

东平湖 CDOM 吸收光谱特性及其来源解析

姚昕^{1,2}, 吕伟伟², 刘延龙², 张保华², 高 光^{1*} (1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 湖泊与环境国家重点实验室, 江苏南京 210008; 2. 聊城大学环境与规划学院, 山东 聊城 252000)

摘要: 为分析东平湖有色可溶性有机物(CDOM)吸收特性、来源和空间分布的季节变化, 分别于 2013 年 8、12 月以及 2014 年 3 月采集了 35 个表层水样, 分析了各基本水质参数、CDOM 吸收系数 $[a(440)]$ 、比吸收系数 $[a^*(440)]$ 和相对分子量参数 M 值的分布规律及 CDOM 吸收系数与水质参数之间的相关关系。结果表明: 东平湖 CDOM 吸收系数 $a(440)$ 呈现出枯水期>丰水期>平水期的规律, 空间分布与 CDOM 比吸收系数 $[a^*(440)]$ 相似。 M 值呈现出丰水期<平水期<枯水期的变化趋势。丰水期 CDOM 吸收系数与叶绿素 $a(\text{Chla})$ 具有显著相关关系; 丰、平水期两季 CDOM 吸收系数与 DOC 存在显著相关关系。丰水期 CDOM 同时受外源和内源输入的影响, 但以内源输入为主, 主要来源于浮游植物降解产物; 老湖镇湖区外源特征明显。平水期 CDOM 亦受内源和外源输入的双重影响, 但浮游植物的腐烂降解不是 CDOM 的主要来源; 北部湖区以外源输入为主。枯水期 CDOM 整体表现出较强的自生源特征, 但相关分析显示, 浮游植物降解并不是 CDOM 的主要来源, 自生源特征可能与挖沙活动导致的悬浮物浓度增高有关; 东南湖区因大汶河输入的影响呈现出较强的外源特征。利用东平湖丰、平水期两季 CDOM 浓度反演 DOC 浓度具有可行性。

关键词: 东平湖; CDOM; 吸收系数; 来源解析

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)08-3079-08

Absorption characteristics and source analysis of the CDOM in Dongping Lake. YAO Xin^{1,2}, LÜ Wei-wei², LIU Yan-long², ZHANG Bao-hua², GAO Guang^{1*} (1. Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. School of Environment and Planning, University of Liaocheng, Liaocheng 252000, China). *China Environmental Science*, 2018,38(8): 3079~3086

Abstract: To investigate the chromophoric dissolved organic matter (CDOM) absorption characteristics, sources and spatial-temporal patterns in Dongping Lake, 35 surface water samples were collected in August and December of 2013 and March of 2014, respectively. The water quality parameters, spatial distribution of the CDOM absorption coefficient at 440nm, carbon-specific CDOM absorption coefficient $[a^*(440)]$, the value of relative molecular size M , as well as the relationships between the CDOM and water quality parameters were studied. The $[a(440)]$ exhibited that the seasonal pattern was dry season > wet season > level period. The spatial distributions were similar to that of $[a^*(440)]$. The value of relative molecular size M exhibited that the seasonal pattern followed: dry season > level period > wet season. Significant correlation was found between the CDOM absorption coefficient and Chla in wet period. The correlation between CDOM absorption coefficient and DOC in both wet season and level period is also significant. In wet season, the CDOM was affected by both exogenous and endogenous inputs and endogenous input dominated the CDOM pool, which mainly came from phytoplankton degradation products. The exogenous characteristics in the area of Laohu Town were obvious. In level period, the CDOM was affected by both exogenous and endogenous inputs, however, the degradation of phytoplankton was not the main source of the CDOM. The CDOM in the Northern lake was dominated by exogenous input. In dry season, the CDOM was mainly affected by endogenous input, and the degradation of phytoplankton was not the main source of the CDOM. It was speculated that its autogenetic characteristics may be related to the increase of suspended matter caused by dredging activities. The Southeast lake showed strong exogenous characteristics which was influenced by Dawen River. Inferring the concentration of DOC by the CDOM concentration was somehow feasible in the wet season and level period in Dongping Lake.

Key words: Dongping Lake; chromophoric dissolved organic matter; absorption coefficients; source analysis

有色可溶性有机物(CDOM)是水体光学活性物质的重要组成部分, 是水体中溶解有机物(DOM)中具备带色光学性质的部分, 主要是来自土壤和动植物降解的产物, 由腐植酸和富里酸等一系列物质组成^[1]。CDOM 对光的衰减作用主要表现为吸收, 它的光谱吸收特性与溶解有机碳(DOC)的浓度密切相关,

通过对 CDOM 吸收的测定, 有助于了解 CDOM 的来源及水生生态系统中碳循环的过程, 在水环境及水

收稿日期: 2018-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41301544); 中国博士后科研基金项目(2015M571831); 山东省自然科学基金项目(ZR2012DQ003)

* 责任作者, 研究员, gaoguang@niglas.ac.cn

生生态系统中具有重要的地位^[2].

