

临江河水体溶解性有机质荧光光谱特征解析

陶勇, 张瑾, 张亚辉, 杜士林, 武红, 曹家乐, 梁宏仪

引用本文:

陶勇, 张瑾, 张亚辉, 杜士林, 武红, 曹家乐, 梁宏仪. 临江河水体溶解性有机质荧光光谱特征解析[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(12): 2711–2720.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0404>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物质炭对紫色土耕地土壤中溶解性有机物含量和组成特征的影响

刘慧云, 鲜青松, 刘琛, 唐翔宇

农业环境科学学报. 2017, 36(4): 718–726 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1538>

热处理后水稻土溶解性有机质光谱特征的变化

庞燕华, 陈莉娜, 张晟, 涂保华, 张文艺, 黄兆琴, 胡林潮

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 505–514 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1026>

冻融循环对猪粪粒径及有机质变化的影响

胡柏杨, 蒋林树, 李艳霞, 陈兴财, 安思羽

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 219–226 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0874>

九龙江河口养虾塘氧化亚氮排放通量及影响因素

金宝石, 谢建国, 闫鸿远, 杨平, 曾从盛

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 2031–2038 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0248>

高精度便携式X射线荧光光谱仪在污染农田土壤重金属速测中的应用研究

彭洪柳, 杨周生, 赵婕, 宋础, 周通, 李柱, 胡鹏杰, 王朝阳, 葛延妍, 何鸿浮, 黄建宁, 吕豪, 孙剑, 吴龙华

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1386–1395 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0568>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

陶勇, 张瑾, 张亚辉, 等. 临江河水体溶解性有机质荧光光谱特征解析[J]. 农业环境科学学报, 2024, 42(12): 2711–2720.

TAO Y, ZHANG J, ZHANG Y H, et al. Analysis of the fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter in the Linjiang River watershed[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 42(12): 2711–2720.



开放科学 OSID

临江河水体溶解性有机质荧光光谱特征解析

陶勇^{1,2}, 张瑾¹, 张亚辉^{2*}, 杜士林², 武红³, 曹家乐^{1,2}, 梁宏仪²

(1. 安徽建筑大学环境与能源工程学院, 安徽省水污染控制与废水资源化重点实验室, 合肥 230601; 2. 中国环境科学研究院环境检测与实验中心, 北京 100085; 3. 阿拉善盟生态环境局, 内蒙古 阿拉善盟 750300)

摘要: 为探究临江河水体溶解性有机质荧光光谱特征、组成及来源, 本研究利用三维荧光光谱结合平行因子分析的方法对临江河水体溶解性有机质荧光光谱特征、荧光组分、水质指标及它们之间的相关性进行分析。结果表明: 临江河流域森林山区水体存在典型类腐殖峰A及类富里酸峰C, 村镇水体及农田水体除了存在典型类腐殖峰还出现类蛋白峰, 养殖区水体存在典型类蛋白峰B和T。平行因子分析解析出2类3个荧光组分, 分别为类腐殖质荧光组分C1、C2, 类蛋白荧光组分C3。研究表明, 三维荧光特征参数揭示出临江河水体溶解性有机质受到内外源的共同影响, 相关性分析表明临江河水体中荧光组分及特征与氮、磷等元素的迁移转化密切相关。

关键词: 溶解性有机质; 平行因子分析; 荧光光谱特征; 临江河流域

中图分类号: X522 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)12-2711-10 doi:10.11654/jaes.2023-0404

Analysis of the fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter in the Linjiang River watershed

TAO Yong^{1,2}, ZHANG Jin¹, ZHANG Yahui^{2*}, DU Shilin², WU Hong³, CAO Jiale^{1,2}, LIANG Hongyi²

(1. Key Laboratory of Water Pollution Control and Wastewater Resource of Anhui Province, College of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China; 2. Environmental Analysis and Testing Laboratory, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100085, China; 3. Alxa Ecological Environment Bureau, Alxa League 750300, China)

Abstract: This study aimed to explore the fluorescence spectrum characteristics, composition, and source of dissolved organic matter (DOM) in Linjiang River water. This study employed three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis to analyze the fluorescence spectral characteristics, fluorescence components, water quality indicators, and their correlations with DOM in the Linjiang River. The results indicated that water in the forested mountainous area of the Linjiang River basin exhibited typical humic-like peak A and fulvic-like peak C, while water in villages and farmland showed the presence of both a typical humic-like peak and protein-like peak, and water in aquaculture areas exhibited typical protein-like peaks B and T. Parallel factor analysis revealed two categories of three fluorescence components, namely humic-like fluorescence components C1 and C2, and protein-like fluorescence component C3. This study demonstrated that the three-dimensional fluorescence characteristic parameters revealed the combined influence of both internal and external sources on DOM in Linjiang River water. Correlation analysis indicated a strong relationship between fluorescence components, characteristics, and the migration and transformation of elements such as nitrogen and phosphorus in Linjiang River water.

Keywords: dissolved organic matter; parallel factor analysis; fluorescence spectral characteristics; Linjiang River watershed

收稿日期: 2023-05-23 录用日期: 2023-07-31

作者简介: 陶勇 (1997—), 男, 安徽金寨人, 硕士研究生, 从事环境生态治理研究。E-mail: 3314407771@qq.com

*通信作者: 张亚辉 E-mail: zhangyahui@craes.org.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFC3201501)

Project supported: National Key Research and Development Program of China (2021YFC3201501)

溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)广泛存在于各类水体中,是一种包含蛋白质、腐植酸、富里酸等物质的可溶性有机物^[1]。河流系统易受到周边环境的影响,其DOM来源主要由陆生源(外源)和生物源(内源)构成^[2]。陆生源主要包括大气、陆地和森林等生态系统释放入水体的有机物,通过雨水、地面径流和渗透等途径到达水体中。生物源主要指水生生物群体通过自身的生长代谢、死亡和分解过程释放的有机物^[3]。同时,DOM作为自然水体中化学物质(例如营养物质和重金属等)的承载者,在物质运输、反应和存储等方面发挥着重要的作用^[4-5],由于在生态系统以及地化循环过程中的特殊地位,其越来越受到人们关注^[6]。

