旱雨季抚仙湖及其入湖河流有色可溶性

有机物的吸收与组成

杨炫^{1,2} 陈乐^{2,3} 李凯迪^{1,3} 万国帅¹ 段立曾¹ 周起超^{1,31}

(1. 云南大学生 态与环境学院高原湖泊生态与治理研究院,

云南 昆明 650500;2. 云南大学 国际河流与

生态安全研究院, 云南 昆明 650500;3. 云南省生态环境科学研究院

云南省高原湖泊流域污染过程与管理重点实验室, 云南 昆明 650034)

【摘 要】: 基于 2018 年旱季(2 月)和雨季(7 月)对抚仙湖及其主要入湖河流有色可溶性有机物(CDOM)光谱吸收 和三维荧光光谱的测定,研究了该湖 CDOM 的来源组成与时空变化特征。结果表明: 抚仙湖湖体 CDOM 丰度处于较低 水平, a (254)范围为 3.58~4.66m⁻¹。抚仙湖及其入湖河流的荧光指数 FI 为 1.51~1.89、自生源指数 BIX 为 0.81~ 1.24、新鲜度指数 β/α 为 0.76~1.14,腐殖化指数 HIX 除雨季 HD7、HD13 外均小于 4,表明其 CDOM 以生物源为主、 腐殖化程度不高。平行因子分析得到 5 种荧光组分,包括两个类腐殖质组分(C1、C2)、两个类酪氨酸组分(C3、C4) 和一个类色氨酸组分(C5)。旱季入湖河流、近岸与远岸湖水的 CDOM 均表现出类蛋白质类酪氨酸荧光特性,雨季入 湖河流表现出类腐殖质荧光特性,旱季的内源荧光组分 C3、C4 及其占比显著大于雨季,雨季的外源荧光组分占比 及 HIX 显著升高,表明旱季到雨季 CDOM 有从内源为主向外源为主转变的趋势;但由于光辐射强、蓄水量大、水力 停留时间长及其次生效应(如微生物作用强),使该湖雨季的内源荧光组分占比仍达 45%,河流输入对该湖 CDOM 丰度 的直接贡献小。此外,入湖河流、近岸湖水与远岸湖水的 BIX、β/α、M 的旱雨季差异不同,表明不同研究区域 CDOM 荧光特性受季节变化影响有异。

【关键词】: 有色可溶性有机物 光谱吸收 三维荧光 平行因子分析 旱雨季 入湖河流

【中图分类号】:P951, X524【文献标识码】:A【文章编号】:1004-8227(2022)02-0414-12

水生态系统中的溶解性有机物 (Dissolved Organic Matter, DOM) 富含碳、氮、磷等生源要素,是全球重要的有机碳库,与全 球碳循环及气候变暖、水体富营养化及生产力等息息相关^[1], DOM 还具有影响水体光辐射衰减^[2]、污染物生物有效性^[3]、活性氧产 生甚至饮用水安全^[4]等诸多环境效应。其中,有色可溶性有机物 (Chromophoric DOM, CDOM) 是 DOM 中具有光学活性的组分,能吸

'**作者简介:**杨炫(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为CDOM 生物地球化学循环.E-mail:xuanyang5@foxmail.com;周起超 E-mail:qchzhou@ynu.edu.cn

基金项目: 云南省基础研究计划项目(202001BB050067);国家自然科学基金项目(42071131,41601208)

收紫外辐射和可见光中的蓝光^[5];荧光溶解性有机物(Fluorescent DOM, FDOM)是 CDOM 中的部分物质,在一定的激发波长下会发出 荧光,FDOM 与 CDOM 通常存在着较好的线性关系^[6]。DOM 成分复杂,主要由腐殖酸、富里酸、氨基酸、脂肪酸、糖类等物质组成 ^[3];近年来,CDOM 光谱吸收与三维荧光光谱因测定简便,已被广泛用于各类水体的 CDOM 测定,进而间接表征 DOM 的相对丰度与 组成^[7]。

湖泊 CDOM 的组成是其输入与去除的综合结果,其来源主要包括藻类与微生物等的产生与释放(内源)和通过大气沉降与入湖 河流等途径的流域输入(外源);CDOM 的去除路径主要有光化学降解、微生物降解、形成大分子聚合物等^[3]。CDOM 来源与去除路径 的多样性决定了 CDOM 光学特性与组成存在时空异质性,而这与湖泊光辐射、水温、营养状态、藻类与微生物及流域气象、水文、 土地利用、人为污染等紧密相关^[8,9,10,11]。当前,国内外学者针对内陆湖泊 CDOM 的丰度、组成、来源及去除路径等开展了诸多工 作^[10,11,12,13],但仍有大量的尤其是耦合水-陆系统的研究值得进一步开展。Creed 等^[14]综述了全球变化对湖泊 DOM 组成的影响,并 指出对 DOM 的研究应综合陆地和水生态系统;类似地,Zhang 等^[15]通过综述认为,内陆水体 CDOM 的动态受制于其生物地球化学 循环及气象与水文等流域相关的过程。通常,河流输入是湖泊 CDOM 的一个重要来源,其输入特征不仅与土地利用类型有关,还 受制于降水(降雨)条件等^[9,11],而 CDOM 复杂的生物地球化学过程决定了河流输入对湖泊 CDOM 影响的不确定性。高原清澈型深水 湖泊拥有较高的紫外辐射强度及其较深的穿透深度,加之较长的水力停留时间,或可促进 CDOM 的光化学降解与微生物降解^[16,17], 意味着陆源输入对湖泊 CDOM 组分的直接贡献相对有限。