CDOM 因其重要性及其化学组成、结构和来源的复杂性,一直是生物地球化学领域的研究热点之一,近年来在内陆湖泊中也开展了大量的研究工作.例如,张运林等^[3]研究了云南高原湖泊 CDOM 的吸收特性,发现不同湖泊水体 CDOM 含量变化显著;姜光甲等^[4]利用 CDOM 吸收系数建立多元线性模型估算了太湖水体表层 DOC 浓度,并构建了湖泊水体 DOC 浓度的遥感反演模式;陈晓玲等^[5]研究了长江中游湖泊 CDOM 光学特性及其空间分布差异,发现 CDOM 吸收系数在洪湖最高,梁子湖最低;黄昌春等^[6]通过研究太湖 CDOM 紫外吸收特性及其分子量时空分布特征,发现太湖不同湖区 CDOM 分子量相对大小变化显著.有研究表明,波长 250nm 和 365nm 处的吸收系数比值 $a(250)/a(365)$ 能够较好的追踪 CDOM 相对分子量的大小^[7],而波长 465nm 和 665nm 处的吸收系数比值 $a(465)/a(665)$ 可以用来反演与 CDOM 相关的芳香烃化合物^[8],由此可见,紫外线(UVR)波长范围内的吸收系数包含了 CDOM 分子结构和组成等信息;目前已有较多工作基于 UVR 波长范围内的吸收系数对 CDOM 的分子结构和组成进行表征,而关于东平湖 CDOM 吸收特性的研究较少报道.

东平湖作为黄河下游水域面积第二大的淡水湖泊,是南水北调东线工程以及山东省西水东送工程的主要调蓄湖之一,近年来,东平湖水体富营养化及有机污染较为严重^[9].本研究根据 3 期东平湖水体的水质参数和光学参数,对东平湖不同时期东平湖水体 CDOM 吸收特征及来源进行分析,以期对东平湖水质污染的治理和遥感监测预警系统提供依据.

1 材料与方法

1.1 野外样品的采集

分别于 2013 年 8 月 18~20 日(丰水期,A)、2013 年 12 月 1~3 日(平水期,B)和 2014 年 3 月 9~11 日(枯水期,C)对东平湖进行 3 次采样,期间使用 GPS 定位系统对采样点进行精确定位,由于东平湖中水生生物、渔网的分布以及采砂船作业的影响,3 次采样的采样点位置略有差别(图 1).3 次调查采样分别设置了 35 个采样点进行水样采集(图 1),使用处理后的采样瓶采集约 500mL 水样并立即置于保温箱中用冰

块低温保存,并于采样结束后直接送与中国科学院南京地理与湖泊研究所光学实验室进行过滤预处理,然后放入冰箱内冷藏、冷冻保存.其余水质参数如 CDOM 吸收系数、溶解性有机碳(DOC)、化学需氧量(COD)、叶绿素 a(Chla)、总氮(TN)、总磷(TP)均控制在采样结束后的 2~3d 内测定完成.

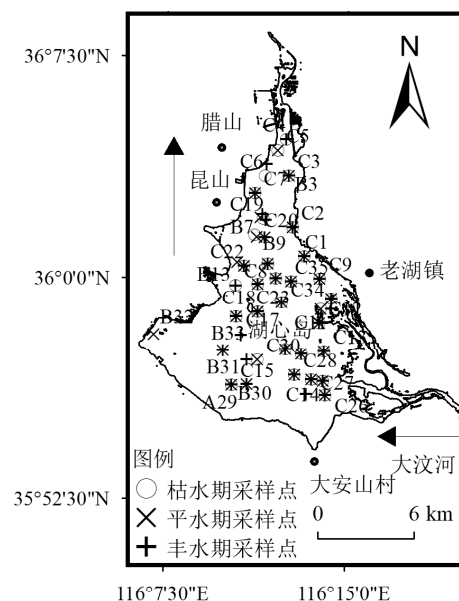


图 1 东平湖采样点示意

Fig.1 Sampling sites in Dongping Lake

1.2 CDOM 吸收系数与其他水质参数的测定

全部水样经 0.2 μ m 孔径的 Millipore 滤膜过滤后低温保存,吸收系数 $[\alpha(\lambda)]$ 的测定以超纯水作参考水样,采用 UV-2450PC 型分光光度计在 240~800nm 波长范围内测定吸光度,然后根据(1)式计算 CDOM 吸收系数,再根据(2)式对计算结果进行散射效应的校正,得到校正后的吸收系数^[10].

$$[a'(\lambda)] = 2.303 \times [D(\lambda)] / r \quad (1)$$

$$[a(\lambda)] = [a'(\lambda)] - [a'(700)] \times \lambda / 700 \quad (2)$$

式中: $a(\lambda)$ 为波长 λ 下的吸收系数, m^{-1} ; $a'(\lambda)$ 为波长 λ 下的未校正吸收系数, m^{-1} ; λ 为波长,nm; $[D(\lambda)]$ 为吸光度; r 为光程路径,m.

由于 CDOM 组分复杂,其浓度无法直接测定,常用 280,350,440nm 波长处的吸收系数表征其相对浓度^[11-13],吸收系数越大,表示 CDOM 浓度越高.姚昕等^[14]研究表明,东平湖水体 CDOM 在 440nm 波长处的吸收系数可以较好的表征其浓度,故本研究采用 CDOM 在 440nm 的吸收系数 $[a(440)]$ 来表示 CDOM

浓度。

将水样经灼烧过的 Whatman GF/F 膜过滤后于 TOC 分析仪(TOC-L CN200, 岛津)测定 DOC 浓度(mg/L); COD 采用高锰酸盐法测定^[15]; 采用分光光度法测定 Chla 浓度, 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定 TN 浓度, 钼酸铵分光光度法测定 TP 浓度; 具体测定方法参考标准方法^[16]。

1.3 CDOM 吸收光谱特征值的计算

CDOM 的光谱特征与 DOM 的组分和浓度紧密相关, 通过式(3)可以将 CDOM 吸收系数标准化, 表征单位 DOC 浓度的 CDOM 对光的吸收能力^[17]:

$$[a^*(\lambda)] = [a(\lambda)] / [\text{DOC}] \quad (3)$$

式(3)中, $[a^*(\lambda)]$ 和 $[a(\lambda)]$ 分别表示为波长在 λ 处的 CDOM 比吸收系数和吸收系数, 单位分别为 $\text{L}/(\text{mg C} \cdot \text{m})$ 和 m^{-1} 。