水体中DOM的检测方法众多,主要有三维荧光光谱(Three dimensional excitation-emission matrix spectra, EEMs)、傅里叶红外光谱、高效液相色谱、核磁共振等技术^[6-8]。EEMs主要是测量样品在不同激发和发射波长下的荧光强度,同时可获取不同性质荧光团的图谱信息,并利用该图谱分析样品中的化学成分及特征^[8]。由于具有低成本、高效率、不易损坏样品结构等特点,近年来EEMs技术被广泛应用于解析水体中DOM的来源、组成、分布及迁移转化规律^[9]。李晓洁等^[10]利用EEMs与平行因子模型相结合,研究沈阳市典型黑臭水体DOM的主要组成成分及来源分布情况,揭示了水质和荧光组分的相关性。崔兵等^[11]应用EEMs技术结合数理统计方法研究蒲河工业区和生活区DOM组成及变化,探究了不同区域水体DOM组成及空间分异特征。基于平行因子模型将复杂的DOM荧光光谱分解为具有特定意义的化学组分,用于定性、定量解析DOM的组分和来源,已成为处理EEMs数据较为常见的方法^[12]。近年来,荧光光谱技术在水体DOM的研究中多集中应用于排污点集中、排污途径相对明确的城市河流、工业水体等相对单一的城市点源污染的排查、识别及溯源工作中^[11]。但随着国家“十四五”期间陆续出台有关农村环境治理的相关政策^[13],农业农村污染治理攻坚战行动方案(2021—2025)的全面落实,对农村农业纳污河流等非点源污染水体的研究亟需开展。同时,DOM作为污染物在环境中迁移转化的载体,对流域内环境特征的演变具有重要指示作用^[14]。因此,开展农业纳污河流水体的DOM相关研究在当下背景下显得尤为重要。

临江河作为重庆永川地区的“母亲河”,流域内有村镇生活污水、养殖废水和种植业排水等多种不同类

型的农业非点源污染输入,其已经成为该地区水体污染的主要贡献者^[15]。因此,本文以临江河流域为研究对象,采用EEMs结合平行因子分析技术研究临江河流域不同土地利用类型水体荧光特性,并结合该流域农业污染情况,探究该流域不同河段DOM组分及其来源,以为临江河流域农业污染治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

本文以重庆市西部临江河流域为研究区域,该流域位于长江上游西岸(29°04'~29°16'N, 105°47'~105°56'E),流域全长96.4 km,平均降雨量为1 200 mm,年平均温度为19.2℃,隶属亚热带湿润季风气候区,主要以丘陵山区地貌为主。临江河流域内多为农业用地,农业种植面积较大,畜禽养殖、水产养殖密集,上游多为山地,以森林覆盖为主,下游河段受村镇生产生活影响,水系污染源主要以农业种植、畜禽养殖、农村生活污水为主。

1.2 样品的采集与处理

基于河流水动力特征及该研究区域农业面源污染分布情况,分别在临江河流域设置26个采样点位进行水样采集(采用GPS定位,图1)。将采集好的水

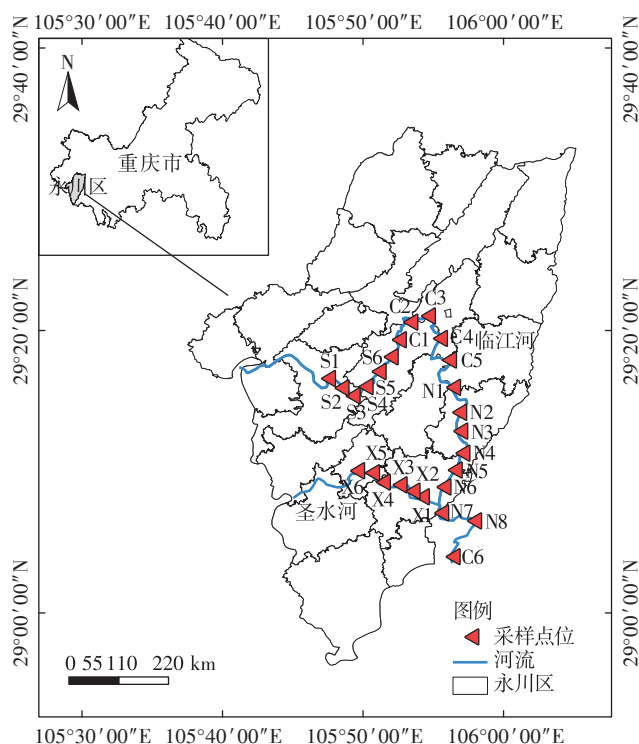


图1 采样点位分布示意图

Figure 1 Schematic diagram of the distribution of sampling points

样编号放于聚乙烯瓶中低温冷藏运回实验室。采用0.45 μm 的玻璃纤维滤膜对水样进行过滤,尽快完成上机测定。

1.3 样品分析方法

1.3.1 水体理化指标及EEMs的测定

采用便携式水质测定仪(HQ40d)现场测定水质基本参数,如pH、溶解氧、水温、电导率等。采集1 L水样于采样瓶中低温保存,及时在实验室测定化学指标,化学需氧量、总氮、总磷、氨氮等具体测试方法参照《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)。

EEMs采用日立F7000荧光分光光度计进行测定,配1 cm四通石英比色皿,激发光源为150 W 氙灯,激发波长(E_m)扫描范围为200~400 nm,发射波长(E_s)范围为250~500 nm,波长间隔均为1 nm,扫描速度为12 000 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$,扫描光谱采用仪器自动校正,扫描后采用Milli-Q超纯水作空白去除拉曼散射。

1.3.2 平行因子分析及光谱指数的测定

将所有样品的EEMs扣除空白样品光谱信号后使用MATLAB 2019b软件中DOM Flour工具箱对EEMs荧光数据进行平行因子分析(Parallel factor analysis, PARAFAC)。EEMs-PARAFAC可用于荧光数据的整体分析,主要包括以下步骤:(1)EEMs数据瑞丽及拉曼散射切除;(2)非负性条件约束;(3)样品贡献荷载评估;(4)剔除离群值;(5)模型通过拆半检验和残差验证及核一致检验,确定合适的组分数;(6)输出各主要荧光成分结果及其相应的最大荧光强度,用于表征样品DOM组分特征及其相对含量。EEMs-PARAFAC分析的参数条件及原理详见参考文献[9, 16-17]。

三维荧光特征指数可以进一步解析和反映水体中DOM的来源、污染程度,为DOM组成和性质的确定提供有效信息,本文选用一系列三维荧光光谱指数来表征DOM的来源、腐殖化程度以及自生源的相对

贡献,这些指数的具体计算方法及意义见表1。

1.3.3 数据处理与统计

采用MATLAB 2019b软件中DOM Flour工具箱对EEMs荧光数据进行平行因子分析,采用ArcGIS 10.8软件绘制研究区采样点分布图,使用Origin 2017及SPSS 22.0进行EEMs图谱的绘制及数据的相关性分析。

2 结果与分析

2.1 研究河段不同土地利用类型下荧光峰光谱特征

有研究表明,水体DOM中荧光峰的表现形式与沿岸土地利用形式以及周围生态系统密切相关^[18-19],为探寻临江河流域水体DOM来源特征,基于对流域周边水体农业面源污染分布现场调查的基础,将研究区域26个采样点根据河岸周边不同土地利用方式划分为4种类型区水样,如表2所示,分别为森林山区水体、村镇水体、农田区域水体以及渔业养殖区域水体。图2选取了4个较为典型的荧光光谱图,可以看出不同类型水体的DOM荧光光谱特征不同。