抚仙湖不仅是高原清澈型深水湖泊的典型代表,还是我国重要的优质淡水资源储备库,在当地经济社会发展和生态安全维系中扮演着重要角色。在抚仙湖,前期已有研究关注了其入湖河流溶解性与颗粒态有机碳来源^[18]、CDOM 丰度的时空变化及其对水下光辐射衰减的影响^[5,19];Hayakawa 等^[20,21]于 2000~2001 年研究了抚仙湖及其入湖河流的 DOM 特征,但随着流域经济社会发展与土地利用及河湖水质的演变等^[19,22],该湖的有机物含量与组成特征或已不如从前,如 Zhou 等^[19,23]发现该湖水体高锰酸盐指数、五日生化需氧量等间接表征有机污染状况的指标自 1980s 来已呈现升高趋势,并使水体透明度降低。近来,陈乐等^[16]研究了该湖(湖体) CDOM 的组成与时空变化,发现其 CDOM 以微生物源为主且主要分布在受人类活动影响较大的近岸区,但关于其不同水域CDOM 受季节影响的差异仍不清楚。因此,本文基于 2018 年 2 月(旱季)和 7 月(雨季)的现场观测,比较了抚仙湖及其主要入湖河流 CDOM 的吸收与组成特征及其季节变化,以探讨其对不同水文情景的响应,结果可为进一步挖掘 CDOM 在河流-湖泊系统的迁移转化机制积累资料,还有助于指导该湖的有关污染防控对策。

1 材料与方法

1.1 抚仙湖及其入湖河流概况

抚仙湖(24°21′N~24°38′N,102°49′E~102°57′E)位于云南省玉溪市,是我国蓄水量最大的深水型淡水湖泊,流域面积674.69km²,湖泊面积211km²,海拔1721m,平均水深89.6m,最大水深155m,蓄水量206.2×10°m³;径流区内大小入湖河流有103条,多年平均入湖径流量约1.67×10°m³,其中诸多河流存在季节性(旱季)断流,且河流间有着水量与水质异质性^[22]。据本研究的同步调查,旱季抚仙湖入湖河流流速除矣渡河(0.3m/s)、马料河(0.2m/s)与梁王河(1.2m/s)外,流速均小于或等于0.1m/s,雨季河流流速均大于0.1m/s。抚仙湖属中亚热带半湿润季风气候,据国家气象科学数据中心(澄江站)资料,1981~2010年当地的年均气温为16.1℃,年均降水量为924.9mm,其中约86%的降水量集中在雨季(5~10月),2018年2月和7月的月降水量分别为0.4和86.0mm。

1.2 样品采集与前处理

以抚仙湖及其主要入湖河流为对象(图 1),于 2018 年旱季(2 月 6 日至 8 日)和雨季(7 月 20 日至 22 日)开展样品采集。入湖 河流样品于河流入湖口回水区以上采集,湖体则采集水下 0.5m 处样品——包括 10 个近岸样点(距河口 100m)、3 个远岸样点(北 部、中部和南部近湖心处各一个采样点)。旱季,共采集 15 个入湖河流样品,其中尖山大河、路岐大河、山冲河、沙盆河、梁王 河、马料河、矣渡河、居乐大河、大鲫鱼河、下坝坝心沟有对应的近岸湖体点位;雨季,共采集21个入湖河流样品(其中H1、H2、H15、H16、H18、H30、H31为雨季新增入湖河流样品)、12个湖体样品,其中尖山大河、路岐大河、山冲河、沙盆河、梁王河、马料河、无名河5、大鲫鱼河、下坝坝心沟有对应的近岸湖体点位。

用有机玻璃采水器采集水样,随后置于冷藏箱避光带回实验室分析。用高温(450℃持续4h)灼烧过的WhatmanGF/F膜(0.7µm) 过滤水样,滤液再用 Millipore 膜(0.22µm)过滤以用于 CDOM 吸收和三维荧光的测定,滤液均采用酸洗后的棕色玻璃瓶盛装, 并保存在-20℃冰箱直至测样。

1.3 指标测定与参数计算

1.3.1CDOM 吸收

用 ShimadzuUV-2550 紫外—可见光分光光度计测定经 Millipore 膜过滤的滤液在 200~800nm 的吸光度 0D(λ), CDOM 吸收系数的计算、校正参照公式(1)和(2)^[11,16]。



图1抚仙湖及其入湖河流采样点位置

$$a'(\lambda) = 2.303 OD(\lambda) /r$$
(1)
$$a(\lambda) = a'(\lambda) - a'(700) \lambda /700$$
(2)

式中: a'(λ)和 a(λ)分别为未经散射校正的波长为 λ 处的吸收系数和经过散射校正过后的波长为 λ 处的吸收系数(m⁻¹); λ 为波长(nm); r 为光程路径, 0.05m。本研究以 a(254)表征 CDOM 丰度^[24]。

