光光谱测定过程一般控制在三天内完成，并且所有指标的测定在现场取样后一周内完成。

表 2.1 本文所研究的图 2.1 中所示 17 个水体面积、海拔、平均深度及样品个数等信息

Table 2.1 Surface area, elevation, and mean depth of the seventeen study lakes shown in Fig. 2.1 and the number (N) of samples from the individual lakes used in this study.

湖泊名称	面积 (km ²)	海拔 (m)	深度 (m)	N	湖泊名称	面积 (km ²)	海拔 (m)	深度 (m)	N
博斯腾湖	1228	1048	9	46	洪湖	413	25	1.3	15
青海湖	4583	3196	21	22	东湖	33	20	2.5	9
泸沽湖	49.5	2685	40	60	梁子湖	304.3	20	3	10
程海	77.2	1503	25.7	56	天目湖	7.3	21	11	716
洱海	256.5	1972	10	60	千岛湖	580	108	34	60
滇池	330	1886	5	56	太湖	2338.1	3.3	1.9	83
抚仙湖	216.6	1723	95.2	69	傀儡湖	6.7	2.9	1.5	66
阳宗海	30	1770	22	40	杭州西湖	6.4	10	2.3	51
三峡水库	1084	175	36	22					

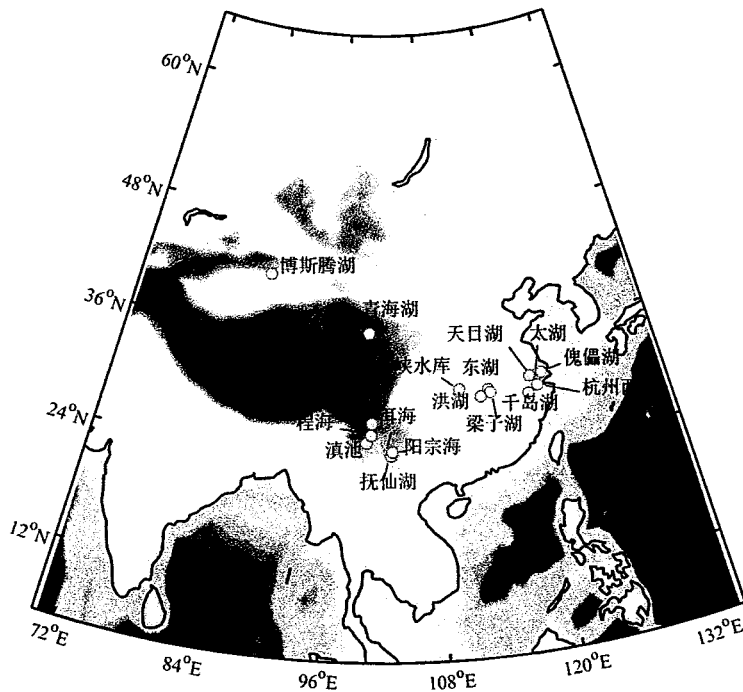


图 2.1 我国 17 个研究湖泊的地理位置，颜色表征海拔高度

Fig. 2.1 Location of the seventeen studied inland waters in China.

Colors indicate elevation.

2.1.2 污水及富营养水添加实验

为了验证 $I_c:I_T$ 是否能有效判定 CDOM 来源及组成结构的变化,因而在室内开展污水与富营养水添加实验。污水样品 ($\text{DOC} = 120.8 \pm 0.7 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.7 \pm 0.0$; 为三组平行) 采集于南京市江宁区污水处理厂附近,该污水厂污水中约 80% 源自家庭生活用水。污水添加实验按照体积比分别为 0%、0.5%、1%、2%、4%、6%、8%、16%、32%、64%、100% 比例添加 (三组平行) 至溪流源头水 ($\text{DOC} = 1.70 \pm 0.04 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.5 \pm 0.1$), 该溪流水采集自南京市紫金山。污水添加实验采用容量瓶定容 (100 mL, 三组平行, $n = 33$)。类似的, 自富营养湖泊太湖梅梁湾湖区中国科学院太湖生态系统研究站 TLLER 附近采集三组水样 ($\text{DOC} = 3.96 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.3 \pm 0.1$)。三组富营养水分别按照体积比为 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100% 添加至从饮用水湖泊天目湖采集的水样 ($\text{DOC} = 2.35 \pm 0.10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.7 \pm 0.2$) 中, 亦采用容量瓶定容 (100 mL, 三组平行, $n = 33$)。污水与富营养水添加完成后, 放置在转速为 200 rpm、温度为 $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下旋转 1 h 使得污水与溪流源头水、富营养水与饮用水之间充分反应。样品的过滤参照野外样品, DOC 的测量为 $680 \text{ }^\circ\text{C}$ 环境下高温灼烧后测定。CDOM 吸收与荧光光谱的测定按照野外样品操作办法在 24 h 内完成测定。

2.1.3 光化学降解实验

为了进一步检验荧光峰积分比值 $I_c:I_T$ 对光化学降解过程作何方式和程度的响应, 陆源 CDOM 及水生植物降解得到的 CDOM 分别置于自然环境下进行光降解, 实验地点为中国科学院太湖生态实验站 (Taihu Laboratory for Lake Ecosystem Research, TLLER) 周边地区。陆源 CDOM 水样为丰水季节采集自太湖支流, 位于无锡市的吴塘门河, 详见 Zhang 等 (2013b)。水生植物马来眼子菜 *P. malaiianus*, 是太湖及我国许多湖泊中一种常见的沉水植物 (Qin 等, 2007)。2009 年夏季自草型湖区胥口湾采集马来眼子菜株体。首先用蒸馏水将株体清洗干净, 继而将叶片与茎切成细条状, 然后将植物残体放置在 10 L 预先清洗过的透明玻璃瓶中, 盛满蒸馏水, 然后置于黑暗环境下培养, 详细培养方案可以参见 Zhang 等 (2013a)。陆源 CDOM 与沉水植被降解 CDOM 样首先经过 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 孔径的 Millipore 滤膜过滤掉微生物, 然后置于天然环境下接收太阳光照。

首先采用 10% 弱酸将透明石英试管 (60 mL) 浸泡清洗, 随后反复清洗试管, 用以装盛 CDOM 样品以完成光降解实验。试管顶端包裹透明薄膜以阻止灰尘的进入及各种潜在污染。CDOM 样品采集自降解过程的第 0-7 天和第 9 天, 详见 Zhang 等 (2013b)。陆源 CDOM 及水生生物降解所得 CDOM 样品的光降解实验

均设置三个平行作为参比 ($n = 54$)。

2.1.4 CDOM吸收光谱的测定

CDOM 样品过滤过程首先为滤经预先高温灼烧(450 °C 烧 4 小时)的 47 mm 直径的 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜 (0.7 μm 孔径), 然后通过经 Milli-Q 纯水漂洗的 25 mm 直径的 Millipore 膜纤维素滤膜 (0.22 μm 孔径) 过滤样品, 以测定 CDOM 吸收光谱和三维荧光光谱。使用匹配的 5 cm 比色皿置于 Shimadzu UV-2450PC UV-Vis 分光光度计内测定吸光度值, 吸光度测定范围设定为 200-800 nm 之间, 间隔为 1 nm。Milli-Q 超纯水用作空白。在每个波长 (λ) 的吸光度测量值通过减去在 700 nm 处的相应吸光度值进行基线校正。吸收系数使用以下公式求得:

$$a(\lambda) = 2.303 \times D(\lambda) / r \quad (2.1)$$

其中 $a(\lambda)$, $D(\lambda)$ 和 r 分别是波长 λ 处的 CDOM 吸收系数, 波长 λ 处的校正吸光度和比色皿路径长度 (单位为 m 计)。在本研究中, 使用 $a(350)$ 表达 CDOM 的相对浓度, 该值已广泛用于 CDOM 研究中 (Stedmon 等人, 2007; Osburn 等人, 2011)。光谱斜率 $S_{275-295}$ 及 $S_{280-500}$ 的计算采用以下指数函数通过在 275-295 nm 及 280-500 nm 范围上的非线性拟合计算得到:

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) \times e^{[S(\lambda_0 - \lambda)]} \quad (2.2)$$

其中 $a(\lambda)$ 和 $a(\lambda_0)$ 分别是在波长 λ 和参考波长 $\lambda_0 = 440$ nm 下校正后的 CDOM 吸收系数。 $S_{275-295}$ 及 $S_{280-500}$ 表示 CDOM 光谱斜率, 这两个值越小, CDOM 芳香性越高, 亦即陆源类腐殖酸浓度较高 (Helms 等, 2008; Zhou 等, 2017)。光谱斜率比 (S_R) 定义为在波长范围 275-295 nm 至 350-400 nm 的光谱斜率 (即 $S_{275-295}/S_{350-400}$) 的比值。其中 $S_R < 1$ 和 > 1 分别反映强烈的陆源 (外源) 土壤有机质和原位 (内源) 藻草等水生生物降解来源的 CDOM 信号。有研究表明, 太阳辐射可能导致 CDOM 样品的 S_R 显著增加 (Helms 等, 2008)。使用 CDOM 吸收系数在 250 和 365 nm 处的比率, 即 $a(250):a(365)$ 以半定量地表征 CDOM 相对分子量大小, 该比例随着 CDOM 相对分子量及腐殖化程度的减小而增加 (Helms 等, 2008; Zhang 等, 2013b)。DOC 浓度的测定是通过 TOC-V CPN (日本东京岛津公司) 经高温灼烧 (~680 °C) 予以测定。比紫外吸收 SUVA 为 254 nm 处 CDOM 吸收系数, 亦即 $a(254)$ 与 DOC 浓度的比值。SUVA 与 CDOM 的腐殖化程度及芳香性呈正比, 亦即该值越大, CDOM 腐殖化及芳香性程度越高, 陆源输入信号越强烈。

2.1.5 CDOM荧光光谱的测定

采用配有 700 V 电压氙灯的日立 F-7000 荧光光谱仪 (Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan) 测定 CDOM 样品的激发发射三维荧光光谱 EEMs。三维荧光光谱扫描的激发和发射光谱范围分别设定为 200-450 nm (间隔为 5 nm) 和 250-600 nm (间隔为 1 nm), 激发和发射光谱测定时的狭缝宽度均设定为 5 nm。水拉曼效应的矫正方法为 EEMs 通过扣除 Milli-Q 超纯水空白样品予以实现。根据 Hitachi F-7000 使用手册中推荐的程序校正仪器响应的光谱效应校正, 包括激发和发射光谱校准两方面。在激发扫描模式中使用罗丹明 B 作为标准物和单侧磨砂红色过滤器校准激发光谱, 而在同步扫描模式中采用扩散器校准发射。随后采用 FL-Solution 2.1 软件 (仪器自带软件) 对导出的 EEMs 进行仪器内部校正。

逐日测定纯水三维荧光光谱, 并用当天的纯水拉曼峰校准所有三维荧光光谱的荧光强度, 亦即 EEMs 每个激发/发射波长下荧光强度与激发波长 350 nm 下, 发射波长 371-428 nm 下荧光强度积分的比值。定标后采用拉曼单位 Raman unit (R.U.), 与常用的硫酸奎宁单位 quinine sulfate unit (QSU) 相比, 1 R.U. = 13.04 QSU。采用新近开发的 MATLAB 软件下 drEEM 工具包进行瑞利散射校正 (Murphy 等, 2013)。内滤波效应校正方法根据以下公式 (McKnight 等, 2001):

$$F_{\text{cor}} = F_{\text{obs}} \times 10^{(A_{\text{Ex}} + A_{\text{Em}})/2} \quad (2.3)$$

其中 F_{obs} 和 F_{cor} 是校准前后的三维荧光光谱的荧光强度, A_{Ex} 和 A_{Em} 是相应的 EEMs 中激发和发射对应波长的吸光度。

$I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 的计算参照下式:

$$I_{\text{C}}:I_{\text{T}} = \frac{\sum(\text{peak C})}{\sum(\text{peak T})} = \frac{\sum_{320}^{360} \text{Ex} \sum_{420}^{480} \text{Em}}{\left(\sum_{225}^{230} \text{Ex} + \sum_{275}^{275} \text{Ex}\right) \sum_{340}^{350} \text{Em}} \quad (2.4)$$

由于该值为比值, 因而激发与发射波长的间隔并没有严格限制, 在本节研究中激发与发射波长的间隔分别设置为 5 nm 与 1 nm。

当前国际上广泛使用的三个荧光指数, 包括腐殖化指数 HIX、内源生物活性指数 BIX 以及荧光指数 FI_{370} 。腐殖化指数 HIX 的计算是发射波长为 435-480 nm 与 300-345 nm 波段内的荧光强度积分的比值, 两者对应激发波长均为 254 nm (本节研究中由于激发波长间隔为 5 nm, 因而该处为 255 nm), 该指数越大, CDOM 腐殖化程度越高 (Huguet 等, 2009; Zhang 等, 2010)。鲜活指数 BIX 定义为发射波长 380 nm 与 430 nm 下荧光强度比值, 两者激发波长均为 310 nm,

并且已有结果表明 $BIX > 1$ 意味着强烈的内源 CDOM 输入或者生物活动作用较强 (Huguet 等, 2009; Zhang 等, 2010)。荧光指数 FI_{370} 首先定义为发射波长为 450 nm 与 500 nm 处荧光强度比值, 继而又调整为为 470 nm 与 520 nm 处荧光强度比值, 二者激发波长均为 370 nm, 该荧光指数为 1.9 及 1.4 分别表征微生物作用及陆源 CDOM 的贡献率较高, 因而能半定量表征 CDOM 来源 (Cory 和 McKnight, 2005; Huguet 等, 2009; McKnight 等, 2001; Murphy 等, 2008; Stedmon 和 Markager, 2005a; Zhang 等, 2010)。

2.1.6 平行因子分析 PARAFAC

采用 drEEM 工具箱进行 PARAFAC 分析, 与传统的 DOMFluor 工具箱相比, 该工具箱在对半检验中显得更为强大。本节中 PARAFAC 数据集包括 1561 个样品 (其中 1441 个野外样品, 66 个污水、富营养水添加实验样品, 以及 54 个光降解实验样品), 对应于 45 个激发波长、251 个发射波长。数据随机划分为 6 个子集 (三组用以建模, 三组用以验证) 已验证不同组分模型的稳健性, 模型自 5 个组分逐步尝试至 8 个组分, 并且每个模型均采用三组验证检验 ‘S₄C₆T₃’ (Murphy 等, 2013)。六个组分模型能很好通过对半检验、随机初始化检验及残差分析 (图 2.2; 图 2.3; Murphy 等, 2013; Stedmon 和 Bro, 2008)。根据对半检验及随机初始化和残差分析结果表明六个组分模型能很好解释所有荧光变量。本文中假设每个荧光组分的最大荧光强度 (F_{max}) 与相应荧光组分的浓度呈比例变化 (Borisover 等, 2009; Stedmon 等, 2011a)。

2.1.7 稳定性同位素 $\delta^{13}C$ 的测定

稳定性同位素 $\delta^{13}C$ -DOC 可用以表征 CDOM 的来源, 这是因为陆源 CDOM 与内源生物作用的 CDOM 稳定性同位素 $\delta^{13}C$ -DOC 值分别为 $-29\text{‰} \sim -26\text{‰}$ 以及 $-25\text{‰} \sim -20\text{‰}$ (Hood 等, 2009; Vizzini 等, 2005; Zeng 等, 2008; Zhou 等, 2015b)。一共采集 86 个野外样品, 用以测定稳定性同位素 $\delta^{13}C$ -DOC ($> 500 \text{ mL}$), 水样准备的多少取决于 DOC 浓度, 样品主要采集自太湖及支流, 详见 Zhou 等 (2015b)。样品采集后采用 Whatman GF/F 滤膜 ($0.7 \mu\text{m}$ 孔径) 过滤, 随后置于 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下低温冷冻储存。样品预处理过程首先滴入几滴 HCl 溶液 (1 mol/L) 将样品酸化至 $\text{pH} = 2$ 以除去溶解性无机物对样品测定过程的干扰。在低温 ($55 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) 环境下将样品烘干至恒重。将固体残余物 (即 DOM) 储存在干燥器中, 随后使用 Flash EA1112 分析仪充分燃烧。采用 Thermo Finnigan MAT Delta^{plus} 双向连续流同位素比质谱仪测量 CO_2 气体。碳同位素的分析精度小于 $\pm 0.1\text{‰}$ 。碳的稳定同位素值表示为 $\delta^{13}C$ 。采用国际通用的维也纳 Pee Dee Belemnite (VPDB) 标

准品校准比率 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 对最终测定的稳定性同位素值进行校正 (Osburn 和 St-Jean, 2007; Hood 等, 2009)。使用以下等式计算稳定同位素值:

$$\delta A = (R_{\text{sam}}/R_{\text{sta}} - 1) \times 1000 \quad (2.5)$$

其中 δA 表征 $\delta^{13}\text{C}$, R_{sam} 表示所收集的样品的同位素比值 (即 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), R_{sta} 表示已知同位素标准物的同位素比值。

2.1.8 统计分析

使用 R-studio 0.97.551 软件进行统计分析 (分析结果包括平均值、标准差、 t 检验以及线性回归)。使用 MATLAB 2012a 软件进行 CDOM 吸收光谱的线性拟合、非线性拟合和光谱斜率 ($S_{280-500}$) 的计算。在 t 检验和相关分析过程中, $p < 0.05$ 表征两个独立组有显著性差异或变量之间显著性相关。

2.2 结果

2.2.1 平行因子分析 PARAFAC 结果

PARAFAC 所得六个荧光组分的光谱特征 (图 2.2) 采用在线 CDOM 荧光组分图谱库 Openfluor 与以往不同水生态系统中研究结果作对比 (Murphy 等, 2014) 得出。荧光组分 C1 荧光峰荧光强度极大值对应的激发发射波长分别为 240(345)/460 nm, 因而该组份为陆源类腐殖酸 (Kothawala 等, 2014; Murphy 等, 2011; Osburn 等, 2011; Stedmon 等, 2007; Stedmon 等, 2011b; Yamashita 等, 2010)。组分 C2 对应激发发射波长 ($\leq 230/428$ nm) 形态类似于农业活动作用的类腐殖酸 (Kothawala 等, 2012; Kowalczyk 等, 2009; Osburn 等, 2011; Shutova 等, 2014)。组分 C3 荧光峰对应两个激发波长极大值 (分别为 240 及 300 nm) 及一个发射波长最大值 (380 nm) 因而可认为是微生物作用的类腐殖酸 (Murphy 等, 2011; Nimptsch 等, 2015; Osburn 等, 2011; Shutova 等, 2014)。组分 C4 对应的光谱形态 ($\leq 230(280)/340$ nm) 类似于类色氨酸 (Murphy 等, 2011; Murphy 等, 2008; Stedmon 和 Markager, 2005a; Yamashita 等, 2013)。组分 C5 ($\leq 230(270)/300$ nm) 与 C6 (275/316 nm) 光谱形态为类酪氨酸 (Kowalczyk 等, 2013; Murphy 等, 2006; Murphy 等, 2013; Yamashita 等, 2013)。

2.2.2 CDOM 吸收与荧光指数

对于所有野外样品而言, CDOM 荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 变幅为 0.4 至 37.2, 并且所有湖泊样品 $I_C:I_T$ 均值显著低于相应河道均值 (t 检验, $p < 0.001$; 表 2.2)。平行因子分析所得的荧光组分陆源类腐殖酸 C1 与类色氨酸 C4 之间的比值, 亦即 C1:C4 的变幅为 0.01 至 5.4。与 $I_C:I_T$ 结果类似, 湖泊所采集的水样 CDOM 结

果中 C1:C4 均值均显著低于上游河道样品 (t 检验, $p < 0.001$; 表 2.2)。所有样品 CDOM 吸收系数比值 $a(250):a(365)$ 、光谱斜率 $S_{275-297}$ 、光谱斜率比值 S_R 的变幅分别为 3.2-39.9、6.8-56.5 μm^{-1} 、0.3-5.7。湖泊样品 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-297}$ 、 S_R 均显著高于河道样品 (t 检验, $p < 0.001$; 表 2.2)。荧光指数 FI_{370} 、BIX、HIX 的变幅分别为 1.3-3.0、0.3-3.9、0.2-9.8。与 $I_c:I_T$ 及 C1:C4 结果相似, 采集自湖泊的样品这三个指标均值均显著低于上游河道样品 (t 检验, $p < 0.01$; 表 2.2)。

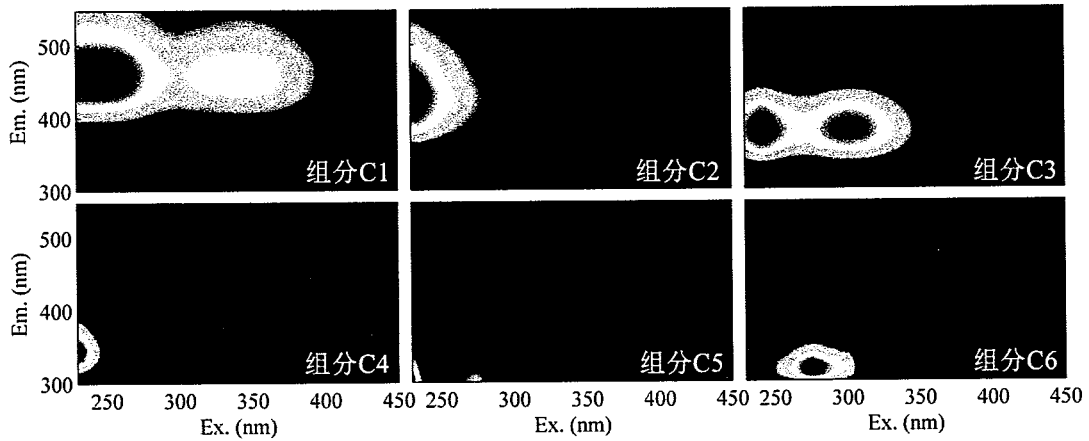


图 2.2 平行因子分析所得到的六个荧光组分, 该模型能很好地通过对半检验 (图 2.3)

Fig. 2.2 Spectral shapes of the six PARAFAC components identified; the model was well validated using the split-half validation procedure (Fig. 2.3).

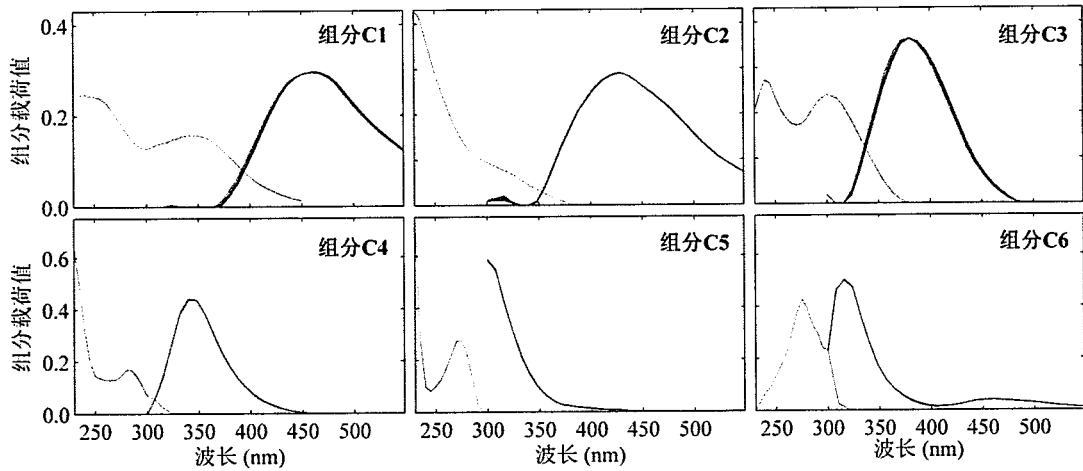


图 2.3 平行因子分析六个组分模型能很好通过对半检验, 三组对半分析结果对比发现各组分模型结果与全体数据所得出模型结果中激发 (左) 与发射 (右) 光谱高度重合

Fig. 2.3 Highly overlaid excitation (left) and emission (right) spectra were estimated using the split-half validation procedure. The six-component model was well validated with three split comparisons.

通过对各指标的空间分布的分析结果表明, $I_c:I_T$ 在所有湖泊流域内均表现为自上游受人为干扰较小的河道向下游湖泊逐渐降低的过程 (图 2.4)。与腐殖

化指数 HIX 及光谱吸收 $S_{275-297}$ 相比, $I_C:I_T$ 在野外采样过程中所表现出的变幅更大 (图 2.4; 图 2.5)。荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 因而能有效区分陆源类腐殖酸输入至不同类型湖泊, 如高富营养的太湖相应值最低 ($I_C:I_T = 2.25 \pm 1.28$), 其次为饮用水湖泊千岛湖及天目湖 ($I_C:I_T = 6.07 \pm 3.02$), 最后是深居我国西北内陆地区的博斯腾湖与青海湖 ($I_C:I_T = 10.21 \pm 9.37$) (图 2.4)。 $I_C:I_T$ 的该分布模式亦可表现为由沿海平原区的富营养湖泊至平原区的饮用水湖泊, 再向人迹罕至的边远山区湖泊不断上升。

表 2.2 我国 17 个湖泊 (n = 1059) 及相应支流 (n = 382) 水样 CDOM 光谱特征及相应指标均值之间的 t 检验显著性差异。其中 $S_{275-297}$ 单位为 μm^{-1} , 其余各指标为无量纲单位
Table 2.2 CDOM quality related indices for samples collected from the seventeen lakes (n = 1059) and the corresponding tributaries (n = 382) and the significance level (t -test) between the two. All the indices are given in arbitrary units (A.U.) except for $S_{275-297}$, which is in μm^{-1} .

指标	$I_C:I_T$	C1:C4	$a(250):a(365)$	$S_{275-297}$	S_R	FI_{370}	BIX	HIX
湖泊	3.2 ± 1.5	0.3 ± 0.3	10.4 ± 5.1	24.5 ± 7.0	1.3 ± 0.4	1.9 ± 0.3	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.8
河流	9.7 ± 5.3	1.2 ± 0.9	6.7 ± 1.1	16.7 ± 3.3	0.9 ± 0.2	1.7 ± 0.3	1.0 ± 0.5	3.1 ± 2.0
p	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.01	< 0.001

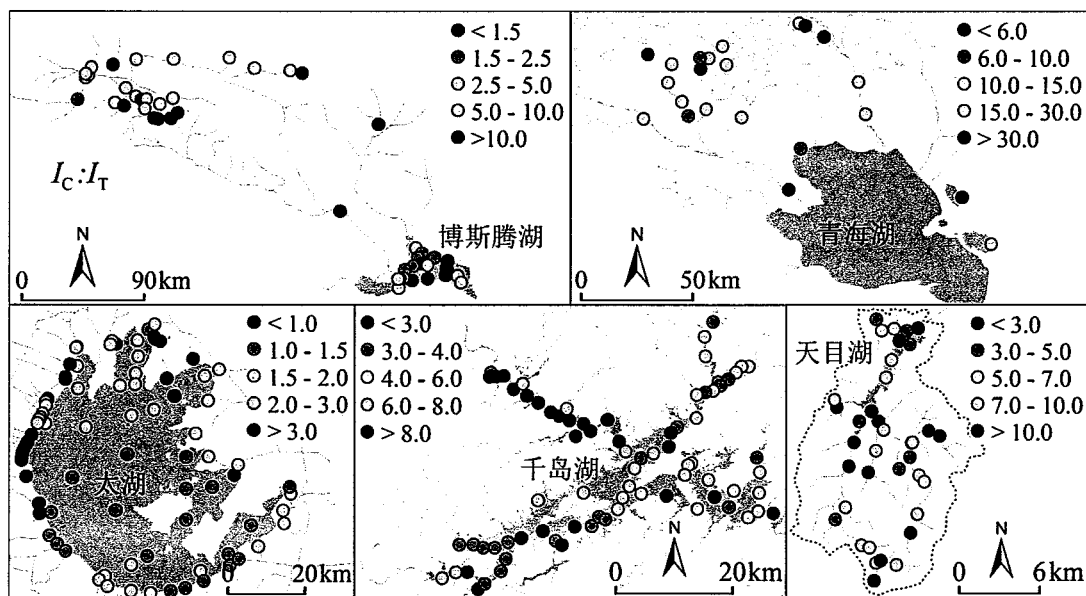


图 2.4 荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ (A.U.) 在博斯腾湖 (2014.08)、青海湖 (2015.05)、太湖 (2015.08)、千岛湖 (2013.05)、天目湖 (2011.04) 及对应支流的空间分布

Fig. 2.4 Spatial distribution of $I_C:I_T$ (A.U.) in Lake Bosten (August 2014), Lake Qinghai (June 2015), Lake Taihu (August 2015), Lake Qiandao (May 2013), and Lake Tianmu (April 2011) and their tributaries.

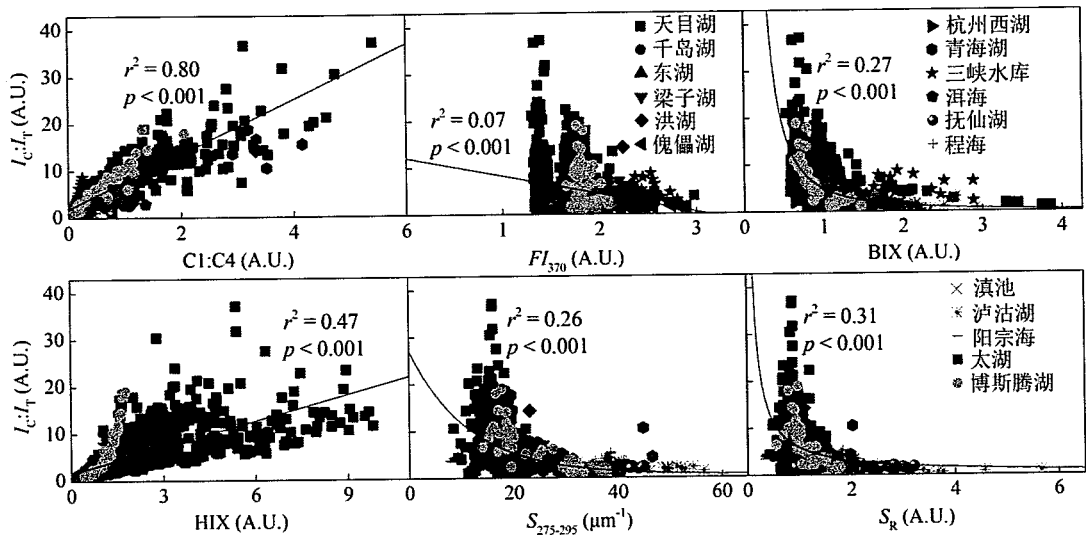


图 2.5 荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 与 PARAFAC 所得组分 C1 与 C4 之间比值, 亦即 C1:C4、 FI_{370} 、BIX、HIX、 $S_{275-295}$ 、 S_R 之间的相关关系

Fig. 2.5 Correlations between $I_C:I_T$ and the ratio of PARAFAC component C1 to C4 (C1:C4), FI_{370} , BIX, HIX, $S_{275-295}$, and S_R for all field samples used (n = 1441).

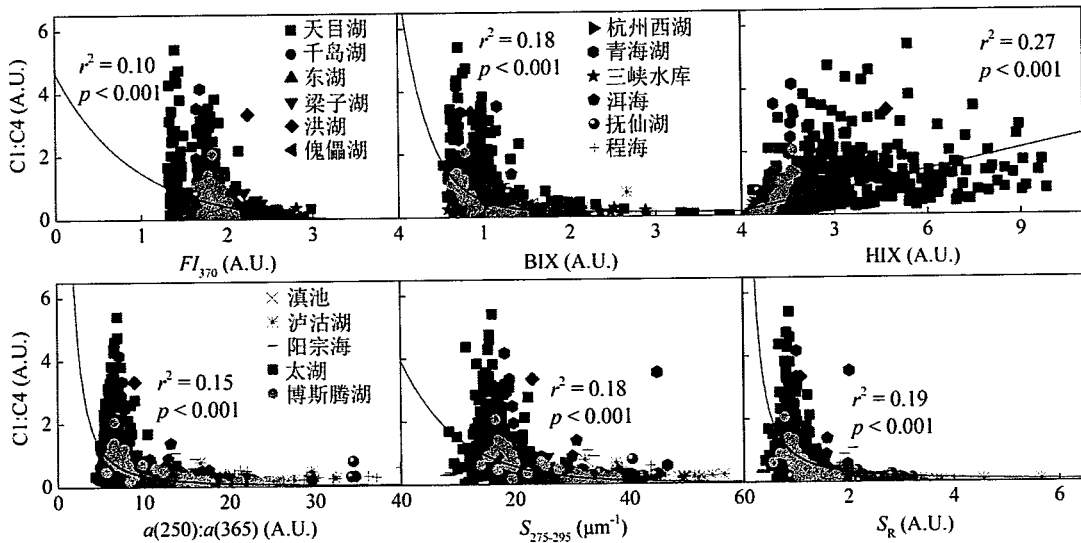


图 2.6 所有野外观测样品荧光组分中陆源类腐殖酸与类色氨酸比值, 亦即 C1:C4 与 FI_{370} 、BIX、HIX、 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-295}$ 、 S_R 之间的相关关系

Fig. 2.6 Correlations between the ratio of PARAFAC component C1 to C4 (C1:C4) and FI_{370} , BIX, HIX, $a(250):a(365)$, $S_{275-295}$, and S_R for all field samples used (n = 1441).

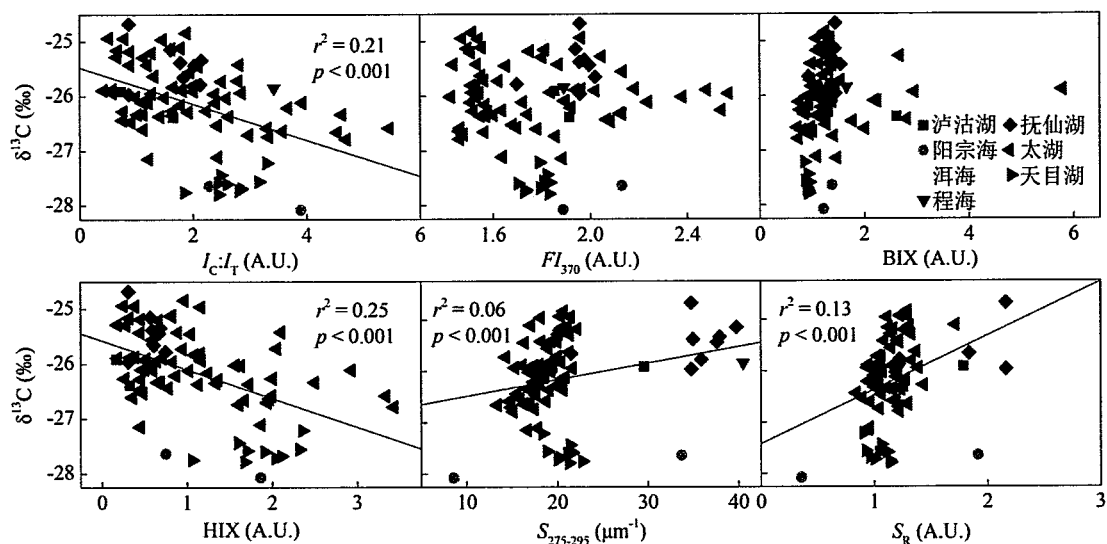


图 2.7 野外观测样品中稳定性碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $I_C:I_T$ 、 FI_{370} 、BIX、HIX、 $S_{275-295}$ 、 S_R 之间的线性关系 ($n = 86$)

Fig. 2.7 Correlations between stable isotope $\delta^{13}\text{C}$ and $I_C:I_T$, FI_{370} , BIX and HIX, $S_{275-295}$, and S_R for all field samples used ($n = 86$).

2.2.3 CDOM组成结构指标之间的关系

荧光组分比值 C1:C4 与荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 之间存在显著的线性关系 ($r^2 = 0.80$, $p < 0.001$; 图 2.5)。尽管 C1:C4 与其他光谱吸收及荧光指标之间存在显著关系, 然而相关关系的决定系数 r^2 却要低得多, 比如 C1:C4 与 $a(250):a(365)$ ($r^2 = 0.15$, $p < 0.001$)、 $S_{275-297}$ ($r^2 = 0.18$, $p < 0.001$)、 S_R ($r^2 = 0.19$, $p < 0.001$)、 FI_{370} ($r^2 = 0.10$, $p < 0.001$)、BIX ($r^2 = 0.18$, $p < 0.001$) 及 HIX ($r^2 = 0.27$, $p < 0.001$) (图 2.6)。

$I_C:I_T$ 与 HIX ($r^2 = 0.47$, $p < 0.001$; 图 2.5) 之间存在极显著正相关, 而 $I_C:I_T$ 与其他指标之间存在显著负相关, 如 $a(250):a(365)$ ($r^2 = 0.14$, $p < 0.001$)、 $S_{275-297}$ ($r^2 = 0.26$, $p < 0.001$)、 S_R ($r^2 = 0.31$, $p < 0.001$)、 FI_{370} ($r^2 = 0.07$, $p < 0.001$)、BIX ($r^2 = 0.27$, $p < 0.001$) (图 2.5)。荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 与比紫外吸收 SUVA 之间存在显著线性关系 ($r^2 = 0.10$, $p < 0.001$)。所有野外样品荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 与 pH 之间并未发现显著线性关系, 但如果就单个湖泊而言, 仅博斯腾湖及支流样点 $I_C:I_T$ 与 pH 之间发现显著线性关系 ($r^2 = 0.55$, $p < 0.001$)。

稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 与 $I_C:I_T$ ($r^2 = 0.21$, $p < 0.001$)、HIX ($r^2 = 0.26$, $p < 0.001$) 之间存在显著线性负相关关系 (图 2.7)。与前述 $I_C:I_T$ 、HIX 相比, 稳定性同位素与吸收光谱相关指标之间存在显著线性正相关关系, 但决定系数 r^2 要低得多, 如 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $S_{275-297}$ ($r^2 = 0.06$, $p < 0.001$) 及 $\delta^{13}\text{C}$ 与 S_R ($r^2 = 0.13$, p

< 0.001) (图 2.7)。值得指出的是 $\delta^{13}\text{C}$ 与光谱吸收比值 $a(250):a(365)$ 、 FI_{370} 、 BIX 之间不存在显著线性关系 ($p > 0.05$) (图 2.7)。

2.2.4 污水添加实验结果

污水添加实验中 $I_C:I_T$ 变化幅度为 3.1 至 41.6，远比其他指标变幅要大 (图 2.8)。污水添加实验过程中，随着污水添加比例的增高，CDOM 吸收光谱指标 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-295}$ 、 S_R 及荧光指数 FI_{370} 、 BIX 增高 (图 2.8; 图 2.9)。与之相反，随着污水添加比例的上升， $I_C:I_T$ 、 $SUVA$ 、 HIX 显著下降 (图 2.8)。线性拟合的斜率 (S) 与污水添加实验三组平行样品相关参数值的标准差 (SD) 的比值，亦即 S/SD 对于各指标均有不同，该指标能反应各个光学参数的信噪比，亦即特定参数该比值越高，则其反应 CDOM 组成结构的信噪比越高 (Yang 和 Hur, 2014)。 $I_C:I_T$ 、 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-295}$ 、 S_R 、 FI_{370} 、 BIX 、 HIX 表征 CDOM 组成结构信噪比 S/SD 分别为 20.4、2.2、11.1、10.8、2.7、7.0、3.3 (图 2.8; 图 2.10; 表 2.3)。值得指出的是，荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 与光学指标 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-295}$ 、 S_R 、 FI_{370} 、 BIX ($p < 0.001$) 均为非线性显著负相关，而与吸收系数比值 $a(250):a(365)$ 为线性负相关 (图 2.8)。荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 与腐殖化指数 HIX 之间存在显著正相关关系 ($p < 0.001$; 图 2.8)。

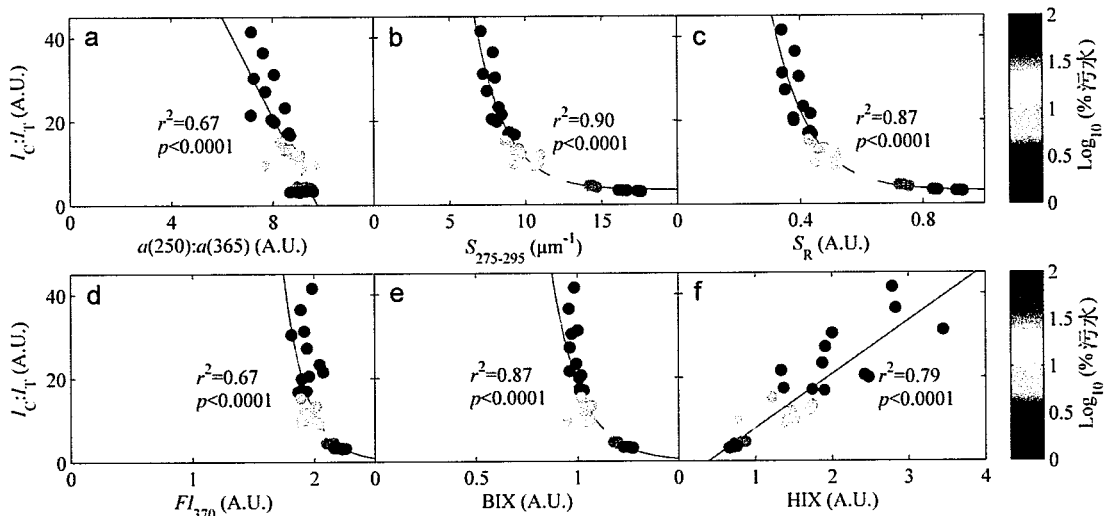


图 2.8 污水添加至源头溪水实验过程中 $I_C:I_T$ 与 $a(250):a(365)$ (a)、 $S_{275-295}$ (b)、 S_R (c)、 FI_{370} (d)、 BIX (e)、 HIX (f) 之间的相关关系 ($n = 33$)。点颜色表征对数转换后污水添加比例
Fig. 2.8 Correlations between $I_C:I_T$ and $a(250):a(365)$ (a), $S_{275-295}$ (b), S_R (c), FI_{370} (d), BIX (e), and HIX (f) for the samples collected from the wastewater addition experiment ($n = 33$). Color indicates logarithmic transformed percentages of wastewater added to headwaters.

表 2.3 本章图 2.9 污水添加实验中污水添加比例经标准化后与 CDOM 光学指标之间关系

Table 2.3 Relationships between transformed wastewater addition percentages and CDOM compositional indices during the wastewater addition experiment shown in Fig. 8.9 ($n = 33, p < 0.001$).

指标	关系类型	转化方法	r^2	线性回归斜率(S)	三组平行标准差(SD)	S/SD
$I_C:I_T$	非线性	$\text{Ln}(I_C:I_T)^a$	0.98	1.245	0.061	20.4
$a(250):a(365)$	线性	n. ^b	0.53	0.801	0.367	2.2
$S_{275-295}$	非线性	$\text{Ln}(S_{275-295})$	0.97	0.444	0.040	11.1
S_R	非线性	$\text{Ln}(S_R)$	0.96	0.485	0.045	10.8
FI_{370}	非线性	$\text{Ln}(FI_{370})$	0.68	0.078	0.029	2.7
BIX	线性	n.	0.89	0.155	0.022	7.0
HIX	非线性	$\text{Ln}(HIX)$	0.86	0.690	0.21	3.3

^a 经过非线性转化后使得污水添加实验中不同光学指标信噪比 S/SD 值具有可比性。

^b n.: 没有经过非线性转化。

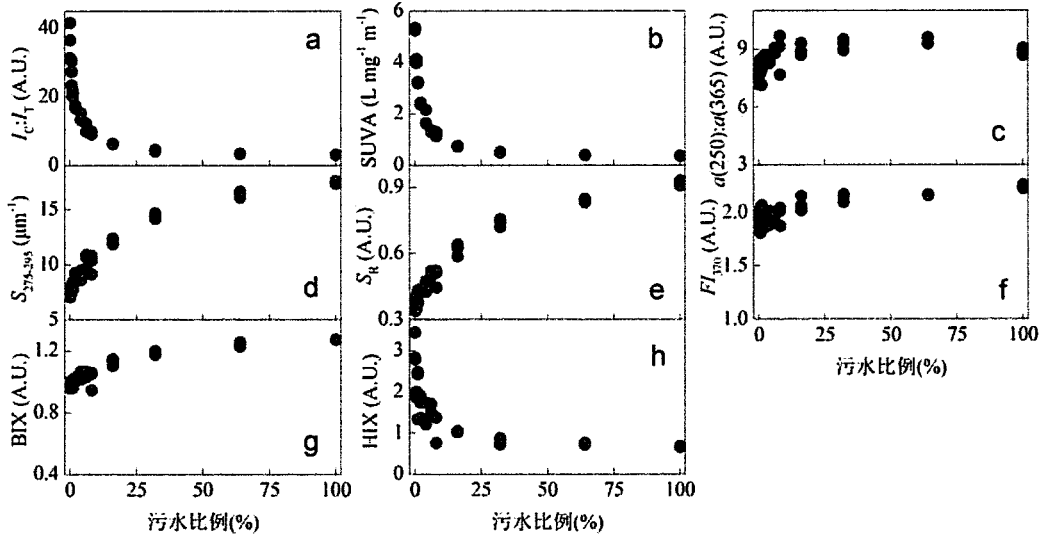


图 2.9 污水添加实验过程中污水添加比例与 $I_C:I_T$ (a)、SUVA (b)、 $a(250):a(365)$ (c)、 $S_{275-295}$ (d)、 S_R (e)、 FI_{370} (f)、BIX (g) 及 HIX (h) 之间的散点关系

Fig. 2.9 Correlations between wastewater additions and $I_C:I_T$ (a), SUVA (b), $a(250):a(365)$ (c), $S_{275-295}$ (d), S_R (e), FI_{370} (f), BIX (g), and HIX (h) for the samples collected from the mixing experiment conducted using wastewater added to headwaters ($n = 33$)

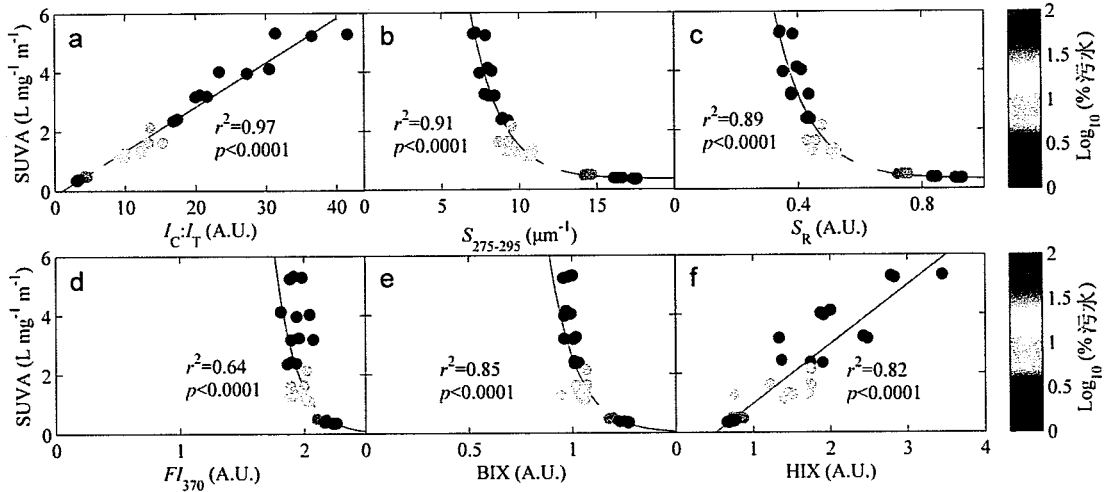


图 2.10 污水添加至源头溪水实验过程中 SUVA 与 $I_C:I_T$ (a)、 $S_{275-295}$ (b)、 S_R (c)、 FI_{370} (d)、BIX (e)、HIX (f) 之间的相关关系 ($n=33$)。点颜色表征对数转换后的污水添加比例
 Fig. 2.10 Correlations between specific ultraviolet absorbance SUVA and $I_C:I_T$ (a), $S_{275-295}$ (b), S_R (c), FI_{370} (d), BIX (e), and HIX (f) for the samples collected in the wastewater addition experiment ($n=33$). Color indicates logarithmic transformed percentages of wastewater added to headwaters.

