

城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征

俞晓琴^{1,2}, 崔扬³, 陈慧敏^{1,2}, 朱俊羽², 李宇阳², 郭燕妮², 周永强², 韩龙飞^{1*}

(1. 湖南师范大学地理科学学院, 长沙 410081; 2. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008; 3. 中国电力工程顾问集团东北电力设计院有限公司, 长春 130021)

摘要: 过去几十年里, 我国飞速的工业活动和城市化进程对城市地表水体生态系统产生巨大影响, 地表水体水质变化直接影响城市居民用水安全、城市景观维护及城市热点区域碳循环过程. 通过 2020 年 6 月采集长春市各类水体(城市河流、公园湖泊及水库)共 50 个样品, 结合光谱吸收及三维荧光光谱-平行因子分析法(EEMs-PARAFAC)分析了各类水体的有色可溶性有机物(CDOM)光学特性、组成特征及潜在来源. 结果表明, 长春市城市河流 DOC 浓度显著高于水库水体(t -test, $P < 0.05$). 城市河流水体的 CDOM 吸收系数 a_{254} 均值显著大于公园湖泊和水库(t -test, $P < 0.05$), 表明城市河流水体中 CDOM 浓度最高. CDOM 光谱吸收斜率 $S_{275-295}$ 与光谱吸收斜率比 S_R 均值均表现为公园湖泊 > 水库 > 城市河流(t -test, $P < 0.001$). 平行因子分析法解析三维荧光光谱得到 3 个荧光组分, 陆源类腐殖酸 C1($E_x = 260$ nm, $E_m = 452$ nm)、微生物作用类腐殖酸 C2($E_x = 245/290$ nm, $E_m = 388$ nm)和类色氨酸 C3($E_x = 275$ nm, $E_m = 340$ nm). 城市河流水体各组分荧光强度均值均显著高于公园湖泊与水库(t -test, $P < 0.005$), 水库水体陆源类腐殖酸 C1 荧光强度均值显著高于微生物作用类腐殖酸 C2 和类色氨酸 C3(t -test, $P < 0.005$). 城市居民生活污水排放对长春市城市水体, 尤其是城市河道中有机碳贡献较大, 且该部分有机质中微生物降解潜力强的类蛋白组分贡献率高. 因此, 应加强城市污水排放管控以有效保障长春市城市水体经济、环境与生态功能的发挥.

关键词: 城市河流; 公园湖泊; 水库; 有色可溶性有机物(CDOM); 平行因子分析(PARAFAC); 长春市

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)08-3719-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202011193

Sources and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Different Types of Urban Water Bodies

YU Xiao-qin^{1,2}, CUI Yang³, CHEN Hui-min^{1,2}, ZHU Jun-yu², LI Yu-yang², GUO Yan-ni², ZHOU Yong-qiang², HAN Long-fei^{1*}

(1. College of Geographic Sciences, Hunan Normal University, Changsha 410081, China; 2. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. Northeast Electric Power Design Institute Co., Ltd., China Power Engineering Consulting Group, Changchun 130021, China)

Abstract: In the past few decades, China's rapid industrial activities and urbanization processes have greatly impacted the urban surface water ecosystem. The changes in the quality of urban surface water directly affect the supply and carbon cycling of urban waters. We collected 50 water samples from urban rivers, lakes, and reservoirs in the city of Changchun in June 2020. Three-dimensional fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor analysis (EEMs-PARAFAC) was used to unravel the optical characteristics, composition, and sources of chromophoric dissolved organic matter (CDOM). Our results indicated that the mean concentration of DOC is significantly higher in urban rivers than in reservoirs (t -test, $P < 0.05$), and the mean UV absorption coefficient of CDOM a_{254} of urban rivers is significantly larger than that of park lakes and reservoirs (t -test, $P < 0.05$), indicating that urban rivers have the highest concentration of CDOM. The spectral slope of CDOM absorption $S_{275-295}$ and the spectral slope ratio S_R were shown to be higher in park lakes than in reservoirs, and even higher than in urban rivers (t -test, $P < 0.001$). Three fluorescent components were obtained using PARAFAC, namely terrestrial human-like (C1), microbial human-like (C2) and tryptophan-like (C3) components. The mean fluorescence intensity of C1-C3 was significantly higher in urban rivers than in both the park lakes and reservoirs (t -test, $P < 0.005$), and the mean fluorescence intensity of C1 in the reservoir water body was significantly higher than that of C2 and C3 (t -test, $P < 0.005$), indicating that the discharge of municipal wastewater likely contributes significantly to the CDOM pool of urban rivers in Changchun, and the contribution percentages of highly bio-labile protein-like components to the CDOM pool in these waters are high. Urban wastewater treatment should be strengthened to effectively protect water quality, as well as the economic, environmental, and ecological functions of urban waters in Changchun City.

Key words: urban river; park lake; reservoir; chromophoric dissolved organic matter (CDOM); parallel factor analysis (PARAFAC); Changchun City

收稿日期: 2020-11-22; 修订日期: 2021-01-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41807362, 41807163, 41930760, 41621002, 41771514); 江苏省自然科学基金项目(BK20181104)

作者简介: 俞晓琴(1998~)女, 硕士研究生, 主要研究方向为有色可溶性有机物循环, E-mail: yuxqlake@163.com

* 通信作者 E-mail: hanlf@hnnu.edu.cn

城市是全球碳排放的热点区域. 城市河流湖泊作为城市水资源的主要载体, 承担着供水、调节局地小气候、调水蓄水以及城市景观美化的重要作用. 随着城市用地面积大幅扩张和人口集聚, 人类生产生活排放的大量废水进入城市中各类水体, 使得城市水生态系统以及生物多样性发生着显著改变^[1]. 这必然会改变城市水体中溶解性有机质的来源和组成, 影响有机质生物可利用性及城市热点区域温室气体排放乃至局地气候变化的走向.

溶解性有机物 (DOM) 是水体中有机化合物组成的异质混合物, 是全球范围内最大的碳库^[2], 其物质组成及来源对全球碳循环和气候变化有着重要意义. 有色可溶性有机物 (chromophoric DOM, CDOM) 是指 DOM 中能够强烈吸收紫外辐射和蓝光部分的有机物, 在紫外和短波长可见光区的微生物及光化学反应会影响水体污染物的迁移及毒理特征^[3]. 城市周边水库是居民用水的重要供给源, 水库中高浓度 CDOM 的存在会使得水处理过程中大量致癌物质释放, 能严重威胁城市居民用水安全^[3].

激发-发射矩阵荧光光谱和平行因子 (EEMs-PARAFAC) 结合法是近年来用于追踪 CDOM 荧光组分类型及强度变化的一种新兴方法, 较传统方法避免了由于人为随意性而产生的分析结果误差^[4-6]. 目前针对城市化对溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 库影响的研究主要集中在城市河流源头与下游的组成变化上^[7-9], 但是关于城市内部各类水体 DOM 组成和来源的综合研究仍十分欠缺. 长春市是我国吉林省的省会, 位于东北的地理中心, 在过去几十年里, 来自工业、农业以及城市建设等巨大环境压力对水体生态系统安全产生了广泛影响. 本文通过采集长春市的城市河道、水库以及城市公园湖泊水样, 探究长春市不同水体 CDOM 吸收与荧光特征, 了解水体中 DOM 来源与归趋及潜在驱动机制, 旨在为长春市水体污染防治及水资源保护提供科技支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

2020年6月于长春市各类水体均匀布设50个样点, 其中21个河流样本采集自伊通河及其贯穿长春市的子河道; 18个城市湖泊水样采集自长春市内的北湖、南湖、三佳湖以及青年公园; 11个水库样品采集自长春市北部的八一水库和净月水库(图1).

水样采用酸洗过的聚乙烯瓶盛装且在避光条

件下冷藏保存. 采样结束后立即送回实验室过滤. 水样先通过高温灼烧过(450℃烧4h)的0.7 μm的Whatman GF/F玻璃纤维滤膜过滤后, 再通过0.22 μm孔径的Millipore滤膜过滤, 两次过滤所得的水样均置于4℃恒温冷藏保存, 在3d内完成所有指标的监测分析. 其中经过0.7 μm的GF/F滤膜过滤的水样用于测定溶解性有机碳(DOC)浓度、溶解性总氮(TDN)和溶解性总磷(TDP)等一些主要水质参数, 而经过0.2 μm的Millipore滤膜过滤的水样则用于测定CDOM吸收光谱和三维荧光光谱.

