

太湖五里湖水体悬浮物中水溶性有机质 (WSOM) 的荧光光谱组分鉴别及其与氮形态的关系^{*}

张 博¹, 王书航¹, 姜 霞^{1**}, 黄晓峰², 王雯雯¹

(1: 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

(2: 无锡市太湖湖泊治理有限责任公司, 无锡 214023)

摘 要: 采用三维荧光光谱—平行因子法 (EEMs-PARAFAC) 分析太湖五里湖水体悬浮物中水溶性有机质 (WSOM) 的荧光光谱特征, 研究其组分类型、分布规律以及来源, 进一步探讨悬浮物中水溶性有机氮和无机氮含量与 WSOM 荧光组分之间的关系。结果表明, 悬浮物中 WSOM 荧光组分主要由 2 类腐殖质 (C1、C2) 和 1 个类色氨酸类蛋白质 (C3) 组成。总荧光强度在 57.56~200.01 R.U./g 之间, 平均为 115.42 R.U./g, 其中 C1、C2、C3 的相对比例分别为 35.55%、34.05% 和 30.40%; 空间上由西向东逐渐增强, 东五里湖高于西五里湖, 沿岸区高于湖心区。荧光指数和生物源指数变化范围分别在 1.48~2.34 和 0.65~0.87 之间, 反映了悬浮物中 WSOM 主要来源于微生物、藻类的自生生物源。多元回归统计分析结果表明, 悬浮物 WSOM 与氮元素的迁移转化密切相关, 且有机氮与 WSOM 荧光组分的相关系数大于无机氮。

关键词: 太湖; 五里湖; 蠡湖; 悬浮物; 溶解性有机质; 光谱特征; 三维荧光光谱—平行因子法

Identification of WSOM fluorescence spectral components in suspended solids and correlation analysis with nitrogen forms of Lake Wuli, Lake Taihu

ZHANG Bo¹, WANG Shuhang¹, JIANG Xia^{1**}, HUANG Xiaofeng² & WANG Wenwen¹

(1: *State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, P.R.China*)

(2: *The Limited Liability Company of Wu Xi-Taihu Lake Controlling, Wuxi 214023, P.R.China*)

Abstract: In this paper, we apply excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs) and parallel factor analysis (PARAFAC) to investigate the fluorescence spectral of water soluble organic matter (WSOM) in the suspended solids of Lake Wuli of Lake Taihu. We also analyze the component types and the distribution and the source of WSOM based on the obtained spectral characteristics and further study the correlation between water soluble organic/inorganic nitrogen components and WSOM components. The results show that two microbial humic-like (C1, C2), and one tryptophan-like (C3) can be identified as the principle components of WSOM. The total fluorescence intensity (Ct) is 57.56~200.01 R.U./g, with an average value of 115.42 R.U./g, with C1, C2 and C3 ratios of 35.55%, 34.05% and 30.40%, respectively. In spatial, fluorescence intensity decreases from east to west in Lake Wuli, and the intensity in the lakeside area is higher than that in the center area. Moreover, fluorescence index is between 1.48 and 2.34, and biogenic index is between 0.65 and 0.87. In conclusion, WSOM in the suspended solids of Lake Wuli mainly come from microorganisms, algae aquatic and organisms. Depending on the results of multiple regression analysis, WSOM is closely related to the migration and transformation of nitrogen in suspended solids, and the correlation coefficient between organic nitrogen and WSOM fluorescent components is greater than that between inorganic nitrogen and WSOM.

Keywords: Lake Taihu; Lake Wuli; Lake Lihu; suspended solids; water soluble organic matter; spectral characteristics; EEMs-PARAFAC

^{*} 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07101-013) 资助。2016-11-27 收稿; 2017-03-07 收修改稿。
张博 (1987~), 女, 硕士, 工程师; E-mail: 15945667046@163.com.

^{**} 通信作者; E-mail: jiangxia@craes.org.cn.

溶解性有机质(DOM)是一种结构和组成较为复杂的有机混合物^[1],主要源于沉积物与水体中动物与植物及微生物的降解,是湖泊生态系统的重要组成部分之一^[2]. DOM可以通过各种物理化学过程,与水体中的颗粒物以及污染物如矿物颗粒、金属离子、有机污染物等相互作用,进而影响湖泊中水体与沉积物中污染物的来源、分布、生物毒性等^[3-5],在湖泊各种物理、化学和生物反应中,特别是蓝藻水华暴发过程中扮演了非常重要的角色,因此受到越来越多研究者的关注.