森林山区水体:采集6个临江河上游受到人类活动干扰较小的山区源头水样,其荧光光谱图主要存在1种较为明显的特征峰,对应传统的紫外类腐殖质A峰,A峰在自然水体中广泛存在,主要代表降解较为充分、结构稳定的小分子量有机物^[21]。该区域DOM主要源于森林土壤释放,土壤中的DOM在随地表径流向河流湿地生态系统迁移过程中,经历了一系列的变化过程,其中包括木质素的分解,芳香族、醛基类化合物逐渐被氧化和降解,最终形成结构较为稳定的小分子有机物^[22],故该类水体荧光图谱较难观测到其荧光峰值^[23]。

村镇水体:6个流经村镇密集区水样的EEMs主要存在3种较明显的特征峰,分别是类腐殖质A峰和C峰及类蛋白T峰。临江河流域村镇水体中类蛋白

表1 荧光光谱指数计算方法及参数意义

Table 1 Calculation method and parameter significance of fluorescence spectral index

荧光参数 Fluorescence parameter	计算方法 Calculation method	参数意义 Parameter meaning
荧光指数 (Fluorescence index, FI)	$E_s=370\text{ nm}$ 时, E_m 在470 nm处和520 nm处的荧光强度的比值	FI<1.4时, DOM以陆源输入为主; FI>1.9时, DOM以内源输入为主 ^[18]
生物源指数 (Biological index, BIX)	$E_s=310\text{ nm}$ 时, E_m 在380 nm与430 nm处荧光强度的比值	BIX<0.8时, DOM主要以陆源输入为主; BIX在0.8~1.0之间表示较强的新生自身源; BIX>1时, 表示DOM主要以藻类或细菌等自生源(内源)为主 ^[19]
腐殖化指数 (Humification index, HIX)	$E_s=254\text{ nm}$ 时, E_m 在435~480 nm和300~345 nm区间荧光峰值面积之比	HIX>3表示腐殖质化程度较强; HIX在1.5~3.0之间表示较弱的腐殖质特征; HIX<1.5表示主要以自生源为主 ^[20]
新鲜度指数 (Freshness index, FRI)	$E_s=310\text{ nm}$ 时, E_m 在380 nm与420~435 nm区间最大荧光强度之比	反映新生DOM在整体DOM中的占比 ^[20]

表2 研究河段不同土地类型水体 EMMs 特性
Table 2 EEMs characteristic factors of different types of sewage outlets

样本编号 Sample	类型 Type	主要荧光峰类型 Main types of fluorescence peaks
S1、S2	山区河流/支流	紫外类腐殖质(A峰)
S3	河流背景断面	紫外类腐殖质(A峰)
S4、S5、S6	山区河流/支流	紫外类腐殖质(A峰)
C1、C2	村镇生活排水	紫外类腐殖质(A峰)、可见类腐殖质(C峰)、类色氨酸(T峰)
C3	村镇生活排水	紫外类腐殖质(A峰)、类色氨酸(T峰)
C4、C5、C6	村镇生活排水	紫外类腐殖质(A峰)、可见类腐殖质(C峰)、类色氨酸(T峰)
N1、N2	农田排水	紫外类腐殖质(A峰)、类色氨酸(T峰)
N3	农田排水	紫外类腐殖质(A峰)
N4、N5、N6、N7、N8	农田排水	紫外类腐殖质(A峰)、类色氨酸(T峰)
X1、X2、X3	渔业水体	类色氨酸(T峰)、类酪氨酸(B峰)
X4、X5、X6	养殖厂排水	类色氨酸(T峰)、类酪氨酸(B峰)

荧光峰强度较森林山区强,这说明随着人为活动加剧,DOM 组分的来源比例会发生变化,内源比例会逐渐增大,新生的 DOM 中腐殖化程度会相对较低^[24]。Baker 等^[25]的研究也发现,随着人为活动的影响,河流水体 DOM 中类腐殖质峰会逐渐向类蛋白峰转移,这也侧面说明了村镇入河水体 DOM 组分受内源影响较大。

农田水体:通过测定 8 个流经农田耕地种植区水样的 EEMs 发现,该类水体主要检测出了紫外类腐殖质 A 峰以及类色氨酸 T 峰,其 A 峰与森林山区水样特征峰峰型基本一致,但农田耕地地区类腐殖质 A 峰荧光强度有增强的趋势,而类蛋白 T 峰强度则表现相对较弱。一方面,有研究表明农田及耕地中氮肥的施加会一定程度上加强土壤中微生物的活性,从而分解出大量的氧化酶,提高 DOM 中有机质的降解能力,施氮会加快类蛋白物质的降解,从而提高土壤的腐殖化水平^[26]。另一方面,临江河流域周围主要以丘陵山区地