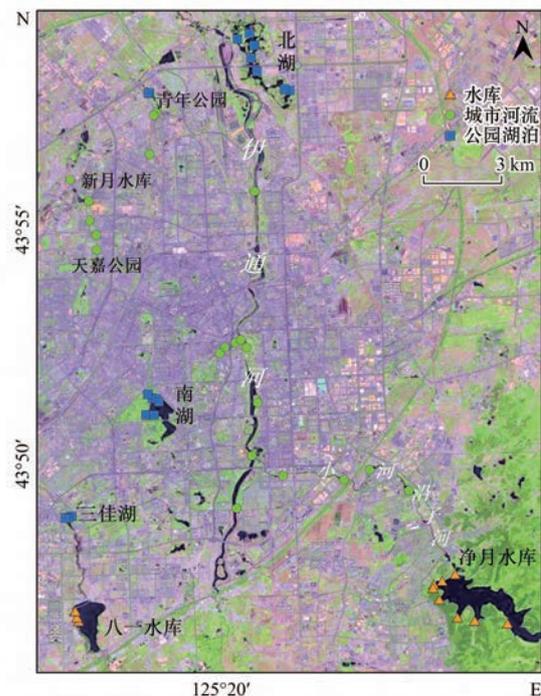


图1 长春市水体采样点示意

Fig. 1 Location of sampling sites in the various aquatic environments of Changchun City

1.2 样品参数测定

1.2.1 主要水质参数测定

水样滤经0.7 μm孔径的Whatman GF/F玻璃纤维滤膜以测定DOC浓度、溶解性总氮(TDN)、溶解性总磷(TDP)、硝氮(NO_3^- -N)、亚硝氮(NO_2^- -N)、氨氮(NH_4^+ -N)和磷酸(PO_4^- -P). DOC浓度是利用Shimadzu总有机碳分析(TOC-L)在680℃高温环境下采用NPOC扫吹模式测定, 仪器检测范围为0.5~500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 检测精度为0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[10]. 总氮(TN)和溶解性总氮(TDN)的测定需在120℃高温环境下消煮40 min后采用Shimadzu UV-2550PC UV-Vis分光光度计测定210 nm处吸光度, 总磷(TP)和溶解性总磷(TDP)则是经过120℃高温环境下消煮40 min后采用钼蓝显色定磷法测定. 利用连续流动分析仪(Skalar SAN⁺⁺, 荷兰代尔夫特)测定

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 以及 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度^[11].

1.2.2 紫外-可见光吸收光谱测定

水样经过 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜 (0.7 μm) 和 Millipore 膜纤维素滤膜 (0.2 μm) 过滤后, 采用 Shimadzu UV-Vis 2550 紫外可见分光光度计及配套 5 cm 比色皿测定 CDOM 吸光度, 利用当天的超纯水 Milli-Q 用作空白对照, 吸光度测量范围为 200 ~ 800 nm, 间隔为 1 nm. 通过对每个波长 (λ) 的吸光度测量值减去 700 nm 处相应的吸光度值进行基线校正, 目的是为了消除滤液中潜在颗粒物的散射效应, 并根据公式 (1) 计算对应波长的吸收系数^[12]:

$$a_\lambda = 2.303 \times D(\lambda) / r \quad (1)$$

式中 a_λ 是指波长 λ 处的 CDOM 吸收系数, $D(\lambda)$ 是指扣除 700 nm 处相应的吸光度后在波长 λ 的吸光度, r 是指比色皿路径长度 (m). 本文用 a_{254} 即 CDOM 在 254 nm 处的吸收系数来表征 CDOM 浓度^[13].

CDOM 光谱斜率 $S_{275-295}$ 是采用指数函数对 275 ~ 295 nm 波段的吸收光谱进行非线性拟合得到的, 其计算公式如式 (2) 所示:

$$a_\lambda = a_{\lambda_0} \exp [S(\lambda_0 - \lambda)] \quad (2)$$

式中 a_λ 为波长 λ 下的 CDOM 吸收系数, λ_0 为参照波长 440 nm, S 表示光谱斜率. $S_{275-295}$

CDOM 腐殖化信号呈反比例关系, $S_{275-295}$ 值越小表明陆源类腐殖酸信号越强^[14].

CDOM 光谱斜率比 (S_R) 是指波长范围在 275 ~ 295 nm 至 350 ~ 400 nm 的光谱斜率比^[15]. S_R 的大小可以代表 DOM 的相对分子质量, 且与其呈负相关关系, S_R 值越小表明 CDOM 中高分子量化合物占比更高^[14].

比紫外吸收系数 (SUVA_{254}) 是波长在 254 nm 处的吸收系数与 DOC 浓度的比值, 与 CDOM 的腐殖化程度及芳香性呈正比, SUVA_{254} 值越大表明有机物的腐殖化及芳香性程度越高^[14].

1.2.3 三维荧光光谱测定

本文采用配有 700 V 电压氙灯的 F-7000 荧光光谱仪 (日本 Hitachi 公司) 在室温 [(20 ± 2) °C] 下测定样品的三维荧光光谱, 激发光谱的范围为 200 ~ 450 nm, 间隔为 5 nm, 发射光谱的范围为 250 ~ 600 nm, 间隔为 1 nm, 扫描速度为 2400 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 激发及发射波长带宽为 5 nm. 用当天所测得超纯水 (Milli-Q) 作为空白来扣除水拉曼散射峰, 并采用当日超纯水 EEMs 中激发波长 350 nm 和发射波长 371 ~ 428 nm 下荧光强度积分的比值对所有三维荧光光谱的荧光强度定标为拉曼单位 (Raman unit, R. U.)^[16]. 利用 MATLAB 软件下 drEEM 工具包裁

剪插值的方法进行瑞利散射校正^[17], 采用 EEMs 中相应激发-发射波长处的吸光度进行内滤波效应校正^[18].

当前国际上广泛使用荧光指数 FI_{370} , 腐殖化指数 HIX (humification index) 以及内源生物活性指数 BIX (biological index) 表征水体 CDOM 来源以及腐殖化程度. 荧光指数 (FI_{370}) 定义为激发波长为 370 nm 时发射波长为 470 nm 与 520 nm 处荧光强度的比值, 可用来表征 CDOM 中腐殖质的来源, 当 $\text{FI} > 1.9$ 时水体中 CDOM 以自生源为主, $\text{FI} < 1.4$ 时 CDOM 主要以陆源输入为主^[19]. 腐殖化指数 (HIX) 定义为激发波长为 255 nm 时, 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, 该指数越大, 表征 CDOM 腐殖化程度越高^[20]. 内源生物活性指数 (BIX) 定义为激发波长为 310 nm 时发射波长 380 nm 与 430 nm 下荧光强度比值, 当 $\text{BIX} > 1$ 时意味着水体中 CDOM 主要来源于微生物和细菌分解; 当 BIX 值区间为 0.6 ~ 0.8 时表明 CDOM 主要为陆源输入; 当 BIX 值区间为 0.8 ~ 1.0 时则表示水体 CDOM 来源介于二者之间^[21].

1.2.4 平行因子分析

采用 MATLAB R2015b 下 drEEM 工具箱 (ver. 0.2.0) 进行平行因子分析 (PARAFAC), 共抽取 50 个 EEMs 矩阵进行计算, 每个矩阵对应于 45 个激发波长、251 个发射波长. 结果表明 3 个组分模型能很好地通过对半检验 (split-half analysis)、随机初始化分析 (random initialization analysis) 及残差分析 (residual analysis)^[22], 由此认为 3 个组分模型能很好地解释所有 EEMs 变量.

1.3 数据处理

本文使用 ArcGIS 10.2 绘制采样点位图, 采用 MATLAB R2015b 下的 drEEM 工具箱进行平行因子分析建模, 并利用 Rx64 3.6.3 软件对数据进行统计分析 (分析结果包括平均值、标准差、 t 检验以及线性回归). 在 t 检验和相关分析过程中, $P < 0.05$ 表征两个独立样本组具有显著性差异或者变量间显著性相关.

2 结果与分析

2.1 长春市城市水体主要水质参数特征

水质参数是用来表示水质状况的重要特征指标^[23]. 本文主要用 DOC 浓度、总氮 (TN)、总磷 (TP)、溶解性总氮 (TDN)、溶解性总磷 (TDP)、硝氮 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$)、亚硝氮 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$) 以及氨氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) 来反映长春市各类水体的水质状况.