CDOM 分子量参数 M 值与 CDOM 分子量的大小成反比, M 值为 250, 365nm 波长处吸收系数的比值^[2, 18], 即:

$$M = a(250) / a(365) \quad (4)$$

1.4 分析与统计

半变异函数是地统计学中特有的工具, 是地统计学分析的基础, 变异函数是研究空间变异的关键函数^[19], 公式为:

$$r(x, h) = \frac{1}{2} \text{Var}[Z(x) - Z(x + h)] \quad (5)$$

式中: $r(x, h)$ 为半变异函数值; $Z(x)$ 为区域化变量在 x 处的值; $Z(x+h)$ 为距离 x 点 h 处的值。由于采样点往往是离散的, 半变异函数很难直接求得, 一般是在选定半变异函数理论模型(如球状模型)之后, 拟合实验半变异函数值, 求解理论模型的参数, 如块金值(C_0)、偏基台值(C)和变程(a)^[19], 实验半变异函数公式为:

$$r(h) = \frac{1}{2N(h)} \times \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (6)$$

式中: h 为两采样点之间的步长, 即采样点之间的间隔距离; $N(h)$ 为间隔 h 的样本对数; $Z(x_i)$ 为某一个随机采样点的实测值。

在最优拟合模型的选取中, 主要根据模型拟合参数中的标准平均值(ME)最接近于 0、平均标准误差(ASE)与均方根误差(RMS)最为接近以及标准方根预测误差(RMSS)最接近于 1 来判别。半变异函数

的最优拟合模型确定后, 其模型参数具有重要意义, C_0 表示随机性变异的大小, C 表示结构性变异的大小, a 表示变量存在空间相关性的范围, 而基台值(C_0+C)表示总体变异程度的大小, 通过块金系数 $C_0/(C_0+C)$ 可以表示随机性变异占总变异的大小, 一般认为当 $C_0/(C_0+C) < 0.25$ 时, 表明其空间变异主要受结构性因素影响, 在 0.25 至 0.75 之间时, 表明其空间变异受结构性和随机性因素的共同作用, > 0.75 时, 表明变量在该区域内主要受随机性因素影响^[20-21]。其主要含义如表 1 所示。

表 1 块金系数 $C_0/(C_0+C)$ 示意
Table 1 The coefficient of $C_0/(C_0+C)$

块金系数 $C_0/(C_0+C)$	随机性因素	结构性因素
<0.25		湖泊水文状况、湖泊底泥、土壤等
0.25~0.75	受两者共同作用影响	
>0.75	围网养殖、径流注入、人 工挖沙等	

在对数据的处理分析中, 使用 ArcGIS 10.2 中地统计分析模块(Geostatistical Analyst)统计分析 [$a(440)$], 并制图; 利用 SPSS 24.0 软件对所测数据进行描述性分析、单因素方差分析以及相关分析。 $P > 0.05$ 是未达到显著检验水平, $0.01 < P < 0.05$ 是显著水平, $P < 0.01$ 是极其显著水平。3 次调查采样的水季划分: 2013 年 8 月为丰水期(A), 2013 年 12 月为平水期(B), 2014 年 3 月为枯水期(C), 枯水期去除异常值表示为 C^* 。

2 结果与分析

2.1 东平湖基本水质参数

通过对 3 次调查采样的基本水质参数进行统计分析, 发现各时期的基本水质参数变化的范围较大, 说明东平湖存在着显著的时空差异性。在丰、平两季, 东平湖 TN 分别为 0.79~4.38mg/L、0.39~0.65mg/L, 平均 (2.96 ± 1.06) , (0.52 ± 0.78) mg/L, 而 TP 分别为 0.04~0.17mg/L、0.01~0.09mg/L, 平均 (0.07 ± 0.02) , (0.03 ± 0.16) mg/L, 不同季节的东平湖水质在 III 至 IV 类^[22]。Chla 的浓度随季节变化的波动较为明显, 丰水期 Chla 浓度均值 (51.80 ± 18.15) mg/L, 而平水期深秋和枯水期初春的 Chla 浓度均值分别仅为

(6.43 ± 2.47), (2.18 ± 1.15)mg/L.在丰水期Chla的较高值主要位于北部湖区的 6~9 号点,较小值均位于东南湖区的 12、29~32 号点,呈现出由北部湖区至南部大安山村沿岸向东南湖区递减的趋势;平水期Chla 的较高值位于东北部老湖镇沿岸的 1~2、17 号点以及位于湖心岛附近的 32~35 号点,呈现出由老湖镇沿岸至湖心岛向北部以及东南部递减的趋势;枯水期Chla 的较大值位于北部湖区昆山沿岸的 19~22 号点,呈现出由昆山沿岸向两侧递减的趋势.参照Chla 富营养化分级标准^[23],东平湖在丰水期处于中富-富营养化水平,而在平水期与枯水期处于中营养-轻富营养化水平.