M 值为 a (250) / a (365), 与分子量大小负相关, 能表征 CDOM 来源, 值低代表陆源性强、高代表自生源性强^[9,17]。

1.3.2CDOM 三维荧光

采用 HitachiF-7000 分子荧光光度计对 CDOM 三维荧光光谱矩阵(Excitation-Emission Matrices, EEMs)进行测定,设定激 发波长为 200~450nm,间隔 5nm;发射光波长为 250~600nm,间隔 1nm,扫描速度为 2400nm/min,激发及发射光的狭缝宽度均设置 为 5nm。通过扣除每日纯水 EEMs 得以消除纯水散射的影响;再通过 drEEM 工具箱线性插值的办法剔除瑞利散射峰;以测定的超 纯水 EEMs 中 350nm 下的荧光强度将所有 EEMs 定标为拉曼单位,以消除仪器自身因素造成的系统误差^[7];使用 MATLABR2015b 中的 DOMFluor 工具箱,对样本三维荧光图谱进行平行因子分析(Parallel Factor Analysis, PARAFAC),得到可识别的荧光峰,以及每 个样本每个组分的荧光强度和发射、激发光负荷, PARAFAC 分析中荧光组分最大得分值(Fmx)表征各类荧光物质浓度和荧光组分 强度^[7]。

腐殖化指数(Humification Index, HIX):激发波长在 255nm 时,发射波长在 435~480nm 和 300~345nm 波段的荧光强度平均 值之比,表征 CDOM 的腐殖化程度,小于 4 表明 CDOM 以自生源为主^[10];自生源指数(Autochthonous Productivity Index, BIX): 激发波长在 310nm 时,发射波长在 380nm 和 430nm 处的荧光强度比值,表征 CDOM 自生源情况,0.8~1 表明是生物学或微生物起 源的内源 CDOM^[25];荧光指数(Fluorescence Index, FI):激发波长在 370nm 时,发射波长在 450nm 和 500nm 处的荧光比值,表征类 富里酸的微生物来源与陆源之比,大于 1.8 表明其以微生物来源为主^[25];新鲜度指数(freshness index, β/α):激发波长在 310nm 时,发射波长在 380nm 的荧光强度值和 420~430nm 处最大荧光强度值的比值,值越高,自生源性越强^[10]。

1.3.3CDOM 负荷估算

因本轮采样仅为旱季和雨季各一次,而无连续监测或多次监测数据,故根据公式(3)估算2月和7月的CDOM入湖负荷[26]:

$$L_{Ra(254)} = \left[\sum_{1}^{N} (Ci^{*} Qi) / \sum_{1}^{N} Qi\right]^{*} Q \qquad (3)$$

式中: L_{la(254)}为 CDOM 月入湖负荷 (以 a (254) 计, m⁻¹ • m³); Ci 为第 i 条河 a (254) 的瞬时值 (m⁻¹); Qi 为第 i 条河的瞬时入湖径流 量 (m³/s), Qi=v_i*a_i*b_i, 其中 v_i 为第 i 条河流速 (m/s), a_i 为第 i 条河宽度 (m), b_i 为第 i 条河深度 (m); N 为采样的河流数; Q 为流域 入湖河流的月径流量 (m³), 引自文献[27]。

虽然湖泊中 CDOM 的垂直分布存在差异,但因本研究未开展同期的分层采样,故仅以近岸和远岸湖水的表层 a (254)数据为基础,根据公式(4)估算该湖 2 月和 7 月的 CDOM 容量:

$$L_{Ia(254)} = \sum_{1}^{N} (Ci) /N^* V$$
 (4)

式中: L_{La(254})为湖泊 CDOM 容量(以a(254)计,m⁻¹•m³);Ci 为第 i 个点位的a(254)(m⁻¹);N 为采样点位数;V 为湖体蓄水量(m³),以 206.2×10⁸m³计。

入湖河流输入对湖泊 CDOM 丰度的直接贡献(Ls),根据公式(5)计算:

$$L_{\%} = L_{Ra(254)} / L_{La(254)} * 100\%$$
 (5)

1.3.4 其它水质指标测定

样品采集过程中,用 EXO2 型水质监测仪测定水温(Water Temperature,WT)。总氮(Total Nitrogen,TN)、总磷(Total Phosphorus,TP)、叶绿素 a(Chlorophyll a, Chl. a)及(Chemical Oxygen Demand by manganese, COD₄)的测定方法参照《水和废水监测分析方法》(第四版)^[28]。

1.4 统计分析

以 2018 年 2 月和 7 月分别代表旱季和雨季开展季节变化分析,以入湖河流、近岸湖水、远岸湖水三组开展空间变化分析。 使用 IBM SPSS Statistics 25 软件进行统计分析,包括平均值和标准差计算、两独立样本与多独立样本非参数检验、Spearman 相关性分析; P<0.05 表示显著, P<0.01 表示极显著。

2 结果与讨论

2.1CDOM 吸收与组成概况

抚仙湖及其入湖河流 CDOM 各参数和水质参数的时空差异如图 2~图 3、表 1~表 3 和表 5 所示。本轮调查中,抚仙湖及其主要入湖河流的 a (254)均值较低(表 1),湖体 a (254)的范围为 3.58~4.66m⁻¹(图 2a),与我国淡水湖泊的 a (254)均值 19.55m⁻¹相比^[29],抚仙湖 CDOM 丰度整体处于较低水平。抚仙湖及其入湖河流的 HIX 除雨季的 HD7 (无名河 2,5.15)与 HD13 (马料河,4.27)外均小于 4,BIX 在 0.81~1.24 之间,FI 在 1.51~1.89 之间 β/α 在 0.76~1.14 之间 (图 3),表明抚仙湖及其入湖河流 CDOM 腐殖化程度低,主要为生物来源,相关性分析则表明湖体各荧光组分与 Ch1.a 均无显著相关性(表 4)。因此,推测该湖 CDOM 主要以微生物源为主^[16,21,25],而入湖河流因缺失 Ch1.a 数据而无法进一步分析。