2.2.5 富营养水添加实验结果

与污水添加实验结果相似，随着富营养水（即太湖水）添加至饮用水的比例升高，使得 $a(250):a(365)$ 、 S_R 、 FI_{370} 、BIX 不断增加，而对 $S_{275-297}$ 并没有明显影响（图 2.11）。 $S_{275-297}$ 的值随添加比例的变化一直维持在 $20 \mu\text{m}^{-1}$ 左右，变幅相当微弱。另外，值得指出的是，与 $I_C:I_T$ 相比， $a(250):a(365)$ 、 S_R 、 FI_{370} 、BIX 随着富营养水添加比例升高发生的变幅也十分有限。这便直观地表明 $I_C:I_T$ 作为新的荧光指标能十分有效地反映 CDOM 荧光组成结构发生的细微变化，具有很高的信噪比。

对比而言，富营养水添加使得荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 及腐殖化指数 HIX 较明显地降低（图 2.11）。而前述线性拟合斜率与三组平行样标准差之间比值 S/SD 对于富营养水添加至饮用水实验中各光学指标均有差异，如 $I_C:I_T$ 、 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-297}$ 、 S_R 、 FI_{370} 、BIX、HIX 分别为 17.9、1.9、0.3、0.7、0.7、10.6、12.2（图 2.11）。该实验中 $I_C:I_T$ 与 $a(250):a(365)$ 、 S_R 、 FI_{370} 、BIX 之间存在显著负相关 ($p < 0.001$ ；图 2.11)。 $I_C:I_T$ 与 HIX 之间存在极显著正相关 ($r^2 = 0.99$, $p < 0.001$ ；图 2.11)，但 $I_C:I_T$ 随富营养水添加比例的增大其变幅要远大于 HIX。另外， $I_C:I_T$ 与 $S_{275-297}$ 之间不存在显著关系 ($p > 0.05$ ；图 2.11)。

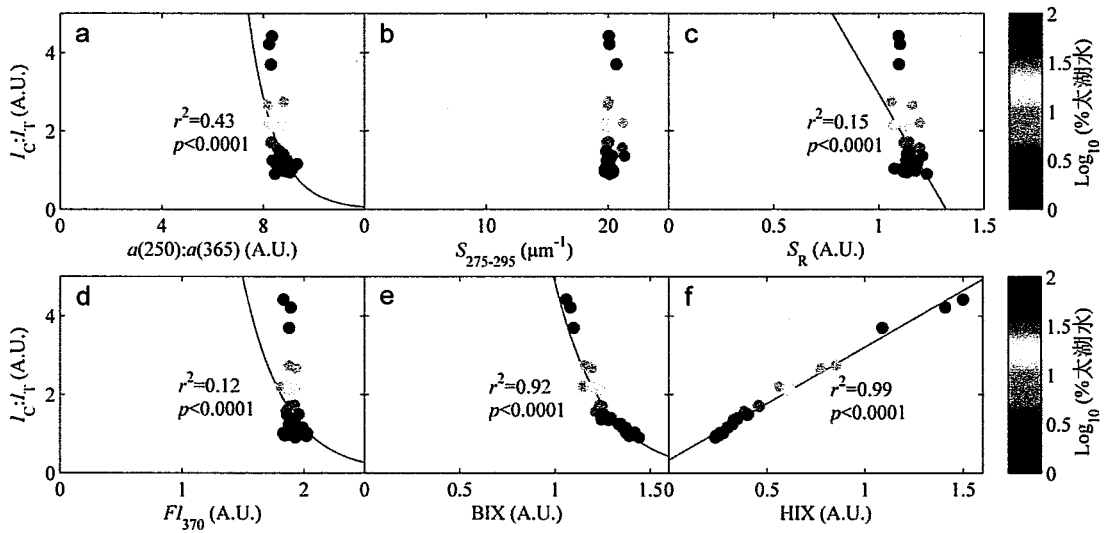


图 2.11 天目湖与太湖水混合实验中 $I_C:I_T$ 与 $a(250):a(365)$ (a)、 $S_{275-295}$ (b)、 S_R (c)、 FI_{370} (d)、BIX (e) 及 HIX (f) 之间的关系，颜色表征太湖水添加比例

Fig. 2.11 Correlations between $I_C:I_T$ and $a(250):a(365)$ (a), $S_{275-295}$ (b), S_R (c), FI_{370} (d), BIX (e), and HIX (f) for the samples collected from the mixing experiment conducted using water collected from drinking water Lake Tianmu and eutrophic Lake Taihu ($n = 33$). Color indicates logarithmic transformed percentages of the added Lake Taihu water.

2.2.6 光降解实验结果

与陆源 CDOM 相比，光降解之前水生植物 CDOM 有着更高的 $I_C:I_T$ 值。与陆源 CDOM 相比，光降解使得水生植物 CDOM 的 $I_C:I_T$ 、CDOM 吸收系数 $a(350)$ 、平行因子分析所得到的陆源类腐殖酸组分 C1、微生物作用类腐殖酸组分 C3 及类酪氨酸组分 C6 下降速率更快（图 2.12；表 2.4）。光降解使得陆源 CDOM 及水生植物降解所得 CDOM 样品的 FI_{370} 、BIX、HIX、 $I_C:I_T$ 均明显下降（图 2.12）。与 FI_{370} 及 BIX 相比，荧光积分比值 $I_C:I_T$ 与 HIX，尤其是 $I_C:I_T$ 降幅更为明显（图 2.12）。具体而言，在 9 天的光化学降解过程中，陆源 CDOM 及水生植物 CDOM 的 $I_C:I_T$ 分别由 6.0 降至 2.6（降幅为 56.8%）及 9.3 降至 3.3（降幅为 64.2%）。与之相比，9 天的降解过程使得陆源 CDOM 及水生植物 CDOM 的腐殖化指数 HIX 分别由 5.5 降至 1.8（降幅为 67.0%）以及由 3.9 降至 1.9（降幅为 49.9%）。与上述两个指标相比，陆源 CDOM 及水生植物 CDOM 的 FI_{370} 在降解过程中分别由 1.75 降至 1.58（降幅为 9.7%）及由 1.90 降至 1.51（降幅为 20.2%），BIX 由 0.80 降至 0.79（降幅为 0.9%）以及由 0.75 降至 0.68（降幅为 10.4%）（图 2.12）。在光降解实验过程中，各指标 S/SD（其中 S 为降解时间（d）与相关参数值拟合斜率）亦大有不同，其中陆源 CDOM 与水生生物 CDOM 的 $I_C:I_T$ 、 FI_{370} 、BIX、HIX 分别为 0.5、0.05、2.5、1.7 以及 2.6、1.0、0.8、0.9（图 2.12）。

表 2.4 河流来源及水生植物降解 CDOM 在 9 天的光降解实验过程中的去除率，其中吸收系数 $a(350)$ 与六个荧光组分的单位分别为 m^{-1} 及 R.U.

Table 2.4 Removal rates of riverine CDOM and macrophyte-derived CDOM during the 9-day photodegradation experiment. The units of $a(350)$ and PARAFAC components are m^{-1} and R.U., respectively.

参数	$a(350)$	C1	C2	C3	C4	C5	C6
河流-0d	6.23	1.61	8.09	1.93	6.22	0.53	0.82
河流-9d	5.00	0.64	3.05	0.58	4.30	3.15	1.37
去除百分比	19.7%	60.2%	62.3%	69.9%	30.9%	-494.3%	-67.1%
水生植物-0d	64.45	7.72	12.95	6.05	10.78	2.04	5.60
水生植物-9d	39.69	1.82	18.08	0.00	39.14	20.36	1.63
去除百分比	38.4%	76.4%	-39.6%	100%	-263.1%	-898.0%	70.9%

2.3 讨论

本章结果表明 $I_C:I_T$ 可作为探究内陆典型深浅湖库 CDOM 来源及分子结构变化的重要指标，与目前国内外通用的光谱吸收及三维荧光相关指标相比，物理意义清晰且具有强烈的优越性。

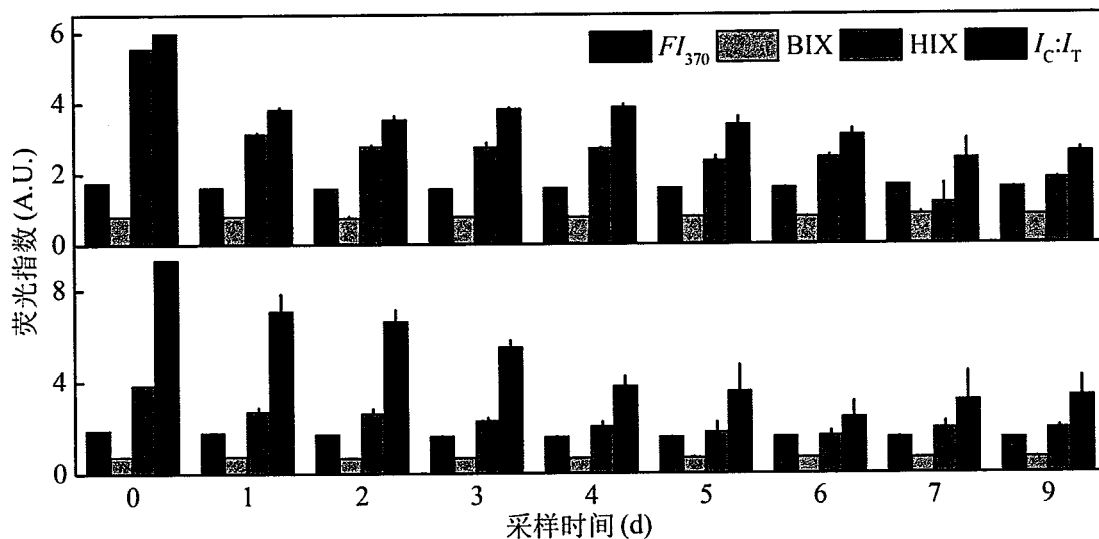


图 2.12 陆源 CDOM (上) 及水生植物 CDOM (下) 光降解实验中荧光指数 FI_{370} 、BIX、HIX、 $I_C:I_T$ 的变化情况

Fig. 2.12 Variations in fluorescence indices including FI_{370} , BIX, HIX, and $I_C:I_T$ (all in A.U.) during photodegradation of terrestrial-derived CDOM samples (upper panel) and macrophyte-derived CDOM samples (lower panel).

这是由于 1) 从所有野外采集的样品中发现 $I_C:I_T$ 与 C1:C4 之间存在极显著线性正相关 (图 2.5)。所有野外样品 $I_C:I_T$ 与 C1:C4 之间线性关系的决定系数 r^2

远比 C1:C4 与其他指标之间线性关系决定系数要高, 这些指标包括 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-297}$ 、 S_R 、 FI_{370} 、BIX 及 HIX (图 2.6)。平行因子分析 PARAFAC 结果表明荧光组分 C1 与 C4 尤为明显地分别指代陆源类腐殖酸及微生物作用对其他水生生物降解所得 CDOM 的贡献 (Murphy 等, 2008; Osburn 等, 2012; Stedmon 和 Markager, 2005a; Yamashita 等, 2008; Zhang 等, 2009; Zhou 等, 2016a; Zhou 等, 2016c), 因而陆源类腐殖酸 C1 与类色氨酸 C4 之间的比值能有效表征陆源 CDOM 的输入过程 (Murphy 等, 2008)。与单个荧光组分相比, 荧光组分比值 C1:C4 在探究 CDOM 来源及荧光特性结构的变化更有意义, 这是因为单个荧光组分荧光强度在不同模型中变化极大, 其出现的波段位置亦迥异。但荧光组分比值则相对稳定, 陆源溪流源头通常很少有类色氨酸组分, 而陆源类腐殖酸荧光强度相对很强, 赋予了该指标指示陆源 CDOM 输出的重要潜在意义 (Murphy 等, 2008)。因而荧光积分比值 $I_C:I_T$ 物理意义非常清晰, 则是外源输入信号与内源生物作用信号的比值, 该比值越高, 腐殖化程度越高, 亦即陆源性质越强烈。由于本节研究中 C1 与 C4 分别对应于几乎整个荧光光谱中的 C 峰与 T 峰区域, 因而 $I_C:I_T$ 可用以表征整个流域范围内 CDOM 分子的迁移与转化 (Chen 等, 2003)。

2) 野外采样过程中所观测到的 $I_C:I_T$ 比其他所有指标拥有更大的变幅, 这些指标包括 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-297}$ 、 S_R 、 FI_{370} 、BIX、HIX、SUVA (图 2.4; 图 2.5; 图 2.7), 这就意味着荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 与其他指标相比, 对于指示 CDOM 迁移转化过程, 尤其是陆源 CDOM 的迁移过程具有更高的灵敏性, 因而具有更高的科学价值。一般而言, 野外流域采集的样品 $I_C:I_T$ 均表现为由上游支流向下游湖泊递减的趋势 (图 2.4), 这进一步说明陆源类腐殖酸在向下游迁移的过程总不断被降解、稀释或者经过其他方式的转化, 而氨基酸类蛋白类物质相对浓度却在 CDOM 向下游运移过程中不断增大。与野外观测结果相似, 室内污水添加实验结果表明荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 与 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-297}$ 、 S_R 、 FI_{370} 、BIX、HIX 之间均存在显著的线性关系, 加之 $I_C:I_T$ 对于污水添加比例的响应更为显著, 因而表明, 与其他六个指标相比, $I_C:I_T$ 能更好地表征 CDOM 组成结构的变化, 尤其是外源河流土壤有机质的输入 (图 2.8)。再者, 就前述拟合关系斜率与三组重复标准差比值 S/SD (Yang 和 Hur, 2014) 而言, $I_C:I_T$ 明显高于其他六个指标 (表 2.3)。这与富营养水添加实验 (亦即前述富营养水与饮用水混合实验) 结果一致。营养水添加实验结果表明, 随着富营养水添加比例的上升, $I_C:I_T$ 与 HIX 相比降幅更大, 却对其他指标 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-297}$ 、 S_R 、 FI_{370} 并没有显著影响 (图 2.11)。

3) 野外采样过程中, 比紫外吸收 SUVA 与 $I_C:I_T$ 之间存在极显著的线性关系, 而这种极显著的线性关系也在污水添加实验中得到进一步证实 (图 2.10), 这也

就进一步意味着 $I_C:I_T$ 能用以有效示踪 CDOM 组成结构的变化, 尤其是陆源 CDOM 的输移过程。已有研究表明 SUVA 的增大意味着 CDOM 的腐殖化与芳香性的增强 (Kothawala 等, 2012; Weishaar 等, 2003; Yang 等, 2015b), 因此野外与实验观测中 SUVA 与 $I_C:I_T$ 之间的极显著线性关系 (图 2.10) 进一步证实 $I_C:I_T$ 比值随着 CDOM 腐殖化程度升高而增大。

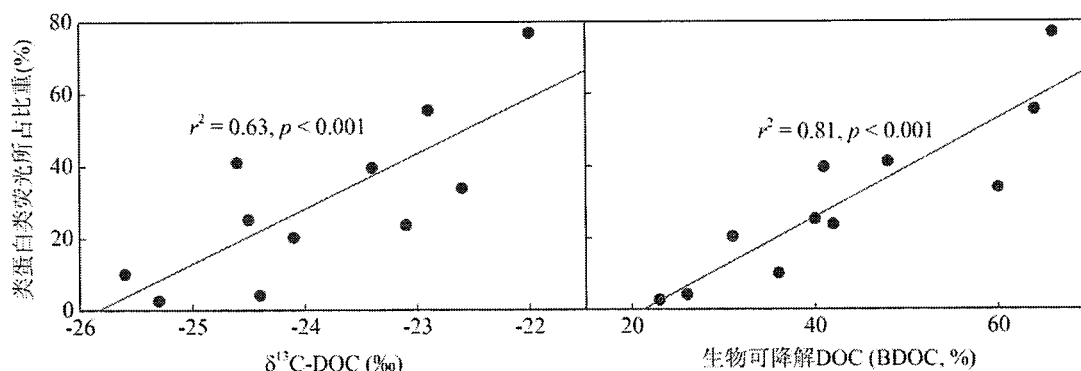


图 2.13 类蛋白类荧光组分所占比重 (%) 与对应稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC (左) 及生物可降解 DOC, 亦即 BDOC (% , 右) 之间的关系。数据获取自 Hood 等, (2009)

Fig. 2.13 Correlations between the percentages of protein fluorescence and stable isotope $\delta^{13}\text{C}$ -DOC (left panel) and bioavailable DOC (right panel). Data obtained from Hood et al. (2009).

4) 野外观测结果中 $I_C:I_T$ 与稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 关系进一步表明 $I_C:I_T$ 能用以表征 CDOM 结构的动态变化 (图 2.7)。一般而言, 陆源类腐殖酸为主的 CDOM, 其稳定性同位素通常较低 $\delta^{13}\text{C}$ ($-29\text{‰} \sim -26\text{‰}$), 而与微生物对浮游动植物降解过程紧密联系的 CDOM 则拥有较高的稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-25\text{‰} \sim -20\text{‰}$) (Vizzini 等, 2005; Zeng 等, 2008; Zhou 等, 2015b)。野外观测过程中 $I_C:I_T$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 之间显著的负相关关系说明 $I_C:I_T$ 随着氨基酸比例增高或生物作用性的增强而不断降低。有研究表明, 类蛋白类 CDOM 荧光的增加 (亦即 $I_C:I_T$ 的降低) 能导致稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 值升高及 DOC 生物可利用性增强 (图 2.13) (Hood 等, 2009)。野外观测结果中 $I_C:I_T$ 比其他六个指标拥有更大的变幅, 以及与 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-297}$ 、 S_R 、 Fl_{370} 、 BIX 相比, $I_C:I_T$ 与稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 有着更好的线性关系, 这就进一步表明 $I_C:I_T$ 能更为理想地示踪 CDOM 组成结构的变化, 尤其是陆源 CDOM 的输入过程。 $\delta^{13}\text{C}$ 可用于揭示陆源 CDOM 的迁移转化过程, 这是由于 C3 植物残体通常拥有典型的稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 值, 亦即 -27‰ (Osburn 等, 2011), 光化学降解过程却能使得 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 值上升 (Osburn 等, 2011; Spencer 等, 2014)。另外, 浮游植物的降解过程有可能使得内源 CDOM 稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 值下降 (Toming 等, 2013)。稳定性同位素结果中采集自云南高原湖泊样品经历的光化学降解以及藻降解及 CDOM 新生的过程可以在

一定程度上解释 $\delta^{13}\text{C}\text{-DOC}$ 与 $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 线性关系中出现的几个异常值 (图 2.7)。

5) 陆源 CDOM 及水生植物 CDOM 光降解实验中 $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 表现出的变幅远大于 FI_{370} 、BIX、HIX, 这进一步证实荧光峰积分比值 $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 能更好地反映 CDOM 结构的动态变化, 尤其是类腐殖酸的迁移与转化过程。

6) 荧光峰积分比值 $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 在本节中定义为荧光峰 C 峰与 T 峰的积分比值, 这与以往仅用若干个数值所决定的荧光指数, 包括 FI_{370} 、BIX 及 HIX 相比, 具有更大的优越性。这是由于 $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 涵盖两个荧光峰区域所有荧光数值, 因而其信噪比很高。同时, 污水添加实验中, 与其他指标相比, $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 具有更高的线性拟合斜率与三组平行样的标准差的比值, 亦即 S/SD, 这进一步证实该指标极高的信噪比 (表 2.3)。另外, 值得指出的是, 目前全球范围内的多数研究所测定的三维荧光光谱 EEMs 范围均包括激发波长大于 225 nm、发射波长大于 300 nm 的区域 (Murphy 等, 2011; Walker 等, 2013; Xu 等, 2013; Yamashita 等, 2008; Zhang 等, 2010), 这就意味着在全球范围内, 本节所提出的荧光峰积分比值 $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 在用以表征 CDOM 结构的动态变化, 尤其是陆源类腐殖酸输移与转化过程具有重要的潜在应用前景。

综合起来, 本节研究结果表明, $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 的变化能有效示踪 CDOM 组成结构的变化及内外源 CDOM 贡献率的相对变化情况。T 峰 (类色氨酸) 荧光信号已被广泛证实与藻华暴发引起的生物作用 CDOM 释放 (Murphy 等, 2008; Zhou 等, 2015a; Zhou 等, 2016c) 以及人类活动作用的点源污染密切相关 (Hambly 等, 2010; Stedmon 等, 2011a; Zhou 等, 2016a)。类色氨酸物质 (T 峰) 为氨基酸的一种, 可由藻细胞直接分泌的胞外分泌物或在藻死亡后经微生物降解, 亦或是微生物自身残体腐烂释放 (Murphy 等, 2008; Stedmon 等, 2011b)。在高度富营养湖泊, 如太湖, 每年夏秋季节藻华大规模暴发, 这种情景已存在近三十年 (Paerl 等, 2011; Qin 等, 2015; Qin 等, 2007), 藻华在晴朗夏日静水环境中堆积死亡可能导致水体溶氧极低且发黑发臭的“湖泛”事件的暴发 (Zhou 等, 2015a)。藻降解对于太湖中 CDOM 库而言乃是极为重要的来源之一, 直接贡献于该湖内源类色氨酸库 (Yao 等, 2011; Zhang 等, 2009; Zhou 等, 2015c; Zhou 等, 2016c), 这就在一定程度上解释了太湖整体偏低的 $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 值 (图 2.4)。陆源类腐殖酸 (C 峰) 通常被认为是土壤有机质淋溶而产生 (Stedmon 和 Markager, 2005a; Stedmon 等, 2007)。在森林占流域土地利用结构主导类型的湖泊, 譬如千岛湖与天目湖, 由土壤有机质淋溶而来的 CDOM 在整个湖泊 CDOM 库中占绝大部分比例 (Zhang 等, 2011a; Zhou 等, 2016a), 这也就解释了该两个湖泊中所观测到的 $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 均值明显高于太湖相应 $I_{\text{C}}:I_{\text{T}}$ 均值的现象 (图 2.4)。各个湖泊中丰水季节 (雨季) 更高的类腐殖酸贡献率可以解释为雨水或上游河流水系对

土壤有机质淋溶冲刷,使得大量陆源类腐殖酸被携带进入湖泊 (Stedmon 和 Markager, 2005a; Yang 等, 2015c; Zhang 等, 2011a; Zhou 等, 2016b)。在鲜有人类活动干预的山区湖泊,由于上游入湖水系河道坡降较之平原区湖泊更大 (Kothawala 等, 2014; Zhang 等, 2010), $I_C:I_T$ 均值因而更高 (参见本章结果部分和图 2.4)。

光化学降解可能是控制 $I_C:I_T$ 值变化的重要机制。本节光化学降解过程中 $I_C:I_T$ 逐步降低,这可能是由于 T 峰荧光强度不断增强,而 C 峰荧光强度不断减弱导致的 (Zhang 等, 2013b)。本节光降解实验中微生物通过滤膜过滤掉,因而不大可能在光降解过程中起作用,本节光降解实验所说明的问题仅是紫外辐射对 $I_C:I_T$ 的影响。然而值得指出的是,自然环境下,微生物无处不在,CDOM 的降解也通常是微生物活动与光化学降解两个过程相互作用,这样一来可能导致 CDOM 降解过程中 $I_C:I_T$ 下降速率更快。本节实验结果表明,与陆源 CDOM 相比,水生植物降解所得 CDOM 在降解过程中会导致 $I_C:I_T$ 值降幅更大 (图 2.12) 这就意味着 $I_C:I_T$ 能非常有效地表征具有高度生物活动的高富营养湖泊中陆源类腐殖酸的迁移转化过程。近期的光降解实验结果表明光化学降解可能导致陆源类腐殖酸荧光强度的下降及类色氨酸荧光强度的上升 (Zhang 等, 2013b)。

本章研究结果中荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 的适用范围仅限于内陆水体,包括山区贫营养湖泊及平原富营养湖泊 (图 2.1; 图 2.4; 表 2.1), 这些湖泊 CDOM 库或是以外源类腐殖酸为主,或是以内源生物活动 (浮游生物降解) 来源的 CDOM 为主。在近海地区,尤其是河口地带,光化学降解通常是陆源 CDOM 最重要的汇 (Fichot 和 Benner, 2012; Osburn 等, 2012; Stedmon 和 Markager, 2005a; Yamashita 等, 2008), 这就意味着 $I_C:I_T$ 能有效地表征陆源腐殖化程度较高的 CDOM 在该类水域的迁移转化过程。再者,由于室内 CDOM 荧光光谱的测定能很便捷地改造为原位实时监测探头 (Stedmon 等, 2011a; Zhou 等, 2016a), 因而本研究结果亦能在很大程度上为原位实时荧光监测探头的开发提供了一个新的思路。由于 CDOM 吸收与荧光光谱的测定仅需简单的过滤过程,而悬浮颗粒物已被证实并不会对实时的荧光探头水质监测有影响 (Niu 等, 2014)。已有研究结果表明不管是在高度清洁的贫中营养饮用水湖泊千岛湖还是极度浑浊的高富营养湖泊太湖,室内荧光光谱仪所测定的 CDOM 浓度与原位实时荧光探头所测定的荧光强度之间均存在着极显著的线性关系 (Liu 等, 2014; Niu 等, 2014; Zhou 等, 2016b)。本节研究结果表明,三个激发波长区段及两个发射波长区段相结合的办法即可用以开发一个用以监测 CDOM 组成结构变化,尤其是陆源 CDOM 输入的重要 CDOM 监测探头。已有研究表明,内陆水体

CDOM 组成结构的变化受多种因素的影响, 包括流域土地利用、富营养程度、pH、离子浓度、水文条件、湖泊地形及人类活动等 (Guo 等, 2014; Hood 等, 2009; Hosen 等, 2014; Kellerman 等, 2014; Kellerman 等, 2015; Kothawala 等, 2014; Timko 等, 2015; Yang 等, 2015a; Yang 等, 2013; Yang 等, 2015c; Zhang 等, 2010)。由于陆源类腐殖酸作用的 CDOM 与生物降解而得的 CDOM 的相对贡献率在不同水生态系统、不同季节、不同营养水平的湖泊均表现出巨大的差异 (Kellerman 等, 2014; Kellerman 等, 2015; Kothawala 等, 2013; Stedmon 和 Markager, 2005a), 因此对于水文条件及营养水平等因素如何作用于内外源 CDOM 贡献率需要有更深入的了解, 以期能合理利用 $I_C:I_T$ 以指示 CDOM 荧光组成结构的变化, 尤其是陆源类腐殖酸在内陆水体中如何迁移转化。由于本节研究中 $I_C:I_T$ 的计算方式乃是依托不同的发射波长范围, 这便使得 CDOM 在不同激发波长相同发射波长下的荧光强度有所差异。在本节研究中, 由于 $I_C:I_T$ 在各类水体中能很好的示踪 CDOM 组成结构的变化, 尤其是陆源类腐殖酸的迁移转化, 加之该指标包络两个荧光峰区域, 具有很高的信噪比, 并且其在野外观测过程中变幅很大, 因而 $I_C:I_T$ 具有表征 CDOM 组成结构变化的重要潜在价值。

2.4 结论

荧光积分比值 $I_C:I_T$ 由于包含两个荧光峰: 表征陆源类腐殖酸信号的 C 峰及表征生物作用类色氨酸信号的 T 峰的积分比值信息, 物理意义清晰且具有很高的信噪比。无论野外观测或室内实验均表明该比值变幅大, 与比紫外吸收 SUVA 呈极显著正相关, 并且显著优于目前国际上通用的几个光谱吸收指数及荧光指数。 $I_C:I_T$ 由校正后的三维荧光光谱数据中求得, 计算过程非常方便, 无需进行复杂的平行因子分析 PARAFAC, 因而方便与国内外同行的研究结果进行比较, 因而具有很强的可用性。再者该指标包含两个荧光峰信息, 能较为方便地改造成为在线荧光监测探头, 用以监测 CDOM 组成结构信息, 尤其是外源河流输入信息, 实用性强于目前国际上通用的光谱吸收及荧光指数等相关指标。

3 河流输入对太湖及千岛湖 CDOM 丰度及组成的影响

淡水湖泊在当今全球范围内均为重要的饮用水源 (Williamson 等, 2008; Williamson 等, 2009)。然而, 该类水体中如果存在的较高浓度的有色可溶性有机物 (CDOM), 可导致饮用水加工处理过程中产生致癌副产物, 污染净化装置, 从而在一定程度上危及饮用水安全及人畜健康 (Zhang 等, 2011a; Duan 等, 2014)。饮用水处理过程中较高浓度 CDOM 的存在会加大饮用水处理难度 (Baghoth 等, 2011; Meng 等, 2012)。湖泊和沿海水域 CDOM 的迁移和转化受其本身结构和相对丰度制约。因此, 了解该类水域中 CDOM 的来源、迁移转化过程大有裨益 (Zhang 等, 2011a)。CDOM 在湖泊和沿海水域由上游向下游运移过程中所发生的不同结构的 CDOM 分子的混合一般随距离或者盐度呈现出一定的规律, 其地球化学循环过程也经常与河流所携污染物相伴相生 (Yamashita 等, 2008; Zhang 等, 2011a; Hosen 等, 2014)。此外, CDOM 可以强烈吸收可见光 (400-700 nm) 中的蓝光, 因而可以在较大程度上干扰遥感反演浮游植物和非藻类颗粒物浓度的精度 (Lee 等, 2011; Hu 等, 2012; Song 等, 2013; Huang 等, 2014)。因此, 大量研究致力于揭示控制湖泊和沿海水域 CDOM 的来源、循环和迁移转化的因素 (Stedmon 和 Markager, 2005; Ishii 和 Boyer, 2012; Asmala 等, 2013; Bianchi 等, 2013; Guo 等, 2014)。

目前全球地表饮用水源地受气候变化及人类活动双重压力的威胁 (Niu 等, 2014; Williamson 等, 2014; Zhou 等, 2016a) 并且急需严密保护以确保其水质及周边地区人畜饮用水安全。CDOM 由一系列腐殖酸、富里酸、脂肪类及芳香族等复杂有机质组成。内陆水体, 尤其是山区饮用水湖泊中 CDOM 通常与陆源土壤有机质输入紧密关联 (Coble, 2007; Zhang 等, 2011a; Osburn 等, 2012; Catalán 等, 2014; Guo 等, 2014; Zhou 等, 2016a)。陆源土壤有机质输入 (Zhou 等, 2015b)、点源污染物输入 (Zhou 等, 2016a) 及微生物对藻华 (Zhang 等, 2009; Zhou 等, 2015a) 及其他水生生物死亡残体的降解过程对饮用水源地水质安全构成重要威胁。对于饮用水湖泊而言, 陆源土壤有机质及陆源植物死亡残体淋溶而来的 CDOM 通常占据整个 CDOM 库的主导地位 (Coble, 2007; Zhang 等, 2010; Zhang 等, 2011a; Herzsprung 等, 2012)。有研究表明上游来水及伴随而来的有机质占下游与之连通的水库或近岸水体水量及有机质的重要比例 (Zhang 等, 2011a; Osburn 等, 2012)。下游饮用水湖泊 CDOM 组成结构不仅受上游流域土壤类型、地形条件及土地利用结构的影响 (Yang 等, 2011; Wang 等, 2012; Walker 等, 2013), 同时也受上游流域水文条件, 尤其是降水

量及相应流量大小的影响 (Stedmon 和 Markager, 2005a; Zhang 等, 2011a; Yang 等, 2013; Guo 等, 2014; 殷燕等, 2014)。局地水文过程对 CDOM 相对丰度及组成结构的影响在极端天气条件下表现得尤为显著, 因而也受局地气候变化的影响 (Osburn 等, 2012; Grinsted 等, 2013; Guo 等, 2014; Zhou 等, 2016b)。已有大量研究结果表明上游水文, 尤其是来水量大小直接决定下游水体 CDOM 组成结构 (Stedmon 和 Markager, 2005a; Williams 等, 2010; Zhang 等, 2011a; Yang 等, 2013; Guo 等, 2014)。在上述水体中, 除陆源有机质输入之外, 藻华颗粒死亡降解也会导致大量内源 CDOM 的产生, 这一过程在富营养水体中表现得尤为明显 (Stedmon 和 Markager, 2005b; Zhang 等, 2009; Romera-Castillo 等, 2010)。然而, 饮用水湖泊水质受到严密监控, 浮游藻类生物量 (Chl-*a*) 一般严格控制在较低阈值范围内 (Zhou 等, 2016a), 这就意味着生物作用的内源 CDOM 对这类水体 CDOM 库的贡献率相当有限 (Zhang 等, 2011a)。截止目前为止, 鲜有研究围绕上游来水量大小如何影响下游饮用水湖泊 CDOM 组成与结构 (Zhang 等, 2011a; Herzsprung 等, 2012)。

然而, 在大型富营养化浅水湖泊, 除了河流这一陆源影响, CDOM 也可以通过水生生物, 尤其是微生物代谢产生和转化, 或通过风浪扰动导致的沉积物再悬浮, 使得底泥间隙水中 CDOM 从湖底沉积物中释放 (Qin 等, 2007)。在内陆和沿海水域, 上游来水携带大量的 CDOM 并输出至下游相连通的水体 (Stedmon 和 Markager, 2005; 乐成峰等, 2007; 施坤等, 2010; Zhang 等, 2011a; Yang 等, 2013; Guo 等, 2014)。在水源为上游河流来水控制的沿海水域中, 高浓度 CDOM 的存在可导致富营养化和藻类繁殖。降水径流过程可能导致地表 CDOM 通过居民区及农田等人类影响的区域向下游承接水域的输入量增加 (Stedmon 和 Markager, 2005; Zhang 等人, 2011a)。水文如何影响大型富营养化浅水湖泊 CDOM 库的动态变化依然有待阐明。对于饮用水湖泊而言, 上游来水量的增加, 尤其是极端水文条件作用下, 通常导致高浓度悬浮颗粒物及 CDOM 的输入 (Stedmon 和 Markager, 2005a; Koch 等, 2013; Yang 等, 2013; Yang 等, 2015a; Zhang 等, 2016), 水体透明度降低, 水质随之下降, 因而对水源地水质保护构成较大威胁。了解饮用水湖泊 CDOM 相对丰度及组成结构的动态变化, 尤其是其动态变化如何响应于上游来水量大小有利于提升相应水体水资源监管与保护效率。已有结果表明, 丰水季节随着上游来水量增大, 饮用水湖泊 CDOM 吸收系数与类腐殖酸浓度上升, 而类蛋白类物质浓度变化不明显 (Stedmon 和 Markager, 2005a; Zhang 等, 2011a; Yang 等, 2013; Guo 等, 2014)。一般而言, 丰水季节降雨量增加, 上游来水量相应增大, 因而土壤有机质淋溶冲刷强度加大, 因而注入下游水体有机质的腐殖化程度相应提升

(Stedmon 和 Markager, 2005a; Coble, 2007; Koch 等, 2013; Yang 等, 2013; Guo 等, 2014)。然而, 就目前而言, 关于上游来水量如何影响下游饮用水湖泊 CDOM 丰度与组成结构的相关研究依然有限 (Zhang 等, 2011a)。

在富营养化浅水湖泊—太湖中, 除了来自浮游植物和水生大型植物的死亡降解过程中产生 CDOM 外, 上游河流携带的 CDOM 输入是湖泊中 CDOM 库最重要的来源 (Zhang 等, 2011b)。已有结果表明, 湖泊和沿海水域的 CDOM 在很大程度上受到上游水系的水文条件, 特别是上游来水量的强烈影响 (Stedmon 和 Markager, 2005; Coble, 2007; Zhang 等, 2011a; Guo 等, 2014; Zhou 等, 2015b; Zhou 等, 2016a)。例如, 在经济较为发达的我国东部沿海一带, 城市化及工业化水平较高, 丰水季节上游河流所携带的高浓度 CDOM 输入, 可能导致下游所连通的湖泊 CDOM 浓度的整体升高。同理, 在我国西北地区的盐湖, 上游河流所携带的 CDOM 浓度通常较低, 因而在河口区形成较为明显的稀释效应, 该效应在丰水季节尤为明显, 导致湖泊上游的河口附近 CDOM 浓度值较全湖而言偏低。

CDOM 荧光结构的变化能用以表征 CDOM 库的空间变化 (McKnight 等, 2001; Stedmon 等, 2003; Stedmon 和 Markager, 2005a; Coble, 2007; Murphy 等, 2008; Brezonik 等, 2015)。三维荧光光谱与平行因子分析 (PARAFAC) 结合的方法大幅优于传统化学分析测量的方法以检测 CDOM 组成结构的相关信息 (Stedmon 等, 2003; Stedmon 和 Markager, 2005a; Murphy 等, 2008; Murphy 等, 2013)。因此, 对 CDOM 荧光光谱组成结构的示踪有益于了解饮用水体中 CDOM 的迁移转化过程与机理。

近年来在太湖地区进行的研究发现, 与枯水季节相比, 丰水季节太湖平均 CDOM 吸收系数较高 (Zhang 等, 2011b)。然而, CDOM 是一类结构复杂的物质, 其内在各组分对上游来水量大小的响应方式和程度依然有待做进一步探讨。尽管已有研究运用平行因子分析 (PARAFAC) 探究各湖区荧光组分的空间差异 (Yao 等, 2011), 但并未涉及水文过程是如何影响和改变湖泊 CDOM 各组分的空间结构。水文条件(降雨量、入出湖径流量和湖泊水位)究竟如何影响 CDOM 各荧光组分的结构仍然有待研究。

本节试图通过不同季节在太湖及三条入湖河流中采集水样的 CDOM 吸收及三维荧光等手段, 加之稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC 及 $\delta^{15}\text{N}$ -DOM 等技术, 探讨不同水文条件下太湖 CDOM 来源及组成结构的差异。我们假设单独的 PARAFAC 组分的最大荧光强度 (F_{\max}) 与相应荧光组分的浓度成比例 (Borisover 等, 2009)。本章的另外一个研究目标为探究上游来水量大小如何支配千岛湖 CDOM 相对丰度及相应组成结构。本节试图通过结合室内 CDOM 吸收、三维荧光、营养盐、

稳定性同位素 (δD 、 $\delta^{18}O$) 及原位荧光探头测量 CDOM 荧光与表观耗氧量的分析以定性定量分析上游来水量如何影响千岛湖 CDOM 相对丰度及组成结构。由于千岛湖为贫中营养水体,因而本节中假定千岛湖中 CDOM 主要来自上游流域,陆源土壤有机质及 CDOM 平均分子量大小随上游来水量增大而显著增大。

3.1 材料与方法

3.1.1 太湖与千岛湖野外调查样点位置及样品采集

2011 年在太湖及 3 条主要入湖支流殷村港、大浦河及长兜港 (图 3.1) 进行四次野外采样调查,具体月份分别冬季 (2 月)、春季 (5 月)、夏季 (8 月) 和秋季 (11 月)。太湖巡测点包括 32 个常规采样点,空间分布相对均匀。太湖主要三条入湖河流剖面布设具体情况为: 1-5 号样点布设于湖内, 6 号样点布设于河流入湖口处, 7-11 号样点布设于河流上游。值得指出的是大浦河 5 号点和殷村港 4 号点的位置分别与太湖常规采样点中 10 和 16 号位置相同 (图 3.1)。因而统计分析时将相关样品从湖泊组剔除, 归为河道样品进行分析。

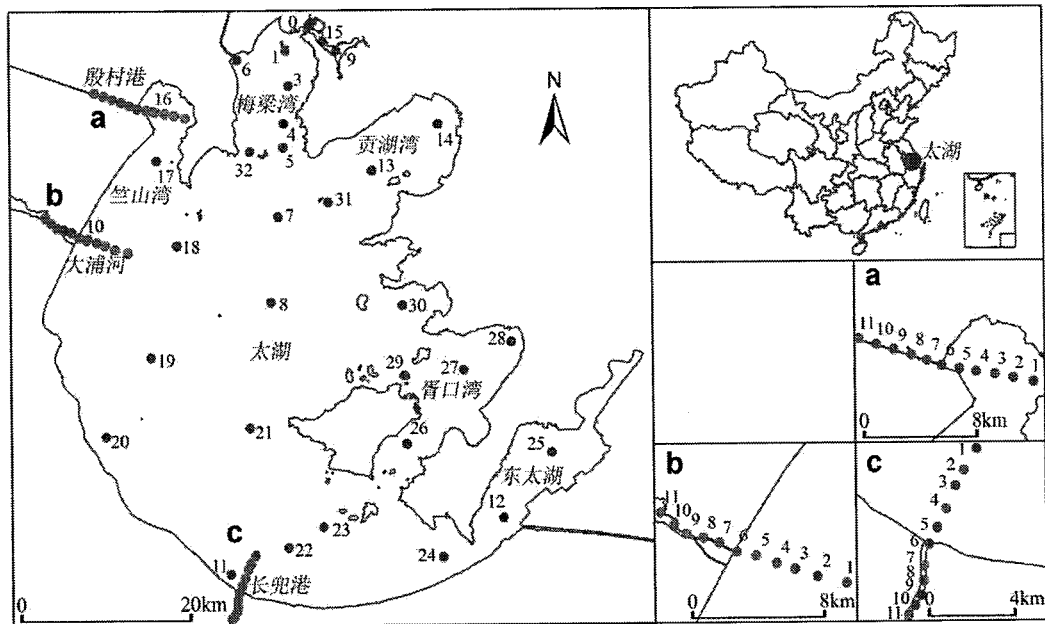


图 3.1 太湖 32 个常规采样点位置及 3 条主要入湖支流剖面: 殷村港、大浦河、长兜港 (每条河流剖面 11 个点)

Fig. 3.1 Locations of sampling sites in Lake Taihu and profiles of its three major tributaries: rivers Changdou, Dapu, and Yincun

2011 年全年一共在太湖流域采集了 252 个地表水 (0.5 m) 样本, 其中太湖湖面 128 个 (32 个站点 \times 4 个季节) 加之长兜港 44 个站点 (11 \times 4 个季节)、大浦河 40 个站点 (10 \times 4 个季节) 及殷村港 40 个站点 (10 \times 4 个季节)。所有样品根据其空间位置分为两个类别: 湖面组 (从太湖湖采集的样品) 和河道组 (从

三个河流剖面采集的样品，图 3.1）。根据不同野外观测时间节点的降雨量和湖泊的水位（图 3.2）将四次野外采样分为三个季节组：枯水季节，即 2 月及 5 月；丰水季节，亦即即 8 月；以及由湿到干的过渡季节即 11 月。值得指出的是，2011 年 11 月相对于多年（2007-2015）平均值而言，入湖径流量相对较低（图 3.2）。

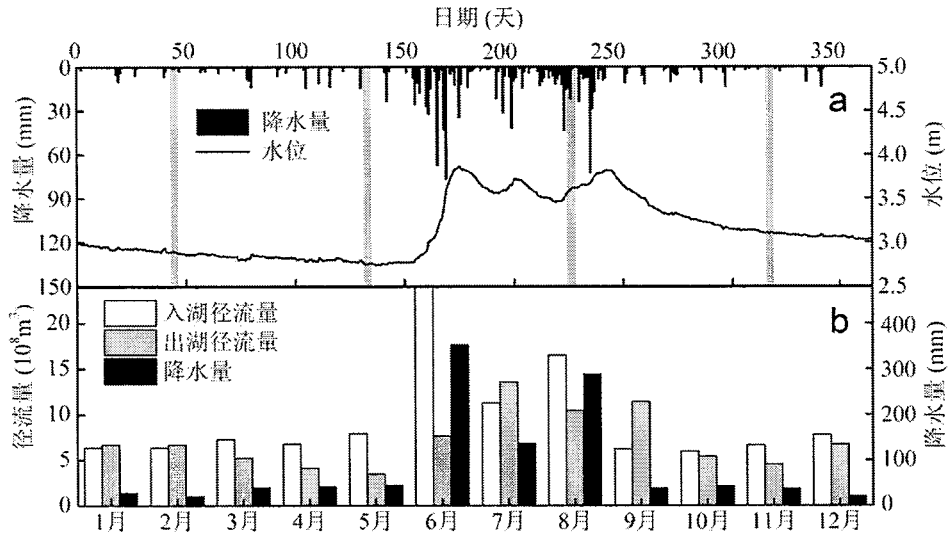


图 3.2 2011 年太湖流域逐日降雨量 (mm) 和湖泊水位 (海拔 m) 的变化过程 (a)

以及太湖流域逐月平均降水量以及入湖径流量和相应的出湖径流量 (b)

Fig. 3.2 Variations of daily rainfall (in mm) of Lake Taihu Basin and water level (in m above sea level) of the lake in 2011 gray bars denote sampling collection date (a).

Monthly variations of mean rainfall in the lake basin, and inflow runoff to the lake and corresponding outflow runoff (b)

2013 年 5 月、7 月、11 月，2014 年 5 月、7 月及 2015 年 5 月先后在千岛湖进行六次野外采样，共采集表层 (0.5 m) 样品 373 个 (图 3.3)。透明度 SDD 为现场采用直径为 30 cm 的塞氏盘进行测定。

采用酸浸泡并用蒸馏水清洗过的塑料桶采集表层 (0.5 - 1 m) 水样，在野外采样过程中样品低温避光保存，样品采集过程结束后迅速将样品运移至实验室过滤并冷藏，CDOM 光谱测量在样品采集后 5 天之内完成。

3.1.2 水文数据

太湖地区水文数据，包括 2011 年太湖流域月降雨量、入湖径流量以及相应的出湖径流量，由太湖流域水文信息服务网提供 (<http://www.tbhi.gov.cn//tba/content/SWJ/sqyb/index.html>)。

千岛湖六次野外采样过程 (每次野外采样时间持续 3 天) 中新安江逐日平均流量 (上游屯溪站与渔梁站流量之和，表 3.1；图 3.4) 数据来源为 <http://218.1.102.99:8100/indexWater.html>。千岛湖流域 1961 至 2014 逐月降

雨量自中国气象数据共享网 <http://data.cma.cn/> 中获取。

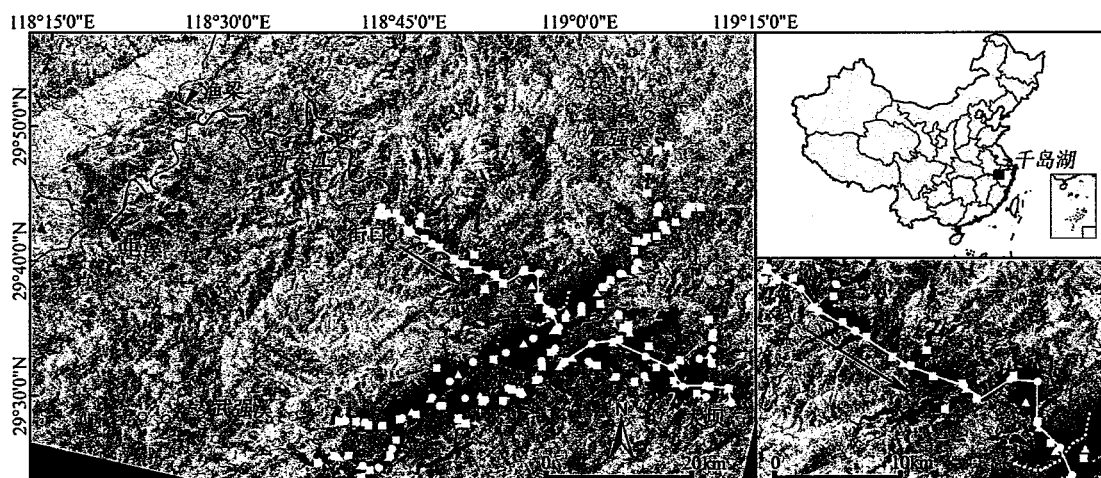


图 3.3 2013 年 5 月（方形）、7 月（三角形）、11 月（实心圆），2014 年 5 月、7 月及 2015 年 5 月（实心圆，与 2013 年 11 月点位一致）。河道空心点仅用以建模。红色三角形表征屯溪与渔梁两个水文站的位置

Fig. 3.3 Location of the sampling sites for the field campaigns conducted in May 2013 (quadrates), July 2013 (triangles), November 2013 (closed circles), May 2014, July 2014, and May 2015 (same location, closed circles). Locations of additional sites used in this study to facilitate the PARAFAC model are shown as open circles. The hydrological gauging stations Tunxi and Yuliang are shown in red triangles.

3.1.3 CDOM光谱吸收、三维荧光及化学需氧量COD的测定

CDOM 吸收及荧光光谱的测定详细方法参见第二章材料与方法部分。值得指出的是，本章中太湖所采集样品 CDOM 荧光光谱采用硫酸奎宁单位（sulfate quinine unit, QSU）校准所有三维荧光光谱的荧光强度，其中 1 QSU 表示在激发波长为 350 nm 和发射波长为 450 nm 下 1 mol L^{-1} 的 H_2SO_4 中添加 0.01 mg L^{-1} 的奎宁所得溶液的最大荧光强度（Zhang 等，2010）。值得指出的是前述 $1 \text{ R.U.} = 13.04 \text{ QSU}$ 瑞丽散射效应的校正方法为：选定发射波长 \leq 激发波长 + 15nm 以及发射波长 $\geq 2 \times$ 激发波长 - 20 nm 的光谱范围，用零替换该部分 EEMs 区域。这种处理方式与安排乃是根据太湖 2011 年野外采集样品 CDOM 荧光光谱特性决定的。

本章荧光积分比值 $I_c:I_T$ 计算方法参见第二章材料与方法部分。

滤经 $0.7 \mu\text{m}$ 孔径的 Whatman GF/F 膜的滤后水，经重铬酸钾-硫酸作为试剂的比色法测定的 COD 浓度（Yao 等，2011）。由于野外条件限制，仅测定从湖中收集的样品 COD ($n = 128$)，河道内相应结果未及测定。

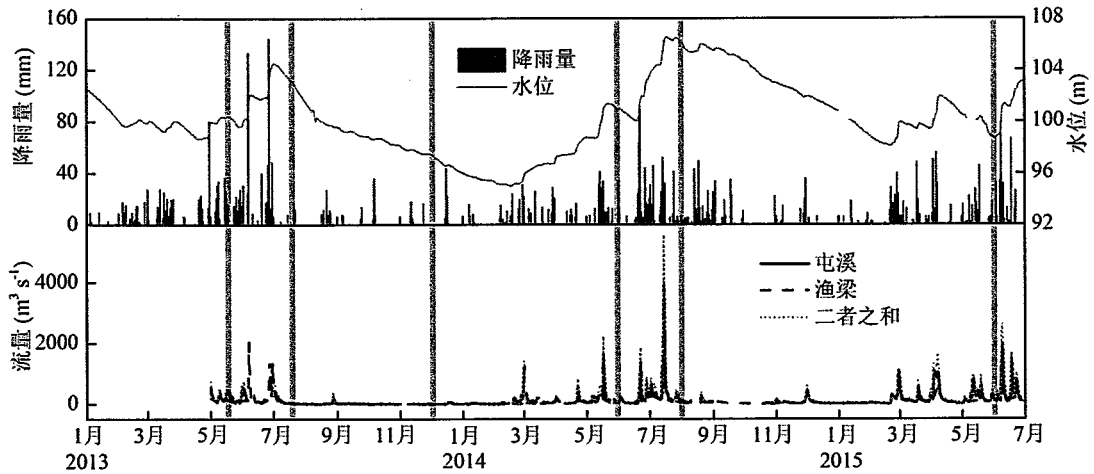


图 3.4 千岛湖流域逐日平均降雨量、千岛湖逐日平均水位。新安江上游屯溪、渔梁两个水文站逐日流量。灰色区域表征各次野外观测开展的时间。

Fig. 3.4 Daily mean rainfall in the Lake Qiandao watershed and daily mean water level of the lake (upper panel). Daily inflow rate of Xin'anjiang River at Tunxi, Yuliang (lower panel). Gray bars indicate the date when the field sampling campaigns were conducted.