相关性分析发现,丰水期和平水期 DOC 与 COD 之间具有极显著的正相关关系(决定系数分别为 0.791,0.812, $P < 0.01$),说明其两者具有相似的空间分布特征.丰水期 DOC 与 COD 的均值分别为 (3.79 ± 0.30), (6.94 ± 0.83)mg/L,均呈现出由老湖镇沿岸向西南递减的趋势;平水期 DOC 与 COD 的均值分别为 (4.17 ± 0.58), (3.48 ± 0.77)mg/L,均呈现出北部昆山沿岸、湖心岛附近以及大汶河入湖口附近浓度较高,东南沿岸浓度较低的分布趋势;而枯水期 DOC 的均值为 (4.03 ± 0.10)mg/L,较大值出现在湖心岛附近以及东南湖区的 29~33 号点附近,较低值则分布在大汶河北部入湖口附近的 10~12 号点,呈现出湖心及西南部湖区浓度较高,北部出湖口及大汶河入湖口附近浓度较低的分布趋势,枯水期 COD 的均值为 (3.09 ± 0.21)mg/L,较低值位于大汶河北部入湖口至东平湖西岸的条带状区域附近的 8~10、21~25 号点,呈现出由此区域向南北两侧递增的分布趋势.

2.2 CDOM 光谱吸收特征

如表 2 所示,丰、平、枯 3 期 [$a(440)$] 分别为 $0.54 \sim 0.89 \text{ m}^{-1}$ 、 $0.28 \sim 1.27 \text{ m}^{-1}$ 和 $0.25 \sim 14.82 \text{ m}^{-1}$,均值分别为 (0.66 ± 0.09), (0.41 ± 0.18), (1.15 ± 3.13) m^{-1} ; 枯水期 CDOM 吸收系数取值较高的原因是存在 4 个异常值(位于西南湖区),剔除异常值后,3 期东平湖各采样点的 CDOM 吸收光谱趋势均呈现出高度的一致性,在 700nm 之后基本为 0,在短波波段(280~500nm)呈指数上升的趋势(图 2).

对比分析 3 个时期的 CDOM 吸收光谱(280~500nm)发现,东平湖的 CDOM 吸收系数存在着显著

的差异性(图 2、图 3、表 2),枯水期的值最高,丰水期次之,而平水期的值最小.由图 3 可知,丰水期 [$a(440)$] 的较高值位于老湖镇沿岸的 1 号点以及大汶河北部入湖口附近的 15~17 号点附近,最低值则位于湖西岸的 30 号点附近,呈现出由大汶河北部入湖口以及老湖镇沿岸向西南岸递减的趋势;平水期 [$a(440)$] 的较高值位于北部湖区的 3~8 号点附近,最小值位于南部湖区的 29 号点,呈现出由北部湖区向南部湖区递减的趋势;枯水期 [$a(440)$] 的较高值位于西南湖区的 16、31~33 号点,最小值位于南部湖心的 29 号点,呈现出西南沿岸有机物浓度最高,大汶河入湖口附近以及北部出湖口附近次之,东平湖由南至北的主要航道区域最低的分布趋势.

表 2 东平湖丰(A)、平(B)、枯(C)期 [$a(440)$]、 [$a^*(440)$]、 M 值描述性统计

Table 2 Statistical results of [$a(440)$], [$a^*(440)$] and the value of M in Dongping Lake

采样时间	参数	[$a(440)$] (m^{-1})	[$a^*(440)$] [$\text{L}/(\text{mgC} \cdot \text{m})$]	M 值
丰水期	均值	0.66 ± 0.09	0.17 ± 0.02	8.10 ± 0.44
	范围	$0.54 \sim 0.89$	$0.14 \sim 0.21$	$7.08 \sim 8.87$
平水期	均值	0.41 ± 0.18	0.10 ± 0.04	9.97 ± 0.87
	范围	$0.28 \sim 1.27$	$0.06 \sim 0.24$	$6.53 \sim 11.00$
枯水期	均值	1.15 ± 3.13	0.28 ± 0.74	11.27 ± 2.71
	范围	$0.25 \sim 14.82$	$0.06 \sim 3.45$	$2.10 \sim 13.04$

CDOM 比吸收系数 [$a^*(\lambda)$] 可以表征 CDOM 对光的吸收能力,通过对 [$a^*(\lambda)$] 空间分布的差异可区分 CDOM 来源和类型^[24].由表 2 可知,东平湖丰、平和枯水期 [$a^*(440)$] 的均值分别为 (0.17 ± 0.02), (0.10 ± 0.04), (0.28 ± 0.74) [$\text{L}/(\text{mgC} \cdot \text{m})$].从图 3 来看,3 期 [$a^*(440)$] 与 [$a(440)$] 均具有相似的空间分布,分别对两者进行相关性分析(表 3),发现 [$a^*(440)$] 与 [$a(440)$] 存在极显著的正相关性($P < 0.01$),这与前人的^[17,25]研究结果一致,较高的 CDOM 吸收系数对应着较高的 CDOM 比吸收系数.在剔除枯水期西南湖区的 4 个异常值后,通过单因素方差分析(ANOVA),丰水期和平水期 [$a^*(440)$] 之间存在极显著差异性($P < 0.01$),平水期和枯水期 [$a^*(440)$] 之间相互之间存在着显著差异性($P < 0.05$),说明在把枯水期西南湖区的异常值剔除后,丰水期、平水期和枯水期的 CDOM 来源存在显著差异.