有色溶解性有机质(chromophoric dissolved organic matter, CDOM)是水体及沉积物 DOM 储库中的主要组成部分,同时也是 DOM 中活性较高的成分之一^[6]. 三维荧光光谱是种简便灵敏的光谱指纹技术,可以快速揭示 CDOM 中所含荧光团的组成信息^[7],有助于从定性和定量的角度揭示悬浮物中 CDOM 的性质、浓度变化特征及其控制因素和机制,作为新兴的研究方法被应用于湖泊水环境中. 自从 Coble 等^[8]利用三维荧光光谱技术将 CDOM 荧光峰分为 3 类(类腐殖酸峰、类富里酸峰和类蛋白质峰)、4 个区域以后,三维荧光技术结合各种荧光指数、平行因子分析方法被广泛应用于海洋^[9-11]、湖泊^[12-13]、河流^[14-15]等水体 CDOM 的组成结构及污染物迁移转化规律研究等方面.

由浮游动植物、微生物和有机碎屑等组成的有机物和由无机碎屑、黏土等组成的无机物共同构成了水体中的悬浮物. 悬浮物浓度的增加是引起湖水透明度降低和光学衰减系数增大的主要原因,而湖底底泥受风生流扰动引起再悬浮会强烈影响营养盐在沉积物—水界面间的再分配^[16]. 目前对于 DOM 荧光光谱的研究多集中在水体方面^[17-18],而悬浮物中水溶性有机质(WSOM)的荧光光谱鲜有研究. 五里湖作为太湖北部的城市景观湖泊,在外源基本得到控制的情况下,内源污染依然严重,而降低悬浮物浓度、提高透明度是进一步解决五里湖水环境问题的关键之一^[19]. 近年来,五里湖经过底泥疏浚、生态重建、环湖截污等治理工程,水质已经处于地表水质标准Ⅳ类水平,部分区域已经满足Ⅲ类水质要求,但悬浮物浓度没有显著降低^[20]. 本研究采用 EEMs-PARAFAC 方法对五里湖水体悬浮物中 WSOM 的组成类型、分布特征、来源以及其生物有效性进行分析,为揭示悬浮物中 WSOM 的环境行为特征以及在水体、沉积物之间的迁移转化提供数据支撑,并为五里湖水生态环境保护提供理论基础和科学依据,对进一步提高五里湖水水质有重要意义.

1 采样与数据处理

1.1 研究区概况

五里湖(31.48°~31.55°N, 120.22°~120.29°E)又称蠡湖,是太湖北部的一个湖湾,东西长约 6 km,南北宽 0.3~1.8 km,面积约 8.6 km²,是一个既相对独立又与太湖相通的水体^[21]. 为方便讨论,以蠡堤、宝界桥和五里湖大桥为边界,将五里湖划分为 4 个区域(图 1),其中五里湖 A 区进行过湖体清淤、水生植被重建工程;B 区曾经展开过底泥环保疏浚治理工程和水生植被整治工程;C 区沿岸实施了整治工程,例如长广溪湿地的建设;D 区周围居民楼比较集中,富营养化问题严重^[22].

1.2 样品的采集与处理

于 2014 年 10 月 1 日在无锡市五里湖 4 个湖区及出入河口采集了 24 个悬浮物样品,每个湖区采集 6 个样品,采样布点见图 1. 每个采样点采用 5 L 有机玻璃采水器,采集距水面 0.5 m 的水样 40 L 于干净塑料桶内,立即运回野外实验站,用 Whatman GF/F 玻璃纤维膜(0.45 μm, 450℃, 3 h)过滤获得悬浮物样品,而后在 -50℃ 真空(1~10 kPa)条件下冷冻干燥,研磨过 100 目筛,保存备用.

每个点位分别称取(2±0.0005 g)干燥悬浮物样品于 100 ml 离心管中,加入 50 ml 超纯水,振荡 2 h(220 转/min, 25℃)后离心(5000 转/min, 15 min),取上清液,过滤膜(Whatman GF/F, 450℃, 5 h)后,扫描三维荧光光谱并测定水提取态总氮(WTN)、水提取态有机氮(WSON)等指标,其中水提取态无机氮(WSIN)为水提取态铵态氮与水提取态硝态氮之和, WSON 为 WTN 与 WSIN 之差. 具体分析测试方法见《沉积物质量调查评估手册》^[23].

1.3 悬浮物水溶性有机碳(WSOC)的测定

采用 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪(厂家)分析测定悬浮物提取液中 WSOC 含量. 每个样品均重复测定 3 次,保证其测定结果变异系数<2%.