城市河流 DOC 浓度 ($5.13 \sim 14.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 波动较大, 明显高于水库水体 DOC ($5.21 \sim 6.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $P < 0.05$ t -test, 下同, 图 2), 且高于国内外大部分河流及世界河流 DOC 平均浓度 $5.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [24]。城市河流 TN 和 TP 浓度远大于公园湖泊及水库水体, 三者间存在显著性差异 ($P < 0.001$)。此外, 城市河流样品的 DTN、DTP、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 指标均极显著高于水库样品 ($P < 0.001$), 显著高于公园湖泊样品 ($P < 0.05$), 而公园湖泊样品与水库样品各指标上未表现出显著性差异 ($P > 0.1$)。

根据所测得总氮总磷的结果, 参照我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中规定的地表水环境质量标准基本项目标准限值, 可判断城市河流为 V 类水, 湖泊水为 III 类水, 而水库水为 II 类水。在各类水体中总氮存在形式以溶解态为主, 水体中

DTN 占 TN 的百分比在 $72.16\% \sim 83.99\%$ 之间, 而 DTP 占 TP 的百分比在 $49.37\% \sim 60.72\%$ 之间。并且, 在所有水体中 NO_3^- -N 对 DTN 贡献率最大, NH_4^+ -N 次之, 而由于亚硝酸盐是水体中硝化作用和反硝化作用的中间产物, 极不稳定, 因此 NO_2^- -N 对 DTN 的贡献率最小。

对各类水体的水质参数进行主成分分析 (图 3), 主成分 PC1 与 PC2 共解释所有信息的 79.9% , 其中所有水质参数在第一主成分上表现出较强的正相关性, 表明 PC1 主要解释水质指标来源相同。TN、DTN、 NO_3^- -N 和 PO_4^{3-} -P 与第二主成分表现出正相关性, 而 TP、DTP、DOC、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 对第二主成分表现出负相关性, 这可能表明污染水体水质的来源不同。总而言之, 长春市各类水体的水质参数存在明显的差异性, 水质整体表现为水库优于公园湖泊, 进而优于城市河流。

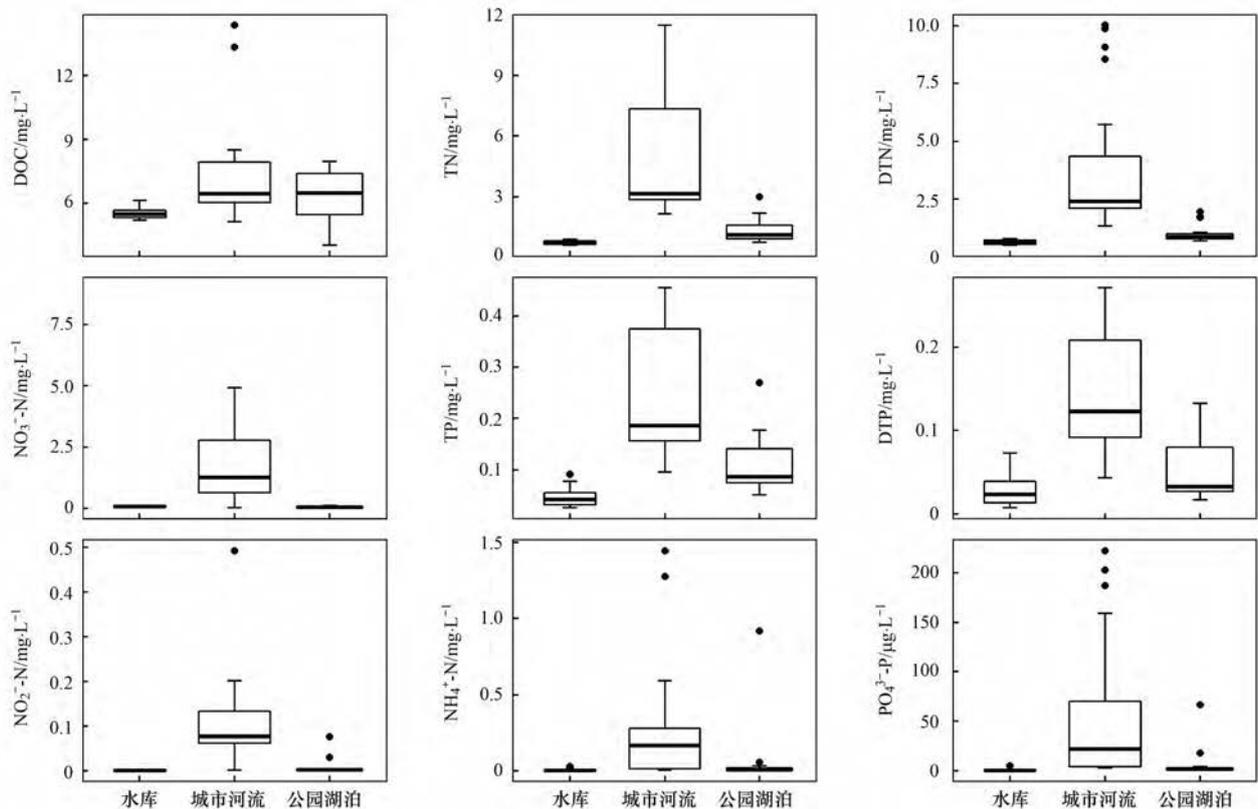


图 2 长春市不同水体主要水质参数

Fig. 2 Water quality parameters of different water body types in Changchun City

2.2 长春市不同水体三维荧光光谱

2.2.1 长春市不同水体 CDOM 各组成指标的特征

长春市各类水体 CDOM 的 a_{254} 变化范围为 $17.3 \sim 49.2 \text{ m}^{-1}$, 最大值出现在城市河流水体 (图 4)。城市河流水体 a_{254} 的均值为 $(27.3 \pm 7.4) \text{ m}^{-1}$, 显著高于公园湖泊 [$(22.0 \pm 2.8) \text{ m}^{-1}$] 与水库水体 [$(22.5 \pm 1.8) \text{ m}^{-1}$] ($P < 0.05$), 而公园湖泊与水库水体间

无显著性差异 (图 2), 这表明城市河流内的 CDOM 浓度显著高于另外两类水体。

CDOM 的光谱斜率比 S_R 的变化范围为 $1.03 \sim 1.55$, 最大最小值均出现在公园湖泊水体中, 公园湖泊水体 S_R 均值为 (1.30 ± 0.15) , 显著高于城市河流 (1.18 ± 0.10) 与水库水体 (1.22 ± 0.03) ($P < 0.05$), 而城市河流与水库水体间无显著性差异, 这

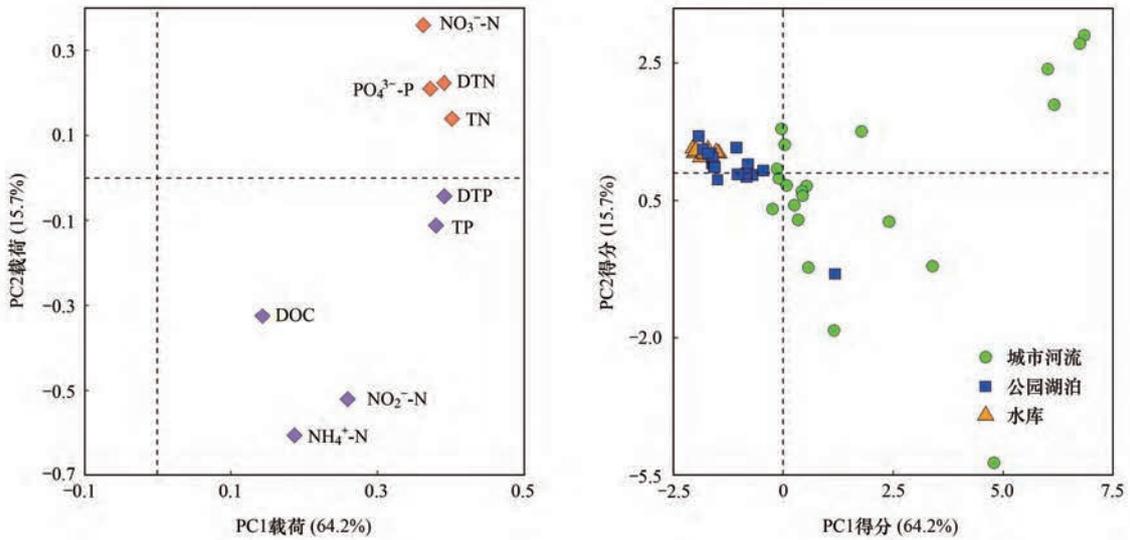


图3 长春市不同水体主要水质参数主成分分析

Fig. 3 Principal component analysis of water quality parameters for the samples collected from Changchun City

表明公园湖泊水体中 CDOM 主要由小分子化合物组成, 高分子化合物含量较少.