3.1.4 PARAFAC建模及千岛湖PCA分析

对于太湖 CDOM 荧光数据而言, 使用 MATLAB 2012a 软件下 DOMFluor 工具箱中的 PARAFAC 算法对全年所采集的共计 252 个 EEM 进行建模(Stedmon 和 Bro, 2008)。在 PARAFAC 建模之前, 将内滤波效应校正后的 EEMs 剔除激发波长为 200-225 nm 和发射波长为 250-300 nm 及 550-600 nm 范围内的光谱值以消除仪器测量误差。PARAFAC 模型将所有 252 个 EEMs 分成两部分, 一半用以校准, 另一半用以验证, 模型在该两部分的 EEMs 分别运行, 运行时组分个数逐步从三个组分上升到七个组分。PARAFAC 模型的输出结果, 如残差平方和、对半检验结果和模型解释率的变化结果均表明四个荧光组分的模型足以解释超过 99% 的 EEMs 变量, 并认为该四个组分的模型足以描述 EEMs 数据集。该种建模与验证方法与第二章材料与方法中所介绍的方法并无差别, 采用该法乃是依据 2011 年太湖 CDOM 荧光数据的特征而定的。

千岛湖三维荧光样品 PARAFAC 分析采用 drEEM 工具箱, 建模与对半检验等步骤参见第二章材料与方法部分。

千岛湖样品主成分分析 PCA 首先基于 CDOM 相对丰度与组成结构的 18 个相关指标(包括 $a(350)$ 、DOC、6 个平行因子分析组分 C1-C6、相对分子量大小指标 $-a(250):a(365)$ 、 $S_{275-295}$ 及 S_R 、营养盐-(总氮(TN)、溶解性总氮(TDN)、总磷(TP)、溶解性总磷(TDP))、藻生物量(Chl- a)、及透明度(SPM 及 SDD)。依据各指标之间的相关系数及显著性水平将单个指标逐步添加入 PCA 模型或者

从模型中剔除;最终 PCA 模型保留 12 个指标,包括 $a(350)$ 、 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-295}$ 、 S_R 、TN、TDN、TP、SPM、SDD、Chl- a 、C3 及 C5。所有参数首先进行标准化处理(首先每个指标数值减去该指标均值随后除以该指标标准差)以去除纲量大小的影响(Bro 和 Smilde, 2014)。因而 PCA 分析数据矩阵为 373 行,对应 12 列。运用 MATLAB 中内置的统计分析工具箱进行主成分分析。Scree 分析结果表明第一主成分 PC1 足以揭示所有 12 个指标绝大多数变量。

3.1.5 原位 CDOM 类腐殖酸荧光及表观耗氧量的观测

2015 年 5 月千岛湖理化指标的垂向分布(包括溶氧 DO: 监测范围为 0-20 mg L⁻¹, 监测分辨率为 ± 0.1 mg L⁻¹; 溶氧饱和百分比 %DO: 监测范围为 0-200%; 监测分辨率为 $\pm 1\%$; 陆源类腐殖酸荧光: 激发波长为 365 ± 5 nm, 发射波长为 480 ± 40 nm, 单位为 QSU, 监测范围为 0-300 QSU, 监测分辨率为 0.01 QSU) 均通过 YSI EXO2 7 通道多参数监测仪 (Yellow Springs Inc., Yellow Springs, OH, USA) 进行观测。该监测仪缓慢从湖面降至湖底, 在此过程中, 相关参数设定为每下降 0.1 m 自动监测一次, 并将结果储存在记忆卡内。表观耗氧量 AOU 即为微生物消耗的那一部分溶解氧 (Yamashita 和 Tanoue, 2008, 2009), 计算方法为饱和溶氧量与实际观测溶氧量之差 O_2 (Garcia 等, 2005; Ito, 2004), 在本节中为 DO 与 %DO 换算而得:

$$AOU = O_{2, \text{sat}} - O_2 \quad (3.1)$$

已有研究结果表明 AOU 与微生物活动密切相关, 即该指标值越大则微生物活动越强, 因而对溶氧消耗量越大 (Yamashita 和 Tanoue, 2008, 2009)。

3.1.6 营养盐、同位素及其他指标的观测

千岛湖采集的水样在运回实验室之后立即首先经过 Whatman 玻璃纤维滤膜 (孔径 0.7 μm) 以测定 DOC、溶解性有机氮 (TDN)、硝氮 (NO_3^- -N)、亚硝氮 (NO_2^- -N)、氨氮 (NH_4^+ -N)、溶解性总磷 (TDP) 及溶解性活性磷 (SRP) 浓度。总氮 (TN) 与 TDN 的测定均经过在 120 °C 高温环境下消煮 40 min 并采用 Shimadzu UV-2550PC UV-Vis 分光光度计测定 210 nm 处吸光度。 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 浓度采用流式注射仪 (Skalar SAN⁺⁺, 荷兰代尔夫特) 进行测定。值得指出的是, 由于目前国际上尚且缺乏直接检测溶解性有机氮 (DON) 的仪器, 故而本章中 DON 的测定方法为 TDN 与 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 值之间的差值而得。总磷 (TP) 与 TDP 的测定乃是 120 °C 高温环境下消煮 40 min 采用钼蓝显色定磷法予以测定。SRP 的测定采用 Skalar SAN⁺⁺流式注射仪采用钼蓝显色定磷法测定 (Zhu 等,

2013)。DOC 的测量为 680 °C 环境下高温灼烧后测定。叶绿素 (Chl-*a*) 首先采用热 (~80 °C) 乙醇 (90%) 提取, 继而采用分光光度法测定 665 nm 及 750 nm 处吸光度值予以计算 (Zhu 等, 2013)。溶解氧 (DO) 的测定为野外采样过程中原位采用 Yellow Springs Instruments (YSI) 6600 V2 多参数水质分析仪测定。

稳定性氢氧同位素能提供十分有效的水环境信息, 包括水体来源、水分蒸发等 (Wu 等, 2015)。本章千岛湖实验中以稳定性同位素 δD 、 $\delta^{18}O$ 探究陆源 CDOM 的来源。2015 年 5 月样品采用 LGR DLT-100 (model: 908-0008) 激光吸附光谱仪 (Los Gatos Research, Inc., Mountain View, CA, USA) 测定其 δD 和 $\delta^{18}O$ 。同位素比值 $^2H/^1H$ 、 $^{18}O/^{16}O$ 采用 V-SMOW (Vienna 标准海洋水) 作参比。采用第二章公式 (2.5) 作计算。其中 R 表征样品及标准参照样品的 $^2H/^1H$ 、 $^{18}O/^{16}O$ 稳定性同位素比值。 δD 、 $\delta^{18}O$ 的测量精度分别为 $\leq \pm 1.2\%$ 及 $\leq \pm 0.3\%$ 。过量氘 D-excess 的计算参照下式 (6.2) (Wu 等, 2015):

$$d\text{-excess} = \delta D - 8\delta^{18}O \quad (3.2)$$

枯水季节和丰水季节时所采集的水样用以测定碳氮稳定性同位素 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 。样品采集自三条河流 (殷村港、大浦河和长兜港) 剖面中第 1、6 和 11 号样点。

采用第二章公式 (2.5) 计算稳定性同位素分馏比值。其中碳氮同位素的分析精度均小于 $\pm 0.1\%$ 。碳氮的稳定同位素值分别表示为 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 。分别采用国际通用的维也纳 Pee Dee Belemnite (VPDB) 标准品和高纯度 N_2 气体校准比率 $^{13}C/^{12}C$ 和 $^{15}N/^{14}N$ 对最终测定的稳定性同位素值进行校正 (Osburn 和 St-Jean, 2007; Hood 等, 2009)。

3.1.7 统计分析

统计分析方法详见第二章材料与方法部分。

3.2 结果

3.2.1 千岛湖水文情景的划分

六次野外采样过程中新安江平均流量见表 3.1 及图 3.4。依据上游来水量大小将水文情景分为丰水期及枯水期 (1) 丰水期为 2013 年 5 月、2014 年 5 月及 2015 年 5 月三次采样过程 ($n = 199$)。 (2) 枯水期包括 2013 年 7 月、11 月, 2014 年 7 月三次采样过程 ($n = 174$)。2013 年 7 月及 2014 年 7 月划归为枯水期主要是由于该时段与丰水期采样过程相比降雨量及入湖流量偏低 (表 3.1; 图 3.4)。

新安江平均流量在丰水期采样过程中显著高于枯水期相应平均流量 ($p < 0.001$; 表 3.1)。

表 3.1 2013 年 5 月、7 月、11 月, 2014 年 5 月、7 月, 2015 年 5 月六次采样过程中上游新安江平均流量与千岛湖流域平均降水量。屯溪和渔梁为千岛湖

上游新安江两个水文控制站, 位置可参见图 3.3

Table 3.1 Mean flow rate (m^3/s) of the upstream Xin'anjiang River during field campaigns in May, July, and November 2013, May and July 2014, and May 2015. Tunxi and Yuliang: hydrological stations in the upstream Xin'anjiang River, see Fig. 3.3. Sum: the summed flow rate.

野外采样时间		2013.05	2013.07	2013.11	2014.05	2014.07	2015.05
平均流量	屯溪	213.7	51.0	4.2	146.7	118.3	114.3
($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	渔梁	63.7	18.0	3.1	37.1	44.0	67.9
	汇总	277.4	69.0	7.3	183.8	162.3	182.2
降水量 (mm)		61.8	2.0	0.0	15.5	9.4	12.5

3.2.2 不同水文条件下太湖CDOM光学特性和COD的变化

太湖所有样品的 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 范围为 1.66 至 18.72 m^{-1} , $a(350)$ 高值出现在竺山湾和梅梁湾, 尤其是在殷村港和大浦河河口附近 (图 3.5)。所有样品 COD 浓度范围为 2.45 至 14.87 mg/L (平均值为 $4.54 \pm 1.69 \text{ mg/L}$), 并且具有与 $a(350)$ 类似的分布模式, 即在出现高值 $a(350)$ 的竺山湾和梅梁湾水域发现有较高浓度的 COD。丰水季节 (8 月), $a(350)$ 和 COD 的最大值出现在太湖梅梁湾另一支流梁溪河的河口 6 号点。这一发现意味着, 在太湖, 尤其是竺山湾和梅梁湾 CDOM 库受上游地表径流输入所携带的大量陆源及人类活动的 CDOM 输入的强烈影响。另外, 殷村港、大浦河及长兜港三条河流采集的所有样品的吸收系数 $a(350)$ 均值 ($5.15 \pm 1.92 \text{ m}^{-1}$) 均显著高于太湖内相应均值 ($2.95 \pm 1.88 \text{ m}^{-1}$) (t 检验, $p < 0.01$, 表 3.2), 这进一步证实大量的陆源 CDOM 被上游入湖河流携带并输入至太湖。

从不同采样季节来看, 枯水季节所有三条入湖河流剖面的吸收系数 $a(350)$ 平均值都显著高于干旱季节的湖泊 (t 检验, $p < 0.01$, 表 3.2)。而在丰水季节, 只有殷村港所采集的样品 $a(350)$ 均值显著高于湖泊 $a(350)$ 均值 (t 检验, $p < 0.01$, 表 3.2)。

在太湖中, 丰水季节 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 平均值显著高于枯水季节 ($p < 0.0001$, 表 3.2), 这就意味着太湖这一大型富营养化浅水湖泊 CDOM 丰度很有可能受上游来水量的影响。与 $a(350)$ 结果相似, 丰水季节 COD 均值 (5.29 ± 2.02

mg/L) 显著高于枯水季节均值 (4.27 ± 0.95 mg/L, t 检验, $p < 0.05$), 这进一步证实了陆源 CDOM 输入是太湖有机质的重要来源。值得指出的是, 河道 $a(350)$ 均值在枯水季节显著高于丰水季节, 这可能是由于丰水季节径流量加大, 对河道自身携带的 CDOM 具有强烈的稀释作用, 加之枯水季节周边区域范围内工农业活动较为频繁, 另外冬季该区域普遍能耗较高, 造成大量工矿能源的散逸及污水大量排入。上述结果意味着在枯水季节大量高浓度的 CDOM 在太湖上述河口区聚集起来。从空间上看, $a(350)$ 高值区从干旱季节的殷村港河口及竺山湾大部转变为丰枯交替季节的西北半个太湖, 再到丰水季节时进一步扩大到整个太湖 (图 3.5)。CDOM 吸收系数的空间分布结果表明, 在丰水季节, 大量 CDOM 上游入湖水系携带进入太湖。

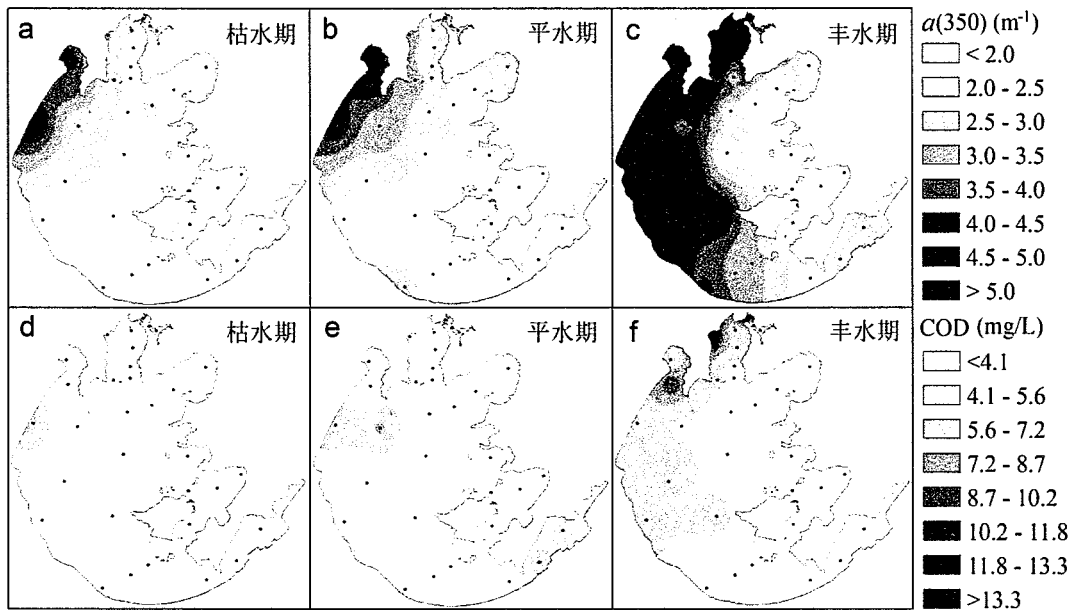


图 3.5 枯水季节 (a)、平水季节 (丰枯交替, b) 和丰水季节 (c) 太湖 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 的空间分布; 枯水季节 (d)、平水季节 (丰枯交替, e) 和丰水季节 (f) COD 的空间分布

Fig. 3.5 CDOM absorption coefficient $a(350)$ in the dry (a), wet-to-dry transition (b), and wet (c) season. Chemical oxygen demand (COD) concentration in the dry (d), wet-to-dry transition (d), and wet season (f)

太湖丰水季节吸收系数比值 $a(250):a(365)$ 的均值显著低于枯水季节 (图 3.6, 表 3.2), 这可能是陆源 CDOM 输入的结果。已有的研究表明, 与内源水生生物降解所产生的 CDOM 相比, 陆源 CDOM 通常腐殖程度更高, 具有更高的相对分子量, 亦即较低的吸收系数比值 $a(250):a(365)$ (Helms 等, 2008; Fichot 和 Benner, 2012)。这就意味着在太湖, CDOM 相对丰度及组成结构均在很大程度上受上游来水量大小的影响。与太湖相比, 从三条河流剖面收集的 CDOM

样品的 $a(250):a(365)$ 水平 (表 3.2) 进一步表明大量陆源 CDOM 经由上游水系进入太湖 (Helms 等, 2008; Zhang 等, 2011a; Zhang 等, 2011b)。

表 3.2 太湖 (LTH) 及三条主要入湖河流长兜港 (CDG)、大浦河 (DPH) 及殷村港 (YCG) 所采集的样品 CDOM 吸收系数 $a(350)(\text{m}^{-1})$, $a(250):a(365)$ (任意单位, AU) 和 PARAFAC 模型确定的四个组分 C1-C4 (QSU) 在丰枯季节的对比及在这两种水文情景下各参数 t 检验的显著性差异水平

Table 3.2 Optical properties $a(350) (\text{m}^{-1})$, $a(250):a(365)$ (arbitrary unit, A.U.) and S_R (A.U.) of CDOM and fluorescence intensity of the four components (in QSU) identified by PARAFAC model of water samples taken from Lake Taihu and rivers Changdou (CDG), Dapu (DPH), and Yincun (YCG) in the wet and dry season, and significance levels of difference between parameters using t test under these two hydrological conditions

参数		CDOM 吸收光谱			PARAFAC 组分			
水域	季节	$a(350)$	$a(250):a(365)$	S_R	C1	C2	C3	C4
LTH	枯	2.46±0.82	9.60±1.12	1.21±0.10	37.95±16.61	18.34±6.30	8.23±5.37	2.41±1.39
	丰	4.22±3.20	7.46±1.24	1.37±0.17	24.15±13.40	34.16±19.53	13.60±10.16	9.81±2.93
	p	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
CDG	枯	4.33±1.69	6.37±2.26	1.34±0.05	29.90±7.10	21.48±2.83	6.57±0.57	6.00±1.52
	丰	2.44±0.17	8.80±0.36	1.32±0.14	11.62±11.87	13.34±3.28	10.55±0.51	7.88±1.99
	p	<0.0001	<0.0001	>0.05	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
DPH	枯	6.26±1.56	6.01±1.29	1.22±0.08	56.69±18.30	23.15±8.62	17.50±3.47	6.50±1.17
	丰	4.47±0.33	7.63±0.66	1.35±0.16	23.64±7.90	13.24±5.35	17.07±3.82	9.63±2.48
	p	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	>0.05	<0.0001
YCG	枯	7.08±1.50	5.55±1.06	1.13±0.11	80.18±31.82	33.48±13.26	33.75±9.20	5.29±10.46
	丰	5.87±0.81	6.26±0.73	1.21±0.03	29.18±8.08	9.87±4.17	22.42±1.63	7.96±2.57
	p	<0.0001	<0.0001	<0.001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.001

从空间范围来看, 吸收系数比值 $a(250):a(365)$ 的高值区域从枯水季节的整个湖泊缩减到丰枯交替季节, 亦即平水期的东南半个太湖, 并进一步缩小到丰水季节的胥口湾和东太湖 (图 3.6)。由于 $a(250):a(365)$ 不仅与腐殖化程度关联, 而且也与 CDOM 分子量及类芳香性水平呈反比, 亦即该值越高, 芳香性越低, 由此表明由枯水季节到丰水季节 $a(250):a(365)$ 在太湖所表现出来的这种系统性的减小, 反映出太湖流域来自西北部入湖径流的陆源 CDOM 输入 (Zhang 等, 2011b)。这与殷村港 $a(250):a(365)$ 及 S_R 均值显著低于太湖这两个参数均值的研

究结果一致（表 3.2）。因而该研究结果表明，殷村港携带大量陆源 CDOM 输入至太湖。与内源水生生物降解的 CDOM 相比，陆源 CDOM 通常具有较低的 $a(250):a(365)$ 及 S_R （Fichot 和 Benner, 2012; Yamashita 等, 2013）。

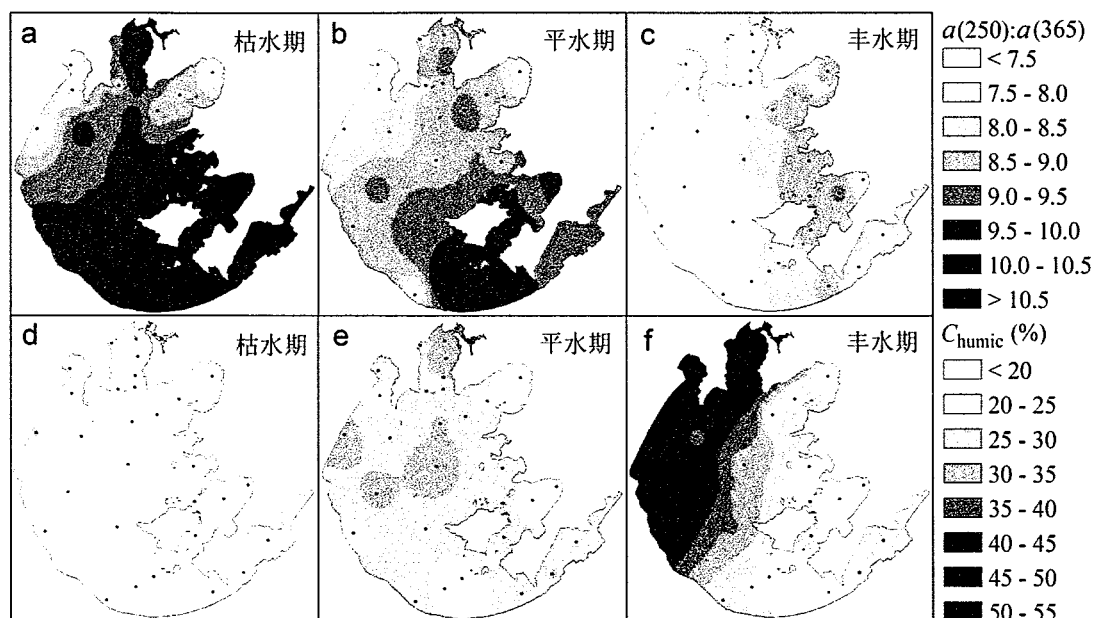


图 3.6 太湖枯水季节 (a)、平水季节 (丰枯交替, b) 和丰水季节 (c) CDOM 吸收系数比值 $a(250):a(365)$ (任意单位) 的空间分布; 枯水季节 (d)、平水季节 (丰枯交替, e) 和丰水季节 (f) 类腐殖酸所占比重 (C_{humic}) 的空间分布

Fig. 3.6 CDOM absorption ratio $a(250)/a(365)$ (in arbitrary unit, AU) in the dry (a), wet-to-dry transition (b), and wet season (c). Contribution percentage of humic-like (C3+C4) fluorescence to the summed fluorescence intensity of the four components identified (C_{humic}) in the dry (d), wet-to-dry transition (e) and wet season (f)

3.2.3 太湖与千岛湖 PARAFAC 组分

太湖样品 PARAFAC 的四个组分包括两个内生源类蛋白质组分 (类色氨酸 C1 和类酪氨酸 C2), 一个陆源类腐殖质组分 C3 和一个微生物作用的类腐殖质组分 C4 (图 3.7)。类色氨酸 C1 组分荧光峰对应于三个激发波长极大值, 一个发射波长最大值, 亦即 ≤ 230 nm (285, 340 nm) / 361 nm。其中括号内为次要激发波长极大值。该荧光组分光谱形态类似于类色氨酸样荧光团 (Peak T) (Coble, 1996; Coble 等, 1998)。荧光组分 C2 光谱结构类似于类酪氨酸, 即 B 峰 (Coble, 1996; Coble 等, 1998; Stedmon 和 Markager, 2005; Zhang 等, 2010)。荧光组分 C3 具有与 A 峰 (紫外区) 和 C 峰 (可见区) 类似的激发/发射光谱形态, 并且强烈的陆源土壤有机质类腐殖质的光谱特性 (Coble, 1996; Coble 等, 1998; Stedmon 和 Markager,

2005; Zhang 等, 2010)。荧光组分 C4 表现出与 M 峰类似的荧光光谱形态 (Coble, 1996; Coble 等, 1998), 并被认为该组分很有可能是藻死亡后经微生物作用的代谢产物 (Stedmon 和 Markager, 2005; Zhang 等, 2010)。

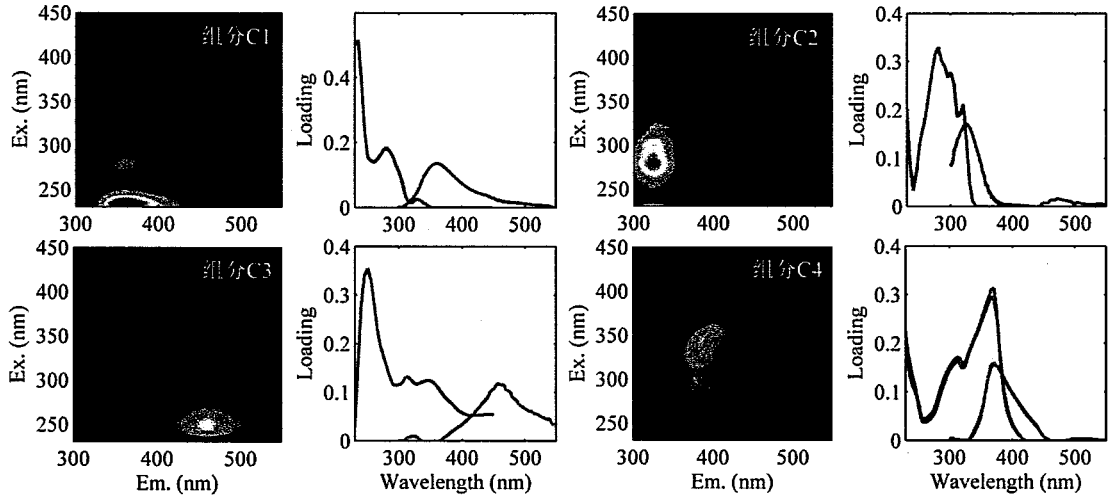


图 3.7 平行因子分析 PARAFAC 结果获取了四个较为稳健的荧光组分。组分右侧为相应组分的对半检验分析结果, 结果显示无论沿激发或者发射方向, 对半验证光谱高度重合, 表明验证效果较好。其中红色和绿色线条代表两个独立的对半剖分的荧光数据集, 黑色线条代表完整的荧光数据集

Fig. 3.7 Four robust components were identified using PARAFAC model. Highly overlapping excitation (left) and emission (right) spectra were estimated using split-half validation procedure, with red and green lines representing two independent halves dataset and the black line representing the complete dataset

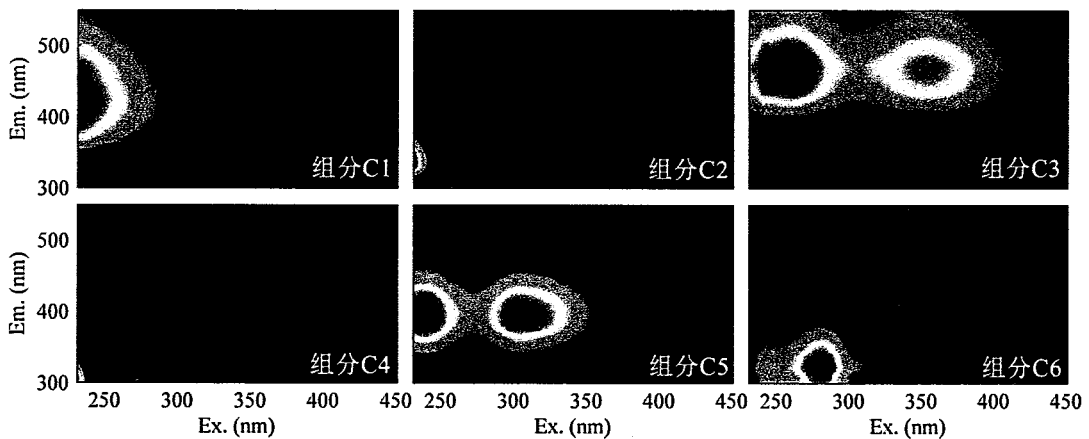


图 3.8 平行因子分析所得六个荧光组分, 该六个组分模型能很好地通过对半检验

Fig. 3.8 Spectral shapes of the six components identified by PARAFAC; the model was well-validated using the split-half validation procedure.

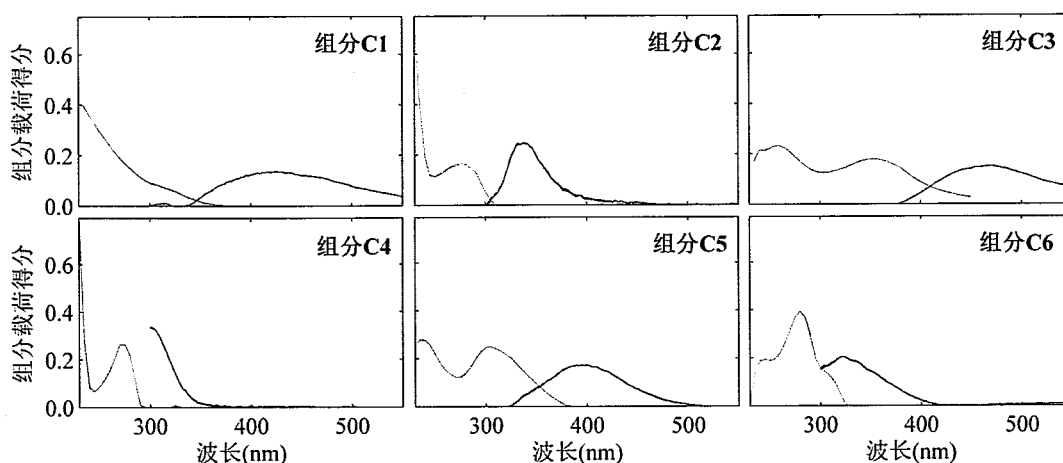


图 3.9 平行因子分析所得六个荧光组分模型能很好地通过对半检验

Fig. 3.9 The six-component-model identified by PARAFAC was well-validated using the split-half validation procedure.

千岛湖 CDOM 样品平行因子分析 PARAFAC 所得六个组分模型对所有 EEMs 数据信息的解释率可达 99.6% 以上 (图 3.8) 并能很好地通过对半分析检验 (图 3.9)。此间运用开放的荧光图谱在线分析系统 OpenFluor 对获取的六个荧光组分的图谱与已有 PARAFAC 模型结果作对比 (Murphy 等, 2014), 该分析系统仅搜罗 Tucker 重合率在激发与发射光谱方向均高达 0.95 以上的光谱组分。荧光组分 C1 (Ex/Em=230/424 nm) 与 C3 (Ex/Em=260 (355) /470 nm) 分别与已有的 PARAFAC 模型中农业及陆源类腐殖酸光谱形态较为接近 (Stedmon 和 Markager, 2005a; Kowalczyk 等, 2009; Walker 等, 2009; Murphy 等, 2011; Osburn 等, 2011; Walker 等, 2013)。荧光组分 C2 (Ex/Em=230 (275) /342 nm) 与 C6 (Ex/Em=280/324 nm) 与类色氨酸 (Peak T) 光谱形态接近。而组分 C4 (Ex/Em=230(275)/300 nm) 则与类酪氨酸 (Peak B) 光谱形态最为接近 (Stedmon 和 Markager, 2005b; Murphy 等, 2006; Kowalczyk 等, 2009; Murphy 等, 2011; Osburn 等, 2011)。荧光组分 C5 (Ex/Em=235 (305) /394 nm) 光谱形态类似于微生物作用下的类腐殖酸 (Murphy 等, 2011; Osburn 等, 2011; Walker 等, 2013; Kothawala 等, 2014) 有可能为微生物对陆源类腐殖酸进一步分解的产物。

3.2.4 不同水文条件下太湖与千岛湖 CDOM 荧光组成结构的变化

对于太湖所有荧光数据集而言, 四个荧光组分 C1-C4 的平均荧光强度 (F_{\max}) 贡献率分别为 45.05 ± 32.66 、 24.03 ± 13.20 、 16.52 ± 12.75 、 8.81 ± 10.46 QSU 和 47.71%、25.46%、17.50%、9.33% (表 3.2)。太湖中组分 C2-C4 三个组分的平均荧光强度在丰水季节显著高于枯水季节 (t 检验, $p < 0.001$)。与其他三个组分相比, 组分 C1 均值在枯水季节高于丰水季节 (表 3.2)。由此可以认为, 太湖 CDOM 组成结构受流域水文条件的影响强烈,

这与在其他生态系统中所获取的观测结果一致(Stedmon 和 Markager, 2005; Fellman 等, 2009; Yang 等, 2013)。三条主要入湖河流长兜港、大浦河及殷村港剖面中样品类色氨酸 C1 和类酪氨酸 C2 的平均荧光强度在丰水季节显著高于枯水季节 (t 检验, $p < 0.001$, 表 3.2)。值得指出的是, 殷村港剖面样品的陆源类腐殖酸 C3 的平均荧光强度显著高于其他两条河流大浦河和长兜港剖面 (t 检验, $p < 0.001$, 表 3.2), 这意味着殷村港携带的大量陆源 CDOM 输入是竺山湾湖区常年出现较高 CDOM 的主要原因。从季节上看, 枯水季节陆源类腐殖酸 C3 平均荧光强度显著高于丰水季节平均值 (t 检验, $p < 0.001$, 表 3.2), 这很可能是河流所携带的陆源 CDOM 在丰水季节收到大量淡水输入的稀释效应的结果(表 3.2)。太湖及三条河流(殷村港、大浦河及长兜港)剖面采集的样品中微生物作用的类腐殖酸相对丰度在丰水季节显著高于枯水季节 (t 检验, $p < 0.001$, 表 3.2)。这很有可能是由于微生物作用的类腐殖酸与陆源类腐殖酸之间所存在的内在联系(Yamashita 等, 2011; Yao 等, 2011)。微生物作用的类腐殖质 C4 通常被认为与陆源类腐殖质物质的微生物降解有关(Yamashita 等, 2008; Yamashita 和 Tanoue, 2009; Williams 等, 2010)。丰水季节在太湖同样也是高温的夏季, 该时段通常伴随大规模蓝藻水华暴发, 这部分水生生物死亡降解后亦是微生物作用的类腐殖质的来源(Zhang 等, 2009)。值得一提的是位于太湖西南部的长兜港, 陆源类腐殖酸 C3 平均丰度在丰水季节显著高于枯水季节 (t 检验, $p < 0.001$, 表 3.2)。

已有结果表明, 类腐殖质组分与陆源 CDOM 输入密切相关, 陆源类腐殖质的输入往往受到上游水文条件, 特别是入湖径流量的强烈影响(Stedmon 和 Markager, 2005; Guo 等, 2014)。因而类腐殖酸组分(C3 和 C4)荧光强度之和与四个荧光组分荧光强度之和的比值(亦即 C_{humic} , 以%计)所表征的类腐殖酸的贡献率, 可用以指示流域水文条件对流域陆源 CDOM 输入的影响。太湖丰水季节 C_{humic} 均值($35.76 \pm 12.45\%$)显著高于枯水季节($16.49 \pm 5.86\%$, t 检验, $p < 0.0001$) (表 3.2)。从空间上看, C_{humic} 高值区从枯水季节的西部入湖河流的河口区扩张到丰枯交替季节时的西北半个太湖, 进而扩张到丰水季节时的整个湖泊(图 3.6), 这主要是由于丰水季节入湖径流量陡然增大, 加之雨水及地表径流对地表土壤有机质的淋溶、冲刷强度加大的缘故。与枯水季节相比, 丰水季节上游河流流量增大, 使得下游太湖类腐殖酸荧光强度明显增高, 与之对应的类腐殖酸占有所有荧光组分比值的 C_{humic} 也随之升高。在本节中 PARAFAC 模型得出的组分 C3 具有明显的陆源类腐殖酸特征(Kowalczyk 等, 2009; Osburn 等, 2012; Andrew 等, 2013), 而模型得到的组分 C4 与陆源类腐殖酸(即 C3)密切相关

(Yamashita 等, 2008; Yamashita 等, 2011; Yao 等, 2011)。因此, 与枯水季节相比, 丰水季节湖中的类腐殖酸所占比率 C_{humic} 显著升高进一步证实丰水季节河流携带大量陆源类腐殖酸输入至太湖。

表 3.3 丰水季节与枯水季节千岛湖水化指标及 CDOM 光学指标 (均值 \pm 标准差) 特征, 及各指标在两个不同季节均值的 t 检验显著性水平, 其中丰水期样品 199 个, 枯水期样品 174 个。A.U. 为任意单位

Table 3.3 Summary of water chemistry and CDOM optical variables (mean \pm SD) in Lake Qiandao during the wet and dry campaigns and significance level of difference using t -test under these two hydrological conditions. Wet (n = 199): wet campaigns; Dry (n = 174): dry campaigns. A.U.: arbitrary unit.

参数	$a(350)$	$a(250):a(365)$	$S_{275-295}$	S_R	DOC	TN	Chl- a	SPM
(单位)	(m^{-1})	(A.U.)	(μm^{-1})	(A.U.)	($mg L^{-1}$)	($mg L^{-1}$)	($\mu g L^{-1}$)	($mg L^{-1}$)
丰水期	1.74 \pm 0.81	6.53 \pm 1.30	18.5 \pm 2.5	1.24 \pm 0.27	1.49 \pm 0.23	1.15 \pm 0.26	9.06 \pm 7.39	2.60 \pm 1.48
枯水期	0.97 \pm 0.34	8.00 \pm 1.16	21.9 \pm 2.0	1.38 \pm 0.15	1.54 \pm 0.30	0.97 \pm 0.16	6.43 \pm 4.84	2.09 \pm 1.13
p	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.005
参数	C1	C2	C3	C4	C5	C6	PC1	PC2
(单位)	(R.U.)	(R.U.)	(R.U.)	(R.U.)	(R.U.)	(R.U.)	(A.U.)	(A.U.)
丰水期	0.10 \pm 0.09	0.29 \pm 0.24	0.05 \pm 0.03	0.47 \pm 0.52	0.06 \pm 0.03	0.08 \pm 0.04	1.08 \pm 2.91	0.03 \pm 0.93
枯水期	0.14 \pm 0.04	0.29 \pm 0.13	0.04 \pm 0.02	0.27 \pm 0.36	0.05 \pm 0.03	0.05 \pm 0.03	1.24 \pm 1.72	-0.03 \pm 1.29
p	< 0.001	> 0.05	< 0.001	< 0.001	< 0.05	< 0.001	< 0.001	> 0.05

注: 表中 $a(350)$ 为 CDOM 在 350 nm 处吸收系数; $a(250):a(365)$ 为吸收系数比值; $S_{275-295}$ 为光谱吸收斜率; S_R 为光谱吸收比值; DOC 为溶解性有机碳; TN 为总氮; Chl- a 为叶绿素 a 浓度; SPM 为总悬浮颗粒物; C1-C6 为六个荧光组分; PC1-PC2 为第一与第二主成分。

对于千岛湖而言, 各类 DOM 相关参数, 包括吸收系数 $a(350)$ 、TN、TDN、TP、TDP、Chl- a 、SPM、类腐殖酸 C3 与 C5 均值均为丰水季节显著高于枯水季节 ($p < 0.05$; 表 3.3)。然而值得指出的是 DOC 浓度及农业面源类腐殖酸 C1 均值均为丰水季节显著低于枯水季节 (表 3.3)。CDOM 相对分子量相关指标 $S_{275-295}$ 、 S_R 及 $a(250):a(365)$ 均值均为丰水季节显著低于枯水季节 ($p < 0.01$; 表 3.3)。

千岛湖主成分分析 PCA 结果表明, 主成分 PC1 与 PC2 对所有变量的解释率分别为 60.1% 与 10.2% (图 3.10)。可见第一主成分 PC1 即可解释所有变量的绝大多数信息。CDOM 相对分子量大小的度量指标 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-295}$ 、 S_R 及透明度 SDD 表现为与 PC1 正相关, 而所有其他指标 $a(350)$ 、TN、TDN、TP、SPM、Chl- a 及两个类腐殖酸荧光组分 C3 与 C5 均表现为与 PC1 负相关 (图 3.10)。由于 $S_{275-295}$ 、 S_R 、 $a(250):a(365)$ 与 CDOM 相对分子量大小为负相关 (Helms 等,

2008; Zhang 等, 2011a; Zhang 等, 2011b; Zhou 等, 2015a), 这就意味着 PC1 与 CDOM 相对分子量及腐殖化程度呈负相关。SDD 与 PC2 高度正相关(图 3.10), 这就意味着 PC2 与透明度关系密切。PC1 均值表现为丰水季节显著高于枯水季节, 而 PC2 在两种水文情景下没有显著性差异 (表 3.3)。

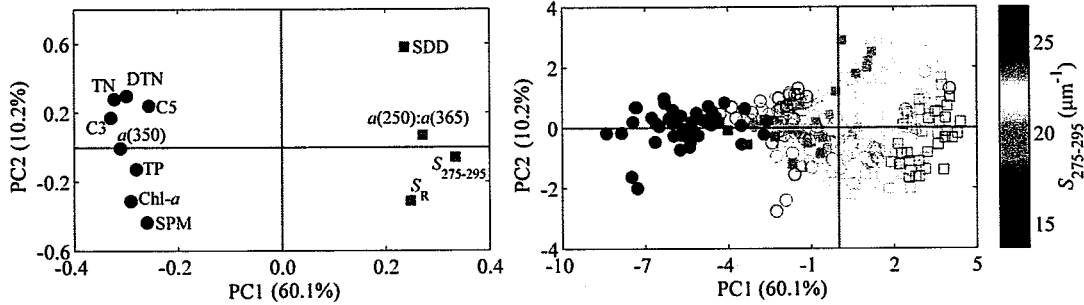


图 3.10 千岛湖主成分分析及第一第二主成分得分在不同季节、不同地理位置的区别。实心点为新安江上游样品 (n = 77), 空心点为敞水区样点 (n = 294), 上下游界限为图 3.2 中白色虚线表示。圆形为丰季样品 (n = 199), 方形为枯季样品 (n = 173)

Fig. 3.10 PCA factor loadings (left panel) and scores (right panel) for all samples (n = 373); closed dots represent the samples collected from the river mouth (n = 77) and open dots indicate the samples collected from the remaining lake regions other than the river mouth (n = 294); the boundary of the river mouth and the remaining lake regions can be found in Fig. 3.3.

表 3.4 千岛湖上游河口 (n = 77) 与下游敞水区 (n = 294) 水化指标及 CDOM 光学指标 (均值 ± 标准差) 特征, 及各指标在不同季节均值的 t 检验显著性水平。A.U.任意单位

Table 3.4 Summary of water chemistry and CDOM optical variables (mean ± SD) in the upstream Xin'anjiang river mouth (n = 77) and other regions (n = 294) in Lake Qiandao (delineated by dashed line in Fig. 3.3) during all field campaigns and significance level of difference using t-test in these two lake regions. A.U.: arbitrary unit.

参数	$a(350)$	$a(250):a(365)$	$S_{275-295}$	S_R	DOC	TN	Chl- <i>a</i>	SPM
(单位)	(m^{-1})	(A.U.)	(μm^{-1})	(A.U.)	($mg L^{-1}$)	($mg L^{-1}$)	($\mu g L^{-1}$)	($mg L^{-1}$)
上游	1.95 ± 0.70	6.30 ± 0.95	17.5 ± 2.6	1.12 ± 0.15	1.63 ± 0.27	1.37 ± 0.23	14.6 ± 8.4	3.72 ± 1.54
下游	1.23 ± 0.68	7.47 ± 1.53	20.8 ± 2.5	1.35 ± 0.23	1.48 ± 0.26	0.99 ± 0.17	6.06 ± 4.38	2.01 ± 1.04
<i>p</i>	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
参数	C1	C2	C3	C4	C5	C6	PC1	PC2
(单位)	(R.U.)	(R.U.)	(R.U.)	(R.U.)	(R.U.)	(R.U.)	(A.U.)	(A.U.)
上游	0.17 ± 0.10	0.35 ± 0.22	0.08 ± 0.02	0.41 ± 0.49	0.09 ± 0.03	0.07 ± 0.03	-3.43±2.69	0.17 ± 0.80
下游	0.10 ± 0.06	0.28 ± 0.19	0.04± 0.01	0.37 ± 0.46	0.05 ± 0.02	0.06 ± 0.04	0.89 ± 1.83	-0.05±1.17
<i>p</i>	<0.001	<0.05	<0.001	>0.05	<0.001	<0.05	<0.001	>0.05

本节中将千岛湖划分为上游河口区及下游敞水区（图 3.3 中的虚线指代）。此间上游河口区吸收系数 $a(350)$ 、DOC、除 C4 以外其他各荧光组分、TN、TDN、TP、TDP、Chl- a 、SPM 均值显著高于下游敞水区（表 3.4）。这与 PC1 均值表现为上游河口区显著高于下游敞水区结果一致（图 3.10；表 3.4）。值得指出的是 2014 与 2015 三次野外采样过程中 DOC 均值在上游河口区与下游敞水区之间没有显著性差异 ($p > 0.05$)。CDOM 相对分子量相关的 $S_{275-295}$ 、 S_R 、 $a(250):a(365)$ 均表现为丰水期均值（分别为 $18.5 \pm 2.5 \mu\text{m}^{-1}$ 、 1.24 ± 0.27 、 6.53 ± 1.30 ）显著低于枯水期均值（分别为 $21.9 \pm 2.0 \mu\text{m}^{-1}$ 、 1.38 ± 0.15 、 8.00 ± 1.16 ）（表 3.3）。

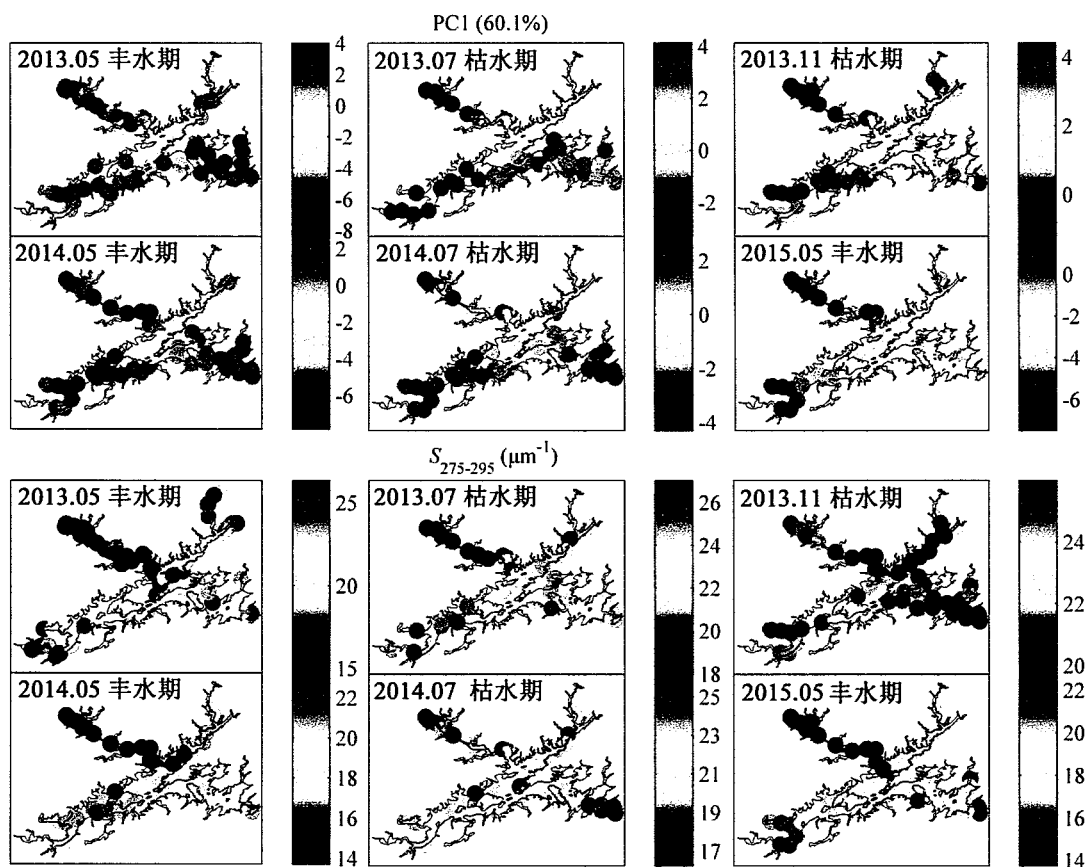


图 3.11 千岛湖六次野外观测过程中第一主成分 PC1 的空间分布及 CDOM 光谱 $S_{275-295}$ 的空间分布

Fig. 3.11 Spatial distributions of the first principal component PC1 scores (upper panels; A.U.: arbitrary unit) and the CDOM spectral slope $S_{275-295}$ (lower panels) during the six field sampling campaigns in Lake Qiandao.

主成分 PC1 与 $S_{275-295}$ 均从千岛湖上游河口区向下游敞水区逐步递增（图 3.11）。这与稳定性同位素 δD 及 $\delta^{18}O$ 自上游河口区向下游敞水区递增结果表现一致（图 3.12）。值得指出的是 2013 年 11 月野外采样过程结果表明 $S_{275-295}$ 均值在东南湖汊低于西南湖汊。

CDOM 类腐殖酸荧光强度室内观测结果与原位荧光探头观测值极显著正相关, 二者之间有很好的线性关系 ($r^2 = 0.88$, $p < 0.001$) (图 3.13)。以原位实时荧光探头观测到的 CDOM 类腐殖酸荧光 (沿图 3.3 中的白色实线) 光强 (激发发射波长分别为 365/480 nm) 表明上游河口区均值显著高于下游敞水区 (图 3.14)。一般而言表观耗氧量 AOU 高值一般发现 > 20 m 水深, 新安江河口处 > 20 m 水深 AOU 值显著高于下游敞水区同样深度 AOU (图 3.14)。新安江河口区 AOU 高值出现在 20 m 水深处而下游敞水区 AOU 高值出现在 40 m 水深处 (图 3.14), 这与温跃层深度在新安江河口及下游敞水区的分布一致。

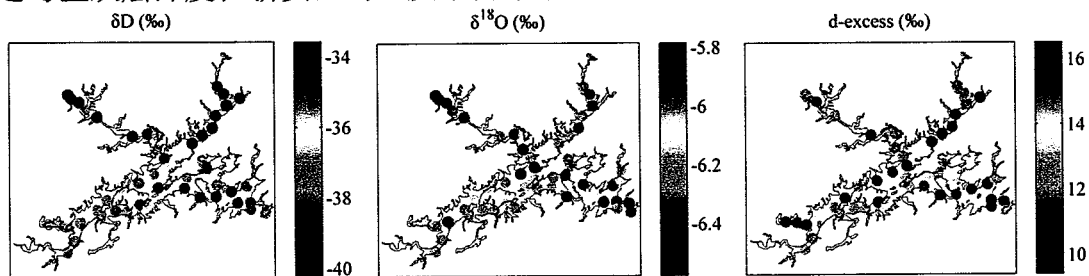


图 3.12 2015 年 5 月千岛湖野外观测过程中稳定性氢氧同位素 δD 、 $\delta^{18}O$ 及 d-excess 的空间分布情况

Fig. 3.12 Spatial distribution of the stable isotopic concentrations of δD (left panel) and $\delta^{18}O$ (middle panel) and d-excess (right panel) during the May 2015 sampling campaign.