会粉	值(均值±标准差)								
<i>参</i> 蚁	旱季(n=28)	雨季(n=33)	Р						
$a(254)/m^{-1}$	7.35±4.96	10.08 ± 9.00	*						
М	6. 42 ± 2.58	7.36 ± 2.37	*						
FI	1.71 ± 0.13	1.73 ± 0.09							
BIX	1.03 ± 0.15	0.98 ± 0.11							
HIX	0.88 ± 0.63	2.21 ± 1.41	**						
β/α	0.94 ± 0.13	0.90±0.09							

表1抚仙湖及其入湖河流 CDOM 参数(均值±标准差)的季节差异

C1/R.U.	0.19 ± 0.17	0.26 ± 0.25	
C2/R.U.	0.26 ± 0.24	0.35 ± 0.32	
C3/R.U.	0.99 ± 0.21	0.08 ± 0.03	**
C4/R.U.	0.83±0.61	0.05 ± 0.08	**
C5/R.U.	0.19±0.16	0.20 ± 0.15	

注: *P<0.05, 差异性显著; **P<0.01, 差异性极显著.C1:UVC 类腐殖质荧光组分; C2: 类富里酸荧光组分; C3、C4: 类蛋白荧光 组分(类酪氨酸); C4: 类蛋白荧光组分(类色氨酸).

会粉		值(均值±标准差)								
<i></i>	入湖河流(n=36)	近岸湖水(n=19)	远岸湖水(n=6)	Р						
a(254) m ⁻¹	12.11±8.30	4.09 \pm 0.52	4.09±0.32	**						
М	5.62 \pm 1.84	8.91±2.25	8.55±1.49	**						
FI	1.76 ± 0.07	1.67 ± 0.13	1.63 ± 0.10	**						
BIX	0.91 ± 0.06	1.13±0.08	1.15 ± 0.03	**						
HIX	2.33 \pm 1.20	0.56 ± 0.46	0.47 ± 0.16	**						
β/α	0.85 ± 0.05	1.01 ± 0.09	1.05 ± 0.07	**						
C1/R.U.	0.35 ± 0.21	0.06 ± 0.08	0.04 ± 0.01	**						
C2/R.U.	0.46 ± 0.28	0.09 ± 0.10	0.06 ± 0.02	**						
C3/R.U.	0.47 ± 0.49	0.53 ± 0.47	0.55 ± 0.53							
C4/R.U.	0.18 ± 0.26	0.75 ± 0.73	0.73 ± 0.73	**						
C5/R.U.	0.26 ± 0.17	0.12±0.09	0.08 ± 0.01	**						

表 2 抚仙湖及其入湖河流 CDOM 参数(均值±标准差)的空间分布

注: *P<0.05, 差异性显著; **P<0.01, 差异性极显著.C1:UVC 类腐殖质荧光组分; C2: 类富里酸荧光组分; C3、C4: 类蛋白荧光 组分(类酪氨酸); C4: 类蛋白荧光组分(类色氨酸).



图 2 入湖河流、近岸湖水、远岸湖水 a (254) 和 M 的季节变化

注: 正方形代表均值,箱体中粗线代表中位数,*P<0.05,差异性显著;**P<0.01,差异性极显著.





图 3 入湖河流、近岸湖水、远岸湖水 FI、HIX、BIX、β/α 的季节变化

注: 箱体中间粗线代表中位数,正方形代表均值,*P<0.05,差异性显著;**P<0.01,差异性极显著.

经 PARAFAC 分析得到 5 种荧光组分 (图 4),包括 2 个类腐殖质荧光组分 C1 (Ex/Em:265/466nm) 和 C2 (Ex/Em:240/411nm),3 个 类蛋白荧光组分 ——两个类酪氨酸荧光组分 C3 (Ex/Em:225(275)/305nm)、C4 (Ex/Em:220/303nm) 和一个类色氨酸荧光组分 C5 (Ex/Em:275/352nm)。类腐殖质荧光组分 C1、C2 代表较强的陆源输入,普遍存在于受农业影响的河流、近岸水体和废水中^[6,16]; 类蛋白类酪氨酸荧光组分 C3、C4 主要来源于原生地,如藻类、微生物等产生^[6]; 类蛋白类色氨酸荧光组分 C5,代表氨基酸类物质,通常表征生物降解或者生活污水来源^[7,11]。本研究中,因 C5 与 Ch1.a 无显著相关性(表 4),加之其在入湖河流中的值明显大于湖 体(表 3),推测 C5 主要来源于生活污水及陆源生物降解^[16]。

荧光组分	入湖河流			近岸湖水			远岸湖水			
	旱季(n=15)	雨季(n=21)	Р	旱季(n=10)	雨季(n=9)	Р	旱季(n=3)	雨季(n=3)	Р	
C1/R.U.	0.30 ± 0.16	0.38 ± 0.24		0.05 ± 0.01	0.07 ± 0.12	**	0.05 ± 0.00	0.03 ± 0.00	*	
C2/R.U.	0.42 ± 0.22	0.49±0.31		0.07 ± 0.02	0.10 ± 0.14	*	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.02	*	
C3/R.U.	1.03 ± 0.18	0.07 ± 0.03	**	0.93 ± 0.26	0.09 ± 0.03	**	1.04 ± 0.10	0.07 ± 0.01	*	
C4/R.U.	0.38±0.30	0.04 ± 0.09	**	1.34 ± 0.48	0.09 ± 0.04	**	1.39 ± 0.15	0.06 ± 0.06	*	