公园湖泊水体的 CDOM 光谱吸收斜率 $S_{275-295}$ 均值为 $(24.4 \pm 1.3) \mu\text{m}^{-1}$, 显著高于水库水体 $[(23.3 \pm 0.7) \mu\text{m}^{-1}] (P < 0.001)$, 而水库均值进一步高于城市河流水体 $[(21.1 \pm 1.8) \mu\text{m}^{-1}] (P < 0.05)$,

而对于表征 CDOM 腐殖化和芳香性程度的 $SUVA_{254}$ 在三类水体间均无显著性差异.

2.2.2 长春市不同水体荧光组分特征

利用 PARAFAC 模型对长春市湖泊、水库和河道水样的三维荧光光谱矩阵进行解析和对半检验, 最终确定 3 个能够很好模拟三维荧光光谱集的荧光组分

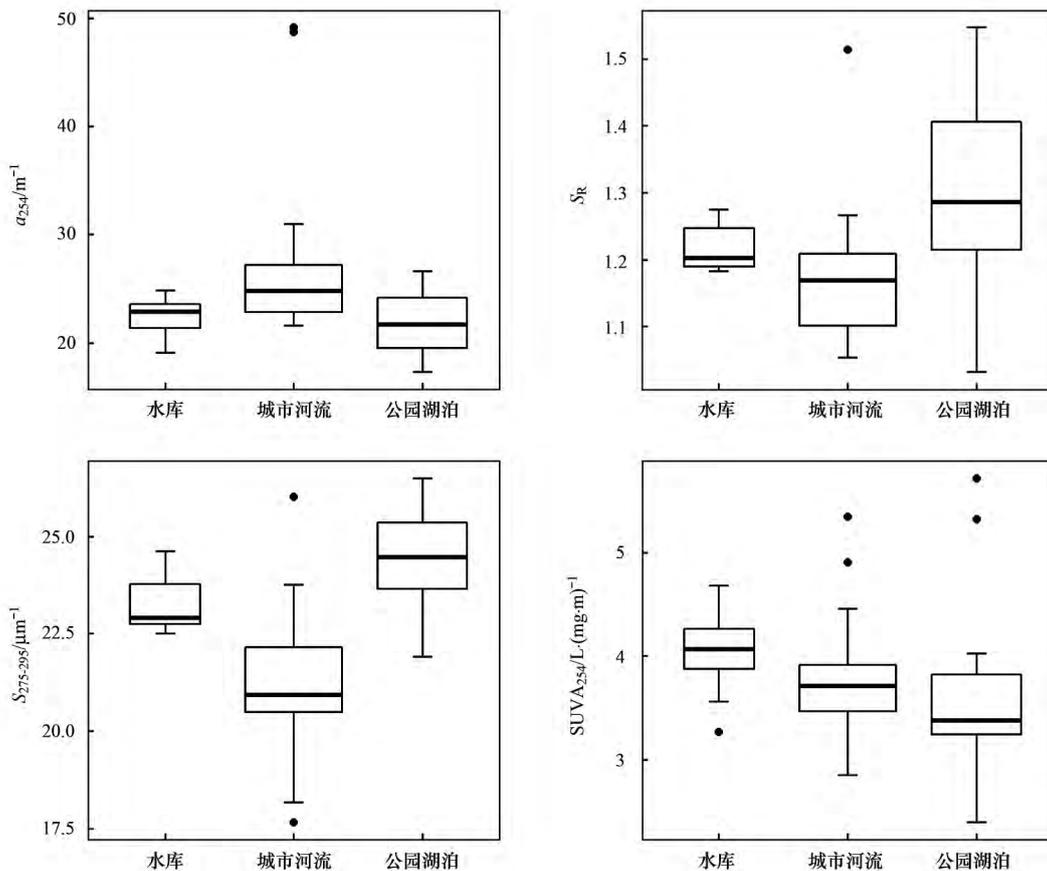


图4 长春市不同水体 a_{254} 、 S_R 、 $S_{275-295}$ 和 $SUVA_{254}$ 的变化特征

Fig. 4 Variability in a_{254} , S_R , spectral slope $S_{275-295}$, and specific ultraviolet absorbance at 254 nm $SUVA_{254}$ of CDOM in the different water body types of Changchun City

(图5). 荧光组分 C1 ($E_x = 260 \text{ nm}$, $E_m = 452 \text{ nm}$) 具有一个激发峰和发射峰, 判断为陆源类腐殖质^[25], 具有陆生植物或土壤有机质光谱特征, 反映关于土壤、森林溪流和湿地的 DOM 输入来源. 在河口生态系统中, 通常观察到该组分与盐度呈负相关关系^[26]. 荧光

组分 C2 ($E_x = 245/290 \text{ nm}$, $E_m = 388 \text{ nm}$) 具有一个发射峰和两个激发峰, 为微生物作用的类腐殖质^[27, 28]. 荧光组分 C3 ($E_x = 275 \text{ nm}$, $E_m = 340 \text{ nm}$) 代表类蛋白质中的类色氨酸荧光物质^[29], 可以游离或与蛋白质结合存在于多种水生环境中^[30].

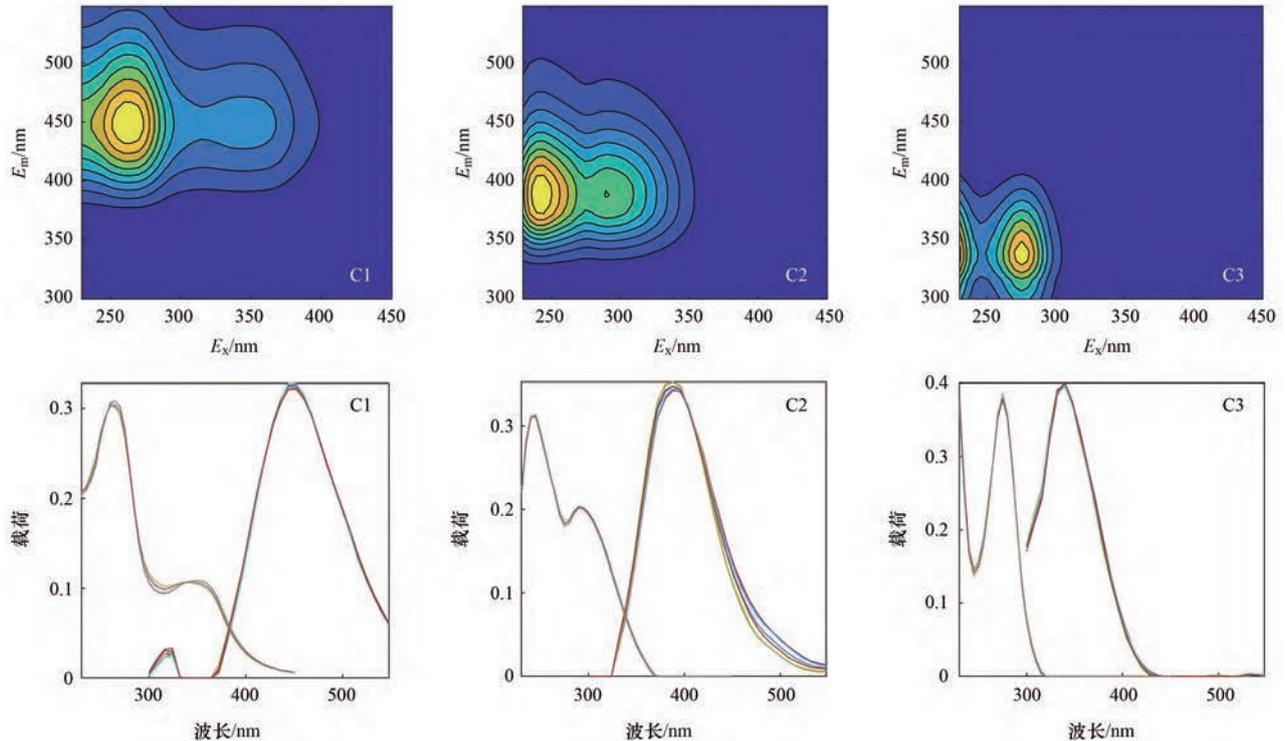


图5 平行因子分析得到的3个荧光组分荧光光谱和对半检验结果

Fig. 5 Fluorescent spectra of the three PARAFAC components and split-half validation results

长春市各类水体组分 C1 ~ C3 的荧光强度均值均表现为城市河流 > 公园湖泊 > 水库 (图6).