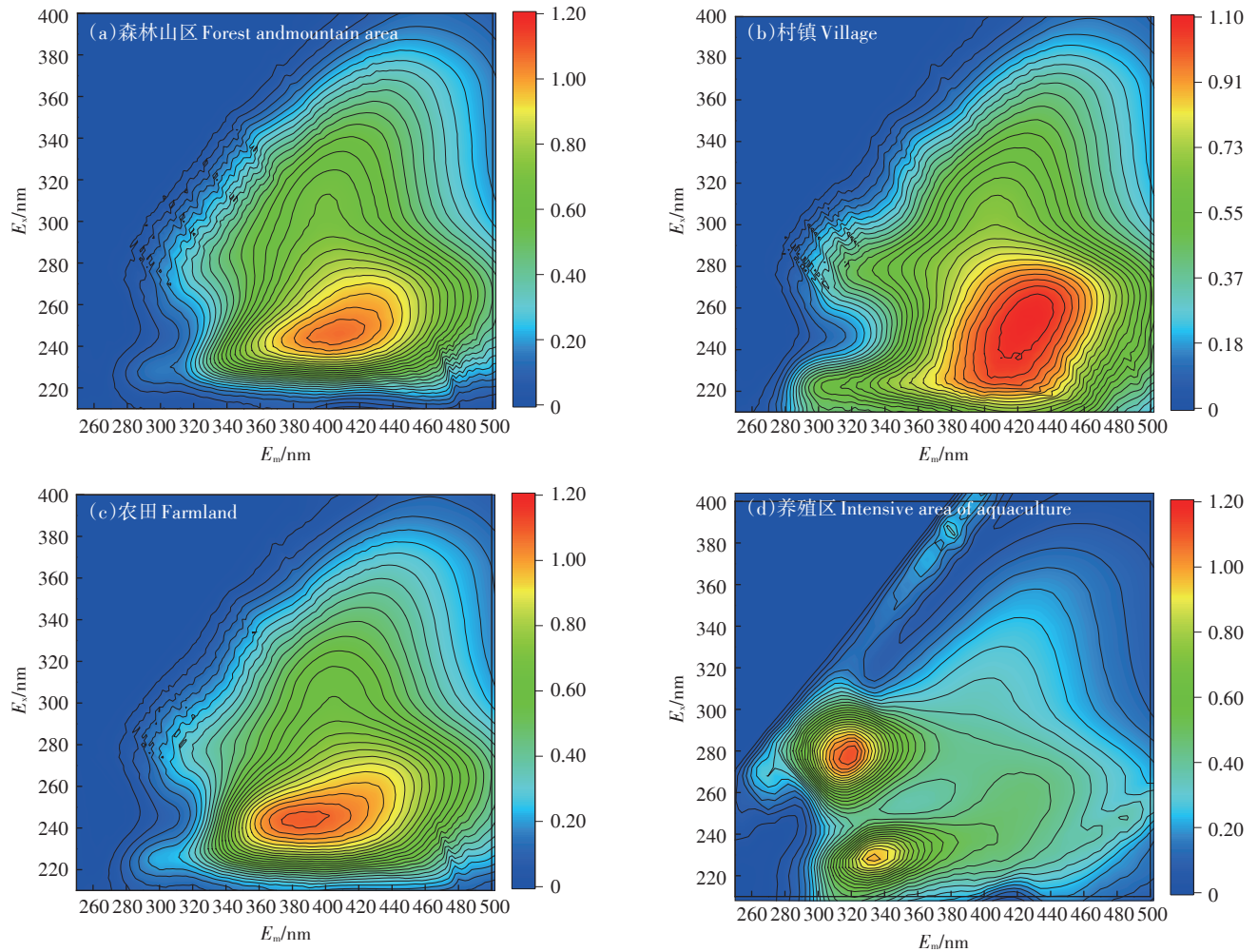


图2 代表性水样三维荧光光谱图
Figure 2 Three-dimensional fluorescence spectrum diagram of representative water samples

形为主,农田土地多以坡耕地为主,降雨引发的水土流失会导致大量陆源DOM输入河流,使得类腐殖质荧光强度增加^[27]。

养殖区域水体:从采集来的3个农村养殖及3个鱼塘养殖区水体的EEMs发现,该类水体存在2种较为明显的特征峰,分别是色氨酸类蛋白峰T和酪氨酸类蛋白峰B,其为畜禽养殖水体中普遍存在的荧光峰^[28],这是由于畜禽养殖废水主要由尿液、饲料残渣、夹杂粪便的圈舍冲洗水组成,水体中含有大量蛋白质。类蛋白荧光组分的增加可能是与细菌分解过程中产生的酶或是生物残骸中含有的大量芳环氨基酸结构有关,其中主要是自由分子与蛋白质、农药、腐殖质结构相结合的有机化合物,其荧光强度与生物群落的活性有关^[29]。朱爱菊等^[30]的研究表明在高密度的养殖水体中,残留的饵料以及鱼虾的代谢产物会导致水体中有机质维持在相对较高的水平,在细菌等微生物及生物细胞残留的蛋白酶作用下,含有大量蛋白质的有机物被水解并释放出氨基酸,导致水体中类色氨酸及类酪氨酸等类蛋白质荧光组分浓度显著增加。

2.2 DOM荧光组分的平行因子识别分析

采用PARAFAC方法对研究区域26个EEMs样本进行分析,结果如图3所示,针对临江河流域样本共解析出了2类3个荧光组分,其中包括2个类腐殖质组分(C1、C2)和1个类蛋白质组分(C3),将解析得到的荧光组分与在线开放荧光数据库(<https://openfluor.lablib-cate.com>)中前人已发表的文章进行比较(表3),将相似度阈值设定为95%,以获取对应组分的化学解释^[31]。

组分C1($E_s/E_m=262\text{ nm}/452\text{ nm}$)、C2($E_s/E_m=242\text{ nm}/400\text{ nm}$ 和 $E_s/E_m=308\text{ nm}/400\text{ nm}$)均属于类腐殖质荧光组分。其中C1存在1个激发峰和1个发射峰,属于短波类腐殖质物质,对应传统的A峰位置。该组分通常被认为是一种陆源输出的腐殖质物质,随着流域内陆源养分的输入而增加,是富营养化水体DOM的重要组成部分^[32]。组分C2存在2个激发峰和1个发射

峰,主要为类富里酸物质,其分子结构方面芳香核的聚合度较小,溶解能力强,易光解且生物可利用性差^[33]。C2中的短波激发峰($E_s/E_m=242\text{ nm}/400\text{ nm}$)更靠近传统A峰的位置,而长波激发峰($E_s/E_m=308\text{ nm}/400\text{ nm}$)的发射波长相较于通常报道的C峰有些蓝移,该现象可能与类富里酸分子结构中芳香性的降低、共轭键的减少以及官能团结构的简化有关^[15]。

组分C3($E_s/E_m=230\text{ nm}/330\text{ nm}$ 和 $E_s/E_m=280\text{ nm}/330\text{ nm}$)主要表示色氨酸类蛋白质物质,存在2个激发峰和1个发射峰,C3中的短波激发峰($E_s/E_m=230\text{ nm}/330\text{ nm}$)更靠近传统T₁峰的位置,长波激发峰($E_s/E_m=280\text{ nm}/330\text{ nm}$)对应T₂峰。有研究表明,C3组分常被视为化粪池系统、家禽粪便及农田渗滤液等人为排放的重要标志,与自生源产生的蛋白质成分或其降解产生的氨基酸类产物密切相关^[34]。在临江河流域,农村污水的输入是DOM中类蛋白组分的主要来源之一,而污水中养分又会刺激藻类的生长,说明藻类的生产活动也是C3组分的另一重要来源。有研究表明,在浮游植物生物量较高的富营养化水体中,浮游植物水华期间所残留浮游植物的微生物降解是DOM积累的重要来源^[32]。以组分C3为代表的类蛋白荧光主要来自农业生产和农村生活所产生的污染物,该类蛋白物质的荧光激发波长处于紫外光区范围内,光子产率较高,荧光强度值相对较高且易于检测,常用来表征河流水质的有机污染状况^[35]。钟润生等^[23]的研究发现,激发波长220~230 nm的类蛋白质荧光较为稳定,不易受溶液化学条件影响,在化学条件等因素改变后,没有出现明显的红移和蓝移现象,其荧光强度值比较稳定,可以用来识别污染水体的溶解性有机物污染源。此外,临江河流域水体的pH值整体在7~9之间且金属离子背景值较低,这意味着金属离子对色氨酸发光过程的辐射跃迁影响较小,荧光峰位置移动的可能性很小^[36]。因此,在临江河流域识别到具有类蛋白荧光T峰的村镇混合水体、农田及养殖区域水体中,