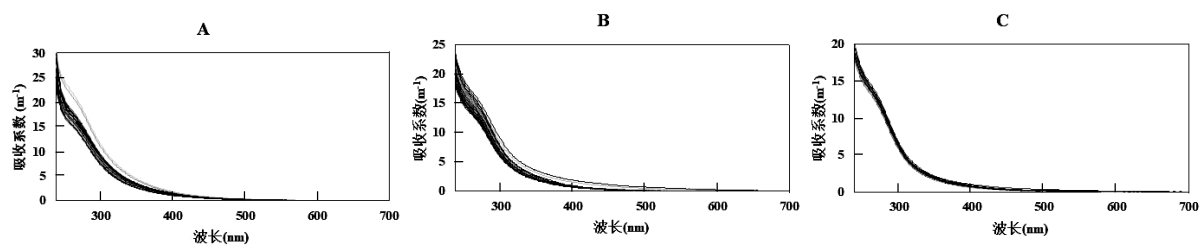
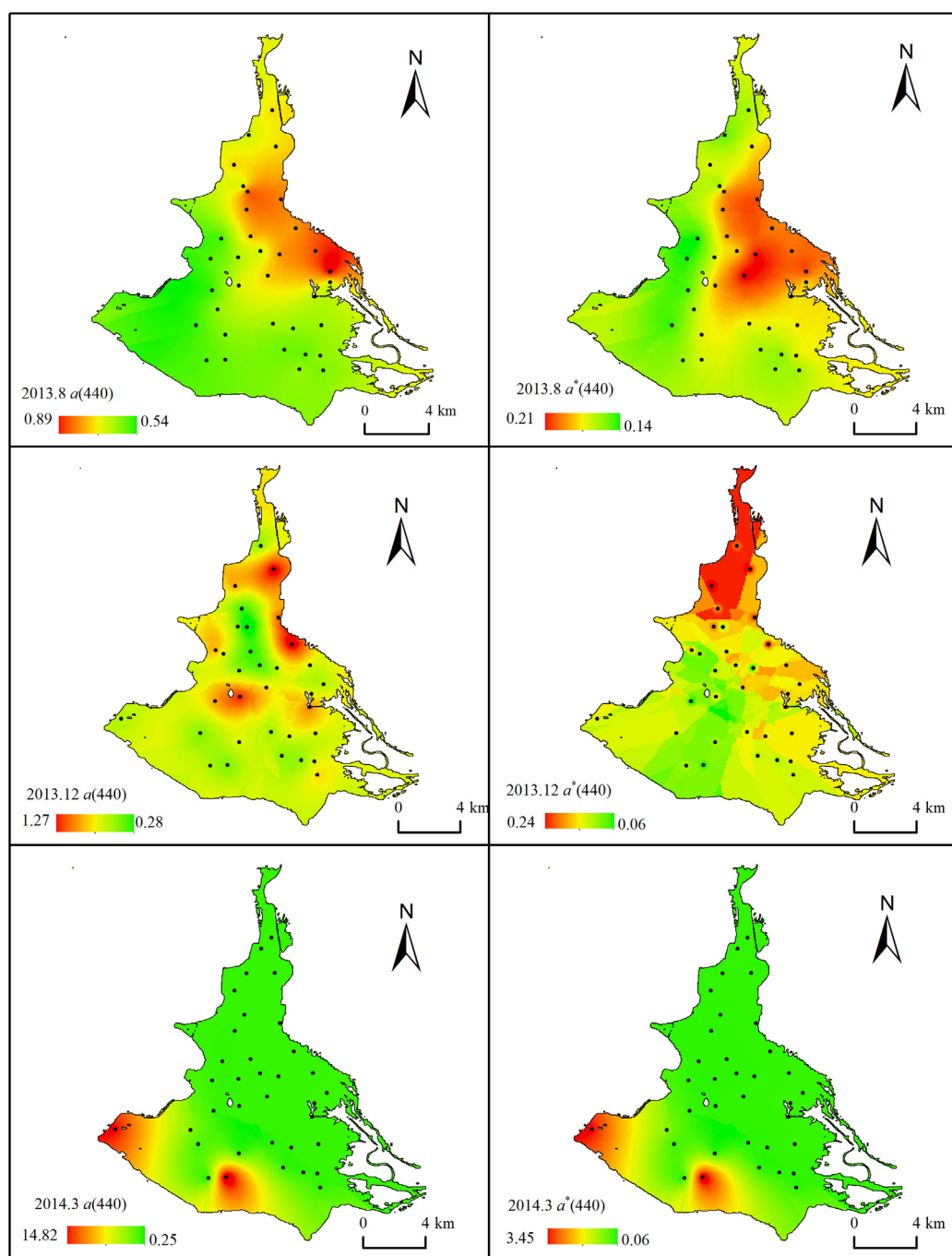


图2 东平湖丰(A)、平(B)、枯(C)水期 CDOM 光谱吸收系数

Fig.2 Absorption coefficients of CDOM in Dongping Lake

图3 东平湖丰、平、枯水期 $[a(440)]$ 和 $[a^*(440)]$ 空间分布Fig.3 Spatial distribution of $[a(440)]$ and $[a^*(440)]$ in Dongping Lake

2.3 M 值对 CDOM 组成和来源的指示意义

M 值可以较好的反映出 CDOM 分子量的大小,其值越小,分子量越大^[2].由表 2 可知,丰水期、平水期及枯水期 M 值均值分别为 8.10±0.44、9.97±0.87 和 11.27±2.71,丰水期<平水期<枯水期,表明 3 期 CDOM 分子量为丰水期>平水期>枯水期,与前人研究的结果类似^[18],这主要是由于 CDOM 分子量的大小与其内部腐殖酸含量呈正比,丰水期湖泊中生物种类和数量众多,尤其是浮游植物的数量显著大于平水期与枯水期,加之河流携带的有机成分较多,导致湖泊内腐殖化程度较高.通过对 M 值与[a(440)]相关性分析发现(表 3),3 期的 M 值与[a(440)]均具有显著的负相关关系,说明在丰水期受大汶河及陆源径流注入的影响,CDOM 分子量由老湖镇沿岸向西南呈现出递减的趋势,在平水期 CDOM 分子量由北部腊山码头附近向南呈现出递减的趋势,枯水期在西南湖区的分子量较大,受大汶河注入的影响在东南部水域分子量次之,而在湖心岛附近的分子量最小.