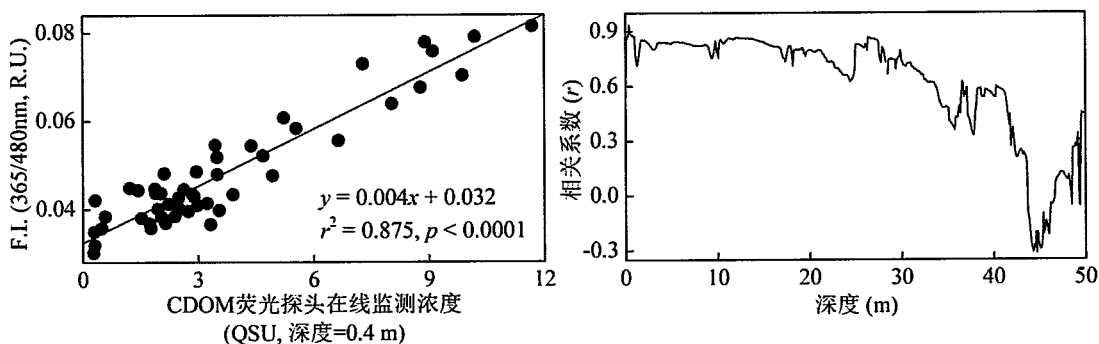


图 3.13 千岛湖表层水样 (深度约为 0.4 m) 实验室荧光仪与在线荧光监测探头在 0.4 m 处所测定的 CDOM 荧光强度之间的线性关系 (左), 实验室荧光仪测定表层水 CDOM 荧光强度与荧光探头所测定的荧光强度之间的线性拟合相关系数随荧光探头深度变化情况

Fig. 3.13 Correlation between CDOM results of *in situ* fluorescence sensor and laboratory fluorophotometer (left panel) during the campaign in May 2015. Correlation coefficients between CDOM measured by laboratory fluorometer and the sensor at different depths (right panel).

千岛湖六次采样过程新安江日平均来水量与河口区 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 、陆源类腐殖酸 C3 及微生物作用的类腐殖酸 C5 荧光强度显著正相关 (图 3.15)。上游来水量大小与悬浮颗粒物浓度亦为显著性正相关。这与上游新安江来水量与主成分 PC1 高度线性相关的结果一致, 其中 PC1 与

CDOM 相对丰度、相对分子量大小为显著负相关 (图 3.10)。从全湖范围来看, 所有 6 次野外观测过程中上游来水量与全湖 $a(350)$ 、PC1、SPM 均值显著相关, 但与河口区相应线性关系相比决定系数偏低。

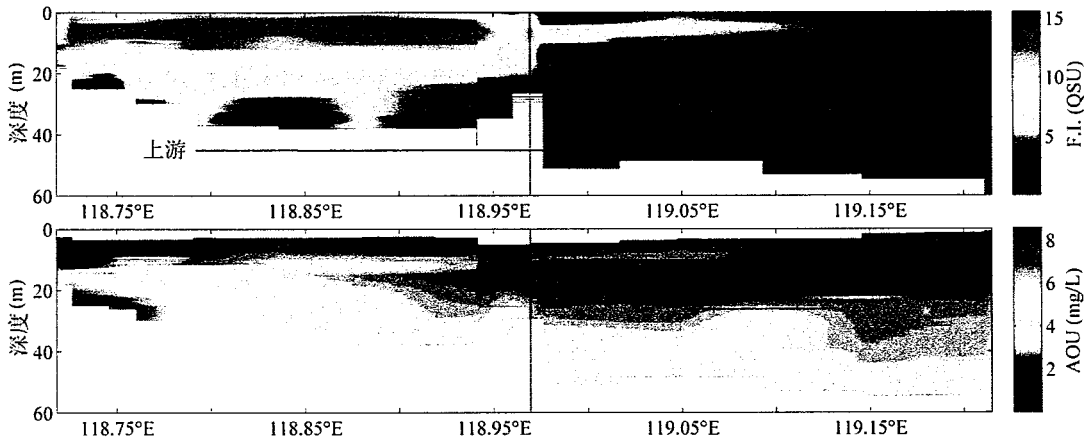


图 3.14 千岛湖采用原位荧光探头及水质探头所观测到的陆源类腐殖酸 370/460 nm 荧光信号机表观耗氧量 AOU 的垂向分布图, 剖面位置参见图 3.3 中白色实线所示

Fig. 3.14 Contour maps of *in situ* measured terrestrial CDOM fluorescence (370/460 nm, upper panel) and apparent oxygen utilization (AOU, lower panel) along the transects shown in Fig. 6.1 (white solid lines) during the May 2015 sampling campaign in Lake Qiandao.

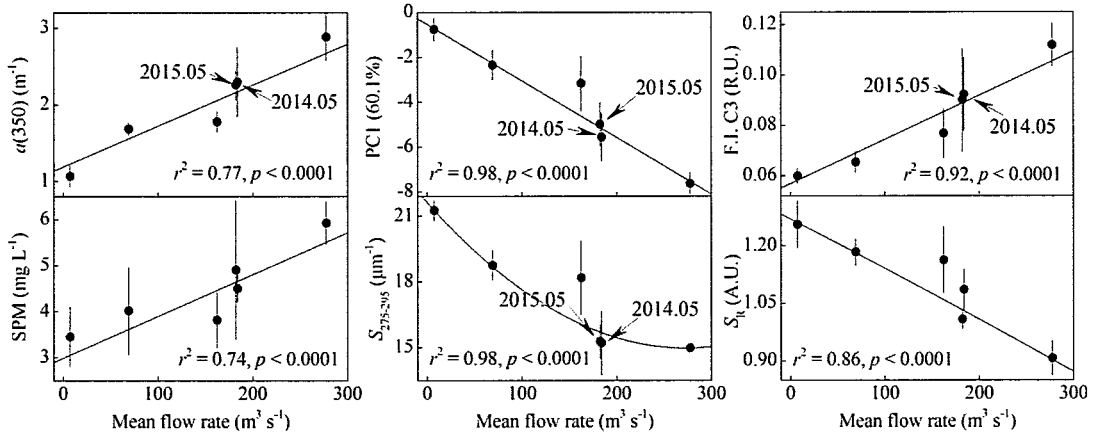


图 3.15 屯溪与渔梁两站所示上游新安江来水量与千岛湖上游街口处 CDOM 吸收系数 $a(350)$ (左上)、第一主成分 PC1 (上中)、陆源类腐殖酸 C3 (右上)、悬浮颗粒物 SPM (左下)、CDOM 吸收光谱斜率 $S_{275-295}$ (下中)、光谱斜率比值 S_R (右下) 之间的关系

Fig. 3.15 Relationships between mean total inflow rate of River Xin'anjiang at gauging stations Tunxi and Yuliang and mean $a(350)$ (upper left), PC1 scores (upper middle), terrestrial humic-like C3 (upper right), suspended particulate matter (SPM, lower left), $S_{275-295}$ (lower middle), and S_R (lower right) for the samples collected from the five uppermost sites of the river mouth near Jiekou shown in Fig. 3.3 during all the six field sampling campaigns.

六次野外采样过程结果表明，上游新安江来水量与新安江上游 CDOM 相对分子量大小相关的 $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-295}$ 、 S_R 均为显著性负相关（图 3.15），并与全湖该三个指标平均值亦为显著相关。

表 3.5 所有采集自太湖的样品 ($n = 252$) 的 CDOM 相关参数之间的线性关系的决定系数和显著性水平。其中*： $p < 0.0001$ 。 $a(350)$ 为 CDOM 吸收系数， $a(250):a(365)$ 为光谱吸收比值， $S_{280-500}$ 为吸收系数光谱斜率，C1-C4 为四个 PARAFAC 模型所得的荧光组分

Table 3.5 Determination coefficients and significance levels of linear relationships among CDOM-related parameters for all samples ($n=252$).

参数	$a(350)$	$S_{280-500}$	$a(250):a(365)$	C1	C2	C3
$S_{280-500}$	0.84*					
$a(250):a(365)$	0.82*	0.92*				
C1	0.34*	0.25*	0.23*			
C2	0.18*	0.17*	0.17*	0.73*		
C3	0.41*	0.28*	0.26*	0.63*	0.34*	
C4	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02

3.2.5 太湖CDOM相关参数的相关分析和主成分分析PCA结果

太湖所有野外样品结果显示，吸收系数 $a(350)$ 与 COD 呈显著正相关（ $COD = 0.77 a(350) + 2.26$, $r^2 = 0.74$, $n = 128$, $p < 0.0001$ ），这与以往研究中 CDOM 吸收系数与 COD 高度相关的结果相似（Zhang 等, 2011a）。另外，吸收系数 $a(350)$ 和荧光组分 C1-C3 之间也发现了密切的线性关系（表 3.5）。与 CDOM 相对丰度相关的 $a(350)$ 、荧光组分 C1-C3 与表征 CDOM 分子结构的 $a(250):a(365)$ 和光谱斜率 $S_{280-500}$ 呈显著负相关（表 3.5）。这与其他生态系统中所观测到的结果一致（Zhang 等, 2011a; Yang 等, 2013）。

本章中，运用主成分分析（PCA）判定太湖入湖河流剖面 and 太湖所采集的 CDOM 样品的丰度及组成结构的差异。由主成分分析所确定的前两个主成分（第一和第二主成分）对于所有变量的解释率分别为 64.4%和 17.0%。CDOM 丰度相关参数，包括吸收系数 $a(350)$ 和四个荧光组分 C1-C4 与主成分 PC1 正相关，而与 CDOM 组成结构相关的 $a(250):a(365)$ 和 $S_{280-500}$ 则表现为与 PC1 负相关（图 3.16）。由于 $a(250):a(365)$ 和 $S_{280-500}$ 均与 CDOM 分子量大小负相关，即 $a(250):a(365)$ 和 $S_{280-500}$ 越大，CDOM 分子量越小，腐殖化程度越低。这就意味着 PC1 可能与 CDOM 相对丰度及腐殖化程度正相关。 $a(250):a(365)$ 和 $S_{280-500}$ 和两个类蛋白组分 C1-C2 与第二主成分 PC2 正相关，而 $a(350)$ 与 PC2 负相关（图 3.16），这表

明 PC2 可能与与类蛋白组分正相关。所有河道样品 PC1 均值显著高于太湖内样品 (t 检验, $p < 0.0001$, 图 3.16), 这进一步证实大量陆源 CDOM 由上游河道运移到下游太湖, 陆源 CDOM 输入在三条河流中的殷村港表现得尤为明显。这与太湖西北部的竺山湾地区出现的 PC1 高值结果一致。太湖所采集的样品 PC2 均值显著高于三条河道相应均值 (t 检验, $p < 0.01$, 图 3.16), 这就意味着与三条河道相比, 有更多的内源水生生物降解带来的 CDOM 在太湖中积累下来。

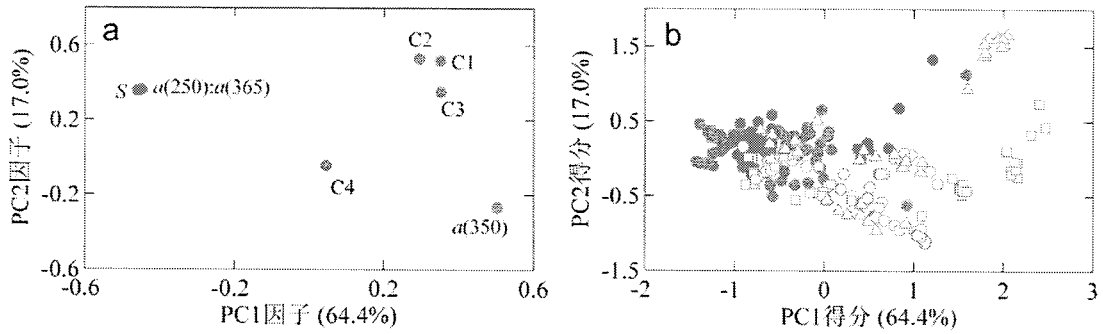


图 3.16 太湖主成分分析 PCA 结果中各 CDOM 相关因子映射在第一第二主成分 PC1 与 PC2 上的得分 (a)。野外各个点位所采集样品在第一、第二主成分方向上的得分 (b)。实心圆、空心圆、正方形和三角形分别表示取自太湖和长兜港、大浦河、殷村港的样品

Fig. 3.16 Property-property plots of PCA factor loadings (a), property-property plots of PCA factor scores (b) of all samples; closed circles, open circles, quadrates, and triangles denote samples taken from Lake Taihu, and river profiles from Changdou, Dapu, and Yincun, respectively

3.2.6 太湖稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 特征

太湖枯水季节三条入湖河流剖面所采集样品的稳定性碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-26.36 \sim -25.83\text{‰}$, 平均值为 $-26.07 \pm 0.25\text{‰}$ 。而在丰水季节, $\delta^{13}\text{C}$ 范围为 $-26.78 \sim -25.11\text{‰}$, 平均值为 $-26.38 \pm 0.62\text{‰}$ 。枯水季节与丰水季节相比, DOM 的 $\delta^{13}\text{C}$ 均值之间没有显著性差异 (表 3.6)。三条河流 (长兜港、大浦河与殷村港) 之间 $\delta^{13}\text{C}$ 均值没有显著性差异 (单因素方差分析 ANOVA, $p > 0.05$)。同样, 三条河流布设的剖面, 河流顶端的样点 (11 号点, $-26.32 \pm 0.41\text{‰}$) 与湖泊顶端 (1 号点, $-25.97 \pm 0.59\text{‰}$) 收集的 CDOM 所采集的 $\delta^{13}\text{C}$ 均值没有显著性差异 (配对 t 检验, $p > 0.05$)。三条河流剖面所采集的 $\delta^{13}\text{C}$ 显示出强烈的外源 CDOM 输入的信号 (Vizzini 等, 2005; Zeng 等, 2008)。假设三条河流剖面所收集的 CDOM 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是由陆源土壤有机质和湖泊内部水生生物死亡降解的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的简单混合所决定, 那么位于湖内的三条河流剖面的 1 号点所表现的 $\delta^{13}\text{C}$ 值进一步证实太湖这一大型富营养浅水湖泊外源河流 CDOM 输入是整个太湖 CDOM 库的重要来源 (Zeng 等, 2008)。这与以往的研究结果一致, 表明 $\delta^{13}\text{C}$ 在受陆源淡水输入影响较大的河口

区比受微生物代谢影响较大的近海水体值更低，受陆源淡水影响较大水体，其稳定性同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为-25‰ (Cole 等, 2002; Vizzini 等, 2005)。

表 3.6 太湖丰水与枯水季节三条入湖河流 CDOM 的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ (‰) 之间的比较。CDG、DPH 和 YCG 表征长兜港、大浦河及殷村港。nd: 未观测

Table 3.6 Comparisons of stable isotope $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ (in ‰) of CDOM samples collected from the three river profiles of Lake Taihu Basin in the dry and wet season, 2011. n.d.: no data available

采样点		枯水季节		丰水季节	
河流	点号	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
CDG	1#	-26.27	-0.30	-25.52	-3.49
	6#	-25.94	-0.04	-26.76	1.66
	11#	-25.63	-0.06	-26.69	3.68
DPH	1#	-25.83	10.56	-25.11	-2.72
	6#	-26.16	9.54	-26.64	7.58
	11#	-26.28	9.14	-26.66	2.75
YCG	1#	-26.36	8.02	-26.70	4.02
	6#	nd	8.06	-26.78	6.99
	11#	-26.11	8.28	-26.58	6.15

太湖枯水季节不同地理位置采集的 CDOM 样品 $\delta^{15}\text{N}$ 变幅为-0.3 至 10.56‰, 均值为 $5.91 \pm 4.60\%$ 。枯水季节, 殷村港与大浦河剖面中所观测到的 $\delta^{15}\text{N}$ 均值显著高于长兜港 (表 3.6), 这很有可能是由于殷村港与大浦河上游流域城市化与工业化水平较高, 工业污水和城镇生活废水排放使得殷村港与大浦河剖面所采集的样品 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高, 且枯水季节, 殷村港和大浦河没有大气降水和大规模的地表径流补给。以往的研究结果表明, 与河川径流、农业面源或微生物代谢相关的 CDOM 相比, 工业污水和生活废水 CDOM 具有更高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 (Vizzini 等, 2005)。相比之下, 丰水季节三条河流剖面 $\delta^{15}\text{N}$ 值变幅为-3.49 至 7.58‰, 均值为 $2.96 \pm 3.95\%$ (表 3.6), 明显低于旱季, 表明丰水季节三条河流 CDOM 主要来自天然地表径流与农业面源输入。此外, 丰水季节的三条河流剖面中取得的 CDOM 样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 均值之间没有显著差异 (单因素方差分析, $p > 0.1$), 这表明丰水季节三条河流剖面 CDOM 组成结构受地表径流的强烈影响。从空间分布来看, 三条河流剖面最上游样点 (11 号点, $4.99 \pm 3.51\%$) 和湖内剖面最下游样点 (1 号点, $2.68 \pm 5.81\%$) 所采集到的 CDOM 样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 均值之间没

有显著差异（配对 t 检验, $p > 0.05$ ）。这一发现进一步证实, 太湖作为一个大型的富营养浅水湖泊, 其 CDOM 主要为陆源河流输入。

3.2.7 太湖与千岛湖荧光积分比值 $I_C:I_T$ 对河流输入响应

野外观测结果表明太湖荧光积分比值 $I_C:I_T$ 在枯水期、平水期及丰水期均表现为由西北向东南湖区递减的趋势, 且均值表现为丰水季节显著高于平水季节, 继而显著高于枯水季节（单因素方差分析, $p < 0.01$, 图 3.17）。

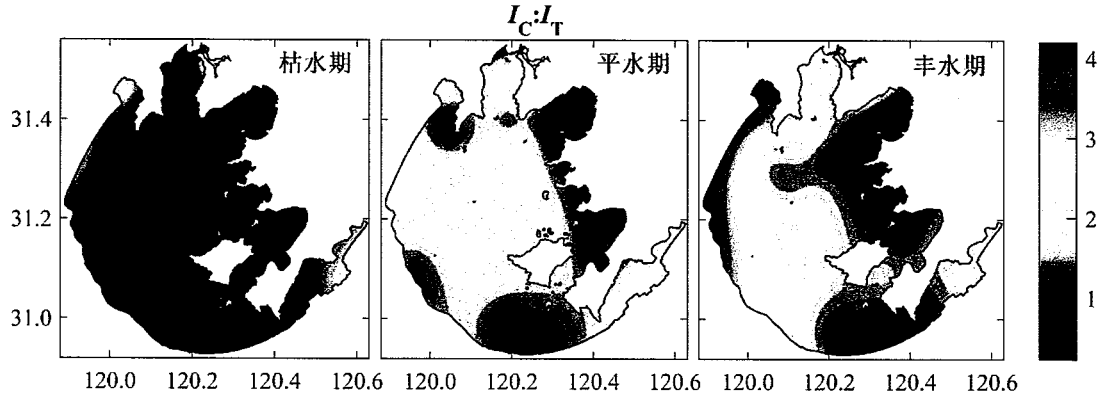


图 3.17 太湖荧光积分比值 $I_C:I_T$ 在枯水期、平水期及丰水期的差异比较

Fig. 3.17 Spatial variations of $I_C:I_T$ in dry-, transition, and rainy seasons in Lake Taihu in 2011.

同样在千岛湖也观测到该荧光积分比值 $I_C:I_T$ 在六次采样过程中均表现为由上游新安江河口向下游敞水区递减的趋势, 并且在丰水季节 $I_C:I_T$ 均值要显著高于枯水季节（ t 检验, $p < 0.01$, 图 3.18）。

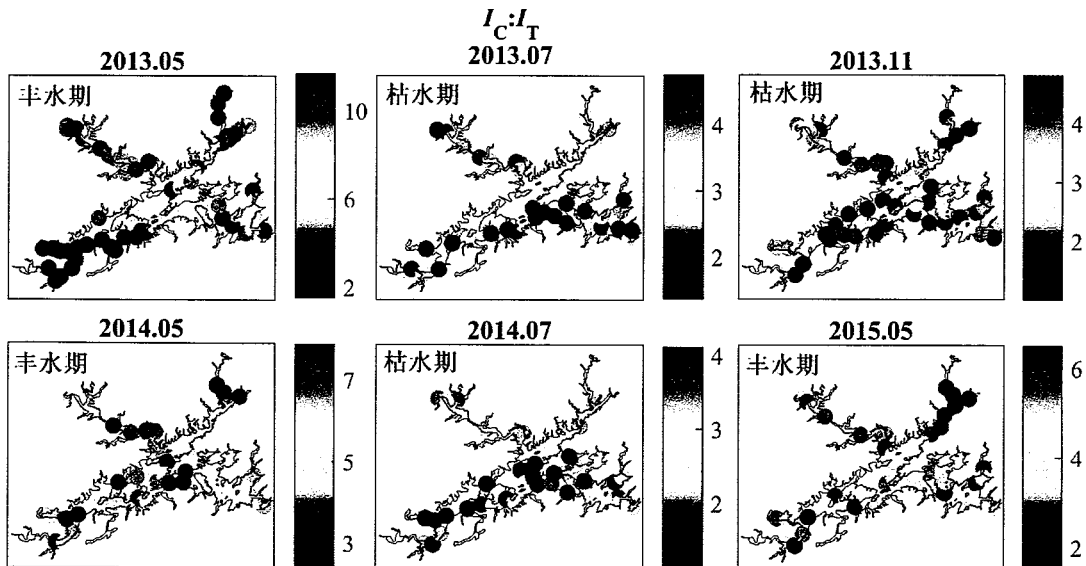


图 3.18 千岛湖荧光积分比值 $I_C:I_T$ 在 2013 年-2015 年六次采样的差异比较

Fig. 3.18 Spatial variations of $I_C:I_T$ in dry- and rainy seasons in Lake Qiandao during the six field campaigns from May 2013 to May 2015.

3.3 讨论

本节研究结果表明, 千岛湖 CDOM 相对丰度、陆源类腐殖酸及相对分子量大小随上游来水量增大而显著增加。首先, 这是由于上游河口区稳定性氢氧同位素 δD 、 $\delta^{18}O$ 相对于全湖而言表现为低值且显著低于其他湖区, 表现出强烈的陆源信号 (图 3.14), 证实了千岛湖 CDOM 主要乃上游河流水系携带输入的贡献。有研究表明, 相对于受生物作用强烈的沿海水域, 上游受陆源淡水影响强烈的水域同位素 δD 、 $\delta^{18}O$ 值更低 (Yamamoto-Kawai 等, 2008)。其次, 上游逐日来水量均值与千岛湖 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 、陆源类腐殖酸 C3 为强烈线性正相关, 加之上游来水量与本节中第一主成分 PC1 为显著负相关, 该主成分与 CDOM 相对丰度、类腐殖酸浓度及相对分子量大小为显著负相关 (图 3.10)。丰水季节时大量陆源类腐殖酸物质大量输入至千岛湖, 这是由于丰水季节降水量增大、地表径流亦随之加大, 致使地表土壤有机质冲刷及淋溶强度增大 (Stedmon 和 Markager, 2005a; Wang 等, 2006; Osburn 等, 2012; Yang 等, 2013; Catalán 等, 2014; Guo 等, 2014)。另外上述结果也是丰水季节时富类腐殖酸的大量雨水输入及陆源植物有机质残体输入的结果 (谷雨等, 2013; Yang 等, 2015a)。再者, 地表汇流路径的变更此间亦十分关键, 枯水季节地表汇流水位较低, 流经过道为下层土壤有机质含量较低的成土母质层。反观丰水期, 尤其是极端天气 (暴雨等) 过程出现期间, 由于上游来水量加大, 地表汇流流经土壤表层的有机质及枯枝落叶层, 有机质含量高 (Yang 等, 2015a)。再者, 注入千岛湖 CDOM 的相对分子量大小亦随上游来水量增大而显著变大, 这一点可通过来水量与 CDOM 相对分子量大小的 $S_{275-295}$ 、 $a(250):a(365)$ 、 S_R 之间显著的负相关得到证实 (图 3.15)。另外 $S_{275-295}$ 、 $a(250):a(365)$ 、 S_R 均值在丰水季节显著低于枯水季节亦可提供进一步证明 (表 3.3)。其中值得指出的是上游来水量与 $S_{275-295}$ 、 $a(250):a(365)$ 、 S_R 之间为非线性关系, 这一点与以往 CDOM 在河口区的保守分布规律的相关研究结果一致 (Stedmon 和 Markager, 2003; Yang 和 Hur, 2014)。已有研究表明 $S_{275-295}$ 、 $a(250):a(365)$ 、 S_R 均与 CDOM 相对分子量大小及腐殖化水平为显著负相关, 因而千岛湖上游河口区所观测到的 $S_{275-295}$ 、 $a(250):a(365)$ 、 S_R 低值及 $I_c:I_T$ 高值即意味着该区域受陆源土壤有机质影响颇为深远 (Helms 等, 2008; Zhang 等, 2011b; Fichot 和 Benner, 2012; Zhou 等, 2015a)。上游新安江河口区以实时探头监测到的陆源类腐殖酸高值 (图 3.14), 及实验室所观测到的 $S_{275-295}$ 、 $a(250):a(365)$ 、 S_R 低值 (图 3.11; 表 3.4) 均证实千岛湖 CDOM 相对丰度及组成结构很可能受制于上游来水量大小。在此值得指出的是 2013 年 11 月枯季采样过程中千岛湖下游即东南湖区 $S_{275-295}$ 均值明显低于西南湖区, 这极有可能是因为该时段千岛湖开闸泄水以满足下游淡水用度需要,

导致该时段千岛湖东南湖区水力滞留时间减短所致。

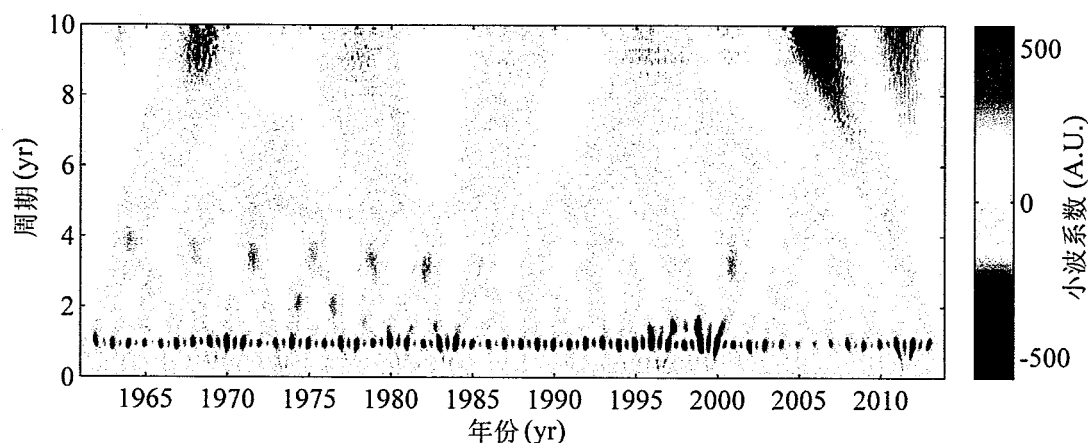


图 3.19 1961 年 1 月-2013 年 12 月千岛湖流域逐月平均降水量小波系数（实部），小波变化周期范围设定为 0-10 年

Fig. 3.19 Morlet complex wavelet coefficient (the real part) for the monthly rainfall in the Lake Qiandao watershed from January 1961 to December 2013 at a 0-10-year time scale.

千岛湖上游较高的悬浮颗粒物 SPM、叶绿素 Chl-*a* 及陆源类腐殖酸可作为微生物降解的重要基质与生源物质（图 3.10），这可从千岛湖上游的新安江河口区较高的表观耗氧量 AOU 得到证实（图 3.14）。已有研究结果表明 AOU 可用以表征微生物活动对陆源类腐殖酸的降解（Yamashita 和 Tanoue, 2008, 2009）。这也可通过陆源类腐殖酸 C3 与微生物作用的类腐殖酸 C5 之间显著正相关得到相应证实。已有结果表明陆源类腐殖酸在微生物作用下可致使微生物作用的类腐殖酸的产生，亦即相应发射波长发生蓝移（Yamashita 等, 2008; Williams 等, 2010; Hanson 等, 2011; Stedmon 等, 2011b; Yao 等, 2011）。在千岛湖流域可能每年均会经历强烈的降水径流过程，然而在此六次野外调查过程中并未捕获到高降水径流的异常天气过程。因而，本节中所获取的上游新安江流量与下游湖泊 CDOM 组成结构的定量关系应用范围有一定限制，可能并不适用于极端天气过程（Fellman 等, 2009; Yang 等, 2013）。由于新安江来水量大小直接受制于上游流域降雨量大小（Wang 等, 2012; Zhai 等, 2014），因而千岛湖流域陆源类腐殖酸输入很大程度上决定于上游流域降雨量大小。对千岛湖流域近 50 年来逐月降水量时间序列的复小波分析结果表明年内降水量分配越发不均匀，近十年来极端降雨事件愈加频发（图 3.19）。这就意味着将有更多的陆源腐殖酸从上游流域经水系支流汇入千岛湖（Paerl 和 Paul, 2012），该趋势今后可能由于全球及局地气候变化而愈发加剧。

新安江河口附近所观测到的陆源类腐殖酸高值及表观耗氧量 AOU 高值对于整个千岛湖水资源及水质管理均具有一定的指导意义。千岛湖上游新安江河

口区 AOU 高值意味着有大量陆源类腐殖酸经微生物氧化降解后产生更难以降解的微生物作用的类腐殖酸 (Yamashita 和 Tanoue, 2008, 2009)。这便说明在丰水季节, 尤其是极端降雨过程中采用拉网的方式提升上游河口区杂物垃圾等物品去除率能有效提高全湖水质。另外增加上游河口区水力滞留时间亦能提升微生物对陆源类腐殖酸的降解效率, 提高表观耗氧量, 降低向下游输出的 CDOM 的生物可利用性。

枯水季节新安江河口区及淳安县周边湖区所观测到的较高的几个看似异常的 DOC 很有可能是该区域较高的点源污染所致, 加之枯水季节千岛湖水力滞留时间延长的缘故 (表 3.1)。有研究表明, 由于新安江上游黄山市及千岛湖东北部淳安县旅游业的发展及城市化水平的提高, 新安江河口及淳安县周边点源污染较为严重, 该部分点源 CDOM 在很大程度上影响相应区域 DOC 浓度 (Zhou 等, 2016a)。该研究表明枯水季节 (2016 年 7 月) 巡测结果中点源类色氨酸荧光强度显著高于丰水季节 (2013 年 5 月) (Zhou 等, 2016a)。本节研究结果进一步表明除陆源类腐殖酸 (土壤有机质) 及藻死亡后经微生物降解所得 CDOM 外, 千岛湖人类活动排放的点源污染也是该湖 CDOM 库的重要来源。这在一定程度上解释了千岛湖近三十年来透明度大幅下降 (Wang 等, 2012; Zhang 等, 2014b)。

本节中 2013 年 7 月及 2014 年 7 月两次野外采样过程均被归为枯水巡测时段, 这是由于该时间段相比于本节中所述的三次丰水期巡航而言, 千岛湖上游流域降水量偏低, 进而直接导致上游新安江来水量较少 (表 3.1; 图 3.4)。尽管千岛湖 4-7 月为流域丰水期 (Wang 等, 2012), 而 2013 年 7 月千岛湖流域降雨量仅为 47.0 mm, 显著低于千岛湖近五十年来平均水平 (1961-2014, 191.7 mm)。另外 2014 年 7 月的巡航具体时间为该月下旬, 该时段千岛湖流域降水量及新安江流量均偏少 (表 3.1; 图 3.4), 这也在一定程度上解释了该次野外观测的类腐殖酸荧光强度较丰水期巡测相应值偏低。

本节研究表明, CDOM 三维荧光与 PARAFAC 相结合能有效示踪 CDOM 陆源类腐殖酸, 即便在环境质量得到严格监控的贫中营养饮用水湖泊依然有很理想的表现。然而, CDOM 荧光技术仅能示踪那部分能发荧光的有机质, 稳定性同位素与质谱, 如傅里叶变换回旋离子高分辨率质谱 FT-ICR-MS 相结合 (Spencer 等, 2014), 能有效提供大量 CDOM 分子组成结构的相关信息, 并能有效监测饮用水湖泊中 DOM 空间组成结构的变化。

长兜港亦被称为苕溪, 为太湖流域最大的支流, 其流经区域多为山区森林 (Qin 等, 2007)。丰水季节, 降水量加大, 进而入湖径流量也相应增大, 从而增大了对土壤有机质的冲刷 (Asmala 等, 2012; Kothawala 等, 2014; Shafiquzzaman

等, 2014)。与枯水季节相比, 丰水季节太湖水位升高在一定程度上减少了风力扰动引起的太湖底泥中 CDOM 释放 (Liu 等, 2013)。此外, 已有的研究结果表明太湖春季 (枯水季节) 由风浪引起的湖泊悬浮物浓度比夏季 (丰水季节) 要高得多 (Zhang 等, 2014c), 这就意味着枯水季节较之于丰水季节可能有更多的 CDOM 伴随着大量底泥再悬浮而释放至上覆水。由此认为, 丰水季节时在太湖观察到的吸收系数比值 $a(250):a(365)$ 、类腐殖酸所占比重 C_{humic} 及荧光积分比值 $I_C:I_T$ 的升高很有可能是由于丰水季节上游水系所携带的陆源 CDOM 输入的结果, 而非由于风浪引起的底泥再悬浮所造成的 CDOM 释放。另外丰水季节剖面径流主要流经地表上层富含土壤有机质的通道, 而在枯水季节, 由于地下水位偏低, 地表汇流过程流经的主要为下层较为贫瘠的区域, 因而陆源土壤有机质浓度在该时段较之丰水季节偏低 (Yang 等, 2014)。殷村港所观测到的高 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 意味着殷村港陆源 CDOM 输入通量较大, 这也就在一定程度上解释了竺山湾湖区不同水文季节均出现 $a(350)$ 高值。值得注意的是, 各个季节从殷村港所采集的样品 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 均值不仅显著高于湖泊, 而且显著高于其他两条河流, 即大浦河和长兜港 (表 3.2), 这就意味着陆源河流 CDOM 输入, 使得殷村港下游的竺山湾积累了大量的 CDOM。这与以往研究结果中河口被认为是颗粒有机物的汇以及内陆和沿海水域 CDOM 的来源一致 (Shen 等, 2012)。太湖不同水文季节情景下 $a(350)$ 的空间差异结果与以往研究结果中上游水系在丰水季节携带大量 CDOM 进入下游水体的结论一致 (Stedmon 和 Markager, 2005; Zhang 等, 2011a; Guo 等, 2014), 展现出季风区湖泊 CDOM 库在不同水文季节下的空间方面所表现出的独有特点。诸多其他水生生态系统中所开展的研究结果也同样表明上游河流输入的 CDOM 量的增大直接可以导致与支流相连通水域, 包括湖泊及河口近海等水域 CDOM 浓度的增加 (Stedmon 和 Markager, 2005; Fellman 等, 2009; Miller 和 McKnight, 2010; Yang 等, 2013)。

对不同季节 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 和类腐殖酸荧光组分的贡献率 C_{humic} 所观察到的值从上游西北太湖向下游敞水区, 再向下游东太湖等逐步下降的空间分布特征的分析表明外源河流 CDOM 输入可能是整个太湖 CDOM 库的主要来源。尽管太湖近三十年来每年夏秋之际均有大规模的蓝藻水华暴发 (Qin 等, 2007), 然而与陆源 CDOM 库相比, 藻类死亡后经微生物降解的这部分 CDOM 库很有可能是太湖 CDOM 库的次要贡献者 (Zhang 等, 2009)。这由不同水文情景下太湖三条河流至湖内的剖面中最下游, 亦即湖内的 1 号点 $\delta^{13}C$ 高度的陆源同位素信号所证实。本节研究结果表明, 在大型富营养浅水的太湖, 湖泊富营养化和大规模的藻华暴发相关问题只能通过截断外源输入予以缓解 (Jeppesen

等, 2007)。

陆源类腐殖酸浓度及 CDOM 相对分子量大小随新安江来水量增大而增加对于千岛湖水资源管理具有重要的实际指导意义。丰水期, 尤其是极端降水过程将严重威胁千岛湖饮用水安全, 该阶段应加大饮用水处理过程中 CDOM 的去除率 (Yang 等, 2015a)。采样原位及在线光学探头监测 CDOM 的动态变化 (Jaffé 等, 2008; Hambly 等, 2010; Stedmon 等, 2011a; Liu 等, 2014; Shutova 等, 2014; Yang 等, 2015b; Zhou 等, 2016a) 可为极端天气过程中可能出现的点源污染事件提供早期预警。

3.4 结论

本章研究表明, CDOM 三维荧光技术与平行因子分析 PARAFAC 技术相结合能有效示踪由上游新安江来水量左右的千岛湖陆源类腐殖酸输入。研究结果表明 CDOM 相对丰度, 即吸收系数 $a(350)$ 、陆源类腐殖酸及 CDOM 相对分子量大小随上游新安江来水量增加的逐渐增大。丰水季节湖内 CDOM 由相对分子量较大且腐殖化程度较高的类腐殖酸占主导, 未来该区域更为暖湿的气候趋势使得极端天气过程出现几率增大, 进一步促使流域内陆源土壤有机质的淋溶并被上游水系携带进入下游千岛湖。下一步工作应该着眼于运用实时监测的荧光探头及质谱等技术探究 CDOM 组成结构在极端天气条件下如何高频演变。该方法与荧光技术相结合能有效监测在不同时间频率下陆源类腐殖酸输入特性并能有效区分该水体内源与外源 CDOM 库结构特征的差异。

太湖作为我国最发达地区近 1000 万人的饮用水源, 太湖流域这一大片湿地为周边居民提供了广泛的生态服务功能, 服务内容范围包括提供基本的食物及水上娱乐条件, 湖泊本身亦可作为重要的野生生物栖息地 (Downing 等, 2006)。截断外源 CDOM 输入能有效保护整个太湖生态系统的可持续发展。 C_{humic} 的空间分布表明, 殷村港等支流所携带的 CDOM 输入可能是竺山湾的 CDOM 陆源类腐殖酸组分荧光强度较高的主要原因。竺山湾的高 CDOM 吸收系数及类腐殖酸浓度也进一步意味着截断竺山湾周边地区 CDOM 输入能在很大程度上为太湖饮用水源及生活用水的安全供应提供重要的保障。

4 风浪扰动对太湖CDOM丰度及组成结构的影响

有色可溶性有机物 CDOM 广泛存在于各类自然水生态系统中, 并且其来源复杂多样 (Coble, 2007; Coble 等, 1990; Stedmon 和 Markager, 2005a)。在近海及内陆水体, 陆源土壤有机质通常在整个 DOM 库中占据主导地位 (Coble, 2007; Guo 等, 2014; Stedmon 和 Markager, 2005a; Yamashita 等, 2008; Yang 等, 2013)。然而, 在超富营养水体中, 高浓度的类蛋白类物质的积累却与生物活动, 包括浮游植物分泌物及浮游生物死亡降解过程息息相关 (Stedmon 和 Markager, 2005b; Zhang 等, 2009)。内陆水体, 尤其是浅水生态系统中生物活动通常受水动力, 尤其是受风浪扰动过程的影响颇为深远 (Liu 等, 2013; Zhang 等, 2014c)。已有研究表明, 内陆水体的混合过程有利于增加浮游藻类的生物量, 并改变浮游植物群落结构 (Zhu 等, 2014)。浮游生物个体与其捕食对象或营养盐接触的频率在一定程度上直接决定了生物降解过程作用于内源 CDOM 的产生与积累 (Visser 等, 2009)。已有研究表明, 内陆水体中等扰动强度对于浮游动植物及其他微生物的生长更替均相当有利, 这是由于中等扰动强度不仅增加了生产者与消费者接触频率, 同时也提高初级生产者与营养物质相遇频率, 加速新陈代谢 (Cardoso 和 Marques, 2009; G.-Tóth 等, 2011)。再者, 风浪扰动的增强在一定程度上还会增加藻细胞胞外分泌物的产生, 因而在一定程度上导致内源 CDOM 的产生量增大。风浪扰动可能使内源 CDOM 的浓度与通量都明显增大, 而这种过程在极端天气条件下可能表现得尤为明显 (Grinsted 等, 2013; Guo 等, 2014)。在未来气候变化不断加剧的背景下, 内陆水生态系统中风浪扰动的强度与频率也将持续增大 (Schindler, 2009; Zhang 等, 2015)。然而风浪扰动如何作用于 CDOM 的产生、迁移与转化在很大程度上依然未知。

由于自然水生态环境条件下 CDOM 的组成结构非常复杂, 其来源也是复杂多样, 因此采用传统的化学分析手段很难有效地揭示其组成结构及迁移转化。值得指出的是 CDOM 荧光光谱的测定过程省时省力且高度灵敏 (Coble, 1996; Murphy 等, 2008; Osburn 等, 2012; Stedmon 和 Markager, 2005a; Yamashita 等, 2008)。采用激发-发射三维荧光技术 EEMs 与平行因子分析 PARAFAC 技术相结合的办法在判定 CDOM 组成结构及迁移转化方面远胜于传统的化学分析手段 (Fellman 等, 2010; Murphy 等, 2013; Stedmon 等, 2003)。CDOM 的存在能在一定程度上威胁饮用水源地供水安全。因而, 有大量研究围绕自然水生态环境中 CDOM 的迁移转化过程展开 (Markager 等, 2011; Osburn 等, 2011; Singh 等, 2010; Stedmon 等, 2007; Toming 等, 2013; Yamashita 和 Tanoue, 2008)。

自养型的蓝藻水华 CyanoHABs 暴发后,藻华堆积死亡可能在一定程度上表征一个重要的潜在生物可利用性较高的有机碳库 (Paerl 和 Otten, 2013)。大型富营养浅水湖泊,如我国太湖,近三十年来每年夏秋季节均会暴发大规模蓝藻水华 (Paerl 和 Otten, 2013; Paerl 和 Paul, 2012; Qin 等, 2015)。藻华暴发期间,太湖高浓度内源 CDOM 的产生与风浪扰动紧密关联,这在很大程度上对当地经济的发展起制约作用 (Paerl 和 Paul, 2012; Qin 等, 2010)。近期有研究表明,热带气旋引起的太湖风浪扰动作用增强在很大程度上可能加剧蓝藻水华暴发 (Zhu 等, 2014)。然而也有研究表明,过高的风浪扰动可能导致蓝藻颗粒运动轨迹紊乱,其正常的上浮下潜活动遭到抑制 (G.-Tóth 等, 2011; Visser 等, 2009),因而有可能降低藻的生物量,从而使得内源 CDOM 产生量降低。然而事实情况是否如此,风浪扰动增强究竟会使内源 CDOM 的产生量上升还是下降依然在很大程度上为未知。

因此本节研究尝试通过野外观测与原位扰动实验相结合,首次揭示水动力扰动是否能导致内源 CDOM 产生量上升。通过对不同风浪扰动情景下野外与控制实验的观测结果中内源 CDOM 产生量的变化情况,本节试图揭示扰动程度大小如何作用于生物降解作用的内源 CDOM 的产生与消亡。本节假定增强的风浪扰动可能在一定程度上导致富营养浅水湖泊生态系统中内源 CDOM 的产生量增大。

4.1 材料与方法

4.1.1 采样点与样品采集

由于太湖地处我国经济最为发达的区域,流域内大量的营养盐输入使得蓝藻水华暴发愈加频繁,规模愈发变大。晴朗静水环境下藻华堆积死亡可能导致“湖泛现象”(Zhou 等, 2015a; Zhu 等, 2013),并伴随高浓度 CDOM 的释放。而太湖风浪扰动几乎时刻存在,并直接决定真光层深度及浮游植物与其他微生物生长,进而间接影响太湖内源 CDOM 的新生与降解过程 (Qin 等, 2007; Zhang 等, 2014c)。这对于太湖敞水区微生物作用的 CDOM 库而言尤为显著,在该类水域一天中最大风速可高于 10 m/s (Liu 等, 2013)。

2014 年 1 月与 6 月分别在太湖表层 (0.5 m) 密集采样,两次野外采样点位置相同,全湖两次采样过程样点个数均为 116 个,因而一共采集 232 个 (116 × 2) 太湖表层 (0-0.5 m) 水样。样品采集与保存方法详见第二章材料与方法部分。

DOC、DTN、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、NH₄⁺-N 的测定方法详见第三章材料与方法部分。与第三章方法相同 DON 的测定为 DTN 减去 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、NH₄⁺-N 而得。

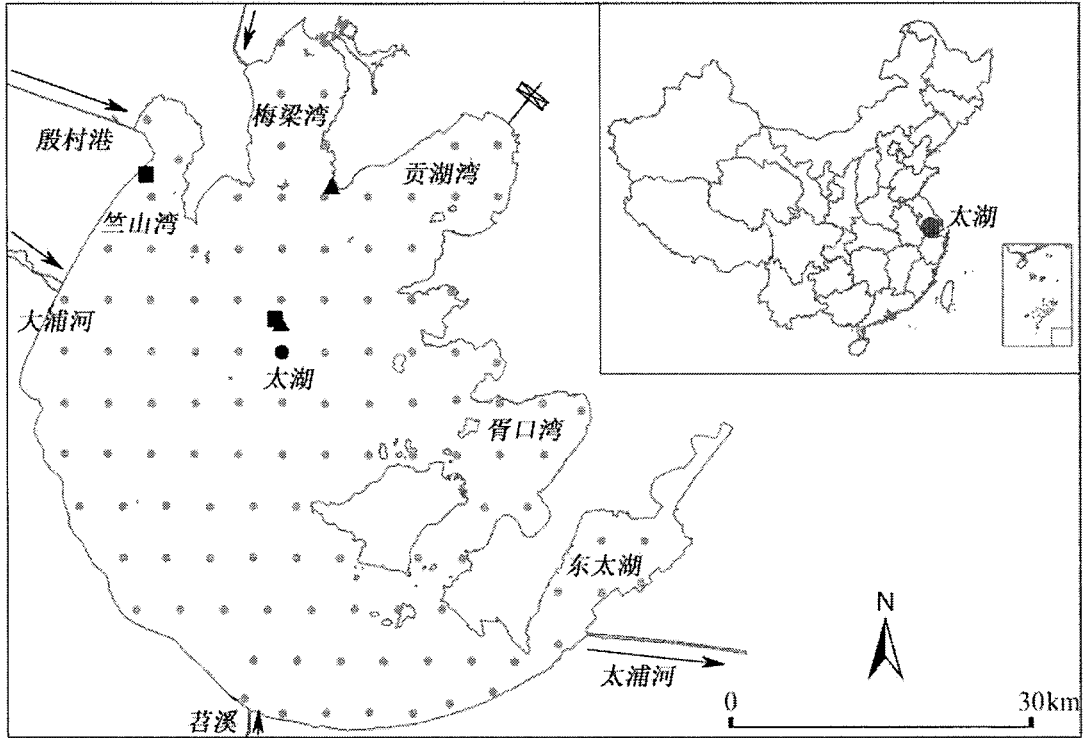


图 4.1 2014 年 1 月与 6 月两次野外采样点空间分布（灰色样点）。黑色正方形表征两个风向风速自动监测站位置，两个黑色三角形表征两个波高监测站位置，黑色圆点表示用以自然降解的样点位置

Fig. 4.1 Location of sampling sites during the two campaigns in January and June 2014 (grey circles). Location of wind direction and wind speed automatic logging system (black quadrates) and wave height automatic logging system (black triangles). Black circle denotes the location of water sample collected for degradation experiment.

4.1.2 围格扰动实验

围格扰动实验装置为 12 个酸清洗过的透明玻璃水槽，每个水槽长 60 cm、宽 30 cm、高 70 cm，实验时间为 2014 年 7 月 7 日-22 日。从太湖梅梁湾附近抽取表层湖水进入每个水槽，大致体积为 96 L，抽取进入水槽的水经过纱网过滤，以去除明显的杂质，水槽初始条件均为一致，并尽量模拟自然环境条件。采用磁铁将造浪泵（中国捷豹公司）固定在每个水槽水面以下 5 cm，以创造出类似于自然环境条件下的风浪环境（Härkönen 等，2014；Zhou 等，2015d）。水槽置于太湖梅梁湾附近的太湖水环境监测站 TLLER 附近（图 4.1）。水槽按照实际监测到的扰动强度分为四个不同的组别（每组三个重复）。四个组别的扰动强度参见表 4.1。2013 年全年太湖所观测到的能量消散系数 ε 变幅为 $6.01 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$ 至 $2.39 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$ ，该范围小于乌拉圭一个大型浅水湖泊 Balaton 湖的观测值（变

幅为 1.07×10^{-7} 至 $6.67 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$ (G.-Tóth 等, 2011), 表明本节水槽实验中观测到的风浪扰动强度在野外较为常见。围格扰动实验样品采集前九天逐日采集, 加之实验第 12 天和第 15 天, 因而一共采集 136 个样品 (实验第 0 天采集四个平行, 其余实验阶段均为三组平行)。为确保各实验装置, 包括样品采集器、试管、石英比色皿等人为造成的污染达到最低, 将所有实验装置采用弱酸浸泡及蒸馏水清洗。由于浊度及 pH 值在一定程度上会影响 CDOM 光谱形态 (Köhler 等, 2013; Poulin 等, 2014), 因而这两个参数采用多参数水质分析仪 Yellow Springs Instruments (YSI) 6600 V2 予以测定。

表 4.1 围格扰动实验中对照组、低、中、高扰动组扰动强度汇总,
其中 A.U.为任意单位

Table 4.1 Summary of the turbulence intensity of the groups with
low, medium and high turbulence intensities, respectively.