表3 水体DOM中3个荧光组分特征

Table 3 Characteristics of the three fluorescence components in water DOM

组分 Component	类型 Type	本研究 The research		其他文献 Other literature		参考文献 Reference
		E_s/nm	E_m/nm	E_s/nm	E_m/nm	
C1	紫外类富里酸	262	452	230~260	380~480	[37]
C2	紫外类富里酸	242/308	400	230~260	380~480	[38]
	可见类富里酸			300~380	400~480	
C3	色氨酸类 蛋白质	230/280	330	230~260	300~350	[9]

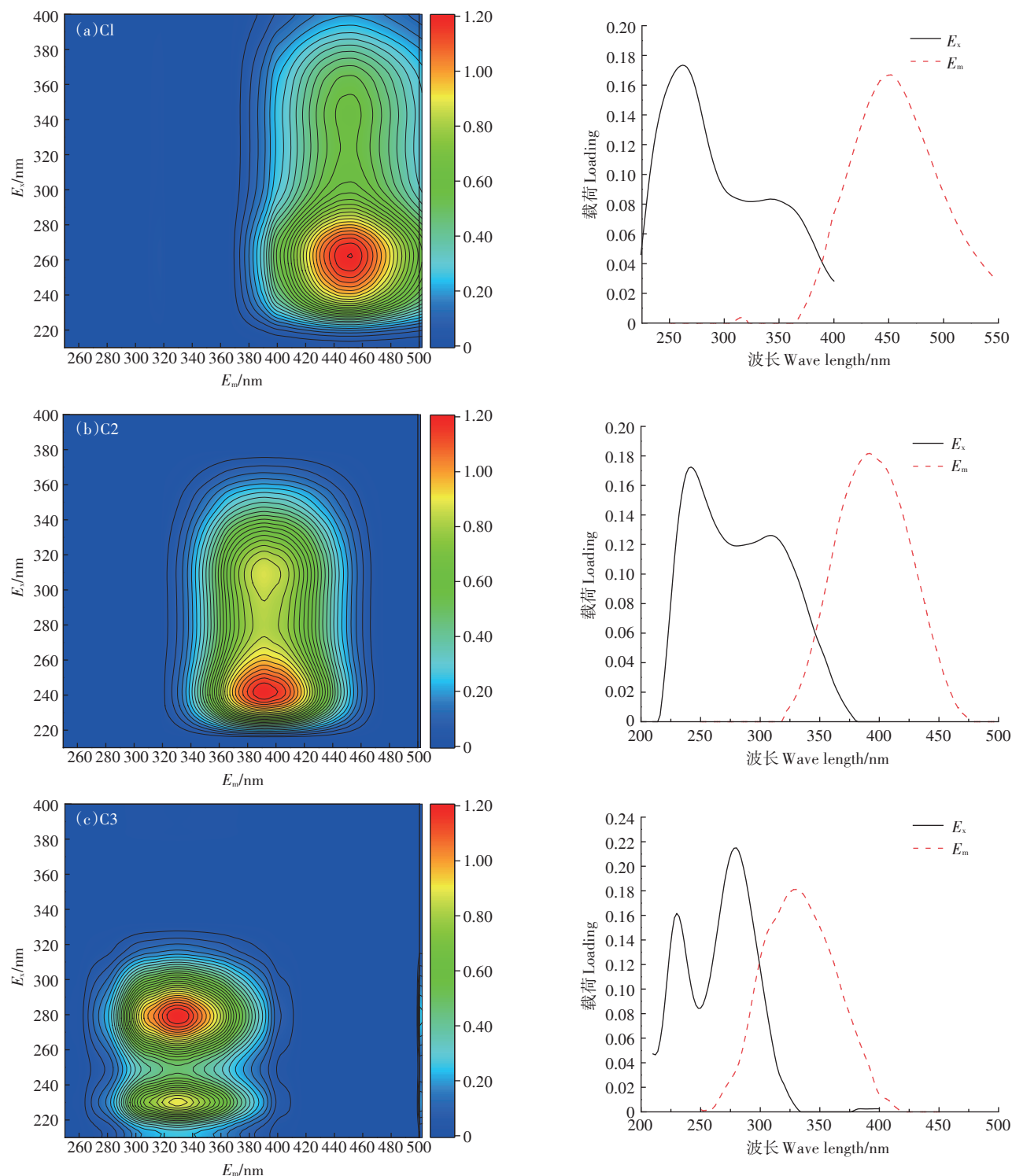


图3 三维荧光-平行因子分析模型识别的3种荧光组分

Figure 3 Three fluorescence components identified by the three-dimensional fluorescence-parallel factor analysis model

以组分C3为代表的较稳定的类蛋白荧光物质可以初步作为研究河段溶解性有机物的有效示踪参数。

2.3 河流荧光参数

研究河段不同土地利用类型排放源荧光参数

(FI、HIX、BIX 和 FRL)如图4所示,由图4可知,临江河流域入河水体中,森林山区及农田排水FI值介于1.40~1.48之间,而村镇及养殖区排出水体的FI值则介于2.28~2.35之间,表现出明显的内源特征(FI>1.9)。

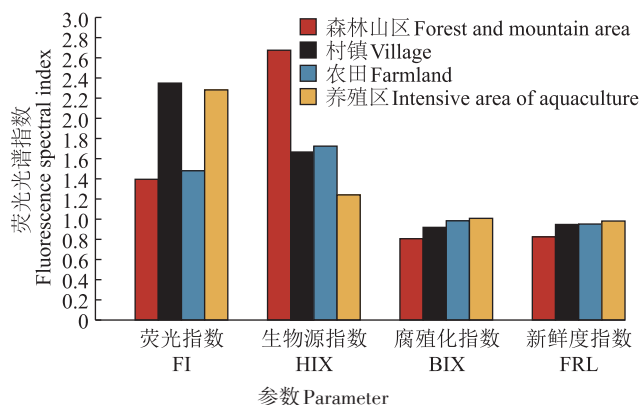


图4 荧光参数特征

Figure 4 Fluorescence parameter characteristics of DOM

HIX指数展示了水体DOM的腐殖化程度(表1),研究区域水体HIX值均小于3,且大部分处于1.5~3.0之间,森林山区段河流HIX值最高为2.68,而村镇、农田及养殖区水体HIX值稍低(分别为1.67、1.72、1.24),表明这三类水体DOM呈现弱腐殖质特征。荧光参数BIX则显示了水体DOM的自生源程度(表1),临江河流域水体仅养殖区BIX指数(均值1.01)超过1.0,其他均在0.8~1.0之间。FRL可以表征新生DOM在整体中的占比(表1),表现为养殖区最高(0.98),农田耕地区(0.95)及村镇区(0.95)次之,森林山区最低(0.82),这与BIX指数表现出的结果基本一致。