表 3 [a(440)]与 DOC、COD、Chla、TN、TP、[a*(440)]
相关系数

Table 3 Correlation coefficients between [a(440)] and DOC, COD, Chla, TN, TP, [a*(440)]

参数	丰水期	平水期	枯水期
DOC	0.709**	0.384*	-0.077
COD	0.813**	0.515**	-0.259
Chla	0.546**	0.214	-0.246
TN	-0.504**	0.217	-
TP	0.598**	0.072	-
[a*(440)]	0.827**	0.940**	1.000**
N	35	35	32

注:*表示P<0.05;**表示P<0.01;-表示无数据.

3 讨论

3.1 CDOM 可能来源途径

湖泊 CDOM 的来源主要可分为陆源和生物源,也可分为外源和内源.其中,陆源多来自流域土壤、森林或动植物残体以及人类活动造成有机质的输入,表现为类腐殖质物质占主要成分^[26].生物源则主要由沉水植物、藻类、细菌及微生物等的降解和分泌物产生,表现为类蛋白质物质占主要成分^[27].

地统计学法通常用来研究和表征空间变量的来源及不同来源对空间变量的相对贡献率.地统计

学是以区域化变量理论为基础,以半方差函数为计算基础的数学方法,表示空间变量的变异性,空间变量的变异性一般包括结构性变异和随机性变异,结构性变异是指由湖泊水文状况、湖泊底泥、土壤等因素引起的变异,随机性变异是指由围网养殖、径流注入、人工挖沙等人类活动引起的变异^[28].其中,块金系数 $C_0/(C_0+C)$ 可以表示随机性变异占总变异的大小.

在地统计分析中,因克里金插值法要求数据需要满足正态分布才能正确、合理的对空间采样数据进行变异函数的建模^[29],故对枯水期的数据进行一定的预处理.在剔除枯水期位于西南部湖区的 16、31~33 号异常值之后,3 期数据均可通过 S-W 正态性检验^[30],并且模型中的变程(a)范围均大于实际采样点之间的平均间距 1.5~2km,表明采样数据具有代表性,可以进行变异特征的分析,各模型参数如表 4 所示.通过半变异函数分析得出丰水期和平水期的块金系数 $C_0/(C_0+C)$ 分别为 0.30 和 0.38,表明丰水期的全部水域、平水期绝大部分水域的[a(440)]空间分布的变异特征主要是受结构性因素和随机性因素共同影响,即受到内源输入和外源输入的双重影响;枯水期块金系数为 0.10,说明枯水期 CDOM 主要受结构性因素的影响,即以内源输入为主.

表 4 东平湖丰(A)、平(B)、枯(C)期[a(440)]半变异函数模型及拟合参数

Table 4 Theoretical models and fitting parameters for [a(440)] in Dongping Lake

采样时间	丰水期	平水期	枯水期
变量	[a(440)]	[a(440)]	[a(440)]
模型	孔洞效应函数	四球函数	五球函数
$C_0/(C_0+C)$	0.3	0.38	0.10
a(km)	9.99~13.32	3.33~5.55	5.55~7.77
峰度	2.51	3.18	2.73
偏度	0.63	0.54	0.42
S-W 检验(P)	0.056	0.26	0.46
RMS	0.06	0.04	0.04
ME	0.02	-0.02	-0.02
RMSS	0.90	1.00	1.01
ASE	0.06	0.04	0.04

研究表明, [a(440)]与叶绿素 a 存在正相关关系,说明 CDOM 主要来源于浮游植物降解产物^[17].李典宝等^[31]在研究上海地区不同河道 CDOM 光谱吸收特征时发现,a(335)处的吸收系数与 Chla 无显著相

关性,认为上海生态治理河道 CDOM 的主要来源不是水体中浮游植物的降解产物,而可能是源于径流、城镇居民和工业污水等陆源. 本研究中,丰水期 $[a(440)]$ 与 Chla 呈极显著正相关关系,表明丰水期 CDOM 主要来源于浮游植物降解产物,与张运林等^[24]夏季在梅梁湾研究得出结论一致. 平水期和枯水期 $[a(440)]$ 与 Chla 均无相关关系,这意味着平水期和枯水期 CDOM 主要来源不是水体中浮游植物的腐烂降解.

CDOM 分子量的相对大小可以用 250 与 365nm 处吸收系数的比值 M 来表征,该值反映了腐殖酸、富里酸在 CDOM 中所占的比例,CDOM 的分子量相对越大,则 M 值越小,腐殖酸所占的比例越高^[32-33]. 陆源性物质输入往往使腐殖酸的比例偏大^[24,34]. 本研究中,丰水期 CDOM 分子量的空间分布模式与 $[a(440)]$ 的空间分布类似,均由老湖镇沿岸向西南呈现递减的趋势,说明老湖镇 CDOM 组成趋向于腐殖酸大分子物质,该区域 CDOM 主要受老湖镇城镇居民和工业污水等陆源影响. 平水期 CDOM 分子量由北部腊山码头附近向南呈现出递减的趋势,表明北部湖区 CDOM 组成以腐殖酸大分子物质为主,这可能与东平湖北部湖区围网养殖及旅游区污水排放有关. 枯水期 CDOM 分子量呈现由东南湖区向整个湖区递减的趋势,东南湖区 CDOM 组成趋向于腐殖酸大分子物质,这可能与大汶河的外源输入有关.