表 3 抚仙湖及其入湖河流 C1~C5 的 Fmax 值及有关组分所占比例

C5/R.U.	0.26 ± 0.19	0.25 ± 0.16		0.12 ± 0.08	0.13±0.10		0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.00	
A/%	59.86 \pm 16.22	9.94±6.77	**	90.22 \pm 2.95	45.38±12.96	**	92.30 \pm 1.20	44.81±7.15	*
В/%	40.14 \pm 16.22	90.06 \pm 6.77	**	9.78±2.95	54.62 \pm 12.96	**	7.70 \pm 1.20	55.19 \pm 7.15	*

注: A 占比为(C3+C4)/(C1+C2+C3+C4+C5), B 占比为(C1+C2+C5)/(C1+C2+C3+C4+C5).*P<0.05, 差异性显著; **P<0.01, 差异性极显著.

2. 2CDOM 的季节变化

2.2.1 入湖河流 CDOM 的季节差异

旱雨季的河流水力条件普遍存在差异,季节交替所带来的河流流量变化及光辐射强度、水温、生物活性等都会影响 CDOM 的 丰度和性质^[6,9,11]。如图 2a 所示,旱雨季间入湖河流的 a (254) 无显著差异,但其雨季的均值和中位数总体仍大于旱季,说明入湖 河流旱季的 CDOM 丰度相对于雨季较低^[16];荧光组分结果显示,旱季入湖河流的内源荧光组分 C3 和 C4 及其占比 A (接近 60%) 均显 著高于雨季,主要表现为类蛋白质类酪氨酸特性(表 3)。可能是由于旱季入湖河流流速小、水力停留时间长、悬浮物浓度低,导 致陆源 CDOM 受光降解、微生物降解时间长,进而使入湖河流生物源 CDOM 累积^[16]。需指出的是,旱季入湖河流的陆源荧光组分 C1、C2、C5 与 COD₄ 呈显著正相关(表 4),暗示期间的陆源输入对入湖河流有机污染的贡献不容忽视。

虽然雨季入湖河流的外源荧光组分 C1、C2 和 C5 与旱季无显著差异,但雨季入湖河流的 C1+C2 占比大于 50%,表现为类腐殖 质荧光特性,且雨季入湖河流的外源荧光组分占比 B 较旱季明显上升(表 3),而入湖河流的 a (254)及 C1、C2、C5 均与 TP 显著正 相关(表 4),或是由于降雨或灌溉对农田土壤等携带的磷等生源要素及外源组分同步冲刷入河^[11],进而对 CDOM 丰度、较高分子量 的类腐殖质荧光组分和 HIX 的增加起到重要作用。图 2b 显示,入湖河流雨季的 M 高于旱季,说明入湖河流雨季 CDOM 分子量小 于旱季^[17]。水生态系统中 CDOM 通常处于动态平衡,即外源输入、自生源产生与光降解、微生物降解等矿化作用同时发生,光降 解和微生物降解会产生更多小分子物质^[30],雨季(夏季)水温的升高可促进微生物对 CDOM 的利用,这在雨季入湖河流弱高的 BIX 和 β/α 中也得到了体现。鉴于水生态系统中 CDOM 复杂的动态过程,需同时对 CDOM 的来源与降解过程进行研究,以更准确地 了解水体 CDOM 的生物地球化学过程^[30]。

2.2.2 湖体 CDOM 的季节差异

如图 2a 所示,抚仙湖湖体旱季的 CDOM 丰度低于雨季,与前人研究结果类似^[7,11,16]。旱季湖体的内源荧光组分及其占比 A(大于 90%)显著高于雨季(表 3),表现为类蛋白质类酪氨酸特性,一是与旱季的外源输入通量少有关,二是与光化学降解和微生物活动有关。抚仙湖光辐射和 UV-B 衰减系数具有季节异质性^[19],旱季 CDOM 受到更强的光降解,进而增加了 CDOM 的微生物可利用率^[31],使旱季的内源组分及其所占比例 A 大于雨季,而这与水温的正向关系则不明显(表 4)——但不排除水温的季节变化对浮游植物及微生物活性的影响,进而间接影响 CDOM 的丰度与组成。本研究中,仅从表 4 的结果看湖体内源荧光组分 C3、C4 与 Ch1.a 均无显著的相关性,但将旱雨季的湖体数据一并分析时 (n=25),经回归发现内源荧光组分 C3、C4 均与 Ch1.a 浓度有显著的负向关系 (C3=1.422-1.179×Ch1.a, R²=0.504, P<0.0001;C4=2.018-1.693×Ch1.a, R²=0.454, P<0.001),暗示季节变迁(由雨季至旱季)下浮游植物的衰亡可能会对生物源 CDOM 有所贡献^[7,32]。