参数 (单位)	流速均方根 (cm s^{-1})	能量消散系数 ε ($\text{m}^2 \text{ s}^{-3}$)	雷诺系数 Re (A.U.)
对照组	0	0	0
低扰动组	0.85	1.12×10^{-6}	4686
中扰动组	2.53	2.95×10^{-5}	13926
高扰动组	4.33	1.48×10^{-4}	23821

4.1.3 风浪扰动的测定

实验装置所产生的风浪扰动强度采用多普勒声学测速仪 acoustic Doppler velocimeter (ADV) (10 MHz ADVField, Sontek/YSI, San Diego, California, USA) 予以测定。每个水槽中的扰动强度均值的计算乃是基于 2 min 的观测, 采样频率为 25 Hz。扰动强度的测定在扰动强度较为稳定的情况下开展。均方根流速、能量消散系数 ε 、雷诺系数 Re 的详细测定方法可参见文献 Peters 和 Redondo, (1997)。2013 年太湖敞水区及梅梁湾 (参见图 4.1) 水动力条件, 主要为风速采用 Sontek Argonaut XR 予以测定。2013-2014 年太湖敞水区 (湖心区) 及竺山湾 (参见图 4.1) 风速风向数据获取自太湖水质遥测系统 (<http://210.72.65.63:8001/>)。风速风向及波高等参数的观测频率为半小时一次。

4.1.4 CDOM吸收与荧光光谱的测定

CDOM 吸收光谱与荧光光谱的测定方法详见第二章材料与与方法部分。逐日测定纯水三维荧光光谱, 并用当天的纯水拉曼峰校准所有三维荧光光谱的荧光强度, 亦即 EEMs 每个激发/发射波长下荧光强度与激发波长 350 nm 下, 发射波

长 371-428 nm 下荧光强度积分的比值。定标后采用拉曼单位 R.U.，与常用的硫酸奎宁单位 QSU 相比，1 R.U. = 13.04 QSU。采用新近开发的 MATLAB 软件下 drEEM 工具包进行瑞利散射校正 (Murphy 等, 2013)。这与第二章材料与方法中荧光数据校正与验证方法一致。

4.1.5 生物化学指标的测定

DOC、Chl-*a*、DTN、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 及 NH₄⁺-N 的测定方法详见第三章材料与与方法部分。

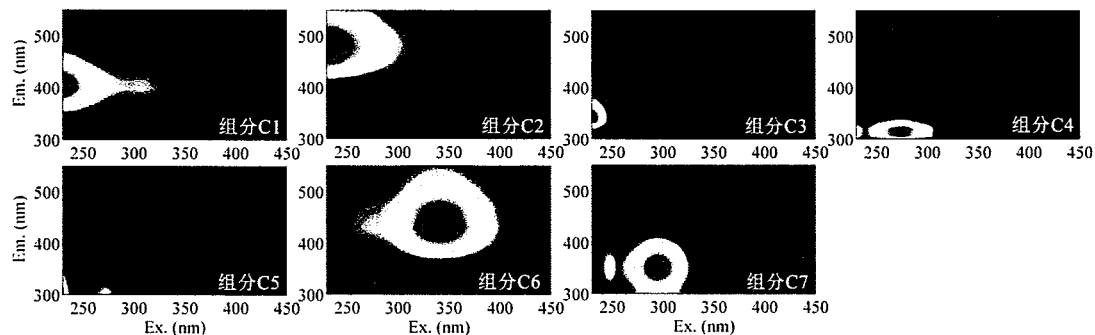


图 4.2 平行因子分析所得七个荧光组分。该七个组分模型能很好通过对半检验 (详细可参见图 4.3)

Fig. 4.2 Spectral shapes of the seven components identified using PARAFAC; the model was well validated using the split-half validation procedure (Fig. 4.3).

4.1.6 平行因子分析 PARAFAC

本章采用 drEEM 工具箱进行 PARAFAC 分析。围格扰动实验过程中所采集到的 136 个样品，加之两次大型野外观测共计 232 个样品再加上太湖流域 51 条河流 2013 年 11 月，2014 年 2 月、5 月、11 月及 2015 年 2 月共计 5 次野外观测结果均用以 PARAFAC 建模，河道样品仅用以建模，在文章中不予讨论 (Stedmon 和 Markager, 2005a)。所有 EEMs 共计 622 个样品，251 个发射波长，并对应 45 个发射波长。具体操作过程详见第二章材料与与方法部分。

PARAFAC 分析结果表明，六个组分模型与七个组分模型均能很好通过对半检验，与六个组分模型相比，七个组分模型能更好地通过对半检验、随机初始化检验及残差分析 (Murphy 等, 2013; Stedmon 和 Bro, 2008)。与六个组分模型相比，七个模型的累积发射光谱荧光强度值在 300-370 nm 以及 400-450 nm 波段范围内更具可重复性并认为该模型已经能够解释所有 EEMs 变量。因而七个荧光组分模型相较于六个组分模型而言，更具有稳健性，本章即采用七个组分以解释 EEMs 荧光光谱特征。

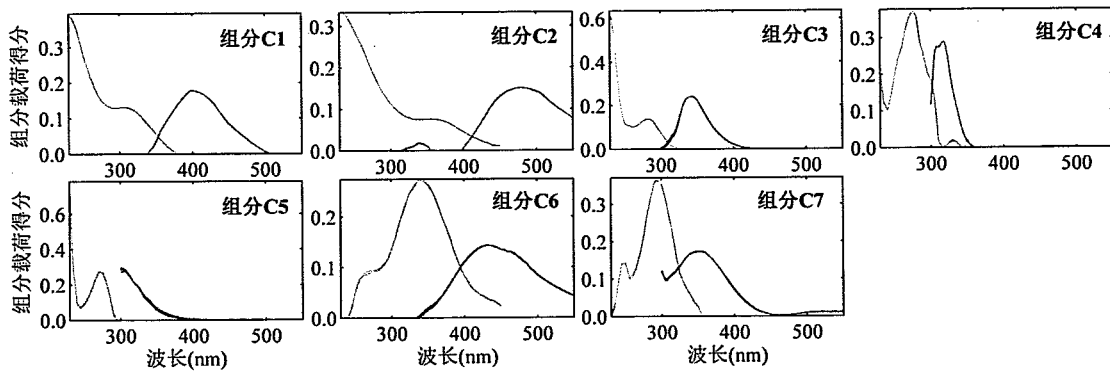


图 4.3 平行因子分析七个组分模型能很好通过对半检验，三组对半检验分析及全组样品的模型结果中激发（左）与发射（右）光谱高度重合

Fig. 4.3 Highly overlaid excitation and emission spectra were estimated using the split-validation procedure. The seven-component model was well validated with three split comparisons. Line plots show the excitation (left) and emission (right) spectra of six unique splits halves and the overall model.

4.1.7 降解实验中生物可利用性较强的CDOM组分

为有效识别太湖敞水区生物可利用性较强的 CDOM 荧光组分（包括微生物降解及光化学降解性较强的部分），本节将 2014 年 6 月在太湖湖心区（图 4.1）采集一个样品用以自然环境下降解。该水样首先滤经 Whatman GF/F 滤膜（孔径为 0.7 μm ）以去除颗粒态有机物，随即暴露于自然环境中，自然降解时间为两个月。将滤液置于高温灼烧（450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h）、弱酸浸泡、蒸馏水清洗的石英容量瓶，继而采用透明玻璃瓶塞，加之薄膜盖在包裹以减少蒸发、去除杂质、减少污染（Osburn 等，2009；Osburn 等，2011；Zhang 等，2013a）。石英容量瓶置于无遮挡的区域，容量瓶本身及瓶塞与薄膜对于紫外与可见波段均没有显著影响。瓶塞并未完全密封，并每天摇晃两次以防止厌氧环境的出现。暴露过程结束后，采用 Millipore 玻璃纤维滤膜（0.22 μm ）再次过滤以测定 CDOM 吸收与荧光光谱。样品 pH 在自然环境暴露之前与之后均采用多参数水质分析仪 Yellow Springs Instruments (YSI) 6600 V2 予以测定。

4.1.8 主成分分析 (PCA)

为进一步揭示围格实验中，增强的风浪扰动如何作用于 CDOM 组成结构与相对丰度，本节采用 PCA 对 CDOM 相关数据进一步分析。PCA 的分析针对于 CDOM 相关参数 ($n = 135$)，包括七个荧光组分 (C1-C7)、Chl-*a*、DOC、DON、DOC/DON。依据该 11 个参数之间的相关矩阵与对应的显著性水平，最终选取 Chl-*a*、C1 - C4 及 C6 用以从事 PCA 分析。所有数据首先进行标准化处理 (Bro

和 Smilde, 2014), 亦即各列数据减去本列均值再除以该列标准差, 以此消除纲量上的差别所带来的影响, 亦能提高 PCA 模型的稳健性。

4.1.9 统计分析

统计分析方法详见第二章材料与与方法部分。

4.2 结果

4.2.1 平行因子分析PARAFAC组分

本节平行因子分析共获取七个荧光组分 (C1-C7) (图 4.2), 该七个组分对所有变量的解释率可达 99.8%以上, 并可用对半分析程序及残差分布情况得到很好地检验 (图 4.3)。采用在线荧光组分识别软件 Openfluor 对所有七个荧光组分的光谱结构进行识别与归类 (Murphy 等, 2014)。

荧光组分 C1 荧光峰对应两个激发波长极大值 (分别为 ≤ 230 及 305 nm), 并对应于一个发射波长最大值 (400 nm), 并认为该组份光谱结构类似于微生物作用的类腐殖酸, 该组份通常被认为与生物活动过程息息相关 (Kothawala 等, 2014; Murphy 等, 2011; Osburn 等, 2012)。荧光组分 C2 对应于两个激发波长极大值 (分别为 235 与 355 nm), 并对应于一个发射波长最大值 (480 nm), 该组份为典型的陆源类腐殖酸 (Kothawala 等, 2014; Murphy 等, 2011; Stedmon 和 Markager, 2005b; Tanaka 等, 2014)。荧光组分 C3 对应的发射波长最大值为 342 nm, 因而对应于类色氨酸荧光峰形态 (Murphy 等, 2011; Yamashita 等, 2013)。荧光组分 C4 激发与发射光谱形态类似于类酪氨酸, 并与类蛋白类物质紧密关联 (Zhang 等, 2010), 其荧光峰对应两个激发波长极大值 ≤ 230 及 275 nm 以及一个发射波长最大值 318 nm。荧光组分 C5 光谱形态同样类似于类酪氨酸 (Ex/Em: $\leq 230/302$ nm 及 $270/302$ nm) (Murphy 等, 2011; Yamashita 等, 2013)。组分 C6 对应的发射波长最大荧光强度值出现在 432 nm, 因而可归类为农业面源类腐殖酸 (Stedmon 和 Markager, 2005a)。荧光组分 C7 光谱形态 (Ex/Em: $250/350$ nm 及 $295/350$ nm) 类似于类色氨酸 (Stedmon 等, 2011b; Yamashita 等, 2008), 与前述组分 C2 相比, 峰出现的激发波长稍有差别。

4.2.2 野外观测结果

竺山湾、梅梁湾及太湖敞水区的风向风速观测结果 (2013-2014) 及波高结果 (2013 年) 详见图 4.4。2013-2014 年太湖敞水区及湖湾区风向均以东南风为主。值得指出的是, 敞水区盛行风向为偏东风。敞水区 (太湖中心区, 4.79 ± 2.32 m/s) 平均风速显著高于竺山湾相应风速均值 (3.93 ± 2.06 m/s, $p < 0.001$, 图 4.4)。

太湖敞水区逐日平均波高(太湖湖心, 11.82 ± 5.81 cm)显著高于梅梁湾均值(1.09 ± 1.99 cm, $p < 0.0001$, 图 4.4)。

陆源类腐殖酸 C2 荧光强度高值出现在上游的梅梁湾、竺山湾及西部沿岸带, 尤其是殷村港及大浦河河口, 并逐渐向敞水区及太湖东南湖区递减(图 4.5)。由于荧光组分 C2 光谱形态及空间分布特点都独一无二地表现出非常显著的陆源腐殖酸信号, 因而类蛋白类荧光组分与该荧光组分荧光强度的比值便能非常有效地表征内源 CDOM 的产生过程(Murphy 等, 2008)。本节中, 采用微生物作用的类腐殖酸 C1 及类色氨酸 C3 与陆源类腐殖酸 C2 之间比值用以表征野外观测过程中的内源 CDOM 的产生。观测结果表明, 敞水区荧光强度比值 C1/C2 与 C3/C2 的均值均明显大于湖湾区(图 4.5)。这与以往观测结果中类色氨酸/陆源类腐殖酸及微生物作用的类腐殖酸/陆源类腐殖酸这两个比值均表现为敞水区高于湖湾区的结果一致(详见 Zhou 等, 2015c)。

荧光积分比值 $I_c:I_T$ 的空间分布结果表明高值主要分布在西北太湖, 尤其是竺山湾附近水域, 值得指出的是, 6 月 $I_c:I_T$ 均值显著低于 1 月均值(配对 t 检验, $p < 0.01$, 图 4.6)。

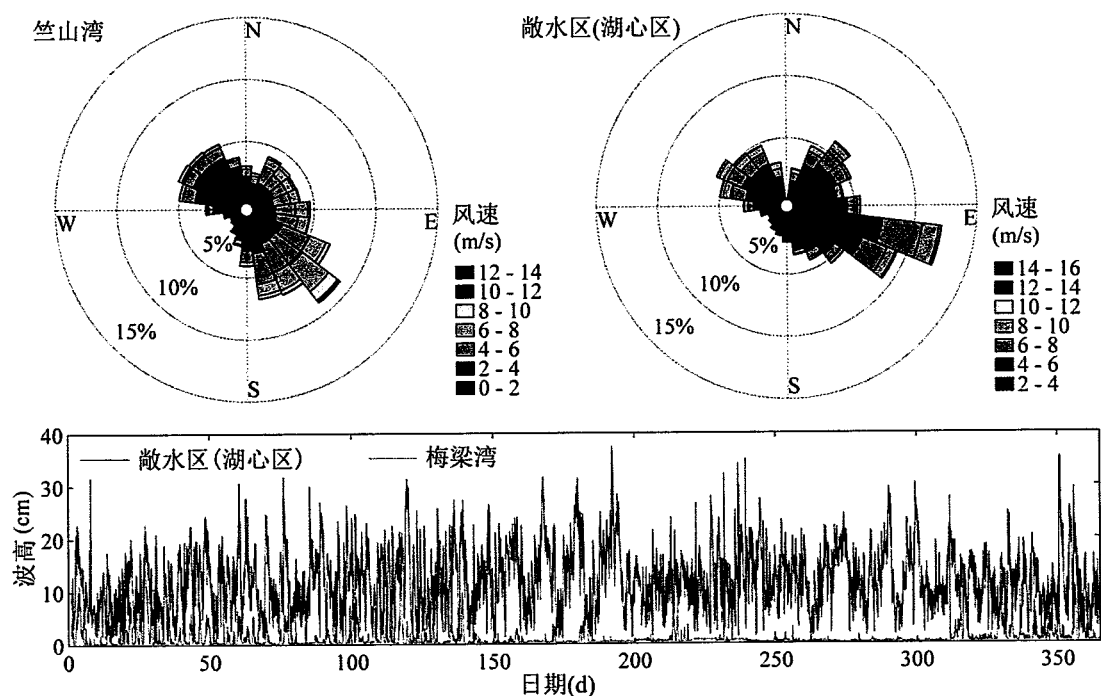


图 4.4 2013-2014 年间竺山湾与太湖湖心区分向风速分布频率图及 2014 年太湖梅梁湾与湖心区波高变化情况(点位可参见图 4.1)

Fig. 4.4 Wind direction and wind speed in the inner Zhushan Bay (upper left panel) and open water (lake center, see Fig. 4.1, upper right panel) during the period 2013-2014 and wave height in Meiliang Bay and the lake centre (see Fig. 4.1 for location, lower panel).

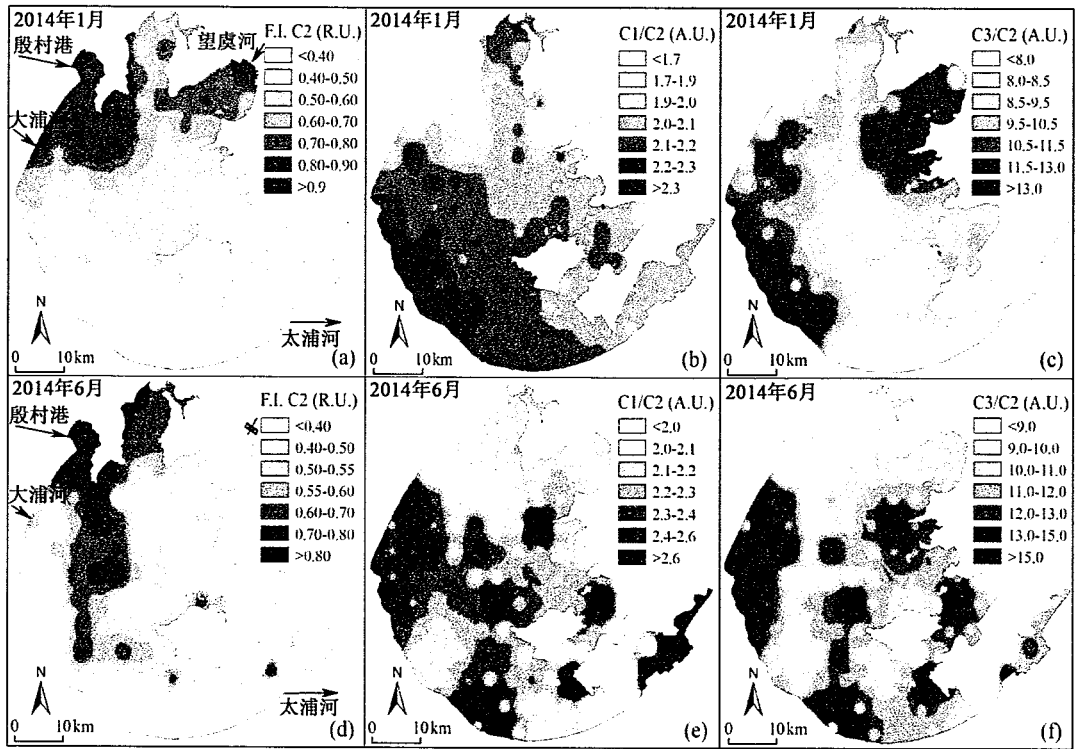


图 4.5 2014 年 1 月及 6 月太湖野外观测结果中陆源类腐殖酸组分 C2、微生物作用类腐殖酸与之比值 C1/C2 及类色氨酸与之比值 C3/C2 的空间分布图。左侧两图中标注主要入出河流位置及流向。值得注意的是 2014 年 6 月望虞河闸口为关闭状态

Fig. 4.5 Spatial distribution of maximum fluorescence intensity (F_{max}) of C2 and ratios of C1/C2 and C3/C2 in the two field campaigns in January (a-c) and June (d-f) 2014. Major inflow tributaries and outlets are shown in panel a and d. Note that Wangyu River was blocked in June 2014.

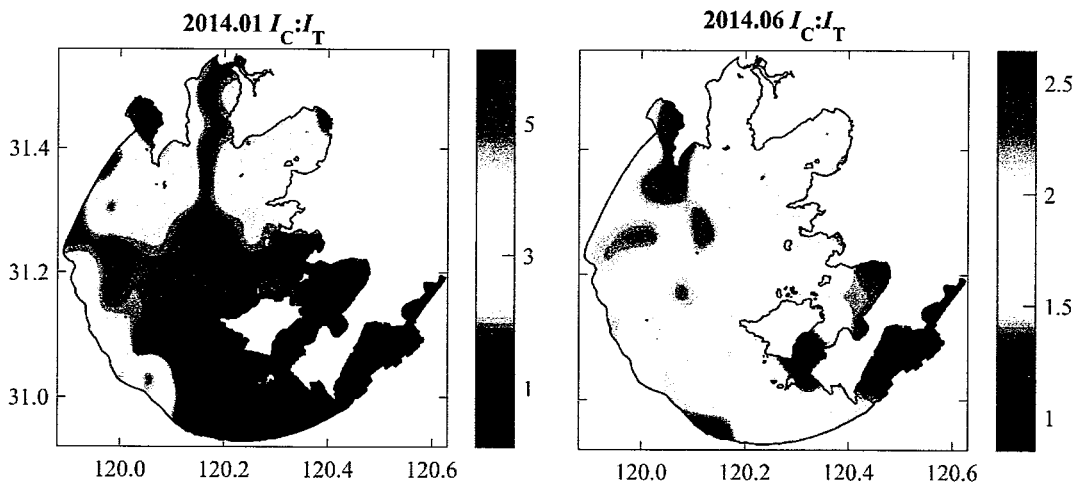


图 4.6 2014 年 1 月及 6 月两次高密度野外观测结果中荧光积分比值 $I_C:I_T$ 的分布

Fig. 4.6 Spatial variations of $I_C:I_T$ during the two campaigns in January and June 2014.

表 4.2 围格实验中 PARAFAC 七个 CDOM 荧光组分、水质指标的基本特征 (均值 ± 标准差), 以及控制组与中扰动组对应指标均值之间 *t* 检验的显著性水平

Table 4.2 Summary of CDOM fluorescent components, water chemistry (in mean ± SD) for samples collected in the mesocosm experiment and the significance level of difference using paired *t*-test between the medium turbulence group and the control group. Control, Low, Medium and High: the control group with no turbulence and the groups with low, medium and high turbulence intensities, respectively.

变量	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
对照组	1.01 ± 0.13	0.41 ± 0.06	4.31 ± 0.55	1.96 ± 0.15	0.64 ± 0.19	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.02
低扰动	1.06 ± 0.09	0.43 ± 0.04	4.38 ± 0.45	2.01 ± 0.14	0.57 ± 0.18	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.02
中扰动	1.24 ± 0.06	0.48 ± 0.02	4.80 ± 0.47	2.00 ± 0.16	0.65 ± 0.27	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.03
高扰动	1.18 ± 0.08	0.47 ± 0.03	4.52 ± 0.41	2.06 ± 0.14	0.62 ± 0.26	0.04 ± 0.01	0.07 ± 0.03
<i>p</i>	< 0.001	< 0.001	< 0.05	> 0.05	> 0.05	< 0.05	> 0.05

变量	Chl- <i>a</i>	DOC	DON	DOC/DON	PC1	PC2
对照组	19.8 ± 7.1	4.46 ± 0.48	0.42 ± 0.09	11.2 ± 3.1	-1.32 ± 2.37	-0.31 ± 0.67
低扰动	25.7 ± 8.8	4.57 ± 0.47	0.33 ± 0.09	14.3 ± 3.9	-0.32 ± 1.92	-0.17 ± 0.82
中扰动	31.9 ± 8.7	4.99 ± 0.75	0.39 ± 0.09	13.5 ± 3.8	1.40 ± 1.44	0.17 ± 0.93
高扰动	29.6 ± 12.0	4.91 ± 0.71	0.43 ± 0.21	13.5 ± 4.7	1.06 ± 1.39	-0.29 ± 1.12
<i>p</i>	< 0.001	< 0.05	> 0.05	< 0.01	< 0.005	> 0.05

注: 表中 C1-C7 表征七个荧光组分; Chl-*a*: 叶绿素 *a*; DOC: 溶解性有机碳; DON: 溶解性有机氮。

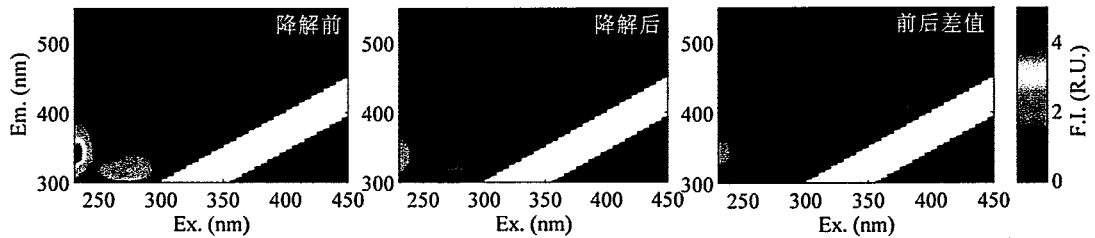


图 4.7 自然降解过程所造成 CDOM 荧光光谱特征的变化。左为降解前, 中为降解后, 右为两者之间差值

Fig. 4.7 CDOM fluorescent fingerprints showing the spectral effects of degradation. Initial sample prior to exposure (left panel), after two months' exposure to natural conditions (middle panel) and subtracted EEM showing the effect of degradation (right panel).

4.2.3 降解实验结果

湖心所采集的样品暴露于自然环境下两个月之后致使 CDOM 三维荧光光谱形态发生显著变化 (图 4.7)。对于所有三维荧光光谱而言, 荧光 A 峰及 C 峰降幅分别为 60.40% (自 2.28 降至 0.94 R.U.) 及 45.97% (自 0.26 降至 0.14 R.U.)。荧光 M 峰与 T 峰分别由 0.56 降至 0.38 R.U. (降幅为 32.16%) 及由 5.00 降至 2.68 R.U. (降幅为 46.50%)。对于所有荧光峰而言, 类色氨酸 C3 (即荧光 T 峰) 从荧光强度下降绝对值而言为最大 (图 4.7)。该样品 pH 在降解前后分别为 8.55 及 8.51, 变幅不大。

4.2.4 围格扰动实验结果

围格扰动实验过程中平行因子分析 PARAFAC 七个荧光组分 (C1 至 C7) 的贡献率分别为 $12.8 \pm 0.8\%$ 、 $5.1 \pm 0.3\%$ 、 $51.0 \pm 2.1\%$ 、 $22.9 \pm 1.3\%$ 、 $7.2 \pm 2.4\%$ 、 $0.3 \pm 0.1\%$ 及 $0.6 \pm 0.3\%$ 。整个扰动实验过程中七个荧光组分的变化过程可详见图 4.8 及表 4.1。在整个围格扰动实验过程中, 微生物作用类腐殖酸 C1、陆源类腐殖酸 C2 及农业面源类腐殖酸 C6 表现出相似的变化过程, 亦即高低值出现的时间均为一致 (图 4.8)。中扰动组微生物作用的类腐殖酸 C1 荧光强度均值显著高于高扰动组 ($p < 0.05$) 并且亦极显著高于低扰动组及控制组 ($p < 0.001$)。低扰动组 C1 荧光强度均值与对照组之间不存在显著性差异。类似的, 中扰动组与高扰动组陆源类腐殖酸 C2 荧光强度均值显著高于低扰动组及控制组 ($p < 0.01$)。对于 C2 而言, 中扰动组与高扰动组之间及低扰动组与控制组之间均未发现显著性差异。高扰动组及中扰动组农业面源类腐殖酸 C6 荧光强度均值显著高于控制组 ($p < 0.05$) 却并不显著高于低扰动组, 再者高扰动组与中扰动组均值之间没有显著性差异, 低扰动组与控制组之间亦不存在显著性差异。对于类色氨酸组分 C3 而言, 中扰动组荧光强度均值显著高于低扰动组及控制组 C3 荧光强度均值 ($p < 0.05$) 但与高扰动组相应指标均值之间没有显著性差异。另外低扰动组与控制组 C3 均值之间也并未发现存在显著性差异 (图 4.8; 表 4.1)。对于类酪氨酸 C4、C5 及类色氨酸 C7 而言, 四个组别任意两组相应组分荧光强度均值之间并未发现显著性差异 (图 4.8; 表 4.1)。

围格扰动实验中 Chl-*a*、DOC、DOC/DON 的变化情况可详见表 4.1。扰动实验过程中, 藻生物量由 Chl-*a* 浓度予以表征。中扰动组与高扰动组 Chl-*a* 浓度均值显著高于控制组 ($p < 0.05$) 但却与低扰动组均值之间没有显著性差异 (图 4.9; 表 4.1)。中扰动组与高扰动组之间以及低扰动组与控制组之间 Chl-*a* 均值均未发现显著性差异。同样, 中扰动组与高扰动组 DOC 浓度均值显著高于控制组 ($p < 0.05$), 然而却与低扰动组 DOC 均值没有显著性差异 (图 4.9; 表 4.1)。

中扰动组与高扰动组之间以及低扰动组与控制组之间 DOC 均值未发现显著性差异。扰动实验中所有样品 DOC/DON 变幅为 3.34 至 25.72, 均值为 13.13 ± 4.08 。所有实验组 (高、中、低扰动组) DOC:DON 均值均显著高于控制组相应均值 ($p < 0.05$)。各实验组之间 DOC:DON 均值未发现显著性差异。

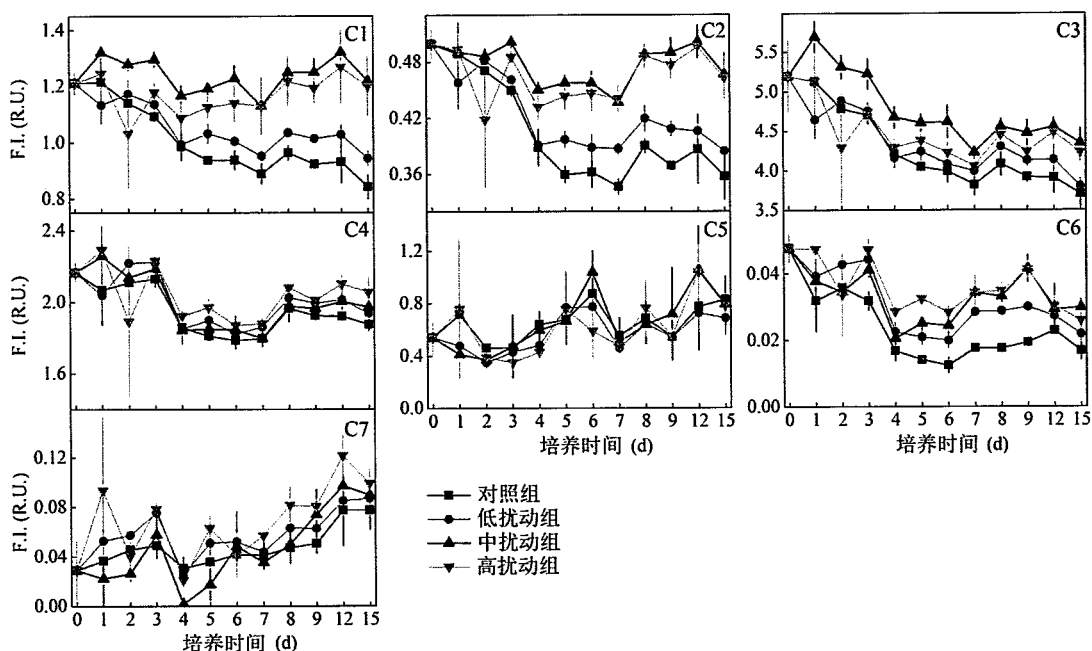


图 4.8 围格扰动实验过程中七个荧光组分荧光强度随培养时间的变化

Fig. 4.8 Variations of the seven components during the mesocosm experiment. Control, Low, Medium and High: the control group with no turbulence and the groups with low, medium and high turbulence intensities, respectively.

4.2.5 主成分分析 (PCA) 结果

主成分分析 PCA 结果中 Scree 分析意味着第一主成分 PC1 便足以揭示所有 PCA 分析的参数的变化情况 (图 4.10)。其中, 第一主成分 PC1 与第二主成分 PC2 对于所有变量的解释率分别可达 72.4% 及 10.4% (图 4.11)。所有六个变量, 包括荧光组分 C1-C4、C6 以及 Chl-*a* 均与第一主成分 PC1 为正相关, 这就意味着 PC1 很可能表征围格扰动实验中内源生物作用的 CDOM 的产生。Chl-*a* 与第二主成分 PC2 高度正相关, 这就意味着主成分 PC2 很有可能表征围格实验中藻的生物量。中扰动组与高扰动组 PC1 均值在整个培养实验过程中均显著高于低扰动组 ($p < 0.05$) 且更是极显著高于对照组均值 ($p < 0.005$; 表 4.1)。然而, 中扰动组与高扰动组之间以及低扰动组与对照组之间 PC1 均值在整个扰动实验过程中未发现显著差异。再者, 四个不同组别 PC2 均值之间并未发现显著性差异。

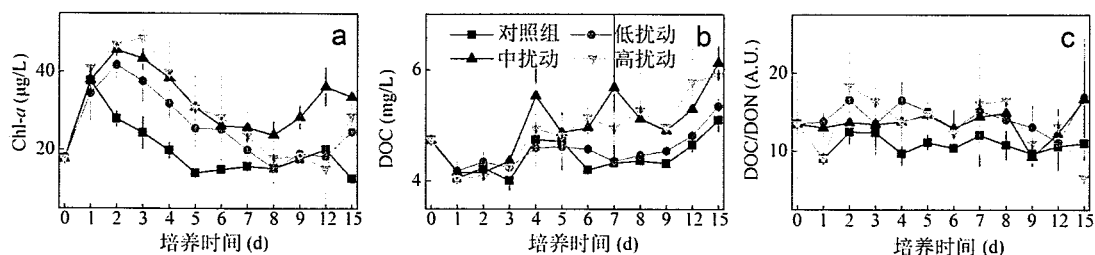


图 4.9 围格扰动实验过程中叶绿素 *a* (Chl-*a*, a)、溶解性有机碳 (DOC, b)、DOC/DON (c)

Fig. 4.9 Variations of chlorophyll-*a* (Chl-*a*, a), dissolved organic carbon (DOC, b), DOC/DON (c), respectively, during the mesocosm experiment. Control, Low, Medium and High: the control group with no turbulence and the groups with low, medium and high turbulence intensities, respectively.

4.3 讨论

本节研究结果表明, 增强的扰动情景下, 大量内源 CDOM 经生物活动或死亡降解过程而释放累积。

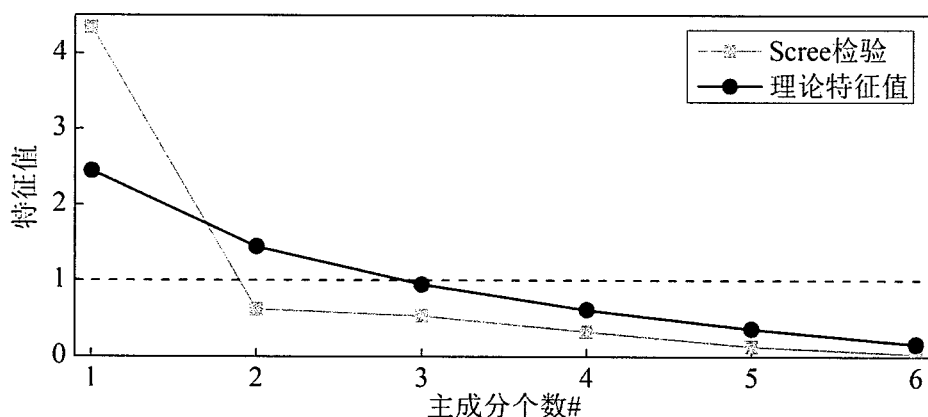


图 4.10 PCA 分析结果的 Scree 检验结果

Fig. 4.10 Scree plot for the autoscaled CDOM-related data for samples collected from the mesocosm experiment. The decision lines for having eigenvalues larger than one and the broken stick is also shown.

首先, 这可由野外观测结果中太湖敞水区 C1/C2 及 C3/C2 比值的均值均显著高于湖湾区, 亦即荧光积分比值 $I_C:I_T$ 在太湖敞水区明显低于湖湾区得到证实 (图 4.5, 图 4.6), 这也与敞水区风速及波高均值均显著大于湖湾区的结果一致。室内结果与野外结果一致, 也表明增强的风浪扰动情景下, 内源 CDOM 浓度得以升高。其他研究结果表明, 增强的风浪扰动可能导致内源营养盐及 CDOM 从底泥或间隙水中得以释放 (Liu 等, 2013; Osburn 等, 2012)。有研究表明, 底泥再悬浮引起的内源 CDOM 的释放在一定程度上可能导致敞水区 CDOM 荧光光谱结构发生变化 (Yamashita 等, 2008)。由风浪扰动引起的从湖泊底泥中孔

隙水中 CDOM 释放可能在很大程度上能有效促进浮游植物生长(Liu 等, 2013)。然而本节围格实验装置中并未添入底泥, 一方面为因而生物作用的荧光组分一方面源于藻类本身胞外分泌物, 另一方面为藻死亡降解的产物。这是。再者, 6 月份野外观测结果中荧光积分比值 $I_c:I_T$ 要显著低于 1 月份结果, 根据第三章结果表明, 丰水季节陆源输入的一类腐殖酸浓度更高, 这直接表明 6 月份藻死亡降解贡献的那部分生物作用类色氨酸组分浓度较 1 月更高。另外, 已有研究结果亦表明风浪扰动引起的太湖底泥中释放的间隙水 CDOM 对上覆水 CDOM 库的贡献率并不大 (Zhou 等, 2015b)。因此本节野外与室内实验结果均表明中等扰动强度在很大程度上促进藻华颗粒的生长, 提高其初级生产力 (Cardoso 和 Marques, 2009; G.-Tóth 等, 2011), 继而间接导致内源 CDOM 的产生与积累 (Romera-Castillo 等, 2010; Stedmon 等, 2007; Stedmon 等, 2011b; Zhang 等, 2009)。

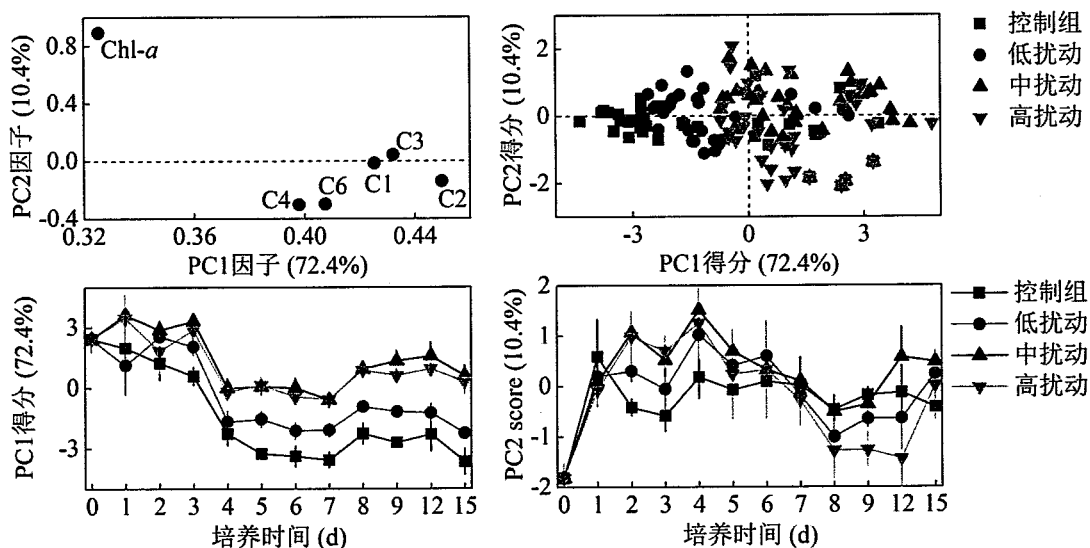


图 4.11 PCA 各因子相关结果, 各实验组与对照组第一第二主成分得分。围格实验过程中各实验组与对照组第一及第二主成分变化情况

Fig. 4.11 PCA factor loadings (upper left panel) and scores (upper right panel) for all experimental samples ($n=135$). Variations of PC1 (lower left panel) and PC2 (lower right panel) during the mesocosm turbulence experiment.

其次, 本节中围格扰动实验结果意味着增强的扰动条件可能导致 DOC 浓度的上升, 并且导致实验组微生物类腐殖酸 C1 及类蛋白类物质中类色氨酸 C3 荧光强度均值均显著高于控制组。这就意味着实验组在增强的扰动条件下可使得胞外聚合物浓度增高或者藻颗粒死亡降解的速率增大。这些结果与以往结果中藻降解过程导致微生物作用类腐殖酸(本研究中对应于 C1)以及类色氨酸(C3)浓度的升高一致 (Romera-Castillo 等, 2010; Zhang 等, 2009)。再次, 增强的风浪扰动情景下 Chl-*a* 的浓度显著高于控制组均值 (图 4.5), 这就意味着增强的

风浪扰动在一定程度上促进藻的生长,导致微生物作用类腐殖酸 C1 与类色氨酸 C3 浓度升高。

围格扰动实验过程中 DOC/DON 比值范围(变幅为 3.34 至 25.72)进一步证实围格中增高的微生物作用类腐殖酸及类色氨酸浓度很有可能为生物作用内生源(Stedmon 等, 2007; Stedmon 等, 2011b)。主成分分析 PCA 结果进一步证实风浪扰动增强可使得内源生物作用的 CDOM 浓度升高。

对中等扰动强度相比,高扰动强度可能导致内源生物作用的 CDOM 组分,包括微生物作用的类腐殖酸 C1 及类色氨酸组分 C3(图 4.8; 表 4.1)浓度明显降低。这由藻生物量(在此表现为 Chl-*a* 浓度)在整个围格扰动实验过程中的变化过程得到证实。高扰动强度组 PC1 值在扰动实验第 7 天之后开始低于中扰动组相应 PC1 值。高扰动组在很大程度上可能导致藻团块或藻颗粒运动轨迹出现紊乱(G.-Tóth 等, 2011; Visser 等, 2009),并在很大程度上影响水面表层藻颗粒的漂浮,使得藻颗粒在整个水柱中的分布更为均匀,这将使得水下光场变得更好,更利于紫外可见光在水下的传播(Liu 等, 2013; Zhu 等, 2014),因而导致 Chl-*a* 浓度的下降,从而降低内源生物作用的 CDOM 的浓度。然而这并不意味着野外环境下高强度的扰动条件就一定会导致内源 CDOM 浓度的降低。因此未来的工作应当关注于极端天气环境下,尤其是台风过境情景下,增强的风浪扰动如何作用于藻生物量的变化以及内源 CDOM 的产生及积累。

尽管增强的风浪扰动条件可能导致内源 CDOM 组分,包括微生物作用类腐殖酸 C1 及类色氨酸 C3 浓度增高。然而值得指出的是,Chl-*a* 浓度均值在增强的扰动组比对照组相应均值显著要高,然而经过 15 天的培养过程,这两个组分的积累的量却十分有限。这就意味着有大量生物可利用性强的生物作用产生的 CDOM 在整个实验过程中被微生物迅速分解,继而生成的溶解性无机盐又迅速被藻所吸收利用(Stedmon 等, 2007; Stedmon 等, 2011b)。由于本节扰动实验过程中并未额外添加营养盐到水槽中,因而微生物作用的新产生的内源 CDOM 很快被微生物作用所降解,化为溶解性无机物,这部分养分进而被藻群落吸收利用。这与自然环境条件下降解两个月的观测结果中 CDOM 荧光光谱中 C1 与 C3 所对应的荧光峰强度大幅下降的结果一致,表明这两个组分产生之后很有可能经历迅速降解过程。DOM 滤液(滤经 0.7 μm 孔径滤膜)在暴露过程中一方面经历了微生物降解过程,另一方面也经历了光化学降解过程,这与太湖自然环境中 CDOM 在空间运移过程中所经历的降解过程一致。太湖在自西北向东南运移过程中,由于水力滞留时间长达~300 天,因而在这一过程中 CDOM 同时经历了深刻的微生物及光化学降解过程(Zhou 等, 2015c)。因此本节降解实验中 C1 与 C3 均为生物可利用性较强的部分,其二者均为生物降解活动产生,亦在

微生物活动及光化学作用下不断降解，继而又被水槽内的藻及其他微生物吸收利用，这与其他研究结果一致 (Stedmon 等, 2011b; Zhang 等, 2009)。与孤立的围格情况不同，自然环境下的内源 CDOM 积累量应当更高。这是由于在自然环境下，上游支流源源不断地携带营养物质注入下游湖泊 (Guo 等, 2014; Stedmon 和 Markager, 2005a; Stedmon 等, 2007; Yang 等, 2013; Zhang 等, 2011)，加上大气湿沉降 (Zhang 等, 2014a)，底泥孔隙水 CDOM 释放 (Hur 等, 2014; Osburn 等, 2012) 以及微生物自身新陈代谢活动 (Romera-Castillo 等, 2010; Stedmon 和 Markager, 2005b; Stedmon 等, 2011b; Zhang 等, 2009)，使得自然环境下的湖泊生态系统营养盐供应方面要显著优于与外界隔离的围格装置。

在与外界几乎孤立的围格装置，实验组（即扰动组）CDOM 荧光强度的增加可以认为绝大部分是由于浮游生物及其他微生物新陈代谢活动或微生物对藻死亡降解的产物，因而内源 CDOM 的变化可以用 CDOM 荧光相应组分得以表征。然而在野外观测过程中，采用微生物作用类腐殖酸 C1 与陆源类腐殖酸 C2 的比值 C1/C2，以及类色氨酸 C3 与 C2 比值 C3/C2 比单个的荧光组分的荧光强度更能有效地表征内源 CDOM 的产生 (Murphy 等, 2008)。在过水湖泊及近岸带，陆源 CDOM 通常对整个水体 CDOM 库的贡献居于主导地位 (Coble, 2007; Guo 等, 2014; Stedmon 和 Markager, 2005a; Zhang 等, 2011)。另外，有研究表明，在内陆水体及河口区域，一部分内源 CDOM 可能是外源 CDOM 经微生物作用转化后的产物 (Hanson 等, 2011; Stedmon 等, 2011b; Williams 等, 2010; Yamashita 等, 2008; Yao 等, 2011)。因此本研究中，与单个的荧光组分相比，C1/C2 及 C3/C2 能更为有效地表征内源 CDOM 的产生与输移过程。增强的扰动强度导致陆源类腐殖酸 C2 浓度的升高可以解释为光降解的结果。相对于对照组而言，增强的扰动组悬浮藻颗粒物及 DOC 浓度较高，对于紫外辐射具有较强的衰减作用，因而减弱了对陆源类腐殖酸的光化学降解的作用 (Paerl 和 Paul, 2012)。这也由增强的扰动组比控制组拥有更高的浊度得到进一步证实。由于所有实验组 Chl-*a* 浓度均很高 (表 4.1) 加之较高的扰动强度，因而在整个扰动实验过程中微生物活动作用对于内源 CDOM 的产生与累计过程远胜于光降解作用。

太湖敞水区内源 CDOM 与外源 CDOM 比值更高 (图 4.5, 图 4.6)，这意味着在与湖湾区相比，敞水区内源活动所产生的 CDOM 在整个 DOM 库中所占的比值较高。但这并不一定就意味着敞水区内源 CDOM 产生的浓度或总量就一定明显高于湖湾区，这在以往的太湖地区 (Zhou 等, 2015c) 及河口地区 (Yamashita 等, 2008; Yamashita 和 Tanoue, 2004) 研究结果中湖湾或海湾区内源 CDOM 高于敞水区的结果得到证实。内源与外源 CDOM 荧光组分比值，包括 C1/C2 及

C3/C2 的空间分布结果表明荧光组分 C1 及 C3 那是新近由生物活动作用产生, 且具有较高的生物可利用性。以往研究结果表明湖泊与河口区底泥间隙水中 CDOM 主要以类腐殖酸荧光峰为主, 而非类蛋白类荧光物质 (Hur 等, 2014; Osburn 等, 2012; Wang 等, 2014)。与湖湾区相比, 敞水区所观测到的内源与外源 CDOM 荧光组分比值更高便能进一步证实底泥间隙水中释放的 CDOM 不大可能是上覆水中 CDOM 的重要来源。

本节研究结果表明富营养湖泊中增强的风浪扰动可能导致内源 CDOM 浓度增高, 这对于内陆水体, 尤其是大型富营养浅水湖泊的水资源管理有重要的启示性意义。这类水体的微生物活动及营养盐迁移转化过程通常受到强烈的风浪扰动的影响 (Cardoso 和 Marques, 2009; G.-Tóth 等, 2011; Visser 等, 2009)。这进一步表明, 在全球气候变化及极端天气条件下风浪扰动可能强烈影响湖泊水生态系统中物理化学过程及生物新陈代谢过程 (Paerl 等, 2011; Paerl 和 Paul, 2012), 其中一个潜在影响便是导致内源生物作用的 CDOM 浓度增高。

4.4 结论

本章研究结果表明风浪扰动增强能促进内源生物作用荧光组分浓度升高, 这可由敞水区风速、波高及内源生物作用荧光组分 C1、C3 荧光强度明显高于湖湾区, 以及中高扰动强度组生物作用荧光组分 C1、C3 荧光强度均值显著高于对照组及低扰动组得以证实 (t 检验, $p < 0.05$)。

本章研究结果对于正确理解未来全球气候背景下富营养浅水湖泊 CDOM 组成结构的变化以及这部分 CDOM 生物可利用性将发生怎样的变化具有启示性意义。未来气候变化, 尤其是台风等极端天气的频率增加, 将有可能导致富营养浅水湖泊藻生物量增加, 继而使内源生物作用 CDOM 浓度升高, 这部分 CDOM 具有较高的生物可利用性。

5 藻降解对太湖CDOM丰度及组成结构的影响

天然湖泊生态系统在一方面作为重要的水源，充当着天然的生物反应器，净化水体，另一方面也是重要的饮用水源(Williamson 等, 2009; Qin 等, 2010)。近年来随着全球气候变化及人类活动的加剧，使得全球大部分湖泊富营养化愈发严重，湖泊水质逐步恶化(Qin 等, 2010; Paerl 和 Paul, 2012)。遭受污染的水生态系统可能在一定程度上反过来抑制当地经济的发展。近年来全球有大量内陆水体藻华暴发(Qin 等, 2007; Tzortziou 等, 2007; Son 和 Wang, 2012; Le 等, 2013; Steffen 等, 2014)。一方面随着藻华暴发，藻颗粒的收集、加工过程可用以产沼气、提供清洁能源。另一方面，高富营养的静水水域在晴朗天气下藻华堆积死亡，加之源源不断的外源营养盐的输入，可能导致藻华堆积区域出现黑水团现象(Zhu 等, 2013)，亦称为“湖泛”现象(Duan 等, 2014)。该类“湖泛”现象不仅表现为水柱溶氧量极低，而且透明度仅数厘米或十数厘米，大量水生生物死亡，并伴随着 CDOM 的大量释放。溶解性有机物 DOM 是全球最大碳库，而 CDOM 是 DOM 中能强烈吸收紫外辐射的部分(Yamashita 和 Tanoue, 2008a, 2009; Bianchi, 2011)。到目前为止已有大量研究致力于探究天然水生态系统中 CDOM 的来源、迁移与转化过程(Coble 等, 1990; Stedmon 等, 2007; Murphy 等, 2008)。

“湖泛”水体作为特殊的一类水体，其 CDOM 来源可分为陆源河流输入或者原位水生生物新陈代谢及死亡降解产生(Stedmon 等, 2007; Zhang 等, 2009; Romera-Castillo 等, 2010; 李佐琛等, 2015)。当然也有研究表明常规水体(Davidson 和 Janssens, 2006; Jaffé 等, 2013)及湖泛水体(Zhu 等, 2013)土壤有机质对水体 CDOM 贡献，以及湖盆或海底沉积物间隙水中 CDOM 释放的贡献率较大(Lønborg 等, 2010)。高浓度的 CDOM 对内陆地区的饮用水可能构成重要威胁(Stedmon 等, 2011a)。在我国太湖，高度富营养“湖泛”水体中所观测到的高浓度 CDOM 可严重威胁饮用水安全及人畜饮水健康(Duan 等, 2014)。

太湖及太湖流域相关介绍可参见第一章第 1.2 节。近年来，在太湖北部及西北的梅梁湾及竺山湾，每年夏秋两季均有大规模的藻华暴发(Qin 等, 2007)。在晴朗的静水水域，水华暴发、堆积、死亡使得相应水域出现“湖泛”，即黑水团现象，“湖泛”通常面积为数平方公里，持续时间为数日(Zhu 等, 2013)。典型的“湖泛”例证为 2007 年 5 月下旬在贡湖水厂附近的黑水团现象，该次水危机事件使得太湖北部的无锡市近两百万住户日常供水中断了近一周，严重威胁当地居民用水安全(Qin 等, 2010)。

尽管世界范围内,黑水团事件屡见报道(Hu 等, 2004; Berthon 和 Zibordi, 2010; Zhu 等, 2013; Duan 等, 2014), 然而黑水团水域 CDOM 的来源却依然未知。探究“湖泛”水体 CDOM 来源可为当地水资源管理部门提供重要的科学支撑。除原位藻华堆积死亡降解所生 CDOM 外(Zhang 等, 2009; Romera-Castillo 等, 2010), 太湖“湖泛”水域 CDOM 亦受到纵横交错的入湖河流所携带的陆源 CDOM 输入及湖盆沉积物间隙水中 CDOM 经风浪扰动释放的多重影响(Yao 等, 2011)。因此,“湖泛”水体中 CDOM 的来源异常复杂。

本节的主要研究目标为首次结合 CDOM 吸收、荧光光谱及平行因子分析等手段探究“湖泛”水体 CDOM 的来源。通过野外观测与原位培养实验, 本节主要探究太湖高富营养湖区“湖泛”水体 CDOM 的来源。在此假定 CDOM 荧光能指代整个 DOM 库结构的变化(Stedmon 和 Markager, 2005a), 并且各荧光组分的最大荧光强度(F_{\max})与相应荧光物质浓度一致或呈比例变化(Borisover 等, 2009)。

5.1 材料与amp;方法

5.1.1 野外巡测及原位培养实验

野外巡测包括覆盖太湖富营养程度最高的 20 个样点, 其中竺山湾 5 个, 西部沿岸带 6 个, 梅梁湾 5 个, 贡湖湾 4 个(图 5.1), 采样频次为一周一次。野外巡测时间跨度为 2013 年 4 月 10 日至 10 月 17 日, 其中 2013 年 6 月 22 日贡湖湾及 9 月 19 日西部沿岸带各发生一次规模较大的“湖泛”事件。两次“湖泛”事件发生时, 从贡湖湾及西部沿岸带各采集 5 个和 17 个样品。另外在 2013 年 9 月 19 日西部沿岸带“湖泛”事件暴发时, 还采集底泥样品以探究底泥释放对上覆水“湖泛”中 CDOM 的贡献。

2014 年 7 月 27 日-8 月 2 日太湖梅梁湾岸边的太湖站栈桥附近发生较为严重的湖泛事件, 从“湖泛”水域中心区域采集水样用以原位培养实验。7 月 27 日从“湖泛”中心水域采集约 115 L 黑水团水样, 并置于弱酸浸泡过并用蒸馏水冲洗过的塑料桶内并覆盖 0.008 mm 厚的透明 PVC 薄膜以阻止灰尘污染, 并减少蒸发。在薄膜上扎若干小孔以防止水样在培养过程中出现厌氧现象。将水样置于梅梁湾附近的中国科学院太湖生态系统观测站旁(图 5.1), 暴露于自然环境下。整个培养过程中的水位逐日记录, 并发现整个培养过程中蒸发量可忽略无计。培养第一天, 每六个小时采集样品一次, 第二天以后每天采集样品两次, 以测定 Chl-*a* 浓度, CDOM 光谱吸收及三维荧光光谱。

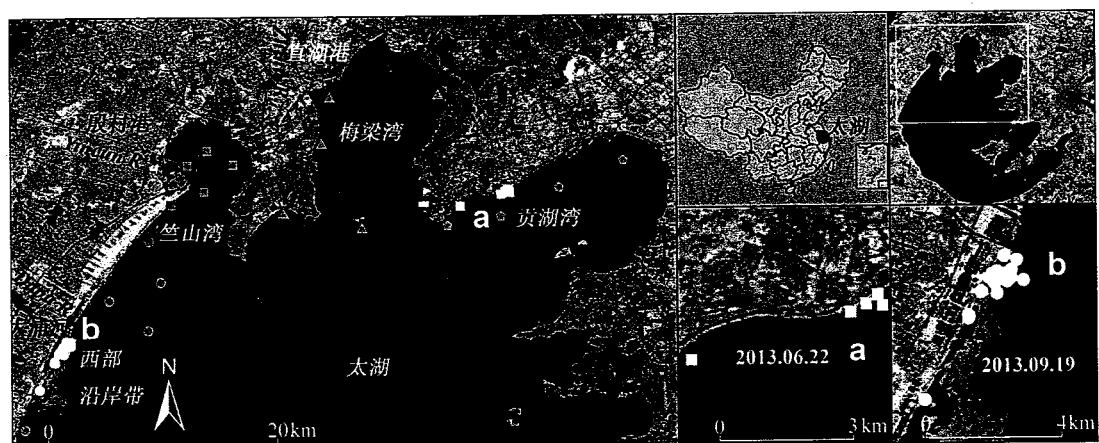


图 5.1 本节采样点分布图。竺山湾采样点：灰色正方形；西部沿岸带采样点：灰色圆形；梅梁湾采样点：灰色三角形；贡湖湾采样点：灰色五边形。2013 年 6 月 22 日在贡湖湾 (a) 及 9 月 19 日在西部沿岸带 (b) 的采样点分布图

Fig. 5.1 Sampling sites in Zhushan Bay (grey quadrates), the western coastal zone (grey circles), Meiliang Bay (grey triangles) and Gonghu Bay (grey pentagons). Location of sampling sites during two large-scale black water blooms in Gonghu Bay (white quadrates, a) and the western coastal zone (white circles, b).