城市河流中各组分荧光强度均值表现为 C2 > C3 > C1, 各组间无显著性差异. 水库水体中三类组分荧光强度均值为 C1 > C2 > C3, 具体表现为陆源类腐殖质 C1 显著高于微生物作用类腐殖质 C2 ($P < 0.005$), 而 C2 又显著高于类色氨酸 C3 ($P < 0.001$). 公园湖泊水体中 CDOM 三类组分的均值的大小比较与水库水体相反表现出 C3 > C2 > C1 的规

律, 但各组间无显著性差异.

2.2.3 长春市不同水体荧光参数特征

长春市各类水体的 CDOM 荧光指数均值表现有所不同 (图7). 城市河流水体的荧光指数 FI_{370} (2.39 ± 0.29) 均值显著高于水库水体 (2.19 ± 0.23) ($P < 0.05$, 图7), 而与公园湖泊水体无显著性关系, 但三类水体的 FI_{370} 均值均大于 1.8, 表明各类水体 CDOM 均存在内源输入.

腐殖化指数 HIX 可用于表征 CDOM 的腐殖化

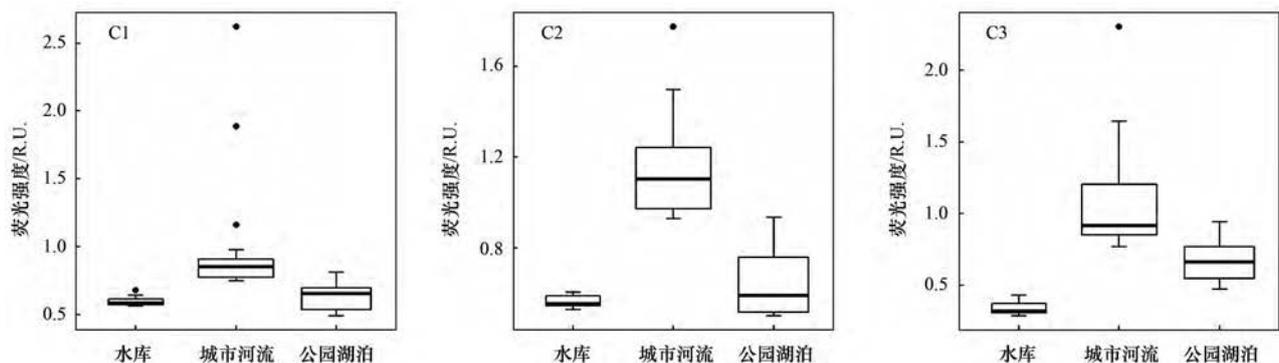


图6 长春市不同类型水体 CDOM 各组分荧光强度

Fig. 6 Fluorescence intensities of three components in the different water body types of the Changchun City

程度, 水库水体的腐殖化指数 HIX (3.54 ± 0.45) 极显著高于城市河流和公园湖泊水体 ($P < 0.001$, 图 7), 公园湖泊水体与城市河流水体的均值均小于 3, 且二者间无显著性差异。

内源生物活性指数 BIX 的最小值出现在水库水体中, 均值 (0.92 ± 0.03) 极显著小于城市河流和公园湖泊水体 ($P < 0.001$), 表明水库水体 CDOM 可能受到陆源与内源混合影响^[1]。

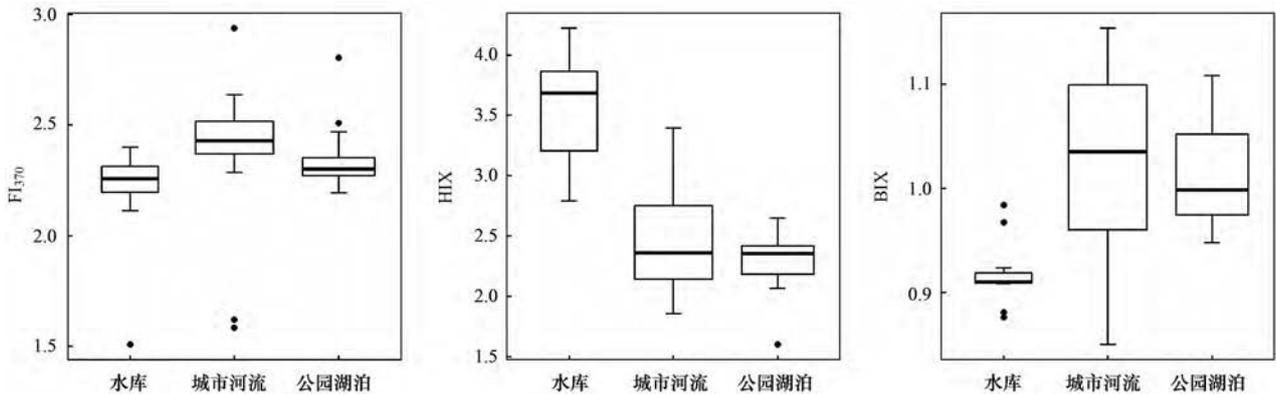


图 7 长春市不同类型水体 CDOM 荧光参数

Fig. 7 Fluorescence indexes in the different water body types of Changchun City

2.3 水质参数、组成指标与 CDOM 荧光组分的相关关系

利用长春市各类水体的水质参数、组成指标与 CDOM 荧光组分进行相关性分析(图 8), 结果发现各类水体中 CDOM 的陆源类腐殖质酸 C1 以及微生物作用的类腐殖质酸 C2 的荧光强度与 TP 浓度线

性拟合度均较差, 与 CDOM 吸收系数 a_{254} 的线性拟合度均较好, 且城市河流水体中陆源类腐殖质酸 C1 ($R^2 = 0.78$)、微生物作用的类腐殖质酸 C2 ($R^2 = 0.60$) 与 DOC 浓度的线性拟合度明显高于另两类水体。各类水体中 CDOM 的类色氨酸 C3 与 a_{254} 的线性相关程度均较高, 其中水库水体中 CDOM 的类色氨酸