1.4 紫外—可见吸收光谱扫描和处理

紫外—可见吸收光谱由紫外—可见分光光度计(D5000, 哈希)测定,扫描波长范围为 200~700 nm,步长

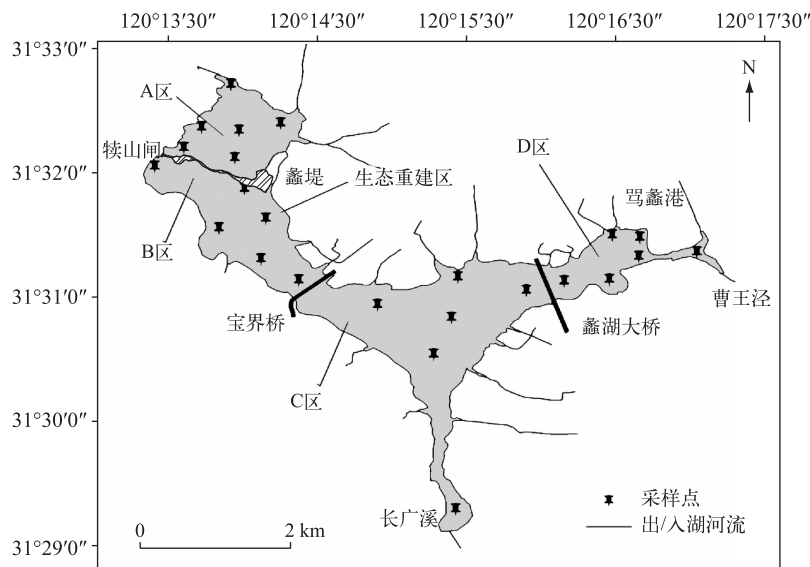


图 1 五里湖采样点分布
Fig.1 Distribution of sampling sites in Lake Wuli

为 1 nm,以超纯水为参比,中速扫描 254 nm 处吸光系数(a_{254})按照公式(1)进行计算,为了消除滤液中可能残留细小颗粒而引起的光散射,通过公式(2)校正其散射效应^[24]. 为了尽量降低硝态氮和亚硝态氮在 200~250 nm 处吸收光子而引发干扰,对扫描的样品进行稀释,直至其在波长 254 nm 处的吸光度小于 0.1.

$$a_{254}' = 2.303 A_{254}/L \quad (1)$$

$$a_{254} = a_{254}' - 254 a_{700}'/700 \quad (2)$$

式中, a_{254} 为经过校正的波长 254 处的吸收系数(m^{-1}); A_{254} 为波长 254 nm 处的吸光度; L 为光程路径(m); a_{254}' 为未经过校正的波长 λ 处的吸收系数(m^{-1}); a_{700}' 为波长 700 nm 处的吸收系数(m^{-1}).

1.5 荧光光谱扫描和处理

采用(Hitachi F-7000)进行 WSOM 荧光光谱测定,扫描速度为 2400 nm/min,激发光源为 150 W 氙弧灯, PMT 电压为 400 V,信噪比>110,响应时间为自动,扫描光谱波长范围为 Ex:200~450 nm,Em:250~600 nm,狭缝跨度均为 10 nm;以 Milli-Q 超纯水作为空白样,所有样品三维荧光光谱扣除空白样品的光谱信号,然后在 Matlab12.0 软件中进行平行因子模型分析,并通过裂半分析对分离出的组分进行验证,最后确定最优的 WSOM 组分数目^[25].

1.6 荧光光谱校正

为保证荧光光谱特性的可比性,所得到的光谱均为经过扣除空白后的矫正结果,以减少仪器条件和拉曼散射对荧光光谱的影响. 每隔 5 个样品测定超纯水在 350 nm 激发波长处拉曼峰(380~420 nm)的面积,用于检测仪器的稳定性,得到相对标准偏差为 0.53%. 同时将荧光光谱单位转换为拉曼单位(R.U.)^[26]. 通过扣除 $\lambda_{\text{Em}} < \lambda_{\text{Ex}} + 20$ nm 的区域消除一级瑞利散射对 EEMs 的影响,通过扣除 $\lambda_{\text{Em}} > 2\lambda_{\text{Ex}} - 20$ nm 的区域扣除二级瑞利散射对 EEMs 的影响,扣除部分用零替换,其中 λ_{Em} 为发射波长, λ_{Ex} 为激发波长.

为了校正由于内过滤效应或自吸收引起的荧光淬灭,需要利用公式(3)对扣除空白荧光之后的荧光光谱进行校正^[27].

$$F_{\text{corr}} = F_{\text{obs}} \times 10^{[(\text{OD}_{\text{Ex}} + \text{OD}_{\text{Em}})/2]} \quad (3)$$

式中, F_{corr} 和 F_{obs} 分别是校正后和实测的荧光光谱(已经扣除空白荧光); OD_{Ex} 和 OD_{Em} 分别为激发和发射波长下的吸光度.