5.1.2 CDOM吸收及荧光光谱的测定

CDOM 吸收光谱与三维荧光光谱的测定，荧光光谱的校正，包括拉曼效应校正、瑞丽散射校正、内滤波效应校正等，及后续平行因子分析方法详见本文第二章材料与方法部分。值得指出的是，由于本节所使用的荧光数据自身的特点，瑞丽散射校正及平行因子分析 PARAFAC 的具体操作方法见第二章的材料与方法部分。

5.1.3 水文数据

太湖 2013 年逐月入出湖径流量，对应逐月太湖流域平均降水量及太湖逐日平均水位数据获取自太湖流域水文信息服务网水情月报 (<http://www.tbhi.gov.cn//tba/content/SWJ/sqyb/index.html>)。

5.1.4 水质分析

DOC、TN、TDN、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N、TP 及 TDP 的测定方法参见第三章材料与方法部分。值得指出的是，由于目前国际上尚且缺乏直接检测溶解性有机氮 (DON) 的仪器，故而本章中 DON 的测定方法为 TDN 与 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 值之间的差值而得。

5.1.5 统计方法

均值、标准差、回归分析、线性相关与 t 检验的详细操作方法见第二章材料与方法部分。

5.2 结果

5.2.1 野外观测过程中藻生物量及 CDOM 光学特性

野外巡测过程中藻的生物量用 Chl- a 浓度予以表征。所有巡测过程中 Chl- a 浓度变幅为 $1 \mu\text{g/L}$ 至 $1616 \mu\text{g/L}$ ，均值为 $76 \pm 149 \mu\text{g/L}$ (图 5.2)。值得指出的是 2013 年 5 月 20 日至 10 月 14 日野外巡测 Chl- a 浓度显著高于 4 月 10 日至 5 月 13 日期间的观测值的均值 ($p < 0.0001$, 图 5.2)。这就意味着整个野外巡测过程可以根据藻的生物量分为两个不同时段：非藻华期，亦即藻生物量低的情景 (2013 年 4 月 10 日-5 月 13 日) 及藻华期，亦即藻生物量高的情景 (5 月 20 日-10 月 14 日)，探讨不同藻生物量情景下水体中 CDOM 的来源差异。

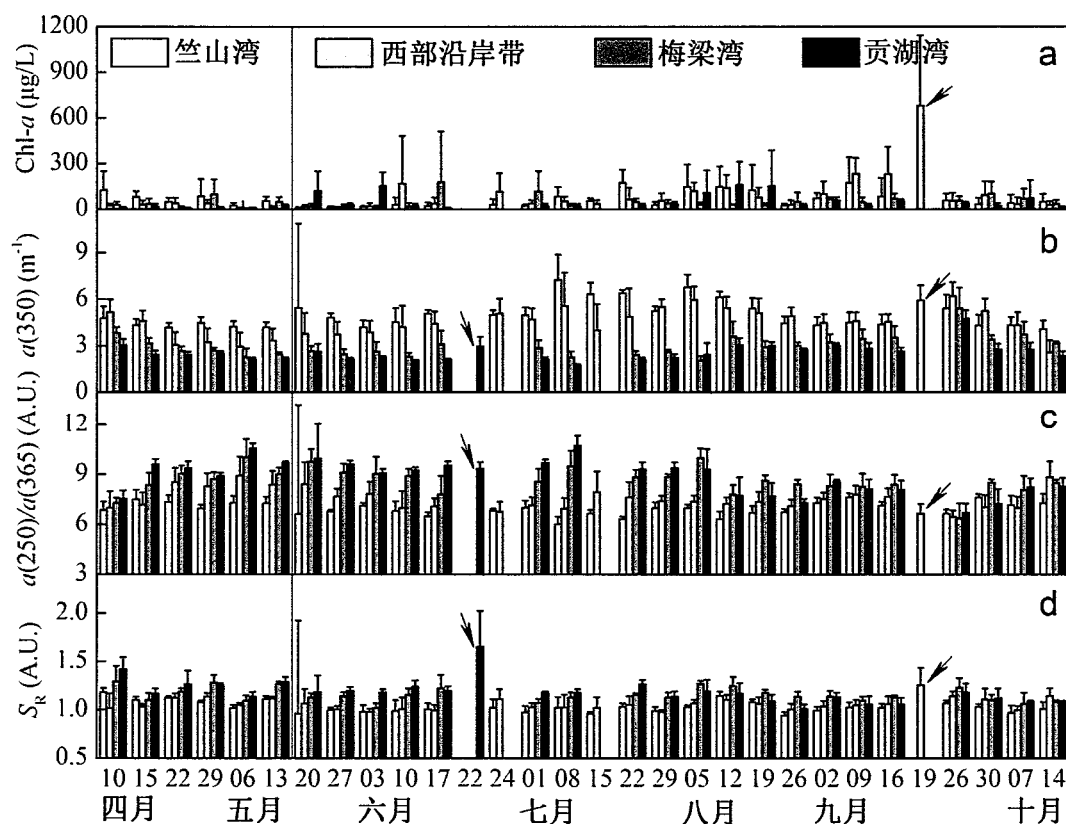


图 5.2 2013 年 4 月 10 日至 10 月 14 日太湖营养程度最高的四个水域叶绿素 Chl- a 、CDOM 吸收系数 $a(350)$ 、吸收系数比值 $a(250)/a(365)$ 及光谱斜率比值 S_R 逐周变化

Fig. 5.2 Weekly variations in Chl- a concentration, $a(350)$, $a(250)/a(365)$ and spectral slope ratio S_R in the most polluted regions of Lake Taihu from 10 April to 14 October 2013.

对于内陆水体及沿海水体而言,陆源土壤有机质的输入通常是 CDOM 库最主要来源,且陆源 CDOM 浓度受上游来水条件制约 (Yao 等, 2011; Zhang 等, 2011a; Stedmon 等, 2007), 因而有必要探讨不同水文情景下外源 CDOM 输入的影响。5 至 10 月为太湖流域丰水期, 该时段太湖流域逐月平均降水量 (每月平均 127 mm) 显著高于全年的其他时段 (每月平均 50.8 mm)。尽管太湖流域水系在一定程度上与长江相通, 然而由于太湖流域为典型的亚热带季风区, 因而流域降水量在很大程度上直接决定上游来水量, 因而 5-10 月太湖流域上游来水量及太湖平均水位显著高于其他时段 (图 5.3)。由此认为, 非藻华期及藻华期亦可分别归为枯水期及丰水期。

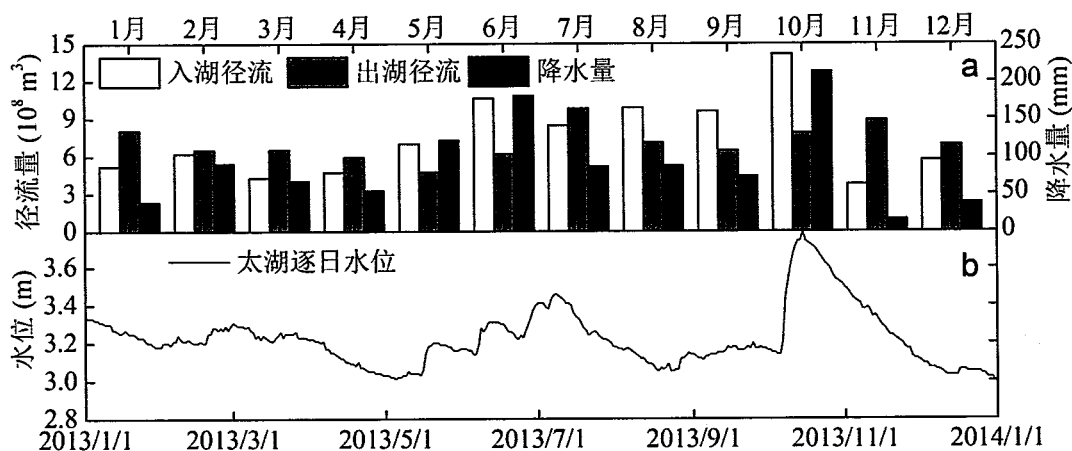


图 5.3 2013 年太湖逐月入湖及对应出湖径流量、太湖流域逐月平均降水量 (a) 及太湖逐日水位过程图 (b)

Fig. 5.3 Monthly inflow runoff to Lake Taihu and corresponding outflow runoff and monthly rainfall in the Lake Taihu basin (a) and the daily water level of Lake Taihu (b) in 2013.

包括“湖泛”样品在内的所有野外观测样品 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 变幅为 1.60 至 10.09 m^{-1} , 均值为 $3.90 \pm 1.43 \text{ m}^{-1}$ (图 5.2)。值得指出的是, 藻华期 $a(350)$ 均值显著高于非藻华期的相应均值 ($p < 0.0001$)。吸收系数比值 $a(250):a(365)$ 在藻华期与非藻华期未发现显著差异, 同样 CDOM 吸收光谱斜率比值 S_R 在两个不同时段亦未发现明显差别 (图 5.2)。

平行因子分析 PARAFAC 所得五个荧光组分 C1-C5 可参见图 5.4。该五个荧光组分的模型能很好地通过对半检验。其中组分 C1 荧光峰最大荧光强度对应两个激发波长极大值 (分别为 ≤ 230 及 280 nm), 二者共同对应一个发射波长最大值 (为 338 nm), 因而可以判定该荧光峰为典型的类色氨酸 (Coble, 1996; Coble 等, 1998; Cory 和 McKnight, 2005; Stedmon 和 Markager, 2005 a, b)。该组份在很大程度上可能受微生物活动影响, 其生物可利用性较强。组分 C2 荧光峰

所对应的激发与发射波长极值分别为 Ex/Em 对应于 ≤ 230 (275) /308 nm, 光谱形态类似于类酪氨酸 (Coble, 1996; Coble 等, 1998; Stedmon 和 Markager, 2005a; Kowalczyk 等, 2009)。荧光组分 C3 对应于唯一的激发与发射波长最值分别为 ≤ 230 及 405 nm, 类似于微生物作用的类腐殖酸 (Coble, 1996; Coble 等, 1998; Stedmon 等, 2003)。荧光组分 C4 光谱特征 (255 (345) /465 nm) 类似于陆源类腐殖酸, 并被认为具有高度的芳香性及相对较大的分子量 (Coble, 1996; McKnight 等, 2001; Stedmon 等, 2007; Kowalczyk 等, 2009)。荧光组分 C5 (240 (300) /338 nm) 光谱类似于类色氨酸 (Coble, 1996; Coble 等, 1998; Stedmon 等, 2003; Kowalczyk 等, 2009)。

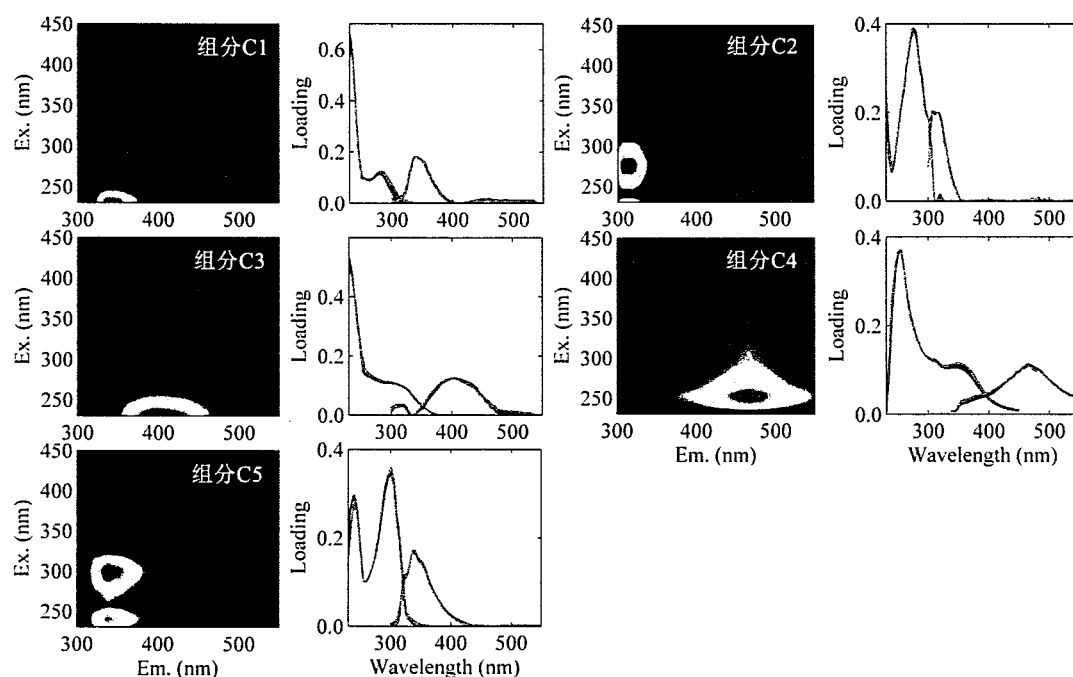


图 5.4 平行因子分析 PARAFAC 得到五个稳健的组分, 该模型能很好地通过对半检验。对半检验结果中两个数据子集 (红色与绿色线条) 与输入全集 (黑色线条) 模拟结果中各组分激发 (左) 与发射 (右) 光谱高度一致

Fig. 5.4 Five robust components were identified by PARAFAC model and well validated by the half-split validation procedure. Highly overlapping excitation (left) and emission (right) spectra were estimated from two independent halves of the dataset (red and green lines) and the complete dataset (black lines).

整个野外采样过程中组分 C1-C5 的贡献率 (亦即各组分荧光强度与所有荧光组分荧光强度之和的比值) 分别为 44.9%、23.1%、15.3%、11.0%、5.7% (图 5.5)。荧光组分类色氨酸 C1、微生物作用类腐殖酸 C3、陆源类腐殖酸 C4 的平均荧光强度从非藻华期的 42.48 ± 16.58 、 7.13 ± 2.49 、 8.68 ± 5.00 QSU (均值 \pm 标准差) 分别上升至藻华期的 62.37 ± 22.62 、 23.21 ± 7.98 、 15.72 ± 6.91 QSU, 涨

幅非常明显。藻华期这三个荧光组分均值均显著高于非藻华期均值($p < 0.0001$; 图 5.5)。相比较而言, 荧光组分类酪氨酸 C2 与类色氨酸 C5 的荧光强度均值分别由非藻华期的 45.34 ± 12.17 、 13.70 ± 9.96 QSU 下降至藻华期的 25.63 ± 8.16 、 5.70 ± 13.79 QSU, 并且藻华期均值显著低于非藻华期均值($p < 0.0001$; 图 5.5)。这表明不同荧光组分的产生机制有所差异。

表 5.1 常规水样与“湖泛”水样 CDOM 吸收系数与五个荧光组分之间的线性关系的决定系数 r^2 及显著性水平。*表征显著性水平为 $p < 0.0001$ 。

Table 5.1 Determination coefficients and significance levels of linear relationships between CDOM absorption and the maximal fluorescence intensity (F_{\max}) of the five components (C1-C5) identified in regular water samples and black water samples. *: $p < 0.0001$.

样品 指标	常规水样 (n=556)					“湖泛”水样 (n=14)				
	$a(350)$	C1	C2	C3	C4	$a(350)$	C1	C2	C3	C4
C1	0.15*					0.18*				
C2	0.06*	0.07*				0.20*	0.26*			
C3	0.54*	0.41*	0.19*			0.39*	0.08*	0.11*		
C4	0.70*	0.30*	0.08*	0.73*		0.80*	0.08*	0.43*	0.49*	
C5	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.14*	0.08*	0.38*	0.01	0.18*

相关分析结果表明整个野外巡测过程中营养盐 (包括 DOC、DON、DOP、DIN 及 SRP) 与陆源类腐殖酸组分 C4 荧光强度之间的线性关系要明显好于营养盐浓度与类蛋白类组分 (包括类色氨酸 C1 及 C5、类酪氨酸 C2)。非藻华期, 剔除若干个异常值后发现陆源类腐殖酸组分 C4 荧光强度与 DOC ($r^2 = 0.39$, $p < 0.0001$), DON ($r^2 = 0.29$, $p < 0.0001$) 及 DOP ($r^2 = 0.14$, $p < 0.001$) 之间存在显著的线性关系。而在藻华期与非藻华期, 荧光组分 C1 与 C2 之间均存在很好的线性关系, 然而线性关系在两个不同时期存在着显著差异 (图 5.6)。值得指出的是整个野外巡测过程中类色氨酸组分 C1 与微生物作用的类腐殖酸 C3 之间存在着极显著线性关系 (表 5.1; 图 5.6)。

5.2.2 “湖泛”期间 CDOM 光谱特征

野外巡测结果表明“湖泛”水体中存在高浓度的颗粒物, 包括水生植物的碎屑及藻华颗粒, 因而水色主要表现墨绿色, 并非完全的黑色。2013 年 6 月 22 日贡湖湾“湖泛”暴发期间 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 均值为 $2.97 \pm 0.61 \text{ m}^{-1}$, 而在 9 月 22 日太湖西部沿岸带“湖泛”暴发期间吸收系数 $a(350)$ 均值为 $5.94 \pm 0.95 \text{ m}^{-1}$ 。所有野外巡测过程中吸收系数 $a(350)$ 均值为 $3.84 \pm 1.40 \text{ m}^{-1}$, 显著低于太湖西部

沿岸带“湖泛”水体吸收系数 $a(350)$ 均值 ($5.94 \pm 0.95 \text{ m}^{-1}$; $p < 0.0001$; 表 5.2)。

值得指出的是贡湖湾出现的“湖泛”水体其光谱斜率比值 S_R 均值显著高于西部沿岸带 ($p < 0.0001$, 图 5.2)。这也就意味着 CDOM 相对分子量或者腐殖化程度在贡湖湾“湖泛”水体中均值要显著低于西部沿岸带“湖泛”水体 ($p < 0.0001$, 图 5.2)。两次“湖泛”暴发过程均发现 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 与 S_R 之间存在显著性关系 ($p < 0.0001$, 图 5.7), 并且在 2013 年 9 月 19 日太湖西部沿岸带“湖泛”暴发期间发现 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 与 Chl-*a* 之间存在显著的线性关系 ($p < 0.0001$, 图 5.7)。

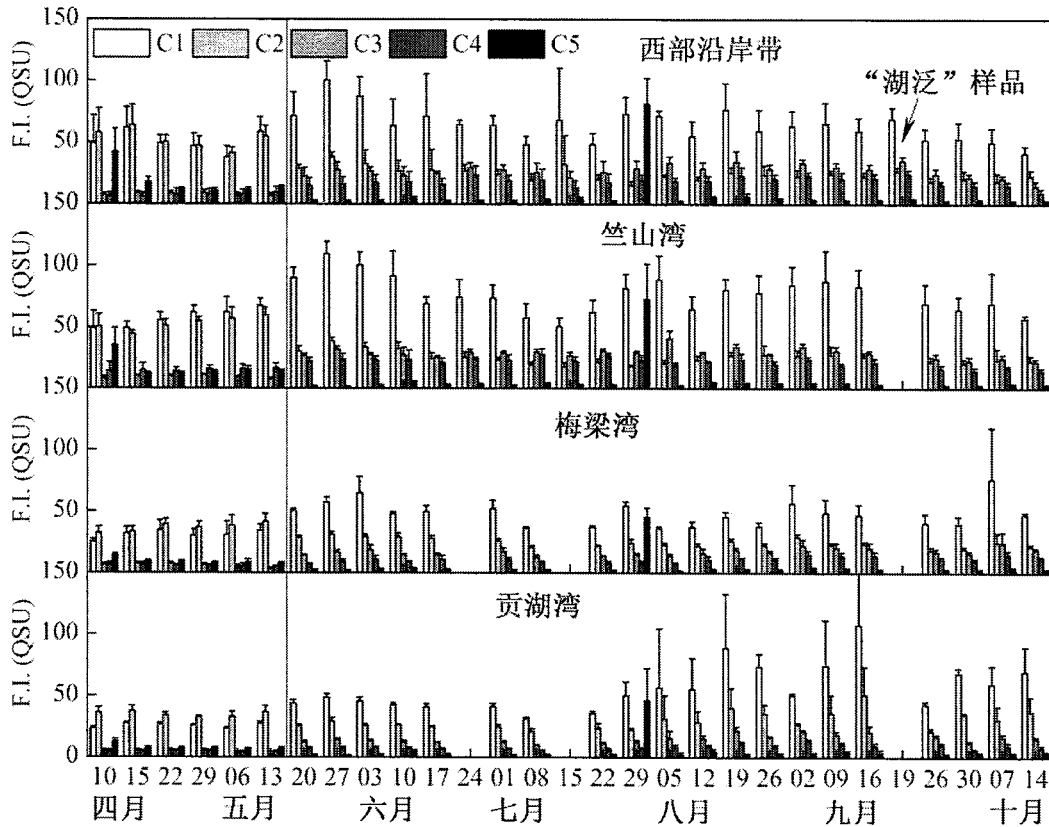


图 5.5 2013 年 4 月 10 日至 10 月 14 日太湖西部沿岸带、竺山湾、梅梁湾及贡湖湾五个荧光组分荧光强度的逐周变化情况。箭头表明 2013 年 9 月 19 日采集自西部沿岸带（采样点见图 5.1）的湖泛样品荧光结构

Fig. 5.5 Weekly variations in mean fluorescence intensity (F_{\max}) of the five PARAFAC components identified for the western coastal zone, Zhushan Bay, Meiliang Bay and Gonghu Bay of Lake Taihu from 10 April to 14 October 2013. Arrow indicates CDOM fluorescence composition of the black water samples taken from the western coastal zone (see Fig. 5.1) on 19 September 2013.

平行因子分析 PARAFAC 结果表明组分 C1 与 C3 在整个 CDOM 库中占主导地位, 在 2013 年 9 月 19 日太湖西部沿岸带暴发湖泛期间 C1 与 C3 贡献率分别可达 $43.5 \pm 3.0\%$ 与 $22.4 \pm 1.7\%$ (图 5.5)。

太湖西部沿岸带“湖泛”暴发期间，湖盆底泥营养盐浓度较高（表 5.3）。底泥观测结果中总有机碳 TOC 与底泥相对水含量（RWC, %）（ $r^2=0.81$, $p < 0.0001$ ）、TN（ $r^2=0.86$, $p < 0.0001$ ）及 TP（ $r^2=0.82$, $p < 0.0001$ ）之间存在显著的线性关系。然而，底泥中相关参数与上覆水中 CDOM 相关参数之间并未发现显著的相关关系（ $p > 0.05$ ）。

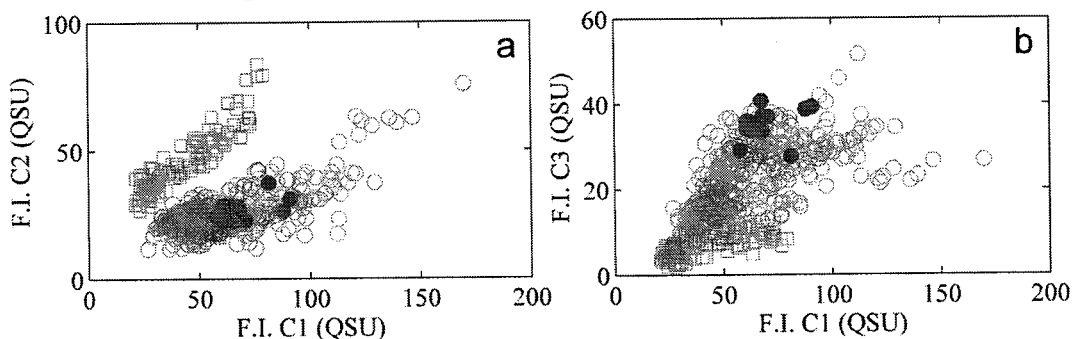


图 5.6 荧光组分 C1 与 C2 (a) 以及 C1 与 C3 (b) 之间的关系。实心点与空心点分别表征“湖泛”与常规水样，空心圆与空心正方形分别表征藻华期与非藻华期组分之间关系

Fig. 5.6 Relationships between F_{max} of C1 and C2 (a), C1 and C3 (b). Closed and open dots indicate black and regular water samples, respectively. Open circles and open quadrates display samples taken during the algal bloom and the non-algal bloom season, respectively.

表 5.2 太湖所采集的“湖泛”水体与常规水体 CDOM 相关参数均值之间的比较以及相应差异的显著性水平 (t 检验)

Table 5.2 Mean CDOM-related parameters of black water samples and regular water samples from Lake Taihu and significance level (t -test) of differences between these.

参数	$a(350)$	DOC	Chl- a	$a(250)/a(365)$	S_R	DON	NH_4^+-N	$NO_3^- -N$
(单位)	(m^{-1})	($mg L^{-1}$)	($\mu g L^{-1}$)	(A.U.)	(A.U.)	($mg L^{-1}$)	($mg L^{-1}$)	($mg L^{-1}$)
“湖泛”	5.26±1.55	n.d.	681±460	7.26±1.28	1.35±0.28	0.77±0.15	2.78±1.35	0.19±0.31
常规	3.85±1.40	4.84±1.57	60±88	7.92±1.19	1.10±0.11	0.51±0.22	0.32±0.40	1.43±1.03
p	<0.0001	n.d.	<0.0001	<0.05	<0.001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
参数	TDN	TDP	SRP	C1	C2	C3	C4	C5
(单位)	($mg L^{-1}$)	($\mu g L^{-1}$)	($\mu g L^{-1}$)	(QSU)	(QSU)	(QSU)	(QSU)	(QSU)
“湖泛”	3.81±1.08	188±69	156±71	69.0±9.3	26.4±3.8	35.3±3.3	24.5±3.2	2.89±1.37
常规	2.35±1.26	102±72	66±59	57.7±23.2	30.0±12.4	19.2±9.5	13.9±7.0	13.6±7.6
p	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0005	<0.005	<0.0001	<0.0001	<0.0001

注： $a(350)$ 为 CDOM 在 350 nm 处吸收系数；DOC 为溶解性有机碳；Chl- a 为叶绿素 a ； $a(250)/a(365)$ 为吸收系数比值； S_R 为光谱斜率比值；DON 为溶解性有机氮； NH_4^+-N 为氨氮； $NO_3^- -N$ 为硝氮；TDN 为总溶解性氮；TDP 为总溶解性磷；SRP 为溶解性活性磷。

表 5.3 2013 年 9 月 19 日太湖西部沿岸带“湖泛”事件时水样与底泥相关指标特征
Table 5.3 Water and sediment quality during a black water event in the western coastal zone of Lake Taihu on 19 September 2013.

水质 参数 (单位)	“湖泛”水样						湖泊底泥样品			
	$a(350)$ (m^{-1})	DON (mg/L)	DOP ($\mu g/L$)	Chl- a ($\mu g/L$)	COD (mg/L)	OSM (mg/L)	RWC (%)	TOC (g/kg)	TN (mg/kg)	TP (mg/kg)
最小值	4.04	0.46	4.0	85.9	8.1	30.1	32.3	3.12	179	69
最大值	7.96	0.97	48.5	1616.5	45.5	246.5	49.2	10.12	1897	663
均值	5.82	0.77	31.2	681.4	23.3	122.9	38.5	6.59	1317	461
标准差	1.01	0.15	12.1	460.5	11.7	61.8	5.9	2.14	414	143

注：上述指标中 DON 为溶解性有机氮；DOP 为溶解性有机磷；Chl- a 为叶绿素 a ；COD 为化学需氧量；OSM 为有机悬浮颗粒物；RWC 为底泥相对含水量；TOC 为总有机碳；TN 为总氮；TP 为总磷

5.2.3 湖泛水体与常规水体 CDOM 光谱特征的差异

“湖泛”水体的营养盐，包括 TN、TDN、TP、TDP 浓度均值均显著大于常规水体（表 5.2）。“湖泛”暴发时，总颗粒态氮 TPN 占总氮 TN 的百分比可达 67.4%，而总颗粒态磷 TPP 占总磷 TP 的比值可达 85.2%，上述两个百分比值均显著高于常规水体相应均值（ $p < 0.0001$ ）。“湖泛”水体氨态氮 NH_4^+-N 与溶解态活性磷 SRP 浓度均值要显著高于常规水体相应均值（表 5.2）。这与“湖泛”水体溶解氧浓度均值（变幅为 0.33 至 4.37 mg/L，均值为 2.17 ± 1.42 mg/L）显著低于常规水体均值的结果一致。

“湖泛”水体叶绿素 Chl- a 、 $a(350)$ 、 S_R 均值均显著高于常规水体（ $p < 0.001$ ）而 CDOM 吸收系数比值 $a(250)/a(365)$ 则表现为“湖泛”水体显著低于常规水体（ $p < 0.05$ ，表 4.2）。就 CDOM 荧光结果而言，“湖泛”水体 CDOM 荧光组分 C1、C3、C4 均值均显著高于常规水体（表 5.2）。

5.2.4 原位“湖泛”水体培养实验

“湖泛”水样在原地培养实验初期叶绿素 Chl- a 浓度为 177.7 ± 23.7 $\mu g/L$ ，并在培养前两天呈缓慢上升趋势，在培养第 2.75 天时达到峰值（412.1 $\mu g/L$ ），随后迅速下降（图 5.8）。这就意味着在近三天的培养后藻华颗粒出现明显的崩溃瓦解。在经过 7 天的培养之后，叶绿素 Chl- a 浓度由初始值下降为 49.5 $\mu g/L$ （降低幅度为 72.2%）。CDOM 吸收系数 $a(350)$ 在实验初始 4 天变幅较小，第 4 天至第 5 天迅速增大，在第 6.25 天时达到峰值。 $a(350)$ 由初始的 $1.38 m^{-1}$ 增长到培养第七天时的 $2.41 m^{-1}$ （增幅为 74.9%）。整个培养实验过程中叶绿素 Chl- a 与 $a(350)$ 之间为显著负相关（ $r^2 = 0.48$ ， $p < 0.0001$ ）。

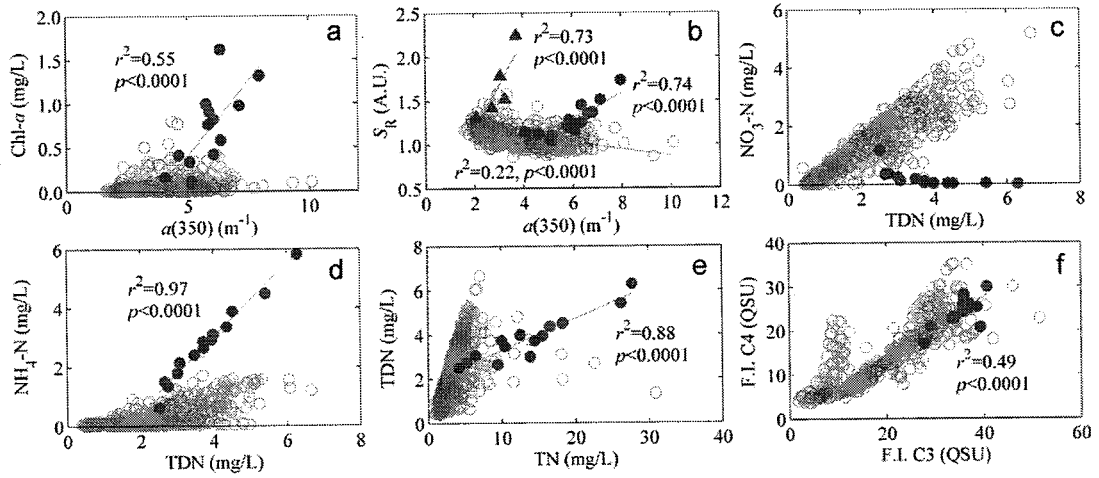


图 5.7 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 与叶绿素 Chl- a 之间关系 (a), CDOM 吸收系数 $a(350)$ 与光谱斜率比值 S_R 之间关系 (b), 总溶解性氮 TDN 与硝氮 $\text{NO}_3\text{-N}$ 之间关系 (c), TDN 与氨氮 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之间的关系 (d), 总氮 TN 与 TDN 之间关系 (e), 荧光组分 C3 与 C4 之间的关系 (f)。灰色空心点为常规样点水样, 黑色圆点与三角形分别为 2013 年 9 月 19 日采集自西部沿岸带及 6 月 22 日采集自贡湖湾的“湖泛”水样

Fig. 5.7 Relationships between $a(350)$ and chlorophyll- a , Chl- a (a), $a(350)$ and spectral slope ratio S_R (b), dissolved total nitrogen, TDN and nitrate, $\text{NO}_3\text{-N}$ (c), TDN and ammonium, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (d), total nitrogen, TN and TDN (e) and F_{\max} of C3 and C4 (f). Grey open circles denote regular samples from the twenty most polluted sites, black closed circles and triangles show samples from two black water blooms on 19 September and 22 June 2013, respectively.

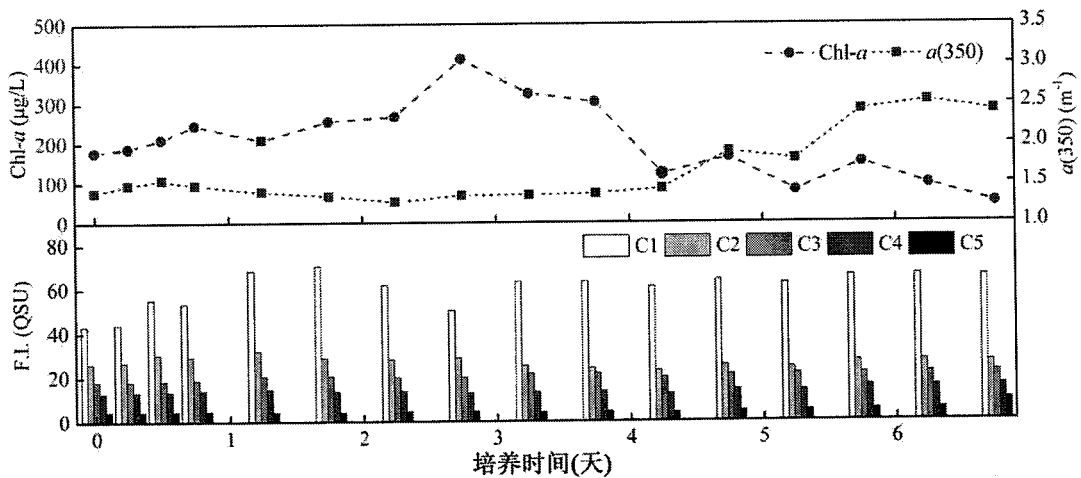


图 5.8 “湖泛”水样在培养过程中 Chl- a 浓度与 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 的变化情况, 五个荧光组分荧光强度随培养时间的变化

Fig. 5.8 Variations in Chl- a concentration, CDOM absorption $a(350)$ (upper panel) and F_{\max} of the five PARAFAC-identified components (lower panel) during the black water incubation experiment.

CDOM 荧光组分 C1、C3、C4，尤其是类色氨酸 C1 与微生物作用的类腐殖酸 C3 的荧光强度在“湖泛”水体培养实验的整个阶段增长尤为明显（图 5.8）。类色氨酸 C1 荧光强度在培养初始 2 天明显增大，于 1.75 天时达到峰值 70.4 QSU 继而在第 3 天迅速降低，后续培养阶段变幅较小。与类色氨酸 C1 不同，微生物类腐殖酸 C3 荧光强度在整个培养阶段均为稳步增加。

5.3 讨论

本节研究结果表明太湖“湖泛”水体中 CDOM 在很大程度上来源于藻华降解。首先，这是由于在野外巡测过程中发现“湖泛”水体中叶绿素 Chl-*a* 浓度与 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 之间存在显著的线性正相关（图 5.7），再者，“湖泛”水体中叶绿素 Chl-*a* 浓度与 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 均值均显著大于常规水体。Chl-*a* 与 $a(350)$ 之间的相关关系表明 CDOM 相对浓度的增加随藻华生物量的增加而增加，藻华浓度越高，一方面能分泌更多的代谢产物，另一方面其自身死亡降解亦是 CDOM 重要来源（Zhang 等，2009）。然而值得指出的是本节研究结果中，原位培养实验过程 Chl-*a* 与 $a(350)$ 之间存在显著负相关关系很有可能是原位培养实验环境不同于野外天然环境造成的。原位培养实验过程中 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 的增加是伴随着叶绿素 Chl-*a* 浓度的突然降低，亦即藻颗粒的突然崩溃而上升的，因而原位实验结果证明了随着藻华颗粒的不断降解，CDOM 得以不断累积。在原位培养实验过程中 Chl-*a* 与 $a(350)$ 两者出现峰值的时间略有差别， $a(350)$ 峰值的出现比 Chl-*a* 峰值出现晚了 3.5 天（图 5.8），这就直观地反映了太湖“湖泛”水体中藻华颗粒死亡降解成为 CDOM 的转化速率非常之快。其次，“湖泛”水体 CDOM 光谱斜率比值 S_R 显著高于常规水体，而已有研究结果表明微生物活动增强可使 S_R 值增高（Helms 等，2008）。再者，陆源 CDOM 通常 S_R 值比内源水生生物降解所得 CDOM 样要低（Helms 等，2008；Zhang 等，2011b）。再次，“湖泛”水体荧光组分中类色氨酸 C1 与微生物作用的类腐殖酸 C3 荧光强度均值显著高于常规水体，这就意味着这两个荧光组分荧光强度的增加很有可能是“湖泛”藻降解的缘故。已有研究结果表明，该两个荧光组分很有可能与微生物对藻华颗粒的降解过程息息相关（Zhang 等，2009）。另外，组分类色氨酸 C1 与微生物作用类腐殖酸 C3 之间存在的显著关系表明二者产生与消亡的途径相似（图 5.6）。在“湖泛”水体原位培养实验过程中发现该两个组分荧光强度迅速增加，进一步证实该两组分源于微生物活动对藻华颗粒的降解。野外巡测所观测到的“湖泛”水体与“湖泛”水体原位培养实验均发现组分 C1 与 C3 值较高，这与先前藻降解实验结果一致（Zhang 等，2009），表明伴随着藻颗粒的不断降解，类色氨酸与微生物作用类腐殖酸荧光强度不断上升。另有河口区

野外观测与室内实验也表明, 微生物作用类腐殖酸有可能为微生物在对藻降解过程中产生 (Yamashita 等, 2008)。另外, 最近在太湖开展的研究表明异养型细菌 *Beta*-及 *Alphaproteobacteria* 群落在太湖中占重要比重, 二者均具有强大的降解水生生物残体的功能 (Tang 等, 2010)。也有研究指出, 生物作用的活性酶 AMA 与类色氨酸组分 (本节中对应为组分 C1 与 C5) 的联系尤为密切 (Williams 等, 2010)。太湖“湖泛”暴发期间, 大量的颗粒态有机物可能作为微生物新陈代谢的重要基质 (图 5.5), 死亡的藻颗粒残体在分解过程中亦可产生氨基酸类物质 (Stedmon 等, 2011b)。另外, 在微生物自身死亡降解过程中亦可源源不断地产生类蛋白类物质 (Stedmon 等, 2011b)。“湖泛”期间, 高浓度的氨态氮 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与相对低浓度的溶解氧进一步表明, 当“湖泛”暴发时, 微生物活动非常频繁 (Williams 等, 2010)。

尽管整个野外巡测过程均发现很高的类蛋白类荧光组分的荧光强度 (图 5.5), 但在此期间并未发现类蛋白类荧光组分与营养盐之间存在显著关系。这就意味着“湖泛”发生期间, 生物可利用性较强的这部分 CDOM 很有可能被迅速吸收利用。采用传统的化学监测手段很难有效监测这部分生物活性较强的 CDOM 是如何经微生物作用产生及转化 (Stedmon 等, 2007)。类蛋白类组分与营养盐之间未发现显著线性关系这也进一步意味着除了对藻华颗粒的降解过程产生类蛋白类 CDOM, “湖泛”中 CDOM 库的来源还存在着别的途径。

陆源类腐殖酸组分 C4, 在本节中主要为陆源 CDOM 输入的重要信号, 在很大程度上解释了 DOC、DON 及 DOP 的变化。由于太湖相较于抚仙湖这样的大型深水湖泊而言, 其水力滞留时间较短, 因而在“湖泛”暴发期间, 陆源 CDOM 输入在整个太湖 CDOM 库中占重要组成部分 (图 5.5)。这由丰水期太湖巡测结果中, 陆源类腐殖酸 C4 荧光强度均值显著高于枯水期相应均值 ($p < 0.0001$) 可得到进一步验证。再者亦可由丰水期上游来水量比枯水期明显要大得到证实 (图 5.3)。丰水期, 上游支流通常携带大量有机物 (Guo 等, 2014) 并持续不断地输入至该湖 (Zhang 等, 2011b)。2013 年 9 月 19 日太湖西部沿岸带“湖泛”水体 $a(250)/a(365)$ 与 S_R 低于 6 月贡湖湾“湖泛”水体亦可由太湖西部地区支流 9 月来水量高于 6 月, 以及西部沿岸带为太湖重要入湖支流大浦河的河口地带予以解释。而贡湖湾出现“湖泛”的水域相对于西部沿岸带而言并没有明显的补给水源。一般而言, 由上游河流输入的陆源类腐殖酸其相对分子量及腐殖化程度通常高于内源水生生物降解而得的 CDOM 库 (Helms 等, 2008)。

光化学降解可能会导致天然水体上层 CDOM 经光氧化, 不断发生矿化, 释放溶解性无机碳 (Stedmon 等, 2011b; Lu 等, 2013) 并导致生物可利用性强的的小分子 CDOM 的产生, 随即被异养型生物所消耗。然而, 由于“湖泛”水体被

大量漂浮的藻颗粒所覆盖，透明度仅为数厘米，因而太阳辐射，尤其是紫外辐射在“湖泛”水体中的传输收到很大的削弱，衰减速率非常快。这也就意味着“湖泛”水体中光化学降解的影响几乎可以忽略不计。

野外巡测过程中并未发现“湖泛”暴发水域底泥各类指标与上覆水 CDOM 相关指标之间存在任何显著相关关系。再者“湖泛”暴发水域风浪通常很小或者几乎没有。这表明，通过风浪引起的底泥再悬浮而导致的 CDOM 释放对“湖泛”区 CDOM 库的贡献率很有限。

5.4 结论

本章研究结果表明太湖“湖泛”水域最主要是由藻死亡降解产生。这由“湖泛”发生期间 Chl-*a* 与 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 呈极显著正相关 ($p < 0.001$) 且“湖泛”水体生物作用荧光组分 C1、C3 荧光强度显著高于常规水体 (t 检验, $p < 0.001$)，以及“湖泛”水体原位培养实验过程中随着 Chl-*a* 浓度下降，CDOM 吸收系数 $a(350)$ 及生物作用荧光组分 C1、C3 荧光强度明显升高得以证实。