3 讨论

3.1 临江河流域水体DOM来源探讨

FI常用来定量表示DOM中荧光发射强度与吸收强度的比值,反映了DOM的分子量大小、芳香性和受污染程度,是衡量DOM的来源及降解程度的重要指标^[15]。FI值也常用于区分DOM的陆地来源和内源,有研究指出,陆源和内源两个极端的FI值分别约为1.4和1.9,例如,受人为活动影响较大的珠江流域FI值为1.86,而以陆源腐殖质输入为主要影响的长江流域FI值为1.49^[39]。临江河水体森林山区及农田耕地区DOM主要表现为以陆源输入为主,而村镇及养殖区水体则存在内源占据主导的特征。在临江河流域,FI值在反映人为活动影响较大的排放水体(如村镇生活污染源、养殖业污染源)方面更为敏感。这可能是由于农村生活污水及养殖水体在人为处理过程中生物物质较多的缘故,而山区及农田排水受人为影响较少,表现为典型的陆源腐殖质源的特性^[36]。这也在一定程度上说明受人类活动影响较大的河段DOM内源特征更强^[20]。

研究区域森林山区段河流DOM表现出较强的腐殖化特征,这与上游关门山水库及山区降雨渗流的影响密不可分。有研究表明,受人为干扰小、腐殖质含量丰富的水库型湖泊会向下游输入更多的陆源腐殖物质^[19]。而降雨径流及渗流在通过以林地及灌木枯落物等木质素含量较高的植被覆盖为主的土地后,会给水体带来更多芳香性结构且分子量更高的物质,稳定的大分子DOM进入河流,进而影响水体中的类腐殖质的含量^[18]。临江河流域村镇、农田及渔业水体DOM则呈现微弱腐殖质特征和较明显的内源特征,这主要是区域周边受到农村污水、农田灌溉退水、鱼塘换水等农业污染输入的影响,水体中浮游植物、藻类和微生物代谢旺盛,导致水体腐殖化指数相对较低。BIX常用来表征微生物自身源有机质和外源有机质的比例,从而评估微生物在DOM降解中的贡献率,BIX指数越高,说明微生物对DOM的降解能力越强^[34]。FRL常用来表征新生DOM所占比例,是用来衡量DOM中的新鲜源有机质的贡献率,是评估水体生物活性的重要依据^[24]。临江河流域养殖区的BIX指数较高(大于1.0)可能是受到人为活动产生的生活污水造成水体细菌等微生物活动增强,其中的细菌类生物含量大所致^[38]。同时,养殖区水体FRL值最高(0.98),也从侧面说明临江河流域养殖水体中“新生”的DOM占比更高,微生物以及藻类的活动更为旺盛,具有较大的新生内源DOM占比。而森林山区水体具有相对较弱的自生源特性,这与水体中存在的相对难降解的陆源大分子DOM(如腐殖质)含量有关^[39]。

整体而言,临江河流域DOM来源存在陆生源和生物源(内源)的共同作用。一方面,来自山区土壤、农田植被中丰富的陆生DOM随降雨产生的地表径流冲刷汇入河流,进一步分解产生荧光腐殖质^[27];另一方面,分布在临江河河道两侧的养殖业的废弃物、农村生活垃圾、高密度种养殖业带来的化肥饲料的高投放,给周边水体输入了大量氮磷、蛋白质等芳香性结构较低且易降解的营养物质,细菌和微生物通过分解利用这些有机物,从而导致河流中携带大量类蛋白质荧光物质^[28]。

3.2 DOM的荧光特征与水质参数指标的关系

对临江河流域DOM组分和各荧光光谱指标与各项水质的相关性分析如表4所示,结果表明,临江河流域紫外类富里酸C1与可见类富里酸C2存在显著相关关系($P < 0.01$),两者可能存在一定的共源性。朱爱菊等^[30]在对亚热带河口养虾塘水体的研究也表明

表4 不同指标之间的相关性分析
Table 4 Correlation analysis between different indicators

	C1	C2	C3	FI	BIX	HIX	pH	DO	TP	TN	FRL
C1	1										
C2	0.995**	1									
C3	0.205	-0.082	1								
FI	0.072	-0.032	0.391	1							
BIX	-0.579	-0.664	0.857**	0.137	1						
HIX	0.728**	0.846*	-0.608	0.225	0.037	1					
pH	0.671	-0.534	0.204*	0.391	-0.175	0.364	1				
DO	-0.236	0.537	-0.367*	0.047	-0.063	0.052	0.628	1			
TP	0.851*	-0.367	0.272	0.618	-0.125*	0.642	-0.247	0.437	1		
TN	0.379	-0.021	0.792*	-0.467	0.007	-0.020	0.326	-0.052	0.631	1	
FRL	0.471	0.634	0.462*	-0.162	0.859**	0.075	0.094	-0.721	-0.041	0.221	1

注: *在0.05级别(双尾)相关性显著, **在0.01级别(双尾)相关性显著。
Note: Significant at the 0.05 level(two-tailed), **significant at the 0.01 level(two-tailed).

紫外光短波类腐殖质与长波类腐殖质由相同荧光基团产生,主要以陆源为主,具有易光降解、生物可利用性差的特点。组分C1与总磷(TP)呈显著相关关系($P<0.05$),组分C3与总氮(TN)呈显著相关关系($P<0.05$)。张紫薇等^[40]在对岗南水库的研究中发现,TN、氨氮、溶解性总磷等营养盐是DOM的荧光组分及特征重要的环境影响因子之一。冯可心等^[41]在丹江口水库中同样发现,DOM组分与TP、TN、氨氮等营养盐相关性较好。由此可见,水体中荧光组分及特征与氮、磷等元素的迁移转化密切相关。临江河流域水体溶解氧值(DO)与C3组分呈显著负相关关系,说明水体中类蛋白质物质受到水体DO含量的影响,这可能与DO变化影响水体微生物活性有关。此外,HIX与类腐殖组分(C1、C2)之间存在显著正相关关系,而BIX与C3之间也呈正相关关系($P<0.01$)。这表明水体中溶解性有机物的组分及其来源之间具有一致性的变化模式。杨欣等^[42]在对店埠河农业小流域的研究中也发现了类似的现象,即BIX与蛋白质荧光呈显著的正相关关系($P<0.01$),而HIX与类蛋白质组分呈显著的负相关关系($P<0.01$)。同样,倪茂飞等^[43]在对喀斯特河流DOM光学参数关联性的研究中也发现HIX与腐殖质丰度正相关,但与络氨酸丰度呈负相关;新生生物源(HIX和FRL)与色氨酸丰度呈正相关。这些研究结果共同说明了水生环境中DOM的成分及其来源之间存在一致性变化特征。