图 4 抚仙湖及其入湖河流荧光组分激发发射荧光谱图及其负荷图

参数			a (254)	C1	C2	C3	C4	C5
	田本	湖体	1	0.154	0.545	0.056	0. 413	0.343
- (954)	附学	入湖河流	1	0.979**	0.958**	0. 532*	0.241	0.912**
a (234)	日禾	湖体	1	0.025	0.283	0. 490	0.721**	0.283
	干学	入湖河流	1	0.979**	0.925**	-0.321	-0.408	0.950**
	西禾	湖体	0.147	0.357	0.462	-0.210	-0.448	-0.014
UTV	闷学	入湖河流	0.777**	0.862**	0.744**	0.073	0.011	0.556**
ΠΙΛ	日米	湖体	-0.638*	-0.176	0.121	-0.874**	-0.907**	0.033
	十子	入湖河流	0.729**	0.764**	0.629*	-0.686**	-0.327	-0.600*
	田水	湖体	0. 474	-0.32	0.316	0.011	0.473	0.228
TN	闷学	入湖河流	-0.299	-0.291	-0.425	-0.232	-0.431	-0.229
IN	旱季	湖体	0.155	0.112	-0.166	0.129	0.014	0.090
		入湖河流	0.452	0.441	0.263	-0.247	-0.912**	0.470
	雨季	湖体	0.151	0.545	0.088	0.190	-0.201	0.102
TD		入湖河流	0. 530*	0.461*	0.496*	0.621**	0.093	0. 532*
IF	旱季	湖体	0.514	0.318	0. 528	0.432	0.519	0.385
		入湖河流	0.752**	0.774***	0. 699**	-0.130	-0.515*	0.640*
	出来	湖体	0.214	0.217	-0.263	-0.035	-0.193	-0.158
Ch1 a	雨李	入湖河流	NA	NA	NA	NA	NA	NA
uni. a	日禾	湖体	0.114	-0.493	-0.212	-0.446	-0.300	0.055
	干学	入湖河流	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	田水	湖体	0.345	0. 599*	0. 338	0.331	-0.025	0.352
COD	附学	入湖河流	NA	NA	NA	NA	NA	NA
CODMn	旦禾	湖体	0.325	0.111	0.011	0.396	0.302	0.072
	干学	入湖河流	0.464	0. 514*	0.518*	-0.136	-0.465	0. 539*
WT	王本	湖体	-0.713**	-0.189	-0.189	-0.007	-0.256	-0.203
WΤ	雨李	入湖河流	0.364	0.352	0.373	0.289	0.410	0.343

表 4a (254) 及各荧光组分与有关参数间的 Spearman 相关性

	日禾	湖体	0.288	0.034	0.134	0.190	0. 411	0. 430
早	干学	入湖河流	-0.399	-0.388	-0.563*	-0.184	-0.038	-0.550*

注: *P<0.05 表示相关性显著, **P<0.01 表示相关性极显著; NA 表示数据缺失. 样本数量: 旱季入湖河流 n=15, 旱季湖体 n=13, 雨季入湖河流 n=21, 雨季湖体 n=12.

湖体 CDOM 的组成及时空分布特征不仅受其外源输入与内源产生的影响,还与微生物降解和光化学降解等过程有关^[30]。本研 究中,虽然雨季湖体的内源荧光组分 A 占比略低于外源荧光组分 B 占比,但其占比仍达 45%(表 3),或是由于抚仙湖水力停留时 间长,湖体 CDOM 本底低利于其外源组分被微生物快速摄取,加上入湖河流携带的营养盐及适宜的生境(如水温上升)(表 5)增强 浮游生物活性,使得河流输入和湖体藻源 CDOM(亦或包括大气沉降)易被异养细菌利用^[16,33],进而支撑了湖体内源 CDOM 的一定量 占比。其中,近岸湖水旱季的 BIX 和 β/α 均显著高于雨季,而在入湖河流和远岸湖水中 BIX 和 β/α 则无明显的旱雨季差异 (图 3),或是由于近岸湖水处于水陆边界而受入湖河流和湖泊自身的双重影响——旱季陆源输入的直接影响被弱化,使新近自生 源特征更明显,雨季湖泊自身的影响被弱化导致陆源特性更明显,这在 HIX 的季节差异中也得到体现。

参数	入湖河流			近岸湖水			远岸湖水		
	旱季(n=15)	雨季(n=21)	Р	旱季(n=10)	雨季(n=9)	Р	旱季(n=3)	雨季(n=3)	Р
TN(mg/L)	7.12±4.91	3.90 ± 3.25	*	0.12 ± 0.01	0.18±0.10		0.12 ± 0.03	0.09 ± 0.02	
TP(mg/L)	0.24 ± 0.33	0.18 ± 0.22		0.01 ± 0.00	0.03 ± 0.01	**	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00	*
Chl.a(µg/L)	NA	NA		0.60 ± 0.20	0.91 ± 0.15	**	0.44 ± 0.34	1.11±0.14	*
COD _{Mn} (mg/L)	3.47 ± 1.63	15.06 \pm 10.15	**	1.62 ± 0.22	1.62 ± 0.25		1.77 ± 0.04	1.49±0.10	*
WT(°C)	7.25 \pm 2.32	22.63 ± 1.80	**	13.63 ± 0.26	24.44 \pm 0.26	**	13.47 \pm 0.15	24.44 \pm 0.50	*

表5抚仙湖及其入湖河流水质指标的时空变化

注: *P<0.05, 差异性显著; **P<0.01, 差异性极显著; NA 表示数据缺失.