从本章前述结果可知，太湖“湖泛”水域 CDOM 库中很大组成部分均直接或间接的由内源生物活动，尤其是微生物对死亡藻残体的分解过程而产生。由于太湖“湖泛”水体中高浓度的 CDOM 能严重威胁太湖供水安全及周边居民饮用水安全，这就意味着在高温晴朗的夏日，通过人工打捞静水水域的藻华堆积物在短期内能有效避免“湖泛”事件的发生，并能保护当地居民及牲畜饮用水安全。然而，从长远来看，富营养问题及由此引发的“湖泛”现象只能从截断外源输入以及控制内源释放两个方面入手才能得以彻底解决。另外，长期高频的水质监测对于提供“湖泛”预警显得尤为必要。

6 太湖生态湿地CDOM源/汇特征及通量估算

在内陆水体和河口沿岸带, 随地表径流输入的陆源土壤有机质或人类活动释放的有机质通常占整个CDOM库的最主要部分(Coble, 2007; Hosen等, 2014; Stedmon 和 Markager, 2005a)。然而, 对于大型富营养浅水湖泊而言, 原位水生生物死亡降解, 尤其是藻华暴发消亡过程(Zhang等, 2009), 或者通过风浪引起的底泥再悬浮过程, 通常伴有大量CDOM释放(Stedmon 和 Markager, 2005a), 这使得在该类水体中CDOM的来源异常复杂。内陆水体中CDOM的消亡过程通常包括微生物降解和光化学降解两个过程(Stedmon等, 2011)。值得指出的是, 自然界所观测到的CDOM时空分异通常是产生与消亡并存, 亦即一个消亡与新生过程此消彼长的动态平衡的瞬时状态。

已有研究表明, 微生物活动和光化学过程都能改变CDOM组成结构, 降低其生物可利用性, 使得向下游输出的CDOM生物活性变低(Jaffé等, 2013; Raymond 和 Bauer, 2001; Stedmon等, 2011)。例如, 光氧化过程使得芳香性较强的大分子CDOM降解为生物可利用性较强的小分子CDOM, 同时伴随温室气体的大量释放(Pisani等, 2011; Zhang等, 2013a; 高洁等, 2014)。因此上游CDOM在向下游运移过程当中, 可能伴随CDOM的逐步降解过程, CDOM的生物活性在此过程中不断降低(Hood等, 2009; Raymond 和 Bauer, 2001)。对于水力滞留时间较长的湖泊而言, CDOM库在较长时间的迁移过程中不断发生微生物降解与光解等过程, 使得向下游输出的CDOM生物活性降低。

浅水湖泊也是湿地的一种, 具有较强的自净能力(Ma等, 2012; Ren等, 2013; Wu等, 2011), 该类水体中CDOM的组成结构及丰度的时空变化已有较为广泛的研究(Toming等, 2013; Zhang等, 2010), 然而在具有较长水力滞留时间的湖泊, 其水体本身对CDOM在迁移转化过程当中所产生的降解作用依然研究较少。另外, 微生物降解有机质的过程通常与其他多个生态系统组成要素之间营养元素的交换紧密联系在一起, 包括生物捕食以及CDOM在深海的沉降过程等。然而内陆水体中CDOM消亡速率的相关研究依然非常有限。

CDOM相关介绍见第一章第1.3节。CDOM吸收光谱及三维荧光光谱能便捷有效地半定量表征CDOM丰度及组成结构(Coble等, 1990)。由于该类技术测量过程相对简便, 耗时少、能获取CDOM结构相关的大量信息, 因而CDOM荧光技术通常用以指示更为广泛的溶解性有机物库DOM的组成结构及空间运移转化过程(McKnight等, 2001; Murphy等, 2008)。

太湖及太湖流域概况可参见第一章第1.2节。

太湖,尤其是北部及西北的梅梁湾与竺山湾湖区高浓度的 CDOM 是外源河流输入与内源藻、草等水生生物死亡降解的产物。在太湖这一水力滞留时间较长的湖泊里,微生物降解和光化学降解使得 CDOM 生物活性及芳香性下降,使得向下游迁移转化过程中的 CDOM 难于进一步分解。因此,准确把握控制内陆水体 CDOM 组成结构和迁移转化的因素对于保护水生态系统的完备与健康至关重要。本节研究目的为运用光谱吸收及三维荧光等手段评价太湖这一生态系统在充当 CDOM 汇过程中所发挥的作用,并进一步运用多年野外观测资料判定这一汇的通量大小及演变过程。

6.1 材料与方法

6.1.1 野外样品采集过程

2008 年 10 月 6 日至 17 日先后在太湖采集共计 146 个水样,其中包括三个样方共计 47 个样品(图 6.1)。样方的设定用以验证 CDOM 相关光学指标在空间上是否连续,有利于保障数据质量。野外采样过程还包括 2011 年 2 月、5 月、8 月、11 月,2012 年 2 月、5 月、11 月,2013 年 2 月、5 月、8 月及 2014 年 2 月、5 月。后述野外采样过程用以表征太湖作为 CDOM 汇及计算相应通量。2011 至 2014 所从事的野外观测时太湖常规观测点位置可参见(Zhou 等, 2015)。野外采集太湖表层水样(0-0.5 m),用 5 L 的酸浸洗过的塑料瓶装盛,野外观测时低温黑暗保存。样品过滤方案参照第二章材料与方法部分。

2008 年 10 月太湖总入湖径流量为 $2.96 \times 10^8 \text{ m}^3$ (其中 10 月多年平均入流量为 $8.08 \times 10^8 \text{ m}^3$)和 $10.05 \times 10^8 \text{ m}^3$,因而该时段可划分为枯水期。与其他野外常规监测过程相比,2008 年 10 月空间分辨率非常高,因此在本节中,将该次野外采样作为分析太湖 CDOM 相对丰度及组成结构的案例。

6.1.2 CDOM 吸收及荧光光谱的测定

CDOM 吸收光谱与三维荧光光谱的测定,荧光光谱的校正,包括拉曼效应校正、瑞丽散射校正、内滤波效应校正等,及后续平行因子分析 PARAFAC 方法详见本文第二章及第三章材料与方法部分。

6.1.3 荧光指数的计算

当前国际上广泛使用的三个荧光指数,包括腐殖化指数 HIX、内源生物活性指数 BIX 以及荧光指数 FI_{370} 的计算参见第二章材料与方法部分。

6.1.4 其他指标的测定

DOC 与 Chl-*a* 的测定方法详见第三章材料与与方法部分。

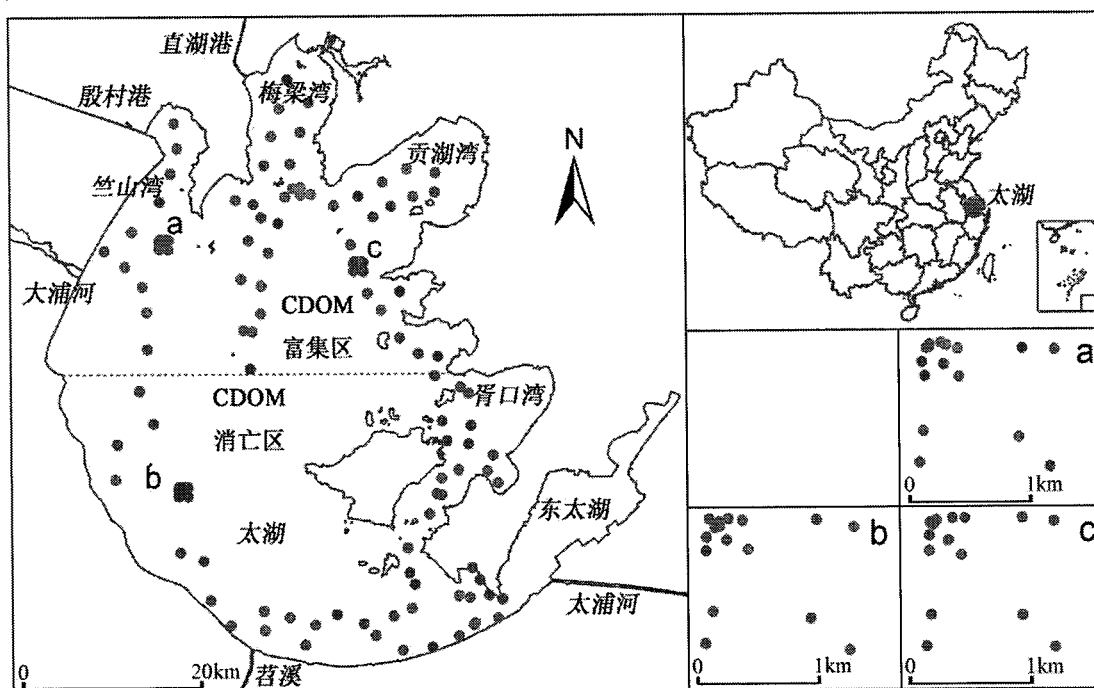


图 6.1 2008 年 10 月太湖采样点空间分布。所有采样点依照后述 PCA 分析结果分为两个区：
CDOM 富集区及 CDOM 消亡区

Fig. 6.1 Locations of sampling sites in Lake Taihu and the sampling sites were divided into two major groups according to subsequent PCA results: CDOM-enriched region and CDOM-depleted region of Lake Taihu.

6.1.5 主成分分析

主成分分析 (PCA) 可用以压缩变量维度, 以尽可能少的变量揭示绝大部分变量的变化特征。合适的主成分个数的确定完全客观。本节中, 选取与 CDOM 丰度及组成结构最为密切的 $a(350)$ 、DOC、 $S_{280-500}$ 、 S_R 、 M 、C1-C4、 Fl_{370} 及 HIX 并参照以下步骤进行主成分操作。

(1) 首先将原始数据矩阵进行标准化:

$$x_{ij}^* = (x_{ij} - x_{j(\min)}) / (x_{j(\max)} - x_{j(\min)}) \quad (6.1)$$

其中 x_{ij} 为原始数据第 j 个变量第 i 个采样点, 而 $x_{j(\max)}$ 与 $x_{j(\min)}$ 则表征第 j 个变量的最大值和最小值。

再通过计算各变量之间的相关系数矩阵:

$$r_{ij} = \sum_{k=1}^n (x_{ki} - \bar{x}_i)(x_{kj} - \bar{x}_j) / n\sigma_i\sigma_j \quad (6.2)$$

(2) 通过特征式 $|R-\lambda_i|=0$ 获取特征值, 并且逆序排列。进而获取相应的正交基向量 u_i (即主成分轴)。各主成分的贡献率及主成分的累计贡献率分别参见 (6.3) 和 (6.4) 式计算得到:

$$c_i = \lambda_i / \sum_{i=1}^n \lambda_i \quad (6.3)$$

$$C_i = \sum_{j=1}^m \lambda_j / \sum_{i=1}^n \lambda_i \quad (6.4)$$

主成分即可表达为:

$$PC_i = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n u_{ij} x_{ij} \quad (6.5)$$

一般而言, 主成分应当解释所有变量的 70%。本节中主成分分析采用 MATLAB 软件 2012a 版本中内置的统计程序进行相关操作。

6.1.6 太湖 CDOM 降解通量的估算

利用主成分分析结果, 将太湖分为南北两个湖区: 北部 CDOM 富集湖区及南部 CDOM 消亡湖区 (图 6.1)。采用 2008、2011-2014 年共计 13 次野外采样过程通过南北贫富 CDOM 湖区吸收系数 $a(350)$ 的差异, 联系同时段入出湖径流量估算 CDOM 吸收系数的消亡通量。具体计算方法为: 通过入湖径流量与北部 CDOM 富集区 $a(350)$ 的乘积得到入湖 CDOM 通量, 经出湖径流量与南部 CDOM 消亡区 $a(350)$ 的乘积获取出湖 CDOM 通量, 这之间的差异便可大致估算出太湖 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 的沉降通量, 亦即消亡速率。DOC 消耗通量的估算方法与吸收系数类似, 亦即采用逐次采样过程 DOC 浓度并同当月径流量估算 DOC 消亡速率。值得指出的是, 由于太湖河网密集, 而河网内 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 与 DOC 数据获取较为不易, 因此本章中仅使用上述方法计算获得太湖 CDOM 消亡速率。

6.1.7 统计分析

统计分析方法, 包括均值、标准差、组间均值差异水平 t 检验及线性回归等详见第二章材料与与方法部分。

6.2 结果

6.2.1 平行因子分析及主成分分析结果

对半检验能很好地验证平行因子分析所得四个荧光组分 (图 6.2)。该四个荧光组分包括一个微生物作用类腐殖酸 (C1), 两个类蛋白组分 (C2 和 C3) 及一个陆源类腐殖酸组分 (C4) (表 6.1)。荧光组分 C1 的荧光峰对应两个激发波

长极大值，分别为 240 和 310 nm，共同对应一个发射波长最大值 400 nm，类似于 (Coble, 1996) 及 (Coble 等, 1998) 定义的 M 峰或 N 峰。已有研究结果表明，该组份光谱形态类似于水生生物降解过程中微生物作用的类腐殖酸 (Zhang 等, 2010)，该组份在海洋敞水区 (Coble, 1996; Coble 等, 1998) 以及室内藻降解或培养实验过程中较为常见 (Stedmon 和 Markager, 2005b; Zhang 等, 2009)。由此认为该组份在太湖主要表现为藻死亡后经微生物降解产生。组分 C2 与 C3 均表现出较强的内源类蛋白信号 (Coble 等, 1998; Kowalczyk 等, 2009; Yamashita 等, 2008)。其中组分 C2 光谱形态类似于类色氨酸，而组分 C3 则表现为类酪氨酸。组分 C2 类酪氨酸同样表现为微生物对藻残体分解后产生，或胞外分泌物经微生物作用而生成。组分 C4 光谱形态类似于陆源土壤有机质特征的一类腐殖酸，如 A 峰或 C 峰 (Coble, 1996; Coble 等, 1998)。

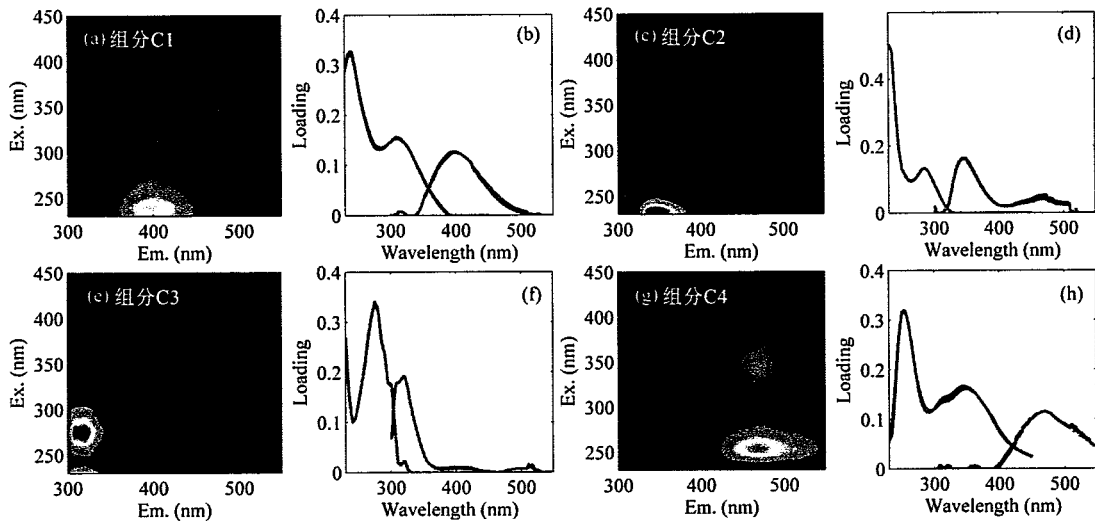


图 6.2 平行因子分析 PARAFAC 所得四个荧光组分，该模型能很好地通过对半检验，对半检验结果中荧光光谱沿激发（左）、发射（右）光谱方向的拟合结果。其中绿色及红色线条表征两个 EEMs 数据子集而黑色线条代表全集模型结果

Fig. 6.2 Four components were identified by PARAFAC model and were well validated by split-half validation procedure. Highly overlapped excitation (left) and emission (right) spectra were estimated, with green and red lines represent two independent halves of EEMs dataset and black lines stand for the complete one.

主成分分析结果表明，第一 PC1 及第二 PC2 主成分对于所有变量的解释率分别为 70.1%和 11.3%，这就意味着仅此两个主成分即可解释所有变量的绝大部分信息(图 6.3)。PC1 与 CDOM 光谱吸收系数 $a(350)$ 呈显著正相关 ($p < 0.0001$, 图 6.3)，这意味着 PC1 可用以表征 CDOM 相对丰度，亦即 PC1 越大，CDOM 相对浓度越高。主成分 PC2 与光谱吸收比值 $a(250):a(365)$ 为显著正相关 ($p < 0.0001$, 图 6.3)，表明该主成分与 CDOM 分子量大小及芳香性水平呈显著性负相关，亦即 PC2 越大，芳香性越弱。基于第一与第二主成分可将太湖分为 CDOM

富集区，亦即北部湖区及 CDOM 消亡区，亦即南部湖区（图 6.1；图 6.3）。三维荧光图谱结果表明两个湖区光谱形态结构差异显著，南部湖区平均荧光强度明显低于北部湖区（图 6.4），且与 CDOM 富集区相比，CDOM 消亡区荧光光谱中类腐殖酸荧光信号的贡献率较低。

表 6.1 平行因子分析 PARAFAC 所得四个荧光组分光谱极大值所对应的激发 λ_{ex} (nm) 与发射 λ_{em} (nm) 波长，相应光谱形态与以往研究结果的比较

Table 6.1 Excitation (λ_{ex} , (nm), with other excitation maxima in brackets) / emission (λ_{em} , (nm)) maxima of four stable components identified by PARAFAC model and a comparison with similar components previously identified in other aquatic ecosystems

荧光组分	λ_{ex}	λ_{em}	Coble (1996) ¹ , (1998) ²	其他文献结果	相关描述及潜在来源
C1	240 (310)	400	Peak M: 290~310/370~420	C2:235(290)/397 ³	微生物作用类腐殖酸
			Peak N: 280/370	C3:295/398 ⁴	浮游植物降解
C2	230 (285)	346	Peak T: λ_{ex} .225~230(275)	C4:≤225(285)/344 ³	内源类蛋白类物质
			λ_{em} .340~350	C7:280/344 ⁵	类色氨酸
C3	225 (275)	320	Peak B: λ_{ex} .225~230(275)	C3: ≤225(275)/322 ³	内源类蛋白类物质
			λ_{em} .305~310	C8:275/304 ⁵	类酪氨酸
C4	255 (345)	471	Peak A: 230~260/380~460	C1:255(350)/471 ³	陆源类腐殖酸
			Peak C: 320~360/420~480	C3:270(360)/478 ⁶	土壤有机质

上标分表表征以下文献：¹ Coble, 1996; ² Coble 等, 1998; ³ Zhang 等, 2010; ⁴ Stedmon 和 Markager, 2005a; ⁵ Stedmon 和 Markager, 2005b; ⁶ Stedmon 等, 2003.

6.2.2 CDOM光谱结构在北部湖区及南部湖区之间的差异

CDOM 吸收系数 $a(350)$ 变幅为 1.71 至 5.03 m^{-1} ，相应均值为 $3.23 \pm 0.92 m^{-1}$ 。北部湖区 $a(350)$ 均值显著高于南部湖区（表 6.2）。研究结果表明 $a(350)$ 随纬度增加而显著升高 ($p < 0.0001$)， $a(350)$ 高值主要集中于纬度位置高于 31.3°N 的区域（图 6.5）。DOC 浓度的变幅为 2.19 至 8.70 $mg L^{-1}$ ，均值为 $4.67 \pm 1.48 mg L^{-1}$ 。与光谱吸收结果类似，DOC 均值北部湖区显著高于南部湖区 ($p < 0.001$ ，表 4.2)。而表征 CDOM 相对分子量大小的 S 、 M 及 S_R 均表现为南部湖区显著高于北部湖区（表 6.2；图 6.5）。 S_R 变幅为 1.10 至 1.76，其均值为 1.31 ± 0.16 ，并随 $a(350)$ 的增加而减少，这与以往太湖地区的研究结果类似（Zhang 等, 2011）。

6.2.3 不同湖区荧光光谱结构

四个荧光组分(C1-C4)的均值分别为 5.41 ± 2.12 、 10.13 ± 3.53 、 7.93 ± 1.51 、 2.50 ± 1.00 QSU。四个荧光组分均值均表现为北部湖区显著高于南部湖区（图

6.4; 图 6.5)。这与光谱吸收 $a(350)$ 及 DOC 结果类似, 进一步证实太湖 CDOM 在向东向南运移过程中大量 CDOM 被降解矿化。类腐殖酸与所有四个组分荧光强度的比值 (C_{humic}), 亦即类腐殖酸的贡献率的高值均主要出现在北部湖区, 并且该值在北部湖区的均值显著高于南部湖区 (t 检验, $p < 0.0001$)。

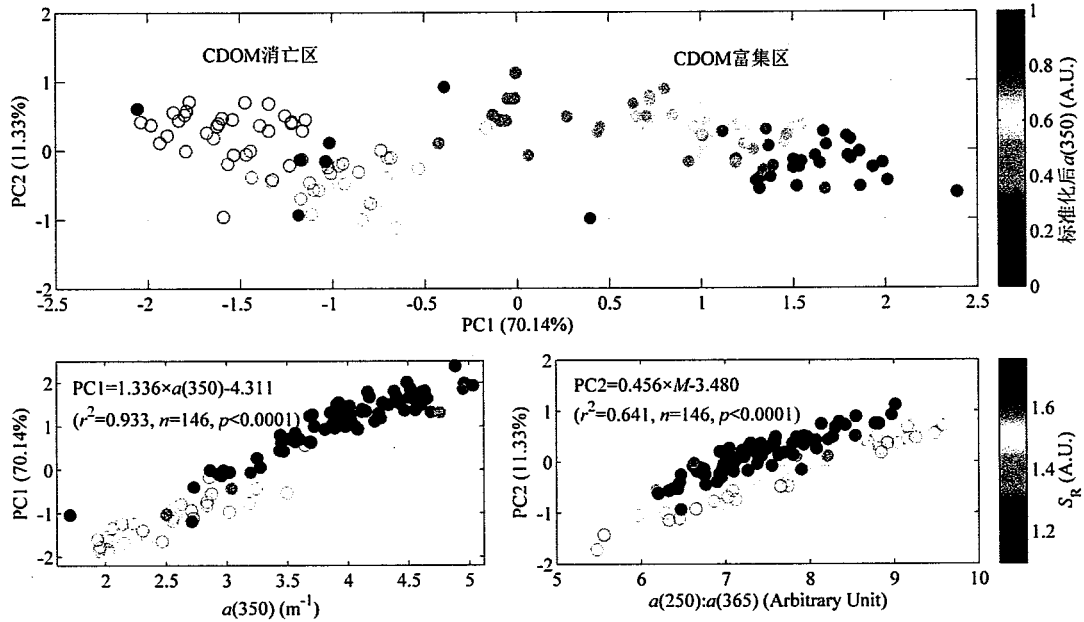


图 6.3 依据主成分分析结果中 PC1 与 PC2 的特征将太湖划分为 CDOM 富集区与 CDOM 消亡区。上图中颜色表征标准化后的 $a(350)$ 。下图中左图为 PC1 与 $a(350)$ 相关关系, 而右图为 PC2 与 $a(250):a(365)$ 相关关系。下方二图中颜色均表征光谱吸收斜率比值 S_R 。以上三图中实心点均表征 CDOM 富集区 (北太湖) 样品, 而空心点均表征 CDOM 消亡区 (南太湖) 样品

Fig. 6.3 Two major groups, CDOM-enriched group and CDOM-depleted group were divided according to PC1 and PC2 scores (upper panel). Circles' color denotes individual maxima normalized $a(350)$ in the upper panel. Correlation between $a(350)$ and PC1 (lower left panel), correlation between the relative molecular size of CDOM ($a(250):a(365)$) and PC2 (lower right panel). Close and open dots in all three panels indicate samples taken from CDOM enriched and depleted region of the lake, respectively, dots' color denote S_R in both lower two panels.

陆源类腐殖酸 C4 由西北竺山湾逐步向东南湖区递减 (图 6.5)。该发现表明太湖陆源类腐殖酸的来源主要是西北竺山湾, 并进一步证实经由殷村港输入的 CDOM 是竺山湾陆源 CDOM 最重要的来源之一。微生物作用类腐殖酸 C1 荧光强度的空间分布规律与 C4 类似, 亦为北部湖区向南部湖区逐步递减。组分 C1 的极大值出现在梅梁湾贡湖湾及太湖西南区域。叶绿素 Chl- a 均值表现为北部湖区显著高于南部湖区 (t 检验, $p < 0.0001$), 这与 C1 分布情况一致 (表 6.2)。太湖西南部 Chl- a 标准差较大 ($74.12 \mu\text{g L}^{-1}$), 这可能是北部湖区大量藻华残留

物堆积在该湖区的缘故。去除 Chl-*a* 中超过 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 的异常值, 则可发现 C1 与 Chl-*a* 存在极显著线性关系 ($r^2=0.25$, $n=134$, $p<0.0001$)。

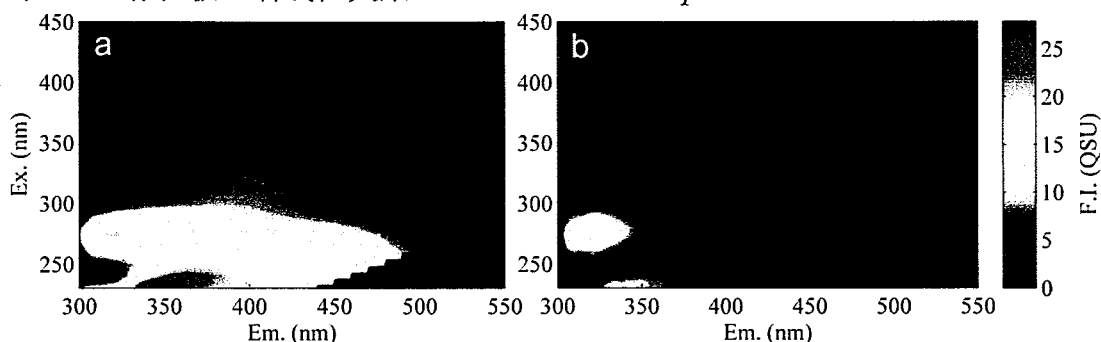


图 6.4 取自太湖 CDOM 富集区 (上游殷村港河口, a) 及 CDOM 消亡区 (下游接近太浦河口, b) 的 CDOM 三维荧光样品

Fig. 6.4 CDOM EEMs of sample taken from (a) CDOM-enriched region (inflow river mouth of Yincun) and (b) CDOM-depleted region (lake outlet, near the Eastern Taihu Bay).

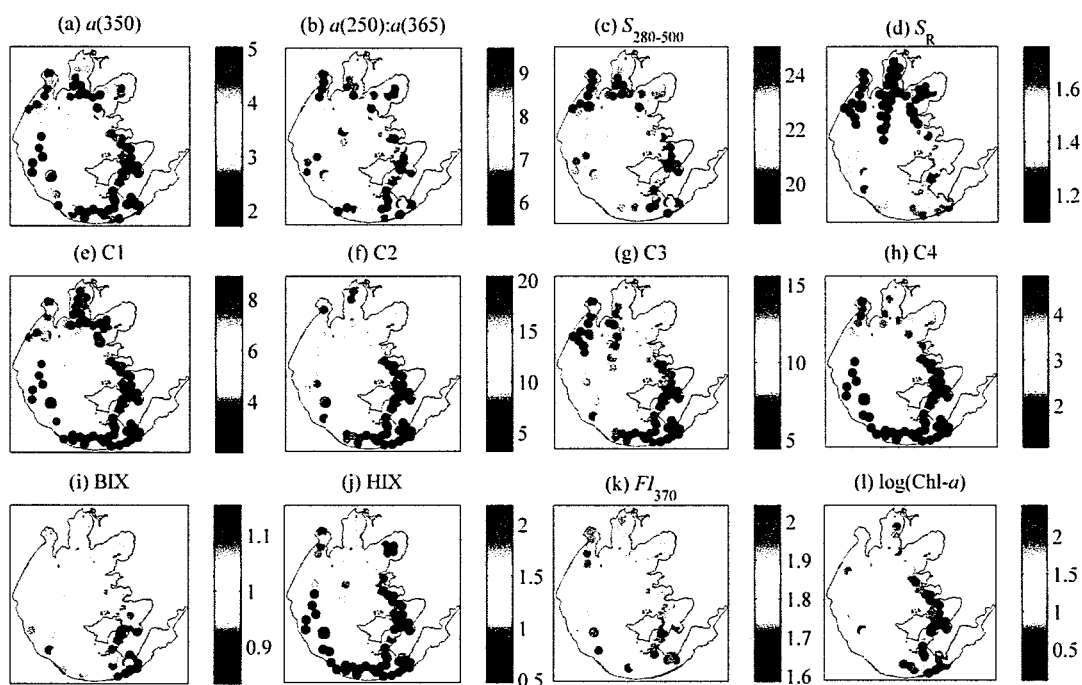


图 6.5 2008 年 10 月太湖 CDOM 吸收系数 $a(350)$ (m^{-1}) (a)、吸收系数比值 $a(250):a(365)$ (任意单位) (b)、CDOM 吸收光谱斜率 $S_{280-500}$ (μm^{-1}) (c)、斜率比值 S_R (d), 荧光组分 C1 (e)、C2 (f)、C3 (g)、C3 (h) (单位为 QSU) 荧光强度, 荧光指数 BIX、HIX、 FI_{370} (任意单位) (i-k), 对数变化的 Chl-*a* (l)

Fig. 6.5 Spatial distribution of $a(350)$ (m^{-1}) (a), M (arbitrary unit) (b), spectra slope S (μm^{-1}) (c), spectra slope ratio S_R (d), C1 (e), C2 (f), C3 (g), C3 (h) (in QSU), fluorescence index BIX, HIX and FI_{370} (arbitrary unit) (i-k), $\log(\text{Chl-}a)$ (l) in Lake Taihu, November, 2008.

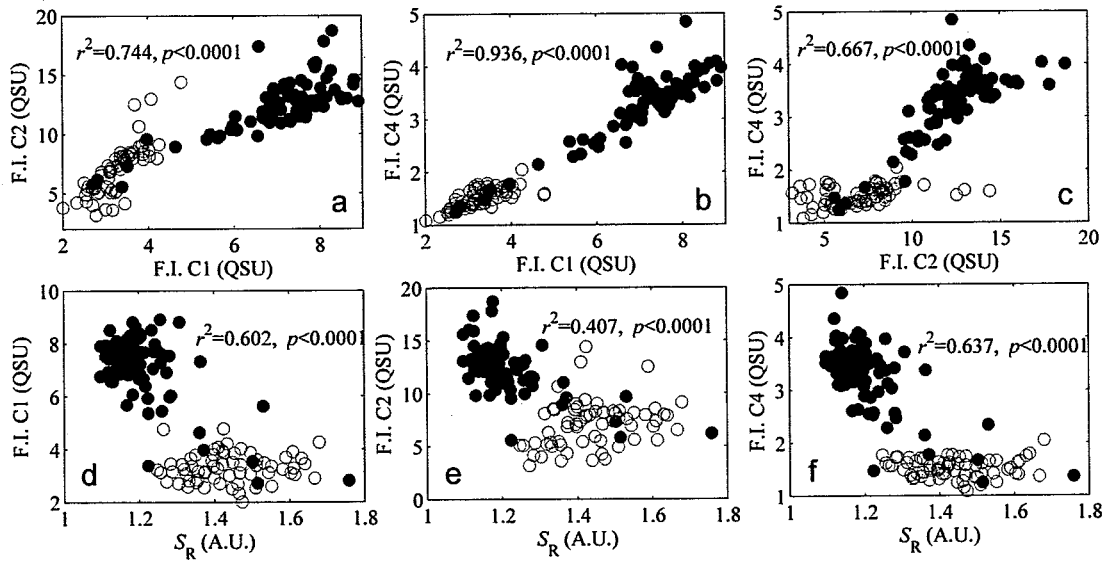


图 6.6 CDOM 荧光组分 C1 与 C2 (a)、C1 与 C4 (b)、C2 与 C4 (c) 之间的散点图关系，CDOM 光谱吸收斜率比值 S_R 与荧光组分 C1 (d)、C2 (e)、C4 (f) 之间的散点图关系。实心点表征 CDOM 富集区（北太湖）样品，而空心点表征 CDOM 消亡区（南太湖）样品

Fig. 6.6 Correlations between CDOM fluorescence intensity C1 and C2 (a), C1 and C4 (b), C2 and C4 (c), CDOM spectral slope ratio S_R and fluorescence intensity C1 (d), C2 (e), C4 (f). Close and open circles denote samples taken from CDOM-enriched region and CDOM-depleted region of the lake, respectively.

表 6.2 2008 年 10 月太湖 CDOM 样品在 CDOM 富集区与 CDOM 消亡区的特征及相应均值在两个湖区之间的差异的 t 检验显著性水平

Table 6.2 Mean CDOM related parameters in CDOM enriched and depleted regions and significance level of difference between parameters using t -test in these two lake regions in Lake Taihu for cruise conducted in October, 2008

参数	$a(350)$	DOC	$a(250): a(365)$	$S_{280-500}$	S_R	BIX	HIX	FI_{370}
(单位)	(m^{-1})	($mg L^{-1}$)	(任意单位)	(μm^{-1})	(任意单位)	(任意单位)	(任意单位)	(任意单位)
富集区	3.85±0.67	5.59±1.25	7.40±0.73	21.11±1.17	1.21±0.10	1.01±0.02	1.29±0.26	1.85±0.05
消亡区	2.42±0.41	3.48±0.72	7.91±1.01	22.80±1.23	1.44±0.11	0.97±0.06	0.75±0.13	1.77±0.06
p	<0.0001	<0.0001	<0.005	<0.0001	<0.0001	<0.001	<0.0001	<0.0001
参数	SUVA	C1	C2	C3	C4	C1/C4	C2/C4	C3/C4
(单位)	($L mg^{-1} m^{-1}$)	(QSU)	(QSU)	(QSU)	(QSU)	(任意单位)	(任意单位)	(任意单位)
富集区	8.43±1.73	7.05±1.27	12.33±2.29	8.22±1.14	3.26±0.65	2.17±0.18	3.83±0.48	2.66±0.79
消亡区	9.10±1.79	3.31±0.55	7.31±2.75	7.56±1.82	1.52±0.18	2.18±0.25	4.80±1.67	4.09±1.09
p	<0.05	<0.0001	<0.0001	<0.05	<0.0001	>0.05	<0.0001	<0.0001

荧光积分比值 $I_C:I_T$ 空间分布结果表明, 高值主要集中在北部太湖, 尤其是竺山湾及梅梁湾等湖区。CDOM 富集区, 亦即北太湖 $I_C:I_T$ 均值显著高于 CDOM 消亡区 (南太湖) (t 检验, $p < 0.01$, 图 6.7)。由于前述荧光组分 C2 与 C4 的光谱形态分别类似于类色氨酸及陆源类腐殖酸, 对比该二者的空间分布可知, 西南太湖 $I_C:I_T$ 出现低值的原因是该区域类色氨酸组分 C2 荧光强度出现极高值。而东太湖 $I_C:I_T$ 出现高值的原因则是由于 MATLAB 克里格空间插值的结果。因而, $I_C:I_T$ 在太湖出现北高南低的空间分布态势一方面直接表明太湖湖流主要方向为自北向南, 南北太湖 CDOM 交换较为有限, 另一方面也表明类腐殖酸在太湖水自北向南运移中可能不断发生光降解及微生物降解。

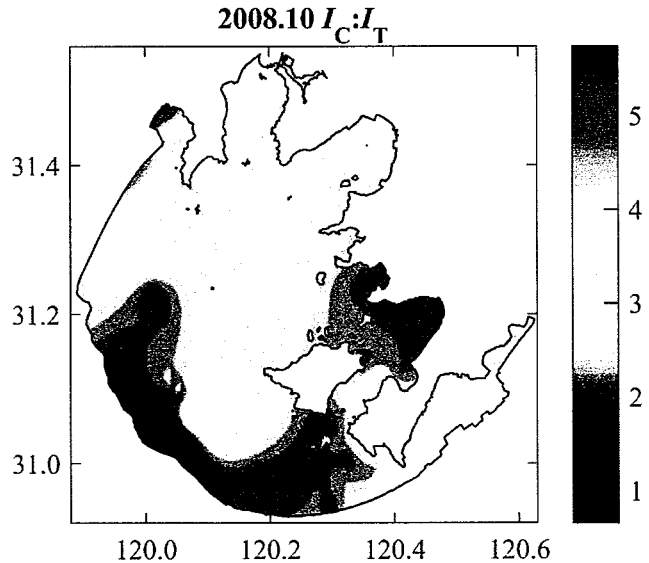


图 6.7 2008.10 太湖荧光积分比值 $I_C:I_T$ 空间分布

Fig. 6.7 Spatial variations of $I_C:I_T$ in Lake Taihu in October 2008.

6.2.4 南北湖区荧光指数及比紫外吸收SUVA的空间分布

所有样品三个荧光指数 FI_{255} (HIX)、 FI_{310} (BIX)、 FI_{370} 的变幅分别为 0.47~2.19、0.83~1.15、1.59~2.04, 平均值分别为 1.05 ± 0.34 、 0.99 ± 0.05 、 1.82 ± 0.07 (图 6.5)。 FI_{255} (HIX) 的高值区主要分布在北部湖区, 并且北部湖区该值的均值显著高于南部湖区 (表 6.2)。已有研究表明 FI_{255} (HIX) 越高, 表明 CDOM 腐殖化程度越高, 相对分子量越大 (Huguet 等, 2009; Zhang 等, 2010)。北部湖区较高的 FI_{255} (HIX) 表明太湖流域北部及西北部有大量陆源 CDOM 随地表水系输入至太湖。这与北部湖区陆源类腐殖酸组分 C4 荧光强度较高的结果一致, 同时也与北部湖区 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 的均值较高的结果一致。

已有研究表明 BIX 能很好地表征内源生 CDOM, 即该指标值越高, CDOM 内源性越强 (Huguet 等, 2009; Zhang 等, 2010)。BIX 高值区主要发现于太湖敞水区, 尤其是太湖西南湖区, 这就意味着有大量颗粒有机物或者陆源 CDOM 在此区域经微生物转化为内源 CDOM。荧光指数 FI_{370} 均值北部湖区高于南部湖区 ($p < 0.0001$, 表 6.2), 而与之对应的 SUVA 则是北部湖区低于

南部湖区 ($p < 0.05$, 表 6.2)。

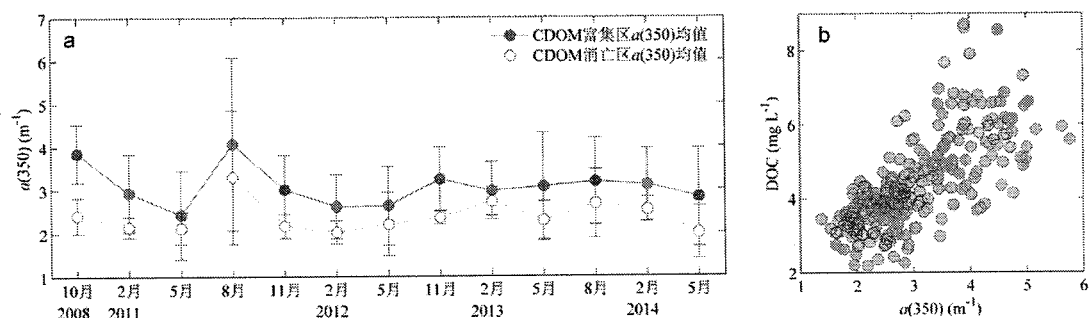


Fig. 6.8 2008年10月至2014年5月太湖CDOM富集区与CDOM消亡区CDOM吸收系数 $a(350)$ 均值 (a), 所有野外观测样品 $a(350)$ 与DOC ($n=273$)的相关关系 (b)

Fig. 6.8 (a) Variations of mean $a(350)$ in CDOM-enriched and CDOM-depleted regions of Lake Taihu from October 2008 to May 2014. (b) Correlation between $a(350)$ and DOC, including corresponding data ($n=273$) collected during cruises in October 2008, February and May of 2013 and 2014.

6.2.5 太湖CDOM年降解通量的估算

研究结果表明太湖北部湖区CDOM吸收系数 $a(350)$ 在2008-2014年所有13次采样过程中的均值范围变幅为 2.42 ± 1.02 至 $4.07 \pm 2.00 \text{ m}^{-1}$, 均值为 $3.08 \pm 0.97 \text{ m}^{-1}$ (图 6.8)。与之对应的太湖南部地区 $a(350)$ 变幅为 2.01 ± 0.16 至 $3.31 \pm 1.55 \text{ m}^{-1}$, 均值为 $2.39 \pm 0.50 \text{ m}^{-1}$ (图 6.8)。这就意味着南北两个不同湖区之间有平均约为 0.69 m^{-1} 的吸收系数 $a(350)$ 的差异, 而且这南北两个湖区吸收系数 $a(350)$ 具有显著性差异 (t 检验, $p < 0.0001$)。根据 Lambert-Beer 法则, 这就意味着在太湖水体自西北向东南运移过程当中, 伴随着大规模CDOM, 亦即DOC的降解过程。多年平均入湖与出湖DOC降解通量的估算方法为当次野外采样过程北部湖区与南部湖区的平均DOC浓度分别与当月入湖及出湖径流量的乘积换算而来。南部湖区DOC浓度均值与当月出流量乘积换算成年均DOC出流量, 二者之差即为DOC降解通量。北部湖区与南部湖区DOC浓度均值分别为 4.96 ± 1.28 和 $3.83 \pm 0.87 \text{ mg L}^{-1}$ 。最终计算所得的年平均DOC降解通量约为 $16.91 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}$ 。

6.3 讨论

6.3.1 PCA所划分的太湖CDOM富集区与消亡区

本节中PCA的分析基于11个与CDOM相对丰度、光谱吸收及荧光指标。PC1与PC2分别与CDOM相对丰度及组成结构相关, 这就意味着这两个主成分既与CDOM浓度也与其组成结构相关。前两个主成分对所有变量的解释率可达

80%以上。这就意味着 PCA 所划分的南北太湖两个不同区域 CDOM 丰度及组成结构均有很大的差异 (图 6.1; 图 6.3)。尽管运用主成分划分的南北湖区所采集样品的光学特性具有一定程度的交叠, 但已经能很好地将太湖划分为 CDOM 浓度和组成结构迥异的南北两个不同湖区 (图 6.3)。以 PCA 结果划分的南北湖区的合理性也得到了单个 CDOM 相关指标很好的验证 (图 6.5)。

太湖北部及西北部高浓度的 CDOM 主要是由于太湖流域北部及西北地区高人口密度及城市化水平, 该片区注入太湖的直湖港和殷村港受人类活动的干扰较大 (图 6.1), 周边区域经该两条河流注入的生活污水及工业废水处理程度不高 (Yao 等, 2011; Zhang 等, 2011)。夏季高温, 藻华暴发, 加之盛行东南风 (Qin 等, 2007) 加剧蓝藻水华 (*Microcystis* spp.) 在太湖北部的竺山湾及梅梁湾堆积。藻华堆积死亡后, 在微生物作用下释放大量 CDOM, 这便导致该区域 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 出现高值。与之相比, 太湖东部及东南湖区为沉水植物覆盖, 透明度较高 (Qin 等, 2007), 因而该区域 $a(350)$ 均值全湖最低。

太湖东南湖区 $a(350)$ 偏低而 S_R 偏高, 这可能是由于 CDOM 随湖流自西向东、自北向南运移过程中不断发生光解及微生物降解, 两个过程相辅相成。野外所观测到的 CDOM 吸收系数比值 M , 即 $a(250):a(365)$ 与 $a(350)$ 显著相关, 表明太湖北部富 CDOM 湖区的 CDOM 在运移过程中发生更为深刻地质与量上的改变, 这可能是由于太湖相对于长江中下游洞庭湖、鄱阳湖等其他过水型湖泊而言, 拥有较长的水力滞留时间 (~ 300 d) (Tang 等, 2010; Zhang 等, 2014a)。有研究表明 CDOM 分子经光解之后其光谱斜率比值 S_R 显著上升 (Helms 等, 2008)。本研究中 CDOM 类腐殖酸组分 C1、C4 与 S_R 很好的线性关系 (图 6.6) 意味着陆源 CDOM 在其迁移过程中发生较为强烈的光解作用。

6.3.2 不同湖区 CDOM 转化与消耗

已有研究表明 CDOM 可能经过原位藻草降解产生, 即为生物作用内源生 CDOM (Zhang 等, 2013b; Zhang 等, 2009)。C1 的空间分布与 Chl-*a* 类似, 均为北部湖区相应浓度均值显著高于南部湖区 (图 6.5; 表 6.2)。C1 与 Chl-*a* 之间的线性关系表明 C1 为蓝藻水华颗粒死亡后经微生物作用降解而得。

值得注意的是荧光组分类色氨酸 C2 与类酪氨酸 C3 部分极大值出现在太湖西南湖区, 与之类似的若干个 Chl-*a* 极大值也出现在相同区域 (图 6.5)。类色氨酸与类酪氨酸通常认为是内源生有机质或者在人类活动所排放的生活废水中大量出现 (Coble 等, 1998; Murphy 等, 2008; Stedmon 和 Markager, 2005b), 而相对全湖而言, 该湖区受人类活动影响较小。由此可以认为作为大型浅水富营养湖泊的太湖, 内源的高净初级生产力为内源微生物降解提供重要基质。

此间, 荧光组分 C4 被认为是具有强烈陆源土壤有机质信号, 因而其他组分与该组份荧光强度比值可用以表征内源 CDOM 产生与迁移过程 (Murphy 等, 2008)。全湖 C1/C4 均维持高值, 进一步证实内源 CDOM 在该湖中普遍存在。组分 C1 与 C1/C4 之间线性关系的斜率在零附近表明组分 C1 与 C4 的产生与消亡机制类似, 亦表明有很大一部分 C1 通过微生物或光解组分 C4 而得(表 6.3)。北部湖区 C2/C4 与 C3/C4 均值显著低于南部湖区相应均值(表 6.2), 这就意味着在 CDOM 自北向南运移过程中, 有大量内源 CDOM 新生。组分 C2 与 C2/C4 比值的线性关系的斜率接近于零(表 6.3), 也就意味着有大量陆源 CDOM 可能通过微生物转化过程不断降解矿化, 并伴生出组分 C2。与组分 C2 相比, 类酪氨酸 C3 与陆源组分 C4 没有紧密关系(C3 与 C3/C4 高度线性相关, 表 6.3)。与北部湖区相比, 南部湖区组分 C1-C3 与该三个组分与 C4 比值之间的线性关系明显好于北部湖区相应线性关系(表 6.3), 这就意味着与北部湖区相比, 南部湖区荧光组分 C1-C3 的产生与消亡更独立于陆源类腐殖酸的输入。

表 6.3 CDOM 富集区与消亡区荧光组分 C1-C3 与该三个组分与陆源类腐殖酸 C4 比值之间的相关关系的比较

Table 6.3 Slopes, intercepts, determination coefficients and significance levels of linear relationships between component C1-C3 and fluorescence intensity of terrestrial humic-like component C4 normalized C1-C3 in CDOM enriched region (northern half) and CDOM depleted region (southern half).