综上所述,丰水期 CDOM 同时受外源和内源输入的影响,但以内源输入为主,主要来源于浮游植物降解产物;老湖镇湖区外源特征明显.

平水期 CDOM 亦受内源和外源输入的双重影响,但浮游植物的腐烂降解不是 CDOM 的主要来源;北部湖区以外源输入为主. 枯水期 CDOM 整体表现出较强的自生源特征,但相关分析显示浮游植物降解并不是 CDOM 的主要来源,猜测其自生源特征可能与挖沙活动导致的悬浮物浓度增高有关;东南湖区因大汶河输入的影响呈现出较强的外源特征.

3.2 CDOM 吸收系数与 DOC 的关系

DOC 是以碳含量表示水体中有机物含量的指标^[35]. CDOM 是 DOC 的组成部分,主要由腐殖酸和棕黄酸组成,在紫外和可见光波段对太阳光有强烈的吸收作用,其吸收系数随波长呈指数型递减^[4]. 研究表明,CDOM 吸收系数与 DOC 浓度之间存在较好

的线性相关关系;Blough 等^[36]对沿海环境中 CDOM 的研究表明,CDOM 代表了 DOM 中能强烈吸收紫外辐射的光敏成分,其吸收系数与 DOC 浓度呈显著正相关;冯龙庆等^[37]研究发现太湖 CDOM 吸收系数与 DOC 浓度的相关系数为 0.69;方开凯等^[2]对淮河流域周村水库夏季 CDOM 吸收光谱特征的研究表明,CDOM 吸收系数 $a(355)$ 与溶解性有机碳浓度具有良好的线性相关,有利于建立 DOC 遥感反演模型.

本研究中,东平湖丰水期和平水期 CDOM 吸收系数与 DOC 均存在显著甚至极显著相关关系,因此本研究认为,通过遥感探测丰水期和平水期东平湖 CDOM 浓度反演 DOC 浓度具有可行性. 但是 Rochelle-Newalle 等^[38]认为,DOC 来源不同会影响 CDOM 的光谱特征,通常认为由河流携带的陆源 DOC 含有更多的类腐殖酸 DOC,而浮游植物新陈代谢及降解产生的 DOC 含更多的类氨基酸 DOC. 姜光甲等^[4]利用 CDOM 吸收系数估算太湖水体表层 DOC 浓度时发现,除 2010 年 5 月外,CDOM 在 250nm 和 365nm 处的吸收系数与 DOC 浓度之间的相关性都比较差,主要与溶解性有机物的源和汇有关.

本研究中,枯水期 CDOM 吸收系数(剔除异常值)与 DOC 的相关性比较差,可能与东平湖枯水期 CDOM 来源有关;枯水期 CDOM 整体表现出较强的自生源特征,但相关分析显示浮游植物降解并不是 CDOM 的主要来源,猜测其自生源特征可能与挖沙活动导致的悬浮物浓度增高有关;湖底 CDOM 的再悬浮对水体表层 CDOM 浓度的贡献较大,导致多年沉积 CDOM 与表层 DOC 的相关性较差;张运林等^[7]对大太湖夏季和冬季 CDOM 吸收光谱特征及可能来源分析中亦得出类似的结论.

因此,CDOM 吸收系数与 DOC 浓度反演关系的应用应建立在 CDOM 在 DOC 中所占比例恒定而且针对特定的区域和季节基础上. 本研究中,东平湖丰、平水期两季 CDOM 浓度反演 DOC 浓度具有可行性.

4 结论

4.1 丰水期 CDOM 同时受外源和内源输入的影响,但以内源输入为主,主要来源于浮游植物降解产物;老湖镇湖区外源特征明显. 平水期 CDOM 亦受内源和外源输入的双重影响,但浮游植物的腐烂降解不是 CDOM 的主要来源;北部湖区以外源输入为主. 枯

水期 CDOM 整体表现出较强的自生源特征,但相关分析显示浮游植物降解并不是 CDOM 的主要来源,猜测其自生源特征可能与挖沙活动导致的悬浮物浓度增高有关;东南湖区因大汶河输入的影响呈现出较强的外源特征。

4.2 CDOM吸收系数与DOC浓度反演关系的应用
应建立在 CDOM 在 DOC 中所占比例恒定而且针对特定的区域和季节基础上。本研究中,东平湖丰、平水期两季 CDOM 浓度反演 DOC 浓度具有可行性。

参考文献:

- [1] 张运林.湖泊光学研究进展及其展望 [J]. 湖泊科学, 2011,23(4): 483-497.
- [2] 方开凯,黄廷林,张春华,等.淮河流域周村水库夏季 CDOM 吸收光谱特征、空间分布及其来源分析 [J]. 湖泊科学, 2017,29(1):151-159.
- [3] 张运林,张恩楼,刘明亮.云南高原湖泊有色可溶性有机物和颗粒物光谱吸收特性 [J]. 湖泊科学, 2017,29(1):151-159.
- [4] 姜广甲,马荣华,段鸿涛.利用 CDOM 吸收系数估算太湖水表层 DOC 浓度 [J]. 环境科学, 2012,33(7):2235-2243.
- [5] 陈晓玲,陈莉琼,于之锋,等.长江中游湖泊 CDOM 光学特性及其空间分布对比 [J]. 湖泊科学, 2009,21(2):248-254.
- [6] 黄昌春,李云梅,孙德勇,等.太湖 CDOM 紫外吸收特性及其分子量时空分布特征 [J]. 中国环境科学, 2009,29(3):261-268.
- [7] Piccolo A, Zaccheo P, Genevini P G. Chemical characterization of humic substances extracted from organic waste-amended soils [J]. Bioresource Technology, 1992,40:275-282.
- [8] Chin Y P, Aiken G, Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances [J]. Environmental Science and Technology, 1994,26:1853-1858.
- [9] 邢友华,董 洁,李晓晨,等.东平湖表层沉积物中磷的吸附容量及潜在释放风险分析 [J]. 农业环境科学学报, 2010,29(4):746-751.
- [10] Zhang Y L, Yin Y, Feng L Q, et al. Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis [J]. Water Research, 2011,45(16):5110-5122.
- [11] 邵田田,宋开山,丁 智,等.辽河水体光学吸收特性的季节变化 [J]. 生态学报, 2016,36(7):1861-1871.
- [12] Zhang Y L, Zhang E L, Yin Y, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude [J]. Limnology and Oceanography, 2010,55(6):2645-2659.
- [13] Xie H X, Aubry C, Belanger S, et al. The dynamics of absorption coefficients of CDOM and particles in the St. Lawrence estuarine system: Biogeochemical and physical implications [J]. Marine Chemistry, 2012,128-129:44-56.
- [14] 姚 昕,孙将凌,董 杰,等.东平湖 CDOM 的光谱吸收特征及环境指示意义 [J]. 光谱学与光谱分析, 2016,36(10):3232-3236.
- [15] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 4 版.北京:中国环境科学出版社, 2002:223-723.
- [16] 金相灿,屠清瑛.湖泊富营养化调查规范 [M]. 2 版.北京:中国环境科学出版社, 1990.
- [17] 殷 燕,吴志旭,张运林,等.新安江水库夏季 CDOM 吸收光谱特征及来源分析 [J]. 中国环境科学, 2014,34(12):3207-3214.
- [18] 牛 城,张运林,朱广伟,等.天目湖流域 DOM 和 CDOM 光学特性的对比 [J]. 环境科学研究, 2014,27(9):998-1007.
- [19] 舒彦军,张立亭.求解半变异函数的常用方法与新方法研究 [J]. 测绘空间地理信息, 2012,35(5):24-27.
- [20] 张春媛,贾克力,李畅游,等.乌梁素海水质参数空间变异性分析 [J]. 节水灌溉, 2009,(12):18-21.
- [21] 卢向阳,张金萍,魏 帆,等.黄河下游县域耕层土壤养分的空间变异分析—以山东省东阿县为例 [J]. 河南农业科学, 2016,45(8):69-73.
- [22] GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S].
- [23] 高阳俊,曹 勇,赵 振.基于叶绿素a分级的东部湖区富营养化标准研究 [J]. 环境科学与技术, 2011,34(12):218-220.
- [24] 张运林,秦伯强,梅梁湾、大太湖夏季和冬季 CDOM 特征及可能来源分析 [J]. 水科学进展, 2007,18(3):415-423.
- [25] Kowalczyk P, Zablocka M, Sagan S, et al. Fluorescence measured in situ as a proxy of CDOM absorption and DOC concentration in the Baltic Sea [J]. Oceanologia, 2010,52(3):431-471.
- [26] Miller M, McKnight D M. Comparison of seasonal changes in fluorescent dissolved organic matter among aquatic lake and stream sites in the Green Lakes Valley [J]. Journal of Geophysical Research, 2010,115(12):1-12.
- [27] Zhang Y, Yin Y, Feng L. Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis [J]. Water Research, 2011,45(16):5110-5122.
- [28] 舒彦军,张立亭.求解半变异函数的常用方法与新方法研究 [J]. 测绘空间地理信息, 2012,35(5):24-27.
- [29] 汤 洁,林晓晟,侯克怡,等.基于地统计学和 GIS 的辽河上游区域土壤养分空间分异研究 [J]. 东北师大学报, 2014,46(4):139-146.
- [30] 王卫光,薛绪掌,耿 伟.河套灌区地下水位的空间变异性及其克里金估值 [J]. 灌溉排水学报, 2007,26(1):18-21.
- [31] 李典宝,张 玮,王丽卿,等.上海地区不同河道 CDOM 光谱吸收特征及其可能来源分析 [J]. 生态与农村环境学报, 2014,30(4):488-494.
- [32] Haan D H. Solar UV light penetration and photodegradation of humic substances in peaty lake water [J]. Limnology and Oceanography, 1993,35(5):1072-1076.
- [33] 王 林,赵冬至,杨建洪,等.黄海北部 CDOM 近紫外区吸收光谱特征研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010,33:3379-3383.
- [34] Ma R, Tang J, Dai J, et al. Absorption and scattering properties of water body in Taihu Lake, China: absorption [J]. International Journal of Remote Sensing, 2006,27(19):4277-4304.
- [35] 方 芳,翟端端,郭劲松,等.三峡水库小江回水区溶解有机物的三维荧光光谱特征 [J]. 长江流域资源与环境, 2010,19(3):323-328.
- [36] Blough N V, Vecchio R D. Chromophoric DOM in the coastal environment [J]. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter, 2002:509-546.
- [37] 冯龙庆,时志强,潘剑君,等.太湖冬季有色可溶性有机物吸收荧光特性及遥感算法 [J]. 湖泊科学, 2011,23(3):348-356.
- [38] Rochelle-Newall E J, Fisher T R. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay [J]. Marine Chemistry, 2002,77(1):23-41.

作者简介:姚 昕(1982-),女,山东聊城人,副教授,主要研究方向为水体天然有机质运移规律.发表论文 10 余篇。