2.3 河流输入对湖体 CDOM 的潜在影响

由于入湖河流的输入(特别是雨季),湖泊中 CDOM 丰度一般从河口区到湖心区呈递减趋势,如东平湖 CDOM 丰度整体呈现出从 东岸河口区向湖心区、西南岸递减的趋势^[34];Zhou 等^[9]对千岛湖的研究发现进入湖泊的 CDOM 丰度和分子量大小随入湖速率的增 加而成正比增加。本研究中,旱季、雨季河流输入的 a (254) 对湖体的直接贡献分别为 0.00004%和 0.22%(1.3.3 计算结果);无论 旱雨季,入湖河流的 a (254)、外源荧光组分 C1、C2、C5 荧光强度及其占比 B 均大于湖体,入湖河流 M 及外源荧光组分占比 A 均 小于湖体,而近岸与远岸湖水的 a (254)、M、各荧光组分荧光强度及其内外源比例总体差异均不明显。说明入湖河流会向湖体输 送部分外源 CDOM,但其对湖体 CDOM 的直接贡献率较低,进入湖体的 CDOM 有从大分子向小分子、外源向内源转化的趋势。抚仙湖 河-湖系统的相对独特性,削弱了入湖河流输入对湖体 CDOM 的直接影响。一方面,近年来抚仙湖湖滨带调蓄带、湿地等建设或可 促使入湖河流中陆源以及湿地植物分解产生的 CDOM 的光化学降解、微生物降解及沉积物吸收等^[38],进而削减了入湖河流的 CDOM 负荷。另一方面,抚仙湖较大的缓冲稀释作用直接削弱了河流输入对湖体的直接贡献(该流域多年平均入湖径流量仅占湖泊蓄水 量的 0.81%^[22]), 加之该湖水体光辐射强、水力停留时间长,进入湖体的 CDOM 经光漂白、微生物降解及沉降等转化过程^[20,21], 使得 湖体 CDOM 从大分子向小分子、外源向内源快速转化。无论旱雨季,湖体近岸与远岸的各 CDOM 参数总体差异不明显,一方面可能 与水动力作用下的混合有关,另一方面也可能是由于近岸湖水的采样时间并非暴雨期间。

2.4 对抚仙湖保护的启示及研究展望

抚仙湖水生态系统已面临富营养化进程加快、有机污染与浮游植物生物量增加、透明度下降等趋势^[10],虽然目前该湖的 CDOM 丰度较低且以微生物源为主,且河流输入对湖泊 CDOM 丰度的影响仍然有限,但鉴于该湖环境容量的相对有限性,这并不意味着 可以放松对陆源输入的管控。例如,本研究结果显示雨季入湖河流与湖体 CDOM 的大部分外源组分及其占比均会明显升高、雨季 的入湖负荷明显高于旱季,意味着进一步加强尤其雨季的陆源输入管控尤为重要;再如,陈乐等^[16]指出该湖内外源 CDOM 均有进 一步升高的可能,进而影响水下光场与沉水植物的生长分布等。在气候变化及流域土地利用变化与经济社会快速发展的背景下, 未来抚仙湖 CDOM 的状况仍然存在一定的不确定性,有必要结合定位观测、模拟实验与模型分析等手段,基于湖泊-流域系统(含 大气沉降)深入开展该湖 CDOM 的迁移转化机制及不同情境下的未来预估等方面的研究。此外,虽然本研究旱雨季的时间选取已 具有一定代表性,但调查的频次及样本量偏少(如远岸点位只设置了3个,河流未能全覆盖且缺乏同期的垂直剖面样品),亦未对 降雨甚至暴雨过程的影响开展研究,加之对该湖 CDOM 生物地球化学过程的研究有限,使 CDOM 入湖负荷及其贡献估算结果等可 能存在不小误差,这些需在今后的研究中予以关注。

3 结论

(1)抚仙湖及其入湖河流 CDOM 丰度整体较低,且自生源指数较高、腐殖化程度较低,以微生物源为主;平行因子分析得到五种荧光组分,包括两个类腐殖质荧光组分(C1、C2)、三个类蛋白质荧光组分(两个类酪氨酸组分 C3、C4 和一个类色氨酸组分 C5)。

(2)抚仙湖及其入湖河流旱季的 CDOM 丰度、外源组分荧光强度及其所占比 B 总体低于雨季。旱季河流流速慢及其次生效应, 有利于生物源 CDOM 积累,使之表现为类蛋白质(类酪氨酸)荧光特性;雨季降雨对土壤的冲刷使入湖河流类腐殖质荧光组分增加, 表现为类腐殖质荧光特性。雨季湖体的内源荧光组分占比 A 远小于旱季但仍达到 45%,与该湖光辐射强度大、水力停留时间长及 其次生效应有关。

(3)河流输入对湖泊 CDOM 丰度的直接影响相对有限,或与湖滨湿地建设及该湖特有的水环境特征有关,但在湖泊保护与管理上仍不能放松尤其雨季对陆源输入的管控。

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):3-17.

[2]ZHANG Y L,SHI K,ZHOU Q,et al.Decreasing underwater ultraviolet radiation exposure strongly driven by increasing ultraviolet attenuation in lakes in eastern and southwest China[J].Science of the Total Environment, 2020,720:137694.

[3]DERRIEN M, BROGI S R, GONÇALVES-ARAUJO R. Characterization of aquatic organic matter: Assessment, perspectives and research priorities[J]. Water Research, 2019, 163:114908.

[4]黄辉,程志鹏,林芳,等.河流型水源地源水有机物种类分布特性及其与消毒副产物关系[J].长江流域资源与环境, 2013,22(12):1602-1607.