相关关系	CDOM 富集区, 亦即北太湖				CDOM 消亡区, 亦即南太湖			
	斜率	截距	r^2	p	斜率	截距	r^2	p
C1&C1/C4	0.001	2.165	0.000	>0.05	0.335	1.067	0.526	<0.0001
C2&C2/C4	0.014	3.658	0.005	>0.05	0.581	0.548	0.917	<0.0001
C3&C3/C4	0.228	0.779	0.108	<0.0001	0.523	1.035	0.764	<0.0001

据 Bianchi (2011) 研究结果表明, 陆源 CDOM 来源主要为土壤中维管束植物残体死亡降解而来。太湖南部湖区较低的组分 C1、C2 及 C4 的荧光强度(图 6.5; 图 6.6) 及较高水平的 S_R 均表明外源输入的 CDOM 在向南向东运移过程中经历强烈的微生物降解与光解作用。太湖北部湖区所监测到的较高水平的组分 C4 荧光强度表明大量来自该湖区的陆源土壤有机质在 CDOM 空间运移过程中充当微生物降解及光化学降解的基质。

6.3.3 太湖 CDOM 降解通量估算方法

本章所估算的太湖年均 DOC 矿化速率, 亦即 $16.91 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}$ 很有可能出现低于现实情况。本章中所估算的太湖 DOC 的矿化速率是基于南北太湖 DOC 浓

度均值之差。事实上 CDOM 在整个自西北向东南运移过程中无时无刻不在发生着矿化。因而最佳估算方法应该是基于入湖与出湖河道 CDOM 浓度及相应入出湖径流量进行换算, 这样一来即可将整个太湖作为 CDOM 新生与矿化的一个黑箱予以操作, 其矿化速率最终才能代表整个太湖作为重要湿地对有机质的降解情况。太湖地势低平, 水面开阔, 这也就意味着太湖湖流受风浪影响较大, 亦即风生流出现几率较大 (Qin 等, 2007)。太湖风生流的存在意味着太湖水交换可能存在由 CDOM 消亡区向 CDOM 富集区补给的情况。因而 DOC 亦存在 CDOM 富集区与消亡区相互交换的情况。然而总体而言, 太湖入湖河流主要分布在太湖流域西北部而出湖河流主要分布于流域东南部 (图 6.7; Yao 等, 2011), 故而本文中假定 CDOM 在运移过程中仅为单向由 CDOM 富集区输移至消亡区。由于长时间序列的太湖河道 CDOM 数据获取较为困难, 因而估算值低于实际值在所难免。由于太湖整体水位偏低, 因而水流有时倒流, 主要表现为下游太浦河等太湖重要出口在特定时段流量为负, 即由下游倒灌流入太湖 (Qin 等, 2007), 这样一来可能延长太湖水力滞留时间, 提升太湖 CDOM 矿化速率。然而值得指出的是, 由于太湖流域水系十分复杂, 加之太湖水质高度的异质性, 因而在太湖水流异常复杂的背景下, 准确估算太湖内源新生 CDOM 通量及矿化速率非常困难。

6.3.4 对湖泊水资源管理的启示

每年大量营养盐从周边区域排放进入太湖, 其中一大部分沉降于太湖湖底的淤泥之中。风力引起的底泥再悬浮使得颗粒态有机质及 CDOM 大量释放 (Zhu 等, 2007)。该部分由风力扰动引起的底泥释放可能在整个太湖 CDOM 库中占据重要组成部分。尽管本节中所估算的太湖年均 DOC 的矿化速率很大程度上受水文条件的影响, 然而估算结果依然能用以指导太湖营养盐输入阈值的确定。外源 CDOM 输入的阈值必须小于太湖年均 CDOM 矿化速率, 才能有效控制太湖水质。南北太湖 S_R 均值迥异, 意味着有大量 CDOM 在空间运移过程中发生微生物作用或者光化学作用形式的矿化。这就意味着兴建湿地或者扩大现有湿地面积, 包括人工渠道的再度蜿蜒化建设, 即还原自然状态的蜿蜒河道, 能有效延长水力滞留时间, 提高太湖 CDOM 的矿化速率及太湖这一湿地的水体自净能力。作为空间异质性显著的太湖, 其在整个太湖流域中充当重要的湿地, 亦即具有重要的水体自净能力。

6.4 结论

太湖南北湖区 CDOM 吸收系数及光谱结构迥异, 这就意味着太湖 CDOM 在空间运移过程中发生重要的转变, 这种转变不仅包括 CDOM 丰

度的降低，同时也包含着陆源土壤有机质的进一步矿化，腐殖化程度随之降低。太湖北部湖区 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 均值及四个荧光组分的平均荧光强度均显著高于南部湖区，这就意味着大量 CDOM 在自北向南、自西向东迁移过程中发生矿化。太湖北部湖区腐殖化指数 HIX 均值显著高于南部湖区均值，表明太湖陆源 CDOM 对太湖整个 CDOM 库具有重要贡献。太湖南部湖区 S_R 显著高于北部湖区均值，这意味着光解作用在整个太湖 CDOM 空间运移过程中扮演重要作用。由于太湖为高度富营养湖泊，每年夏季藻华暴发后遗留的残体为内源 CDOM 的重要来源。太湖内外源 CDOM 在空间迁移过程中不断发生光化学降解及微生物降解，因而向下游输出难于降解的 CDOM。

7 点源输入对千岛湖 CDOM 丰度及组成结构的影响

近年来,随着全球城市化进程的进一步发展,地表水源水质正受到富营养化及气候变化双重挑战,了解点源污染源位置对于制定有效的水质监测与保护方案尤为重要(Williamson 等, 2014)。对于地表饮用水源地而言,点源污染可能是各因素的综合结果,包括污水管道的泄露、污水处理程度不高、局地极端天气过程等(Feng 等, 2013)。居民生活污水,尤其是便池内污水包含着大量原生细菌,这类细菌即便在浓度很低的情景下亦能对人畜健康造成严重威胁(Stedmon 等, 2011; Xiao 等, 2014)。传统饮用水源地所开展的化学与微生物分析等相关检测项目不仅费时费力、价格昂贵,而且在污染物浓度较低的情景下难以有效监测该类点源污染物(Hambly 等, 2010)。为有效保护水源地水质,快捷高效的监测技术亟待开发与利用(Hambly 等, 2010; Shutova 等, 2014)。

CDOM 荧光技术能用以监测各不同的有机物组分。尽管荧光测量结果中的荧光强度并不一定与原生细菌的相对丰度结果成比例相关,但仍然能有效监测水质异常情况,并作为水质污染的早期预警(Bieroza 等, 2009; Bagtho 等, 2011; Stedmon 等, 2011)。CDOM 相关介绍可参见第一章第 1.3 节。在饮用水处理及分配过程中,高浓度的 CDOM 能促进管道中微生物的繁殖再生(Bagtho 等, 2011)。饮用水体中的 CDOM 来源各异,包括陆源、微生物作用及人类活动源各类组成结构复杂的有机质(Shutova 等, 2014)。

值得指出的是,特定的 CDOM 组分能在短波辐射的激发条件下(吸收短波辐射后)发出长于激发波长荧光,不同物质激发与发射波长迥异,因而 CDOM 荧光技术能有效监测水体中各类有机物(Coble, 1996)。另外,CDOM 荧光能够在经过简单操作后转化为原位监测探头(Kowalczyk 等, 2010; Niu 等, 2014)或者在线实时监测探头(Carstea 等, 2010; Stedmon 等, 2011)。已有研究结果表明该类 CDOM 荧光技术具有高度的灵敏性,能有效监测饮用水体中水质的微小变化(Stedmon 等, 2011),并且改造的荧光探头技术也比传统的化学分析手段具有更卓越的监测效果。

已有研究结果表明,类色氨酸荧光组分可用以监测水质(Hambly 等, 2010; Stedmon 等, 2011)。然而,运用类色氨酸荧光用以监测水质污染大多进行于除地表饮用水源地的其他水体,包括地下水(Stedmon 等, 2011)、污水处理系统(Henderson 等, 2009; Hambly 等, 2010; Yu 等, 2015)、饮用水处理系统(Bieroza 等, 2009; Bagtho 等, 2011)或者受污染较为严重的地表河流等(Baker 和 Spencer, 2004)。迄今为止,依然鲜有研究聚焦于如何应用 CDOM 荧光技术以监测地表

饮用水质。CDOM 荧光技术能用以表征 DOC、生化需氧量 BOD 及化学需氧量 COD 的相对浓度 (Hudson 等, 2008; Kowalczyk 等, 2010; Niu 等, 2014)。这就使得用 CDOM 技术监测地表饮用水质成为可能。尽管不少研究结果表明类色氨酸荧光可用以监测污染源, 然而该结论主要基于传统的寻峰法 “peak picking” (Bieroza 等, 2009; Henderson 等, 2009; Hambly 等, 2010)。对污染物浓度最为敏感的波段依然未知。地表水源地, 尤其是湖泊、水库等水体乃是全球范围内最为重要的饮用水源的存在, 由于其可能受污染物或地下深层矿物质影响较小, 因而其水体荧光特征与地下水或者污水处理系统 CDOM 荧光特征具有潜在的较大差异。再者, 由于 CDOM 荧光在不同波长下的荧光强度之间可能存在量级上的差异, 因而确定最佳的监测水质污染的荧光波段对于开发用以实施早期点源污染预警的实时监测荧光探头尤为重要。

千岛湖及千岛湖流域概况可参见第一章第 1.2 节。

饮用水管道与非饮用水管道分开 (亦作生活用水管道与便池管道分开) 的双管道系统 “dual distribution systems” 在目前全球范围内的大中型城市盛行, 并能有效降低城市污水处理压力 (Hambly 等, 2010)。然而在千岛湖流域的乡村地区及部分城郊地区依然以单管道模式为主, 该模式亦即生活用水管道与便池管道为同一条管道。因而污水管道泄露或者出现极端天气过程时水质千岛湖水水质极有可能受到较为严峻的挑战。

本节研究目标即为运用 CDOM 荧光手段监测千岛湖这一重要的饮用水源地点源污染情况及确定最佳点源污染的监测波段。为此, 本节试图通过野外巡测结果结合室内污染物添加等手段揭示 CDOM 荧光如何用以监测千岛湖内点源污染。由于有研究结果表明上游新安江来水量在很大程度上决定各组分的空间变化 (Zhou 等, 2016), 因而本节在此假定 CDOM 荧光强度季节变化主要为上游来水量决定, 而受点源污染严重的区域其 CDOM 荧光特征与正常水体 CDOM 相应特征迥异, 并能从各方面噪音中分离出来。本节进一步假定类色氨酸荧光信号在本研究中能有效反映出千岛湖作为饮用水源地其周边区域出现的点源污染。

7.1 材料与方法

7.1.1 野外采样与室内污水添加实验

选取 2013 年 5 月 ($n = 79$)、2014 年 5 月 ($n = 60$)、7 月 ($n = 60$) 三次野外采样数据共计 199 个样品, 野外观测点的位置详见第六章材料与方法部分。样品采集过滤等方法详见第六章材料与方法部分。

为进一步验证 CDOM 荧光用以监测千岛湖生活污水点源污染的灵敏性, 本

章开展实验室污水添加实验。污水采集自南京市江宁区污水处理厂附近区域(南京市江宁区,生活污水可达80%以上)。本节中以污水与蒸馏水比例按照体积比分别为1%、2%、4%、6%、8%、16%、32%、64%及100%共九个梯度三个平行置于体积为100 mL容量瓶中定容($n=27$)开展前述污水添加实验。过滤用以测量CDOM吸收与荧光光谱的方式与前述野外样品处理方案一致。CDOM吸收与荧光光谱在过滤后一天之内完成测定。为验证CDOM荧光监测点源污染的精度,污水与蒸馏水混合比例6%、8%、16%的平行样品额外进行DOC浓度的相关测定。

7.1.2 化学分析

DOC及Chl-*a*等水质指标的测定方法详见第二章、第三章材料与与方法部分。

7.1.3 CDOM荧光光谱的测定与平行因子分析PARAFAC

CDOM荧光光谱的测定、校正及PARAFAC建模方法详见本文第二章及第五章材料与与方法部分。

7.1.4 统计分析

本文所用到的统计分析方法详见第二章材料与与方法部分。

7.2 结果

7.2.1 平行因子分析PARAFAC组分

六个荧光组分模型对所有EEMs数据矩阵的解释率可达99.6%以上(图7.1),并能很好的通过对半分析检验及残差分析(图7.2)。六个荧光组分(C1-C6)包括三个类腐殖酸组分及三个类蛋白组分(图7.1)。荧光组分C1($Ex/Em = 230/424$ nm)及C3($Ex/Em = 260(355)/470$ nm)类似于陆源类腐殖酸光谱,并在很多生态系统研究中屡见不鲜(Coble, 1996; Coble等, 1998; Stedmon和Markager, 2005a; Osburn等, 2011)。组分C2($Ex/Em = 230(275)/342$ nm)与C4($Ex/Em = 280(230)/322$ nm)类似于类色氨酸组分(T峰)荧光光谱特征(Coble, 1996; Coble等, 1998; Hambly等, 2010; Stedmon等, 2011)。组分C5($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 230(275)/300$ nm)光谱特征则类似于类酪氨酸B峰(Coble, 1996; Stedmon和Markager, 2005b; Murphy等, 2008)。组分C6最大荧光强度对应激发波长为240及300 nm,对应发射波长为394 nm,因而判定为微生物作用的类腐殖酸,即M峰(Coble, 1996; Yamashita等, 2008; Osburn等, 2011; Osburn等, 2012)。

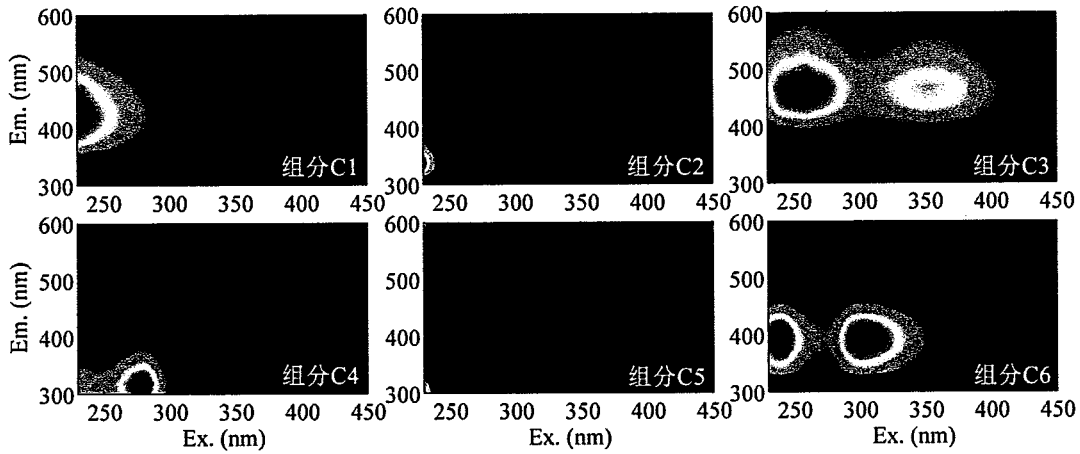


图 7.1 平行因子分析所得六个荧光组分的光谱形态。该六个组分模型能很好地通过对半检验分析

Fig. 7.1 Spectral characteristics of the six fluorescent components (C1-C6) identified by PARAFAC modeling. The six-component model was validated well by the split-half validation procedure.

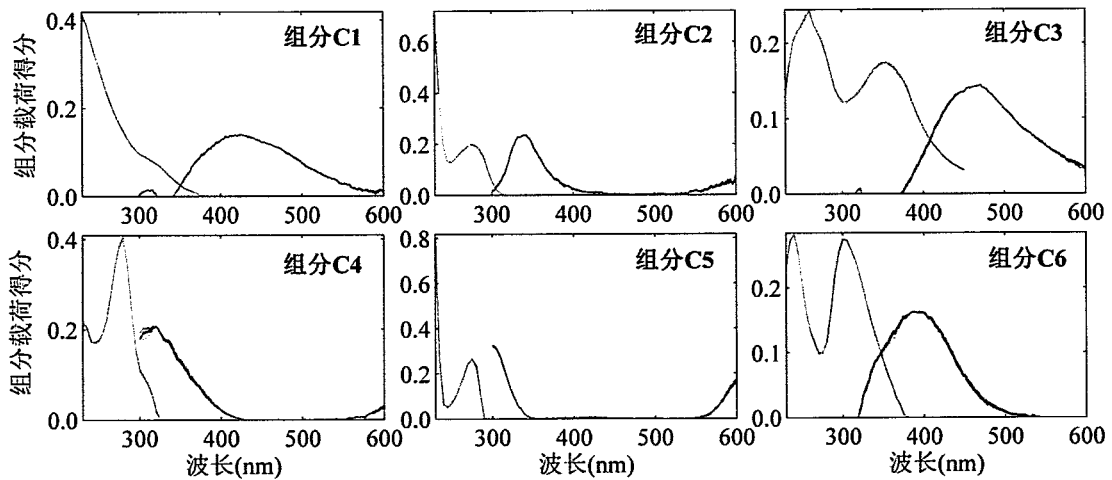


图 7.2 平行因子分析所得六个组分模型能很好地通过对半检验分析，三组对半检验结果中激发（左）与发射（右）光谱形态高度一致

Fig. 7.2 Highly overlaid excitation and emission spectra were estimated using the split-validation procedure. The six-component model was well validated with three split comparisons. Line plots show the excitation (left) and emission (right) spectra of six unique splits halves and the overall model.

7.2.2 CDOM荧光特性对污水添加的响应

六个荧光组分 (C1-C6) 荧光强度均随污水添加比例的上升而显著上升 (图 7.3)。由于各个组分荧光强度与污水添加比例的线性关系拟合过程中截距接近零, 因而在此将截距均设为零。所有荧光组分荧光强度与污水添加比例拟合线性关

系中的决定系数 r^2 均大于 0.90 (图 7.3)。其中组分 C2 截距最大, 由于污水添加比例为 100% 情景下内滤波效应可能非常强, 在此情景下剔除该添加比例, C2 依然拟合关系最佳 (图 7.3)。

值得指出的是组分 C2 与污水添加比例线性拟合的斜率远大于其他各组分 (C1, C3-C6, 图 7.3)。尽管 C2 与 C4 均为类色氨酸, 且二者与污水添加比例的线性拟合决定系数 r^2 均高于 0.99, 然而 C2 与污水添加比例线性拟合斜率与 C4 相应关系斜率相比, 高出了四倍, 亦即 C2 用以监测污水的灵敏度比 C4 要高得多 (图 7.3)。组分 C4 与组分 C2 之间没有显著的线性关系, 且组分 C4 与叶绿素 Chl-*a* 浓度之间存在显著的线性关系, 这就意味着该类色氨酸组分 C4 很有可能为藻颗粒死亡后经微生物降解而得 (图 7.4)。组分 C2 与叶绿素 Chl-*a* 浓度之间并未存在显著的线性关系。再者, DOC 浓度与污水添加比例为极显著正相关, 同时也与组分 C2 之间存在显著正相关 (图 7.5)。由于类色氨酸组分 C2 (T 峰) 与污水添加比例呈显著正相关 (图 7.5), 因而野外巡测过程中 C2 的空间变化便值得进一步探究。

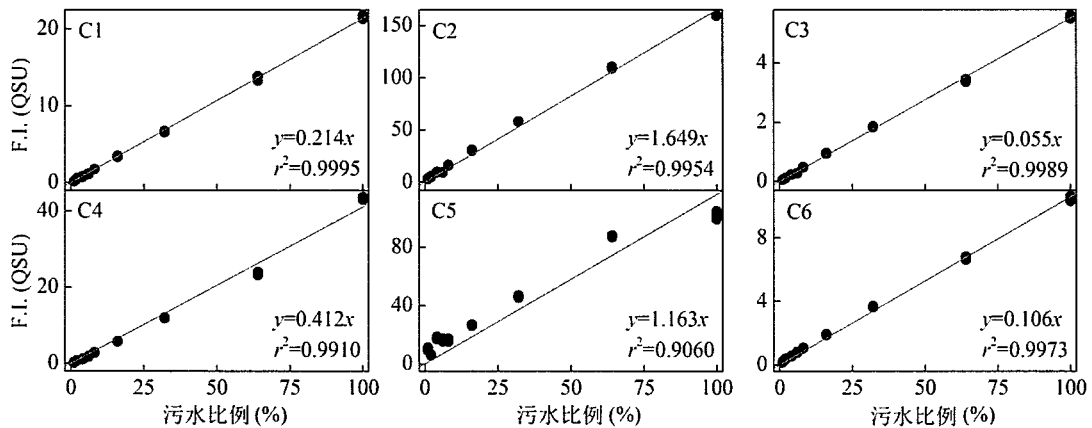


图 7.3 六个荧光组分荧光强度随污水添加比例增高所发生的变化。按体积添加比例为 1% 至 100%, 添加实验均有三组平行

Fig. 7.3 Changes in C1-C6 fluorescence (quinine sulfate units (QSU)) caused by wastewater addition. The triplicate additions ranged from 1 to 100% (v/v, $n=27$).

7.2.3 组分 C2 的空间变化及来源分析

2013 年 5 月, 2014 年 5 月、7 月三次野外调查过程中组分 C2 荧光强度的变幅分别为 0.00-1.62、1.92-12.48、1.59-7.71 硫酸奎宁单位 (QSU), 三次巡测过程中 C2 的荧光强度中值分别为 0.61、5.57、3.85 QSU (图 7.6)。这种变化有可能是水文过程及周边居民生产生活共同作用的结果, 本章中依然可以通过室内污水添加实验将野外观测结果中的点源污染情况定量分离出来。

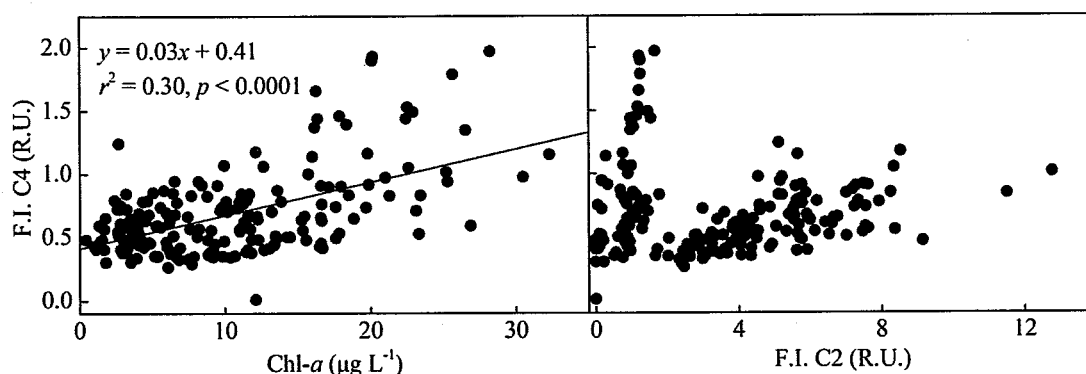


图 7.4 叶绿素 Chl-*a* 与荧光组分 C4 之间的线性关系（左图）及叶绿素 Chl-*a* 与组分 C2 之间的关系

Fig. 7.4 Correlations between Chl-*a* and F_{\max} of C4 (left panel) and between Chl-*a* and C4 (right panel).

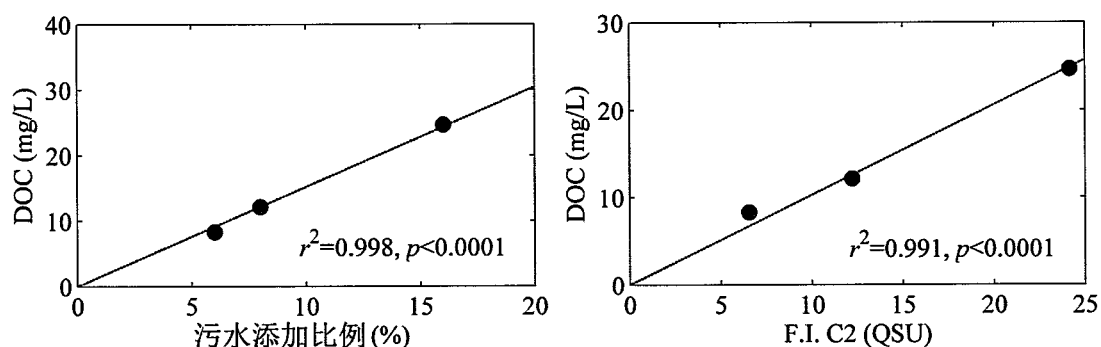


图 7.5 污水添加比例与 DOC 之间线性关系（左图）及类色氨酸组分 C2 荧光强度与 DOC 之间线性关系（右图）

Fig. 7.5 Relationships between DOC and wastewater additions (left panel), and between DOC and F_{\max} of C2 (right panel).

为进一步届时点源污染的潜在发生区，本节中以 C2 荧光强度的大小从低到高排频，以出现频率为 95% 为阈值，划定三次野外巡测过程中潜在的点源污染区（图 7.6）。高于 95% 排频后荧光强度的范围非常有限，因而可用以揭示逐次野外巡测过程中潜在的点源污染位置与范围（图 7.6）。高于 95% 排频后荧光强度的位置与强度可参见图 7.6。

类色氨酸组分 C2 荧光强度的高值区集中于上游新安江河口及淳安县周边区域，这与 Landsat 遥感影像中的居民区分布高度一致，亦即与黄山市及淳安县居民区分布位置一致（图 7.7）。2013 年 5 月，2014 年 5 月及 7 月三次野外巡测过程中 Chl-*a* 浓度均值分别为 9.05 ± 7.63 、 9.32 ± 7.85 及 11.71 ± 3.86 $\mu\text{g/L}$ （图 7.7）。三次野外巡测过程中组分 C2 荧光强度与 Chl-*a* 浓度之间不存在显著线性关系 ($p > 0.05$, 图 7.7)。组分 C2 与 DOC 之间均存在显著的线性关系 ($p < 0.001$, 图 7.8)。

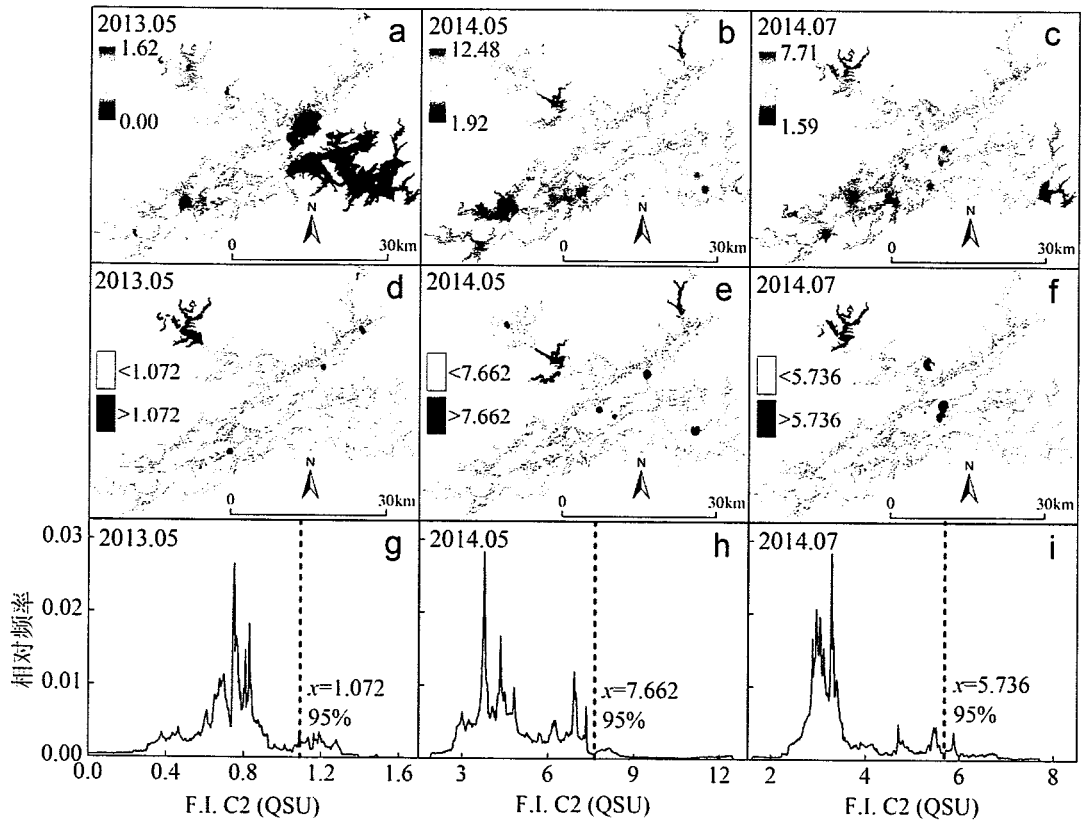


图 7.6 千岛湖三次野外观测结果中类色氨酸组分 C2 的空间分布，三次野外观测过程中 C2 荧光强度出现的频率的空间分布及超过 95% 出现频率的小概率事件的空间分布，亦即可能出现点源污染事件区域

Fig. 7.6 Spatial distribution of F_{\max} values (QSU) of C2 in Lake Qiandao during the three field campaigns (a-c) and the probable location of pollutants in Lake Qiandao during the three campaigns (d-f). Frequency distribution of F_{\max} values (QSU) of C2 in Lake Qiandao during the three field campaigns (g-i, 95th percentiles are shown with gray vertical lines).

7.3 讨论

污水添加比例与六个荧光组分之间的线性关系表明 CDOM 荧光能有效表征点源污染。已有的地下水研究结果表明污水添加对陆源类腐殖酸没有显著影响，并且类色氨酸与类腐殖酸荧光强度比值能用以表征饮用水中污染物浓度 (Stedmon 等, 2011)。然而本节中研究结果表明污水添加比例与陆源类腐殖酸组分荧光强度呈很好的线性关系 (图 7.3)。这很有可能是由于本节中采用了较为严谨的内滤波消除手段，使得污水添加比例与各个组分荧光强度呈线性关系。这进一步证实仅需一个波段而非两个 (Stedmon 等, 2011) 即可有效示踪千岛湖点源污染物的位置及浓度。

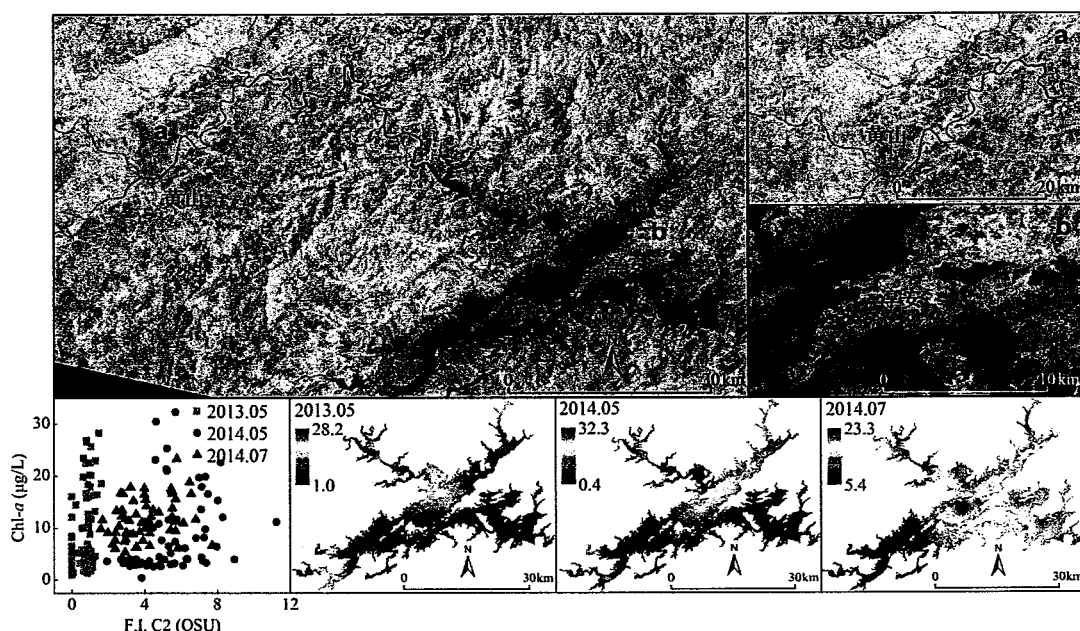


图 7.7 黄山市与淳安县位置 (洋红色); 左下为 2013 年 5 月, 2014 年 5 月、7 月三次野外观测过程中类色氨酸组分 C2 与 Chl-a 之间的散点关系。右下为三次野外观测过程中 Chl-a ($\mu\text{g/L}$) 的空间分布

Fig. 7.7 Residential areas in the cities of Huangshan and Chun'an (regions in magenta; upper panel). Correlation between the F_{max} of C2 and the Chl-a concentrations during the three field campaigns in May 2013 and in May and July 2014 (lower left panel). Spatial distribution of Chl-a ($\mu\text{g/L}$) during the aforementioned three field campaigns (lower right panel).

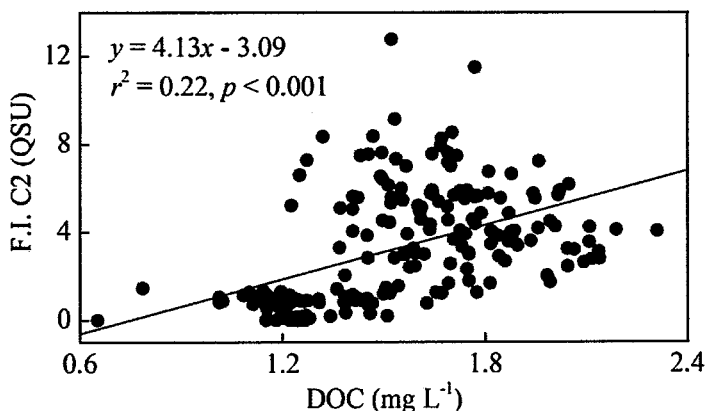


图 7.8 野外巡测中类色氨酸组分 C2 与 DOC 之间的关系

Fig. 7.8 Correlation between F_{max} of C2 and DOC.

污水添加比例与 CDOM 荧光组分的线性关系拟合结果中 C2 (275/342 nm) 所表现的斜率远大于其他组分, 这就意味着 CDOM 荧光在激发/发射波长为 275/342 nm 能非常有效用以监测点源污染。这也可从污水添加比例与 C2 荧光强度之间相对于其他组分而言更好的拟合结果, 亦即更高的决定系数 r^2 得到进一步验证(图 7.3)。本节研究结果表明尽管荧光组分 C2 与 C4 均为类色氨酸荧光,

然而二者性质相异。本节结果表明组分 C2 (275/342 nm) 为对污水浓度响应最为敏感的组分, 并比另一个类色氨酸组分 C4 (280/322 nm) 敏感得多, 与污水浓度线性关系也要好得多。这就意味着该波段, 亦即激发与发射波长分别为 275/342 nm 能非常有效地表征千岛湖点源污染。本节中平行因子分析获取六个荧光组分, 能有效高分辨率地区分 CDOM 荧光组成结构。用于平行因子分析的数据量足够大, 因而能有效将类色氨酸荧光团区分为两个不同荧光组分。该六个组分 PARAFAC 模型与传统应用于污水处理系统 (Hambly 等, 2010)、饮用水处理系统 (Bieroza 等, 2009; Baghoth 等, 2011) 或者污水影响颇深的河流系统 (Baker 和 Spencer, 2004) 的寻峰法相比能更好的描述 CDOM 表观荧光结构。

污水添加实验结果中 DOC 与荧光组分 C2 荧光强度之间的极显著关系进一步证实波段 275/342 nm 能十分有效地监测千岛湖周边地区的点源污染。这也由野外巡测过程中组分 C2 荧光强度与 DOC 之间极显著线性关系得到进一步证实 (图 7.8)。室内污水添加实验中组分 C2 三个平行样的标准差非常小 (图 7.3), 进一步证实在千岛湖运用该组份所示波段用以监测点源污染的有效性。这与污水中存在着强烈的类色氨酸荧光信号, 且这部分荧光信号通常与微生物 (细菌) 活动尤为密切的研究结果一致 (Hudson 等, 2008; Henderson 等, 2009; Hambly 等, 2010; Stedmon 等, 2011; Guo 等, 2014; Yu 等, 2015)。

新安江上游及淳安县周边湖区较高的组分 C2 的荧光强度可由该区域较高的点源污染予以解释。首先, 叶绿素 Chl-*a* 浓度与组分 C2 之间并不存在显著的线性关系 (图 7.4; 图 7.7), 这就意味着该组份并非由藻颗粒死亡降解产生, 很有可能另有其来源。野外巡测过程中荧光组分 C4 与叶绿素 Chl-*a* 之间显著的线性关系 (图 7.4) 进一步证实 C4 而非 C2 乃是由藻华颗粒死亡降解产生。其次, 由于该湖为国家级重要水源地, 湖泊水质受到严密监控, 渔业养殖、采砂及湖区周边工农业发展都受到严格限制, 这就意味着内源生 CDOM 在整个千岛湖 CDOM 库所占比重微乎其微。再次, 荧光组分高值在千岛湖流域范围内出现的位置与千岛湖流域范围内重要的居民区位置高度一致。千岛湖上游新安江河口附近堆积的枯枝落叶及零星白色垃圾与上游重要的旅游城市黄山市位置一致 (图 7.6; 图 7.7), 表明河口区 CDOM 库可能源自上游的黄山市。这进一步证实千岛湖范围内所观测到的组分 C2 高值很有可能是点源污染的结果。新安江河口及淳安县周边聚集的较高浓度的组分 C2 (图 7.6) 很有可能为居民区生活污水输出所致 (Guo 等, 2014; Yu 等, 2015), 或为污水管道泄漏, 或为极端天气过程对地表污染物的冲刷。

尽管本节中陆源类腐殖酸荧光, 亦即组分 C1、C3、C6 与污水添加比例高

度线性相关,与组分 C2 相比,这些类腐殖酸荧光组分并非表征点源污染源的良好示踪剂 (Stedmon 等, 2011)。首先,这是由于各组分荧光强度与污水添加比例相关关系表明组分 C2 与类腐殖酸组分相比,对污水的灵敏性要高出若干个量级。其次,组分 C1、C3、C6 出现荧光强度最大值所对应的发射波长大于 390 nm,因而很有可能表征陆源类腐殖酸的输入 (Murphy 等, 2008; Osburn 等, 2012)。这由该三个组分在野外巡测中其荧光强度由上游河口向下游敞水区逐渐递减得到证实 (Zhou 等, 2016a), 并与其它内陆及沿海水体研究结果一致 (Yamashita 等, 2008; Guo 等, 2014), 说明这三个类腐殖酸荧光组分来源为陆源 (Yu 等, 2015), 且主要成分为土壤有机质 (Stedmon 和 Markager, 2005a), 并在清洁的水库及河流中占 CDOM 库主导成分 (Henderson 等, 2009)。

目前地表饮用水水质保护是一个全球性问题 (Williamson 等, 2014)。本节研究表明, CDOM 荧光用以监测饮用水源地点源污染十分灵敏然而也具有自身典型性。在水源地水质保护过程中, 原位高频 CDOM 荧光监测对于准确把握水质的瞬时变动并对水源地水质污染提出早期预警显得尤为重要 (Stedmon 等, 2011; Niu 等, 2014)。已有研究表明在清洁水体千岛湖及高富营养湖泊太湖, 原位荧光探头 (370/460 nm) 测定的荧光强度与实验室荧光仪测得的响应波段的类腐殖酸光强具有很好的线性关系 (Liu 等, 2014; Niu 等, 2014)。这就意味着本节中所得出的激发发射波长为 275/342 nm 亦可开发为用以监测千岛湖水质并预报点源污染早期预警的在线监测探头, 该探头使用范围亦不仅限于千岛湖。尽管千岛湖水质优良, 然而上游来水携带大量的枯枝落叶及零星的白色垃圾聚集于上游新安江河口, 这就意味着该部分杂质或垃圾可能对千岛湖水质构成重要威胁。丰水季节大量 CDOM 的输入 (Feng 等, 2013; Yang 等, 2013) 对于水质管理可能构成重要威胁 (Matilainen 等, 2011; Shutova 等, 2014), 这在千岛湖这样的水力滞留时间较长的大型饮用水源地显得尤为严重。对于生活用水管道与便池管道分开的双管道机制 (Deffontis 等, 2013) 以及良好的垃圾分类体系能有效保障千岛湖水质及周边水用户的饮用水安全。

7.4 结论

本节野外巡测过程中并未发现叶绿素 Chl-*a* 浓度与荧光组分 C2 之间存在显著的线性关系, 加之该组份对污水添加比例反应最为灵敏, 表明组分 C2 有可能为点源污染所致。本节研究表明 CDOM 荧光波长在激发与发射波长分别为 275/342 nm 为千岛湖点源污染最为敏感的反应波段。由于该荧光峰仅涉及一个激发波段及一个发射波段, 因而能够较为容易地开发为监测点源污染的原位或在线监测探头。研究结果表明荧光组分 C2 (激发发射波长分别为 275/342 nm)

高值区主要出现在上游新安江河口及千岛湖内淳安县周边湖区，这就意味着两个湖区点源污染较为严重。加强这新安江上游的黄山市及千岛湖周边地区生活污水管网监测即能在一定程度上减轻千岛湖点源污染。综上所述，本节表明 CDOM 荧光能作为饮用水源地点源污染的重要监测手段。

8 总结与展望

8.1 研究结果总结

本文系统地总结了外源河流输入、湿沉降（雨水）输入、内源藻降解对于大型浅水湖泊—太湖 CDOM 库的影响，风浪扰动对于内源 CDOM 产生与积累的影响，以及太湖生态系统本身对于水体在运移过程 CDOM 相对丰度及组成结构发生转变的影响。研究表明，太湖作为大型富营养浅水湖泊，外源河流输入是太湖 CDOM 库最重要的来源。太湖营养程度较高的湖区，包括竺山湾、梅梁湾、贡湖湾、太湖西部沿岸带等湖区藻颗粒堆积死亡后经微生物降解，亦为太湖 CDOM 库的重要来源，该情况在“湖泛”暴发期间表现得尤为明显。太湖这一浅水湖泊常年受风浪扰动的强烈影响，风浪扰动在一定范围内的增强在一定程度上导致藻生物量增高，间接导致内源生物作用 CDOM 的产生与积累。太湖这一大型浅水湖泊水力滞留时间较长，加之湖泊较浅且水动力扰动较强，水流运移过程中，物理混合作用、光化学降解及微生物活动使得 CDOM 丰度不断降低，各主要荧光峰强度均发生不同程度的变化。本文初步估算出太湖这一碳汇的 CDOM 吸收系数 $a(350)$ 及 DOC 降解通量分别为 $10.59 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 及 $16.91 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}$ 。

本文还定量分析了上游来水量与千岛湖 CDOM 丰度及组成结构相关指标之间的关系。研究表明新安江来水量直接决定下游千岛湖悬浮颗粒物 SPM 浓度、CDOM 吸收系数 $a(350)$ 及陆源类腐殖酸组分荧光强度。丰水季节随着上游来水量的增加，陆源类腐殖酸组分荧光强度及 CDOM 腐殖化与芳香性较枯水季节为高。随着千岛湖流域范围内重点城市黄山市及淳安县城市化水平不断提升，居民生活污水等点源污染物的输入是千岛湖 CDOM 库的重要来源之一，点源污染主要出现在上游新安江河口及淳安县周边区域。

太湖、千岛湖及天目湖等湖库地处我国长三角经济区，城市化水平高且发展迅速，干湿沉降中雨水输入可能是这些湖泊潜在的 CDOM 重要来源，且雨水 CDOM 表观荧光结构特征受降雨量大小及雨水 pH 影响较大。随着降雨量不断增大，CDOM 各荧光组分荧光强度均呈指数函数下降，稀释效应表现得较为明显。雨水 pH 变化在一定程度上改变了 CDOM 表观荧光组成结构。近 50 年来我国西北地区降雨量明显增多，西南地区显著减少在一定程度上改变相应区域雨水 CDOM 输入的浓度。近 20 年来我国南部酸雨范围不断缩小，强度不断降低，这也将一定程度上改变 CDOM 组成结

构。

荧光峰积分比值 $I_C:I_T$ 表征反映陆源土壤腐殖酸输入的 C 峰与反映藻降解内源 T 峰积分比值, 由于覆盖两个相对独立且来源截然不同的荧光峰, 因而该比值越大则表明陆源土壤腐殖酸所占比重越大, 反之则是内源藻降解所占比重更大。该值相对于已有的光谱吸收 (如光谱斜率 $S_{275-295}$ 与光谱斜率比值 S_R) 及荧光光谱 (如 HIX、BIX 及 FI_{370}) 指标而言, 更能反映 CDOM 荧光组成结构的变化, 变幅更大, 信噪比也更高。太湖、千岛湖及天目湖等湖库 $I_C:I_T$ 空间分布均表现出强烈的自上游向下游逐次递减的规律, 这就意味着这类水体陆源有机质输入是湖库中 CDOM 库的重要来源。然而值得指出的是与饮用深水水库千岛湖及天目湖相比, 太湖 $I_C:I_T$ 均值显著更低, 这就意味着富营养浅水湖—内源生物作用产生的 CDOM 是太湖 CDOM 库的重要来源。

上个世纪以来, 随着工业化与城市化进程不断加快, 全球温室气体浓度不断攀升, 全球气候变化成为科学界一个重要议题。温度上升在一定程度上促进蓝藻等浮游植物的生长, 加快微生物新陈代谢进程, 在一定程度上促进内源生物作用 CDOM 产生。而城市化的另一个结果则是地表水体富营养化, 富营养化使得水体浑浊, 透明度下降, 草型清洁水体逐步转变为藻型浑浊水体, 大量内源生物作用得以产生与积累。野外观测结果与围格实验均表明富营养化在促进内源生物作用 CDOM 产生及积累方面的作用远胜于水体温度升高。高浓度的 CDOM 在很大程度上威胁地表水的使用安全, 因而前述结果也就意味着控制外源输入, 改善环境质量是改良生态系统的前提。

8.2 典型湖库 CDOM 组成来源与驱动机制的异同

8.2.1 典型湖库 CDOM 组成来源与驱动机制的相同点

纵观本文第二至第八章研究结果可以看出, 不管是深水水库千岛湖还是浅水湖泊太湖, 外源河流输入均是两个水体 CDOM 最重要的来源。这是由于两个水体均位于我国东部的泛长三角区, 降水量受季风活动影响显著, 且湖泊补给形式主要为降水径流补给方式, 这在很大程度上异于内陆干旱区湖泊。外源河流输入占主导的 CDOM 来源形式决定了两个水体上游河口区呈现出陆源类腐殖酸荧光强度较高, 类腐殖酸所占比重高, CDOM 相对分子量较大且芳香性高, 该特征在丰水季节表现得尤为明显。在空间上表现为太湖殷村港及竺山湾等水域以及千岛湖上游新安江河口区悬浮颗粒物 SPM 及陆源类腐殖酸荧光强度较高, $a(250):a(365)$ 、 $S_{275-295}$ 及 S_R 较低, 且该趋势季节分异表现为丰水季节甚于平水季节, 并进一步甚于枯水季节。

太湖与千岛湖流域点源及面源输入均是两个水体 CDOM 库的重要来源之一。这是由于两个流域均位于我国东部经济较发达区域,工农业活动较为频繁,且流域范围内城市化水平较高。这在很大程度上决定了点源及面源输入是该两个水体 CDOM 库的重要来源之一。竺山湾上游为常州市经济较为发展的区域,且上游与溇湖、长荡湖等水域相连通,上述两个水体是重要的围网养殖场所,加之周边区域工农业及城市化水平高。与之对应的千岛湖上游黄山市及千岛湖周边的淳安县是重要的旅游城市,近十年来城市化发展尤为蓬勃。这也就解释了千岛湖上游新安江河口及淳安县周边区域 DOC 及类色氨酸荧光信号高于其他湖区这一现象。

8.2.2 典型湖库CDOM组成来源与驱动机制的不同点

内源藻降解是太湖 CDOM 库的重要来源之一,千岛湖则不然。太湖流域为目前我国最为繁华的区域之一,城市化高度发达,大量营养盐的高度富集使得近三十年来太湖蓝藻水华频发。藻死亡后经微生物降解、藻自身分泌的胞外分泌物均是太湖 CDOM 库的重要来源之一,这也解释了太湖内源类色氨酸及微生物作用类腐殖酸荧光强度较高的原因。夏季晴朗高温天气下的静水湖湾或沿岸带藻华暴发后堆积死亡,甚至直接导致“湖泛”现象的出现,亦即伴随高浓度内源氨基酸等物质的释放。千岛湖为我国浙江省重要的饮用水供应地,流域内森林所占比重一直控制在 60%以上。污染物质的排放也受到严格的监控。第八章所述点源污染为潜在意外事件,如因排污管破损或极端暴雨事件而形成,存在一定非人力可控情景。千岛湖中藻生物量极低,藻死亡降解及胞外分泌物对该水体内源 CDOM 库的贡献率十分有限。

太湖 CDOM 库及组成结构受风浪影响颇为显著,千岛湖则不然。太湖为大型浅水湖泊,平均水深仅 1.89 m,水域开阔且周边为长江三角洲,地势平坦开阔。因而 CDOM 在太湖中产生、迁移及转化过程中时刻受到风浪扰动的影响,这在热带气旋过境,尤其是台风过境时表现得尤为显著。千岛湖流域地势高低不平,大量丘陵低山将千岛湖分割为一个个独立而狭长的港汊,加之千岛湖平均水深为 34 m,因而风浪过程对千岛湖 CDOM 迁移转化过程的影响极为有限。

8.3 本研究不足之处

本文仅主要以大型浅水湖—太湖及大型深水水库—千岛湖为研究对象,事实上上述两个水体均受人为活动的强烈干扰。太湖人类活动频繁,河网交错,相当复杂,很难高效分离出人类活动点源污染对该水体 CDOM 库及组成结构的影响。再者,太湖与千岛湖流域范围内农业面源污染较为严重,然而 CDOM 三维荧光光谱并不能很好地区分出农业面源 CDOM 输

入信号，因而这部分内容在本文中并未提及。太湖作为大型浅水湖泊，风浪扰动引起的底泥再悬浮可使得底泥间隙水中 CDOM 得以释放，然而该类研究已有较为深入的分析结果 (Xu 等, 2014)，因而本文亦未曾展开专项研究。雨水 CDOM 输入的相关研究亦多见诸报端 (Zhang 等, 2014a)，此间亦未曾展开分析。

8.4 展望

本文着重分析典型深浅湖库—太湖和千岛湖 CDOM 组成来源的关键过程及驱动机制，主要从外源河流输入、居民生活污水点源输入及内源风浪扰动、藻降解，继而分析了湖库 CDOM 源/汇特征及通量大小。

作为溶解性有机物的重要组成部分，CDOM 从产生到降解时刻均受微生物的影响。一般而言，土壤有机质淋溶的 CDOM 陆源类腐殖酸信号很强，而受微生物作用强烈的 CDOM 荧光信号中，微生物作用类腐殖酸及氨基酸中类色氨酸信号强烈。微生物活动与 CDOM 组成结构之间联系一致是生物地球化学学科中最为关键与核心的问题，然而湖库中不同来源 CDOM 与微生物群落结构的具体关系究竟如何依然知之甚少。

CDOM 在经微生物降解及光化学降解后，其生物可利用性大幅降低，并伴生出大量无机盐及温室气体的释放。由于 CDOM 生物可利用性直接由其自身组成结构所决定，因而水体 CDOM 组成结构与温室气体释放量之间的关系是一个重要的议题。当前全球气候变化有赖于温室气体的散逸。尽管有研究表明海洋中 DOC 为全球范围内最大的碳库，但是内陆湖库承接上游流域有机碳的输入，经过湖库自身调蓄后再向下游输出。因而湖库在内陆水体 DOM/DOC 循环过程中充当着重要的承上启下的作用。因而探究湖库 CDOM 组成结构与温室气体释放通量的关系对进一步揭示内陆水体碳循环有着重要意义。

CDOM 吸收与三维荧光分析技术的预处理及测定过程方便快捷，且能获取 CDOM 组成结构相关的大量信息，因而在未来研究中依然将扮演重要角色。尽管 PARAFAC 模型所得各个组分能半定量估算各来源的相对荧光强度，但是却不能完全做到定量估算每种来源的具体贡献率大小。FT-ICR-MS 作为新兴的 DOM 组成结构的测定技术，能在分子层面上剖析 CDOM 组成结构。与 CDOM 吸收及荧光手段相比，该技术具有自身特定优势，在未来关于 CDOM 来源、组成结构及迁移转化的相关研究中必将广施拳脚、大放异彩。依据各种不同来源 CDOM 表观荧光组成结构，结合 PARAFAC、稳定性同位素及傅里叶变换回旋粒子高分辨率质谱等手段有望定量估算湖库各种来源 CDOM 的贡献份额。