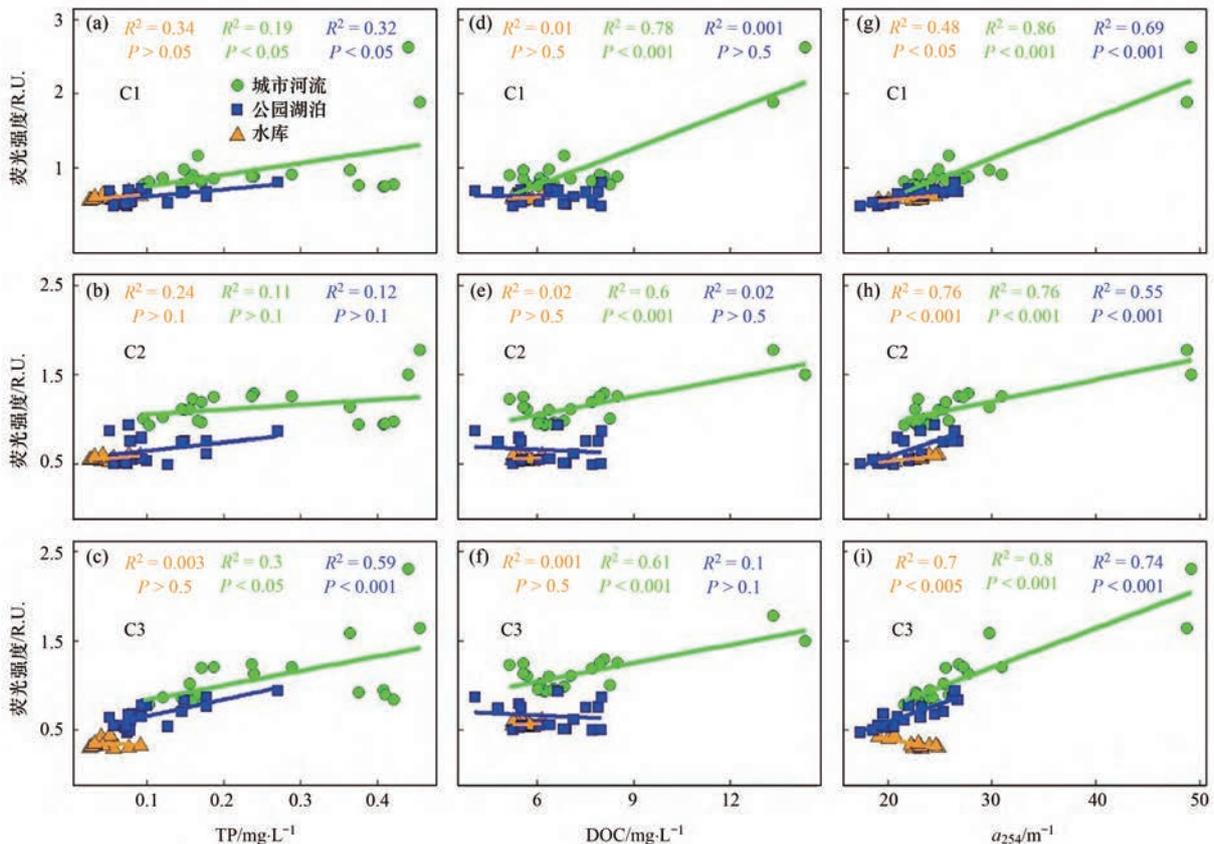


图 8 长春市不同水体各组分荧光强度与 TP 浓度、DOC 浓度以及吸收系数 a_{254} 的相关性分析

Fig. 8 Correlation between the fluorescence intensity of each fluorescent component and concentrations of TP, DOC, and UV absorption coefficient a_{254} in the different water body types of Changchun City

酸 C3 与 CDOM 吸收系数 a_{254} 呈显著负相关关系,而与城市河流以及公园湖泊水体呈显著正相关关系。

总体来看,在各类水体中陆源类腐殖质酸 C1、微生物作用的类腐殖质酸 C2 和类色氨酸 C3 与 a_{254} 的线性拟合情况均优于 TP 和 DOC。

2.4 长春市不同水体主成分分析

对长春市不同水体的水质参数、CDOM 组成指标与荧光组分进行主成分分析,PCA 结果表明,主成分 PC1 与 PC2 对所有变量的解释率分别为 51.6% 和 21.2% (图 9),共解释了所有信息的 72.8%,因此可以用 PC1 和 PC2 来解释这些变量的

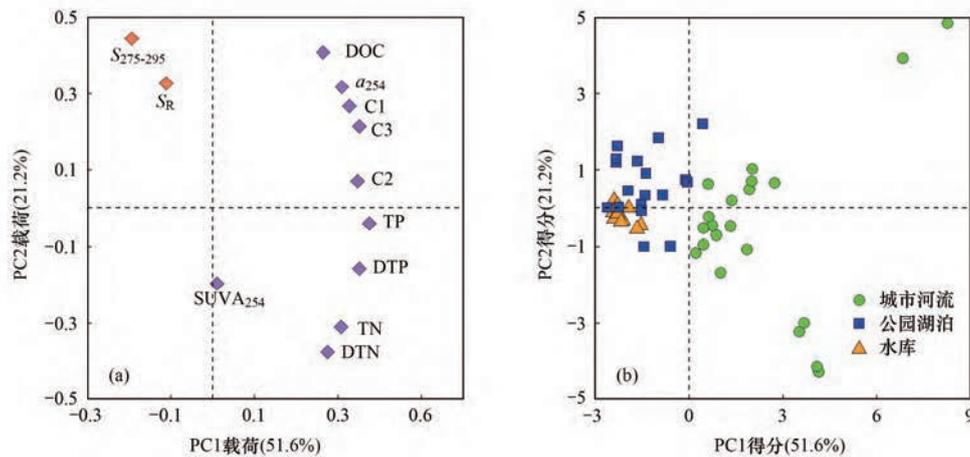


图 9 水质参数、 a_{254} 、 $S_{275-295}$ 、 S_R 及 3 个组分荧光强度的主成分分析

Fig. 9 Principal component analysis of water quality parameters, a_{254} , $S_{275-295}$, S_R , and PARAFAC data

城市河流样品 PC1 均值显著高于公园湖泊和水库样品 ($P < 0.001$, 图 9),这表明河道水体中 CDOM 丰度显著高于水库与湖泊,而水库样品 PC1 均值显著小于公园湖泊样品和城市河流样品,这意味着水库水体中 CDOM 的腐殖化程度比另两类水体较高。公园湖泊中采集的样品 PC2 均值显著高于城市河流和水库样品均值 ($P < 0.01$),表明与另外两类水体相比,有更多的内源水生生物降解带来的 CDOM 在湖泊中积累下来。

3 讨论

3.1 长春市不同水体 CDOM 来源分析

已有研究表明,水体中 CDOM 的来源可分为两类,即外源和内源,外源包括流域内地表河流输入^[32,33]、降水输入^[34]、地下水输入^[35]以及人类活动造成的农业面源^[9]、工业及生活污水等点源输入^[36,37];内源主要包括藻类或水生植物死亡后由微生物降解输入^[38]以及风浪扰动引底泥起的间隙水中 CDOM 释放^[39]。

吸收系数 a_{254} 以及 DOC 浓度在各类水体中变化表明城市河流中 CDOM 含量更高。自然水体中

变化。

关于 CDOM 丰度相关系数,包括 DOC、吸收系数 a_{254} 和三类荧光组分 C1 ~ C3 在第一主成分上存在较强正相关性,而 CDOM 相对分子量大小的度量指标 $S_{275-295}$ 和 S_R 表现为与 PC1 负相关(图 9)。 $S_{275-295}$ 和 S_R 越大,则说明 CDOM 腐殖化程度越低,因此这意味着 PC1 可能与 CDOM 相对丰度及腐殖化程度正相关^[31]。 $S_{275-295}$ 、 S_R 和 DOC 与第二主成分 PC2 表现较强的正相关性,陆源类腐殖质 C1、类色氨酸 C3 和吸收系数 a_{254} 与 PC2 表现为正相关但强度较弱,而 $SUVA_{254}$ 、TN 和 DTN 与 PC2 高度负相关。

CDOM 组分通常以腐殖质型为主^[40],人类活动造成的工业、生活污水排放与微生物代谢会使得水体中类蛋白质组分含量增高^[41]。长春市城市河流样品中 CDOM 的各组分 C1 ~ C3 含量均高于另外两类水体,且类蛋白质组分中的类色氨酸 C3 的含量高于陆源类腐殖质 C1,这可能表明在采样时期城市河流水体中 CDOM 受到的外源和内源输入更加强烈,且受到人类活动排放的生活污水和工业废水影响的信号强于陆源类腐殖质酸的输入。

由水体 CDOM 三类组分的荧光强度及城市水体 PCA 结果来看,水库样品的腐殖化程度显著高于城市河流与公园湖泊样品,陆源类腐殖质酸 C1 含量显著高于微生物作用的类腐殖质酸 C2 与类色氨酸 C3,这意味着陆源类腐殖质酸的输入是水库水体有机物的主要来源。长春市周边水库地表植被覆盖密度较大,其中净月水库周边被森林环绕,因而类腐殖酸可能来源于土壤淋溶或森林溪流。公园湖泊作为城市水体的重要组成部分,具有涵养水源、调节气候以及美化景观方面起着重要作用,接受地表径流、地下水以及降水补给。公园湖泊水体中类蛋白质组分含量高于水库,其原因可能有两个方面。首先,与

水库相比, 公园湖泊的储水量更小, 且公园一般位于城市平坦区域, 水体流动速度缓慢适宜藻类等水生植物生长以降解水体中 CDOM; 其次, 公园湖泊一般处于人口密集地区, 人类活动产生的生活污水对其影响更大。

3.2 荧光光谱在城市水体富营养化监测中的应用

目前, 关于 CDOM 吸收系数及 CDOM 组分的荧光强度对水质参数的反演已有很多研究。Zhou 等^[42]的研究指出, 可利用类色氨酸荧光峰 ($E_x/E_m = 275/342 \text{ nm}$) 来反演千岛湖的点源污染, 而李元鹏等^[43]的研究认为陆源类腐殖酸 [$E_x/E_m = 255(315)/418 \text{ nm}$] 与 DOC 等水质参数有良好的相关性, 可用于反演千岛湖有机物的浓度; Matsuoka 等^[44]的研究发现, 在北极河口地区 CDOM 吸收系数与 DOC 浓度之间存在单一且高度显著相关的关系, 利用二者间关系可监测北极沿岸海域 DOC 浓度。