[5]WANG W, YANG X, HUANG L, et al. Attenuation of ultraviolet radiation and photosynthetically active radiation in six Yunnan Plateau lakes of China based on seasonal field investigations[J]. Journal of Limnology, 2020, 79(2): 151-163.

[6]CONLE P G. Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2):402-418.

[7]石玉,周永强,张运林,等.太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应[J].环境科学,2018,39(11):77-86.

[8]ZHANG Y,YIN Y,LIU X, et al. Spatial-seasonal dynamics of chromophoric dissolved organic matter in Lake Taihu, a large eutrophic, shallow lake in China[J].Organic Geochemistry, 2011, 42(5):510-519.

[9]ZHOU Y, ZHANG Y, JEPPESEN E, et al. Inflow rate-driven changes in the composition and dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a large drinking water lake[J]. Water Research, 2016, 100:211-221.

[10]SEPP M, KÕIV T, NÕGES P, et al. The role of catchment soils and land cover on dissolved organic matter (DOM) properties in temperate lakes[J]. Journal of Hydrology, 2019, 570:281-291.

[11]SHI Y, ZHANG L, LI Y, et al. Influence of land use and rainfall on the optical properties of dissolved organic matter in a key drinking water reservoir in China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 699:134301.

[12]ZHANG Y,ZHOU Y,SHI K, et al.Optical properties and composition changes in chromophoric dissolved organic matter along trophic gradients:Implications for monitoring and assessing lake eutrophication[J].Water Research, 2018,131:255-263.

[13]NEVALAINEN LISA, MARTTIINA V. RANTALA, E. HENRIIKKA KIVILÄ, et al. Biogeochemical and photobiological responses of subarctic lakes to UV radiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B:Biology, 2020, 209: 111932.

[14]CREED I F, BERGSTRÖM A-K, TRICK C G, et al.Global change-driven effects on dissolved organic matter composition:Implications for food webs of northern lakes[J].Global Change Biology, 2018, 24(8):3692-3714.

[15]ZHANG Y,ZHOU L,ZHOU Y, et al. Chromophoric dissolved organic matter in inland waters:Present knowledge and future challenges[J]. Science of the Total Environment, 2020, 759:143550.

[16]陈乐,周永强,周起超,等.抚仙湖有色可溶性有机物的来源组成与时空变化[J].湖泊科学,2019,31(5):1357-1367.

[17]HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. Limnology and Oceanography, 2008, 53 (3):955-969.

[18]丁薇,陈敬安,杨海全,等.云南抚仙湖主要入湖河流有机碳来源辨识[J].地球与环境,2016,44(3):290-296.

[19]ZHOU Q, ZHANG Y, LI K, et al. Seasonal and spatial distributions of euphotic zone and long-term variations in water transparency in a clear oligotrophic Lake Fuxian, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 72:185-197.

[20]HAYAKAWA K, SAKAMOTO M, MURASE J, et al. Distribution and dynamics of organic carbon in Lake Fuxian[J]. Yunnan Geographic Environment Research, 2002, 14(2):34-40.

[21]HAYAKAWA K, SAKAMOTO M, KUMAGAI M, et al. Fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter in the waters of Lake Fuxian and adjacent rivers in Yunnan, China[J]. Limnology, 2004, 5(3):155-163.

[22]杨淑香. 浅析抚仙湖主要入湖河流污染物特征[J]. 环境科学导刊, 2019, 38 (S1):62-65.

[23]ZHOU Q, WANG W, HUANG L, et al. Spatial and temporal variability in water transparency in Yunnan Plateau lakes, China[J]. Aquatic Sciences, 2019, 81(2):36.

[24]WANG X,WU Y,BAO H,et al.Sources,transport,and transformation of dissolved organic matter in a large river system:Illustrated by the Changjiang River, China[J].Journal of Geophysical Research Biogeosciences, 2019, 124(12):3881-3901.

[25]BIRDWELL J E, ENGEL A S. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41 (3):270-280.

[26]陈诗. 基于辽河干支流水环境污染物负荷通量监测估算方法浅析[J]. 地下水, 2020, 42(2):71-73.

[27]徐金涛,张奇,徐力刚.抚仙湖集水域地表径流入湖水量模拟[J].湖泊科学,2007,19(6):718-726.

[28]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:第4版[M].北京:中国环境科学出版社, 2002.

[29]SONG K, SHANG Y, 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.

[30]周蕾,周永强,张运林,等.重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征[J].环境科学,2021,1-17.

[31] 唐雅丽, 程冬梅, 刘正文, 等. 外源性有机碳对淡水生态系统食物网的贡献[J]. 生态科学, 2014, 33(1):161-165.

[32]刘新,刘浩,江和龙,等.不同水生植物腐解过程中有色可溶有机物(CDOM)的产生过程及微生物群落变化分析[J].长江流域资源与环境,2020,29(5):1140-1149.

[33]SU Y,HU E,FENG M,et al.Comparison of bacterial growth in response to photodegraded terrestrial chromophoric dissolved organic matter in two lakes[J].Science of the Total Environment, 2017, 579:1203-1214.

[34]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.

[35]CLARK C D, DE BRUYN W J, BRAHM B, et al. Optical properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) and dissolved organic carbon (DOC) levels in constructed water treatment wetland systems in Southern California, USA[J]. Chemosphere, 2020, 247:125906.