4 结论

(1)基于临江河流域周边不同类型农业面源污染

输入情况,以土地利用方式为背景将临江河流域研究河段分为4类,研究发现不同类型水体溶解性有机质(DOM)的荧光特征差异显著,其中受到人为活动影响较小的森林山区水体只存在典型类腐殖峰A及类富里酸峰C,而临江河流域周边受农业面源污染输入影响较大的村镇、农田及畜禽养殖区域水体中除存在典型类腐殖峰外还出现了类蛋白峰B和T。

(2)采用EMMs-PARAFAC对临江河水体解析出2类3个荧光组分,分别为类腐殖质荧光组分C1、C2和类蛋白荧光组分C3;C1与C2具有同源性,组分C2中的长波激发峰发生明显的蓝移现象,类蛋白组分C3的位置则较为稳定,可作为临江河流域农业面源污染的溯源示踪参数。

(3)根据荧光特征参数指标分析,临江河流域山区及农田耕地水体DOM主要来源于陆源输入,而村镇及养殖区则具有内外源共同输入特征,特别是在养殖水体中,DOM的形成与微生物、细菌、浮游生物等生物活动密切相关,内源特征显著。DOM组分与总氮、总磷等水质指标之间存在显著相关关系,说明水体中荧光组分及特征与氮、磷等元素的迁移转化密切相关,与荧光特征参数之间的相关性分析也表明了该流域水体DOM组分及来源之间存在一致性变化特征。

参考文献:

[1] ZHI E, YU H, DUAN L, et al. Characterization of the composition of water DOM in a surface flow constructed wetland using fluorescence spectroscopy coupled with derivative and PARAFAC[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(9):5153-5161.
[2] DUAN P, WEI M, YAO L, et al. Relationship between non-point

- source pollution and fluorescence fingerprint of riverine dissolved organic matter is season dependent[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 823:153617.
- [3] DONG Y, LI Y, KONG F, et al. Source, structural characteristics and ecological indication of dissolved organic matter extracted from sediments in the primary tributaries of the Dagu River[J]. *Ecological Indicators*, 2020, 109:105776.
- [4] XIA X, DAI Z, RABEARISOA A H, et al. Comparing humic substance and protein compound effects on the bioaccumulation of perfluoroalkyl substances by *Daphnia magna* in water[J]. *Chemosphere*, 2015, 119:978–986.
- [5] 倪茂飞, 刘睿, 王志康, 等. 典型喀斯特河流汛期溶解性有机质空间变化及其光学参数的耦合关系[J]. *生态学报*, 2022, 42(7):2822–2833. NI M F, LIU R, WANG Z K, et al. Spatial pattern and interconnections of optical properties of dissolved organic matter during rainy season in a typical karst river[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2022, 42(7):2822–2833.
- [6] WILLIAMS C J, FROST P C, MORALES-WILLIAMS A M, et al. Human activities cause distinct dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems[J]. *Global Change Biology*, 2016, 22(2):613–626.
- [7] 何晨, 何丁, 陈春茂, 等. 傅里叶变换离子回旋共振质谱在溶解性有机质组成分析中的应用[J]. *中国科学:地球科学*, 2022, 52(12):2323–2341. HE C, HE D, CHEN C M, et al. Application of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry in molecular characterization of dissolved organic matter[J]. *Scientia Sinica (Terrae)*, 2022, 52(12):2323–2341.
- [8] SHANG Y, WEN Z, SONG K, et al. Natural versus anthropogenic controls on the dissolved organic matter chemistry in lakes across China: insights from optical and molecular level analyses[J]. *Water Research*, 2022, 221:118779.
- [9] 蔡文良, 许晓毅, 杜娟, 等. 嘉陵江重庆段 DOM 三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(3):276–281. CAI W L, XU X Y, DU X, et al. Parallel factor analysis with EEM on dissolved organic matter in Chongqing section of Jialing River[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(3):276–281.
- [10] 李晓洁, 高红杰, 郭冀峰, 等. 三维荧光与平行因子研究黑臭河流 DOM[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(1):311–319. LI X J, GAO H J, GUO J F, et al. Analyzing DOM in black and odorous water bodies using excitation-emission matrix fluorescence with PARAFAC[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(1):311–319.
- [11] 崔兵, 高红杰, 郑昭佩, 等. 基于三维荧光和二阶相关光谱的城市河流溶解性有机质组成及其空间分异特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(3):369–377. CUI B, GAO H J, ZHENG Z P, et al. Applying EEM coupled with 2D-COS to character structural composition of DOM and its spatial variations in an urban river[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, 37(3):369–377.
- [12] 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.
- [13] 黄宣谕. 改革开放以来农村环境治理的历史演进及其经验:以中央一号文件为中心的考察[J]. *甘肃农业*, 2023(2):64–69. HUANG X Y. The historical evolution and experience of rural environmental governance since the reform and opening up: a study centered on the No. 1 Central Document[J]. *Gansu Agriculture*, 2023(2):64–69.
- [14] 孟永霞, 程艳, 李琳, 等. 匹里青河夏季有色溶解性有机质 (CDOM) 分布特征及来源分析[J]. *环境化学*, 2020, 39(11):3213–3222. MENG Y X, CHENG Y, LI L, et al. Distribution characteristics and source analysis of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Piliqing River in summer[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(11):3213–3222.
- [15] 杨林章, 吴永红. 农业面源污染防控与水环境保护[J]. *中国科学院院刊*, 2018, 33(2):168–176. YANG L Z, WU Y H. Prevention and control of agricultural non-point source pollution and aquatic environment protection[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33(2):168–176.
- [16] URBAN J W, RASMUS B, COLIN A S et al. Emerging patterns in the global distribution of dissolved organic matter fluorescence[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(7):888–893.
- [17] 陈旭东, 高良敏, 顾昕, 等. 淮中游枯水期水体溶解性有机质光谱特征[J]. *环境污染与防治*, 2022, 44(10):1368–1373. CHEN X D, GAO L M, GU X, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter in the middle reaches of Huai River during dry season[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2022, 44(10):1368–1373.
- [18] 闫金龙, 江韬, 高洁, 等. 两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例[J]. *环境科学*, 2015, 36(3):869–878. YAN J L, JIANG T, GAO J, et al. Characteristics of absorption and fluorescence spectra of dissolved organic matter from confluence of rivers: case study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(3):869–878.
- [19] 卢松, 江韬, 张进忠, 等. 两个水库型湖泊中溶解性有机质三维荧光特征差异[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(2):516–523. LU S, JIANG T, ZHANG J Z, et al. Three-dimensional fluorescence characteristic differences of dissolved organic matter (DOM) from two typical reservoirs[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(2):516–523.
- [20] 宁成武, 包妍, 黄涛, 等. 夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化[J]. *环境科学*, 2021, 42(8):3743–3752. NING C W, BAO Y, HUANG T, et al. Sources and spatial variation of dissolved organic matter in summer water of inflow rivers along Chaohu Lake watershed[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(8):3743–3752.
- [21] 甘淑叔, 吴莹, 鲍红艳, 等. 长江溶解有机质三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(6):1045–1052. GAN S C, WU Y, BAO H Y, et al. Characterization of DOM (dissolved organic matter) in Yangtze River using 3-D fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(6):1045–1052.
- [22] 白小梅, 李悦昭, 姚志鹏, 等. 三维荧光指纹谱在水体污染源中的应用进展[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(1):172–180. BAI X M, LI Y Z, YAO Z P, et al. Application progress of three-dimensional excitation emission matrix fluorescence water pollution spectroscopy in source tracing of water pollution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(1):172–180.
- [23] 钟润生, 张锡辉, 管运涛, 等. 三维荧光指纹光谱用于污染河流溶解性有机物来源示踪研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(2):