本研究发现城市各类水体 CDOM 各组分的荧光强度与 a_{254} 均存在显著的正相关关系, 因此可利用 CDOM 吸收系数 a_{254} 来刻画城市水体有机物浓度。由于水库水体 CDOM 的类色氨酸 C3 与 a_{254} 间存在显著负相关关系, 且相关系数的决定系数较高, 因此可利用该关系来预测水库水体中类色氨酸 C3 的变化情况, 同时城市河流水体中的陆源类腐殖质酸 C1 也可以在一定程度上预测水体中 TP 的变化情况。

3.3 长春市不同水体 CDOM 环境指示意义

值得注意的是, 河流中 DOM 组成变化不仅是人类活动以及城市化对河流生态系统影响的一个指标, 对淡水生态环境中微生物的碳循环过程也产生巨大影响^[45, 46]。在河流的一至三级食物网中, 内源 CDOM 为其生态系统提供的初级生产可能有限, 外来 CDOM 则为生物生存与繁衍提供了重要的基础能源^[47]。水体中分子量小的类蛋白质组分具有较低的碳氮比, 如本研究中的类色氨酸 C3, 较于类腐殖质组分具有更高的生物利用性^[48], 当水体中生物可利用的类蛋白质物质增加则会刺激微生物的新陈代谢^[49], 而微生物则可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。李昀等^[50]对宁波市不同城市化程度区域内的河流水体 DOM 组成进行分析后发现, 中心城区和农村区域 DOM 均以类腐殖质物质为主, 前者由于污水处理设施完善, 后者因为受污染较少, 而城乡结合区域则因污水处理设施不完善且受到较多生活污水和工业废水影响, 河流 DOM 中类蛋白质物质占比较高。

目前, 随着我国城市数量的不断增加以及城市

规模的扩大, 有理由推测未来城市河流会承接更多的工农业以及人类生活产生的废水, 水体中类蛋白质物质比例会显著增加, 刺激微生物对其进行降解从而持续不间断地产生温室气体, 影响全球气候变化的走向。在此过程中还会导致无机营养盐富集, 使得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, 威胁水体生态系统安全。因此必须严格城市污水处理加强城市废水管控, 才能减缓人类活动对城市河流生态系统的破坏并保障城市水体水质及经济、环境与生态功能的发挥。

4 结论

(1) 长春市各类水体水质参数指标均表现为城市河流 > 公园湖泊 > 水库, 其中溶解性氮、磷矿质元素占 TN、TP 的比例较大, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 对 DTN 的贡献率最大, 城市河流总体环境质量较差。

(2) 长春市城市水体 CDOM 包括陆源类腐殖质酸 C1、微生物作用的类腐殖质酸 C2 及类色氨酸 C3 等 3 个组分, 荧光指数 Fl_{370} 表明各类水体 CDOM 均存在内源输入, 腐殖化指数 HIX 表明水库水体腐殖化程度高于另两类水体, 内源生物活性指数 BIX 进一步验证了 HIX 值与 CDOM 中类蛋白质组分的正相关性。

(3) 水库水体中 CDOM 吸收系数 a_{254} 与微生物作用的类腐殖质酸 C2 显著正相关, 与类色氨酸 C3 显著负相关, 可利用其预测水库水体中微生物作用的类腐殖质酸和类色氨酸的变化情况, 城市河流水体中陆源类腐殖质酸 C1 与 TP 浓度线性拟合度较高, 可用其预测水体中 TP 浓度的变化情况。

(4) 各类城市水体的 CDOM 主要来源路径存在差异, 与公园湖泊和水库水体相比, 城市河流中 CDOM 含量最高, 受到的外源和内源输入更加强烈, 类蛋白质组分含量高于陆源类腐殖质, 受到人类活动排放的生活污水、工业废水影响的信号强于陆源类腐殖质酸的输入。

致谢: 感谢张洁和张成英等同志在室内测样中给予的帮助。

参考文献:

- [1] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征[J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5309-5317. Chen Z Y, Li S Y. Absorption and fluorescence spectra of dissolved organic matter in rivers of the three gorges reservoir area under the background of urbanization [J]. Environmental Science, 2019, 40(12): 5309-5317.
- [2] Zhou Y Q, Zhou L, Zhang Y L, et al. Autochthonous dissolved organic matter potentially fuels methane ebullition from experimental lakes [J]. Water Research, 2019, 166, doi: 10.

- 1016/j. watres. 2019. 115048.
- [3] Wang M , Chen Y G . Generation and characterization of DOM in wastewater treatment processes [J]. *Chemosphere* , 2018 , **201**: 96–109.
- [4] Wang W W , Zheng B H , Jiang X , *et al.* Characteristics and source of dissolved organic matter in Lake Hulun , a large shallow Eutrophic Steppe Lake in northern China [J]. *Water* , 2020 , **12** (4) , doi: 10. 3390/w12040953.
- [5] 张柳青,彭凯,周蕾,等. 南水北调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征[J]. *环境科学* , 2019 , **40** (7) : 3018–3029.
Zhang L Q , Peng K , Zhou L , *et al.* Characterizing chromophoric dissolved organic matter in key lakes in the middle reaches of the east route of the south-north water diversion project [J]. *Environmental Science* , 2019 , **40** (7) : 3018–3029.
- [6] 郭燕妮,李元鹏,石玉,等. 大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应[J]. *环境科学* , 2020 , **41** (5) : 2198–2209.
Guo Y N , Li Y P , Shi Y , *et al.* Response of chromophoric dissolved organic matter dynamics to different hydrological scenarios in the two largest freshwater lakes connected to the Yangtze River [J]. *Environmental Science* , 2020 , **41** (5) : 2198–2209.
- [7] Parr T B , Cronan C S , Ohno T , *et al.* Urbanization changes the composition and bioavailability of dissolved organic matter in headwater streams [J]. *Limnology and Oceanography* , 2015 , **60** (3) : 885–900.
- [8] 曹昌丽,梁梦琦,何桂英,等. 城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性: 以宁波市北仑区芦江为例[J]. *环境科学* , 2018 , **39** (4) : 1560–1567.
Cao C L , Liang M Q , He G Y , *et al.* Fluorescent dissolved organic matter and its correlation with water quality in a urban river: a case study of the Lujiang River in Beilun , Ningbo [J]. *Environmental Science* , 2018 , **39** (4) : 1560–1567.
- [9] Kamjunke N , Hertkorn N , Harir M , *et al.* Molecular change of dissolved organic matter and patterns of bacterial activity in a stream along a land-use gradient [J]. *Water Research* , 2019 , **164** , doi: 10. 1016/j. watres. 2019. 114919.
- [10] Stedmon C A , Markager S . Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis [J]. *Limnology and Oceanography* , 2005 , **50** (2) : 686–697.
- [11] 余茂蕾,洪国喜,许海,等. 湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响[J]. *环境科学* , 2019 , **40** (2) : 603–613.
Yu M L , Hong G X , Xu H , *et al.* Effects of cyanobacterial blooms in eutrophic lakes on water quality of connected rivers [J]. *Environmental Science* , 2019 , **40** (2) : 603–613.
- [12] Li S J , Zhang J Q , Mu G Y , *et al.* Spatiotemporal characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) and CDOM-DOC relationships for highly polluted rivers [J]. *Water* , 2016 , **8** (9) , doi: 10. 3390/w8090399.
- [13] Song K J , Shang Y X , Wen Z D , *et al.* Characterization of CDOM in saline and freshwater lakes across China using spectroscopic analysis [J]. *Water Research* , 2019 , **150**: 403–417.
- [14] Spencer R G M , Butler K D , Aiken G R . Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* , 2012 , **117** (G3) , doi: 10. 1029/2011JG001928.
- [15] Wen Z D , Song K S , Zhao Y , *et al.* Influence of environmental factors on spectral characteristic of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Inner Mongolia Plateau , China [J]. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions* , 2015 , **12** (6) : 5895–5929.
- [16] Hansen A M , Kraus T E C , Pellerin B A , *et al.* Optical properties of dissolved organic matter (DOM): effects of biological and photolytic degradation [J]. *Limnology and Oceanography* , 2016 , **61** (3) : 1015–1032.
- [17] Stedmon C A , Amon R M W , Rinehart A J , *et al.* The supply and characteristics of colored dissolved organic matter (CDOM) in the Arctic Ocean: Pan Arctic trends and differences [J]. *Marine Chemistry* , 2010 , **124** (1–4) : 108–118.
- [18] Murphy K R , Stedmon C A , Graeber D , *et al.* Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC [J]. *Analytical Methods* , 2013 , **5** (23) : 6557–6566.
- [19] 冯可心,李永峰,姜霞,等. 丹江口水库表层沉积物有色可溶性有机物空间分布特征及其来源分析[J]. *环境化学* , 2016 , **35** (2) : 373–382.
Feng K X , Li Y F , Jiang X , *et al.* Distribution and source analysis of chromophoric dissolved organic matter in the surface sediments of the Danjiangkou reservoir [J]. *Environmental Chemistry* , 2016 , **35** (2) : 373–382.
- [20] 朱爱菊,孙东耀,谭季,等. 亚热带河口陆基养虾塘水体 CDOM 三维荧光光谱平行因子分析[J]. *环境科学* , 2019 , **40** (1) : 164–171.
Zhu A J , Sun D Y , Tan J , *et al.* Parallel factor analysis of fluorescence excitation emission matrix spectroscopy of CDOM from the mid-culture period of shrimp ponds in a subtropical estuary [J]. *Environmental Science* , 2019 , **40** (1) : 164–171.
- [21] Zhou Y Q , Davidson T A , Yao X L , *et al.* How autochthonous dissolved organic matter responds to eutrophication and climate warming: Evidence from a cross-continental data analysis and experiments [J]. *Earth-Science Reviews* , 2018 , **185**: 928–937.
- [22] García P E , García R D , Cárdenas C S , *et al.* Fluorescence components of natural dissolved organic matter (DOM) from aquatic systems of an Andean Patagonian catchment: applying different data restriction criteria for PARAFAC modelling [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* , 2020 , **229** , doi: 10. 1016/j. saa. 2019. 117957.
- [23] 张柳青,彭凯,杨艳,等. 不同水文情景下洪泽湖、骆马湖有色可溶性有机物生物可利用性特征[J]. *光谱学与光谱分析* , 2020 , **40** (1) : 85–90.
Zhang L Q , Peng K , Yang Y , *et al.* The bioavailability characteristics of CDOM in Lake Hongze and Lake Luoma under different hydrological scenarios [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* , 2020 , **40** (1) : 85–90.
- [24] Stepanauskas R , Jørgensen N O G , Eigaard O R , *et al.* Summer inputs of riverine nutrients to the Baltic Sea: bioavailability and eutrophication relevance [J]. *Ecological Monographs* , 2002 , **72** (4) : 579–597.
- [25] He W , Hur J . Conservative behavior of fluorescence EEM–PARAFAC components in resin fractionation processes and its applicability for characterizing dissolved organic matter [J]. *Water Research* , 2015 , **83**: 217–226.
- [26] Ishii S K L , Boyer T H . Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: a critical review [J]. *Environmental Science & Technology* , 2012 , **46** (4) : 2006–2017.
- [27] Murphy K R , Hambly A , Singh S , *et al.* Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: toward a unified PARAFAC model [J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2011, **45**(7): 2909–2916.
- [28] Walker S A, Amon R M W, Stedmon C A. Variations in high-latitude riverine fluorescent dissolved organic matter: a comparison of large Arctic rivers [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2013, **118**(4): 1689–1702.
- [29] Cory R M, Kaplan L A. Erratum: biological lability of streamwater fluorescent dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 2013, **58**(1): 428–428.
- [30] Burns M A, Barnard H R, Gabor R S, *et al.* Dissolved organic matter transport reflects hillslope to stream connectivity during snowmelt in a montane catchment [J]. *Water Resources Research*, 2016, **52**(6): 4905–4923.
- [31] Zhou Y Q, Jeppesen E, Zhang Y L, *et al.* Chromophoric dissolved organic matter of black waters in a highly eutrophic Chinese lake: Freshly produced from algal scums? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **299**: 222–230.
- [32] Zhou Y Q, Zhang Y L, Jeppesen E, *et al.* Inflow rate-driven changes in the composition and dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a large drinking water lake [J]. *Water Research*, 2016, **100**: 211–221.
- [33] 王书航, 王雯雯, 姜霞, 等. 基于三维荧光光谱—平行因子分析技术的蠡湖 CDOM 分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(2): 517–524.
- Wang S H, Wang W W, Jiang X, *et al.* Distribution of chromophoric dissolved organic matter in Lihu Lake using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(2): 517–524.
- [34] 周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 等. 基于 UV-vis 及 EEMs 解析周村水库夏季降雨不同相对分子质量 DOM 的光谱特征及来源 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 172–184.
- Zhou S L, Zhang Y R, Huang T L, *et al.* Spectral characteristics and sources of dissolved organic matter with different relative molecular weight from rainwater from summer and autumn in the Zhoucun Reservoir based on UV-Vis and EEMs [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 172–184.
- [35] Shen Y, Chapelle F H, Strom E W, *et al.* Origins and bioavailability of dissolved organic matter in groundwater [J]. *Biogeochemistry*, 2015, **122**(1): 61–78.
- [36] Li W T, Chen S Y, Xu Z X, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: a comparative study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(5): 2603–2609.
- [37] 虞敏达, 何小松, 檀文炳, 等. 城市纳污河流有色溶解有机物时空演变特征 [J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(1): 133–142.
- Yu M D, He X S, Tan W B, *et al.* Space-time characteristics of chromophoric dissolved organic matter from typical polluted city river [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(1): 133–142.
- [38] Stedmon C A, Markager S. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, **50**(5): 1415–1426.
- [39] 周阳, 刘金娥, 许晓光, 等. 风浪扰动下湖滨带悬浮物和营养盐响应特征 [J]. *湖泊科学*, 2018, **30**(4): 948–956.
- Zhou Y, Liu J E, Xu X G, *et al.* Response of suspended solids and dissolved nutrients in littoral zone of Lake Taihu under wind-wave disturbances [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, **30**(4): 948–956.
- [40] 刘堰杨, 秦纪洪, 刘琛, 等. 基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体 CDOM 特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 720–728.
- Liu Y Y, Qin J H, Liu C, *et al.* Characteristics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rivers of western Sichuan Plateau based on EEM-PARAFAC analysis [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 720–728.
- [41] Hosen J, McDonough O, Febria C M, *et al.* Dissolved organic matter quality and bioavailability changes across an urbanization gradient in headwater streams [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(14): 7817–7824.
- [42] Zhou Y Q, Jeppesen E, Zhang Y L, *et al.* Dissolved organic matter fluorescence at wavelength 275/342 nm as a key indicator for detection of point-source contamination in a large Chinese drinking water lake [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 503–509.
- [43] 李元鹏, 石玉, 张柳青, 等. 千岛湖有色可溶性有机物光谱学特征及环境指示意义 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(11): 3856–3865.
- Li Y P, Shi Y, Zhang L Q, *et al.* Spectral characteristics and environmental significance of chromophoric dissolved organic matter in Lake Qiandao, a large drinking water reservoir [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(11): 3856–3865.
- [44] Matsuoka A, Boss E, Babin M, *et al.* Pan-Arctic optical characteristics of colored dissolved organic matter: tracing dissolved organic carbon in changing Arctic waters using satellite ocean color data [J]. *Remote Sensing of Environment*, 2017, **200**: 89–101.
- [45] Balch J, Guéguen C. Effects of molecular weight on the diffusion coefficient of aquatic dissolved organic matter and humic substances [J]. *Chemosphere*, 2014, **119**: 498–503.
- [46] Wilson H F, Raymond P A, Saiers J E, *et al.* Increases in humic and bioavailable dissolved organic matter in a forested New England headwater stream with increasing discharge [J]. *Marine and Freshwater Research*, 2016, **67**(9): 1279–1292.
- [47] Kominoski J S, Rosemond A D. Conservation from the bottom up: forecasting effects of global change on dynamics of organic matter and management needs for river networks [J]. *Freshwater Science*, 2012, **31**(1): 51–68.
- [48] Shin Y, Lee E J, Jeon Y J, *et al.* Hydrological changes of DOM composition and biodegradability of rivers in temperate monsoon climates [J]. *Journal of Hydrology*, 2016, **540**: 538–548.
- [49] Liu Q, Jiang Y, Tian Y L, *et al.* Impact of land use on the DOM composition in different seasons in a subtropical river flowing through a region undergoing rapid urbanization [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **212**: 1224–1231.
- [50] 李昀, 魏鸿杰, 王侃, 等. 溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC) [J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1751–1759.
- Li Y, Wei H J, Wang K, *et al.* Analysis of the relationship between dissolved organic matter (DOM) and watershed land-use based on three-dimensional fluorescence-parallel factor (EEM-PARAFAC) analysis [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1751–1759.