- 347–351. ZHONG R S, ZHANG X H, GUAN Y T, et al. Three-dimensional fluorescence fingerprint for source determination of dissolved organic matters in polluted river[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(2): 347–351.
- [24] 白璐, 徐雄, 刘权震, 等. 武汉市不同类型天然水体中溶解性有机质的三维荧光光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(5): 1642–1647. BAI L, XU X, LIU Q Z, et al. Characterization and analysis of dissolved organic matter in different types of natural water in Wuhan by three-dimensional fluorescence spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(5): 1642–1647.
- [25] BAKER A, SPENCER R G M. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 333(1/2/3): 217–232.
- [26] 程蕾, 林开森, 周嘉聪, 等. 氮沉降对毛竹林土壤可溶性有机质数量与光谱学特征的影响[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(5): 1754–1762. CHENG L, LIN K M, ZHOU J C, et al. Effects of nitrogen deposition on the concentration and spectral characteristics of dissolved organic matter in soil in Moso bamboo plantations[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, 30(5): 1754–1762.
- [27] 凡非得, 王克林, 熊鹰, 等. 西南喀斯特区域水土流失敏感性评价及其空间分异特征[J]. *生态学报*, 2011, 31(21): 6353–6362. FAN F D, WANG K L, XIONG Y, et al. Assessment and spatial distribution of water and soil loss in karst regions, southwest China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2011, 31(21): 6353–6362.
- [28] 高贝贝, 王欣, 胡术刚, 等. 畜禽养殖废水的三维荧光特征[J]. *环境监测管理与技术*, 2022, 34(1): 60–63. GAO B B, WANG X, HU S G, et al. 3-D fluorescence characteristics of livestock and poultry breeding wastewater[J]. *Environmental Monitoring Management and Technology*, 2022, 34(1): 60–63.
- [29] HUDSON N, BAKER A, WARD D, et al. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the biochemical oxygen demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 391(1): 149–158.
- [30] 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.
- [31] 岳龙飞, 李洪波, 梁淑轩, 等. 白洋淀入淀河流溶解有机物沿程变化特征及来源解析[J]. *环境工程技术学报*, 2023, 13(3): 1050–1060. YUE L F, LI H B, LIANG S X, et al. Variation characteristics and source analysis of dissolved organic matter along the path in the river into Baiyangdian Lake[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2023, 13(3): 1050–1060.
- [32] 郭晓蕾, 孟凡生, 梁朱明, 等. 黄盖湖水体CDOM分布特征及来源分析[J]. *长江流域资源与环境*, 2023, 32(2): 365–373. GUO X L, MENG F S, LIANG Z M, et al. Distribution characteristics and sources of CDOM in Huanggai Lake[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2023, 32(2): 365–373.
- [33] 杨永锐, 史建超, 易齐涛, 等. 引黄水源水库平-丰水期有色可溶性有机物(CDOM)的来源、组成及差异分析[J]. *湖泊科学*, 2023, 35(5): 1–17. YANG Y R, SHI J C, YI Q T, et al. Variation analysis of source and composition of CDOM in a source water reservoir of Yellow River diversion project during normal and wet season[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2023, 35(5): 1–17.
- [34] YANG X, YU X, CHENG J, et al. Impacts of land-use on surface waters at the watershed scale in southeastern China: insight from fluorescence excitation-emission matrix and PARAFAC[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 647–657.
- [35] BAKER A, INVERARITY R. Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality[J]. *Hydrological Processes*, 2004, 18(15): 2927–2945.
- [36] 程艳, 胡霞, 杜加强, 等. 西北内陆河城区段入河水体CDOM三维荧光光谱特征[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(7): 2680–2690. CHENG Y, HU X, DU J Q, et al. Characteristics of three-dimensional fluorescence on CDOM of the sewage into city segment of a typical northwest inland river[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(7): 2680–2690.
- [37] 刘东萍, 高红杰, 崔兵, 等. 白塔堡河底泥DOM组成结构的荧光光谱与多元统计模型表征[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(2): 249–257. LIU D P, GAO H J, CUI B, et al. Fluorescence spectra and multivariate statistical model characterization of DOM composition structure of Baitapu River sediment[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(2): 249–257.
- [38] 张欢, 崔康平, 张强, 等. 派河水体中DOM的光谱分析及其来源解析[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(2): 227–234. ZHANG H, CUI K P, ZHANG Q, et al. Spectral analysis and source analysis of dissolved organic matter in Pai River[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(2): 227–234.
- [39] 杜士林, 李强, 丁婷婷, 等. 沙颍河流域水体中溶解性有机质(DOM)的荧光光谱解析[J]. *环境化学*, 2019, 38(9): 2027–2037. DU S L, LI Q, DING T T, et al. Fluorescence spectra analysis of DOM in water of Shaying River basin[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(9): 2027–2037.
- [40] 张紫薇, 周石磊, 张甜娜, 等. 岗南水库沉积物溶解性有机物光谱时空分布特征及环境意义[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(9): 3598–3611. ZHANG Z W, ZHOU S L, ZHANG T N, et al. Spatiotemporal evolution and environmental significance of dissolved organic matter (DOM) in sediments of Gangnan Reservoir[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 41(9): 3598–3611.
- [41] 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.
- [42] 杨欣, 吴支行, 叶寅, 等. 店埠河农业小流域水体溶解性有机质三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(3): 978–983. YANG X, WU Z H, YE Y, et al. Parallel factor analysis of fluorescence excitation emission matrix spectroscopy of DOM in waters of agricultural watershed of Dianbu River[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(3): 978–983.