1.7 数据处理

主要通过 SPSS 19.0、ArcMap 10.2、Matlab 12.0、OriginPro 9.0、Surfer 10.0、Excel 2010 等软件进行绘图及数据分析。采样点布点图利用 ArcMap 10.2 绘制;三维荧光光谱和平行因子模型模拟均在 Matlab 12.0 中进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 悬浮物 WSOC 和 a_{254} 的空间分布特征

悬浮物溶解性有机碳(WSOC)可以反映 WSOM 的总体分布水平。湖区各采样点 WSOC 含量的变化范围为 288.0~1371.4 mg/kg,平均值为 714.87 ± 69.24 mg/kg。不同采样点 WSOC 含量差异明显,各湖区 WSOC 含量平均值的高低顺序为 A 区<B 区<C 区<D 区,其中 D 区悬浮物 WSOC 含量较高,尤其是五里湖大桥东侧和金城湾附近 WSOC 平均值为 1329.00 mg/kg,是湖区均值的 1.86 倍(图 2a)。可能与作为溶解性有机质重要来源的藻源性有机悬浮物在开展了底泥疏浚、水生植物重建等生态修复工程的 A 区和 B 区含量较低有关^[20]。

悬浮物水提取液中 a_{254} 是反映悬浮物中 WSOM 的又一关键指标^[28]。湖区各悬浮物采样点 a_{254} 变化范围在 22.73~107.71 m^{-1} 之间,均值为 52.11 m^{-1} ,其均值空间变化趋势与 WSOC 相似(图 2b),两者呈极显著正相关($R^2=0.72, n=24, P<0.01$)。

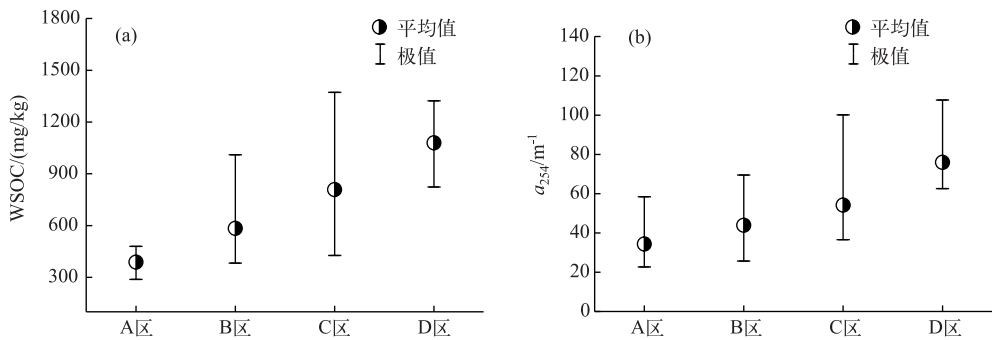


图 2 悬浮物中 WSOC 含量(a)和 a_{254} (b)的空间变化

Fig.2 Spatial variation of WSOC content (a) and a_{254} (b) in suspended solids

2.2 悬浮物 WSOM 荧光组分鉴别

利用 PARAFAC 模型对五里湖悬浮物中 WSOM 的三维荧光光谱矩阵数据进行分析,悬浮物 WSOM 主要解析出 3 个荧光组分。通过裂半分析,残差分析检验,结果证明该 PARAFAC 模型有效,悬浮物中 WSOM 各荧光组分的荧光光谱及组分最大激发、发射波长分布如图 3。

悬浮物 WSOM 共解析出 2 个类腐殖质组分和 1 个类蛋白组分。组分 1(C1)在 240 和 320 nm 处存在 2 个明显激发波长,最大发射波长在 420 nm 处,反映的是自生源腐殖质物质,与富里酸物质波峰相近,可能主要来源于藻类微生物的降解^[29-30];组分 2(C2)在 260 和 360 nm 处存在 2 个明显的激发波长,最大发射波长在 460 nm 处,反映的是陆源腐殖质物质,与腐殖质中胡敏酸物质波峰相近,主要来源于高等植物腐解^[31];组分 3(C3)在 225 和 275 nm 处存在明显的激发波长,最大发生波长在 335 nm,反映的是类蛋白物质的类色氨酸荧光峰,通常来源于水中微生物和浮游植物等残体分解^[32]。

2.3 悬浮物 WSOM 荧光组分的空间分布特征

五里湖各采样点悬浮物中表示自生源腐殖质的 C1 荧光强度在 20.33~70.41 R.U./g 之间,平均值为 41.04 R.U./g;表示陆源腐殖质的 C2 荧光强度在 19.28~68.79 R.U./g 之间,平均值为 39.30 R.U./g;表示类色氨酸的 C3 荧光强度在 15.70~64.61 R.U./g 之间,平均值为 35.09 R.U./g。总荧光强度(C_t) 在 57.56~200.01 R.U./g 之间,平均为 115.42 R.U./g(图 4)。

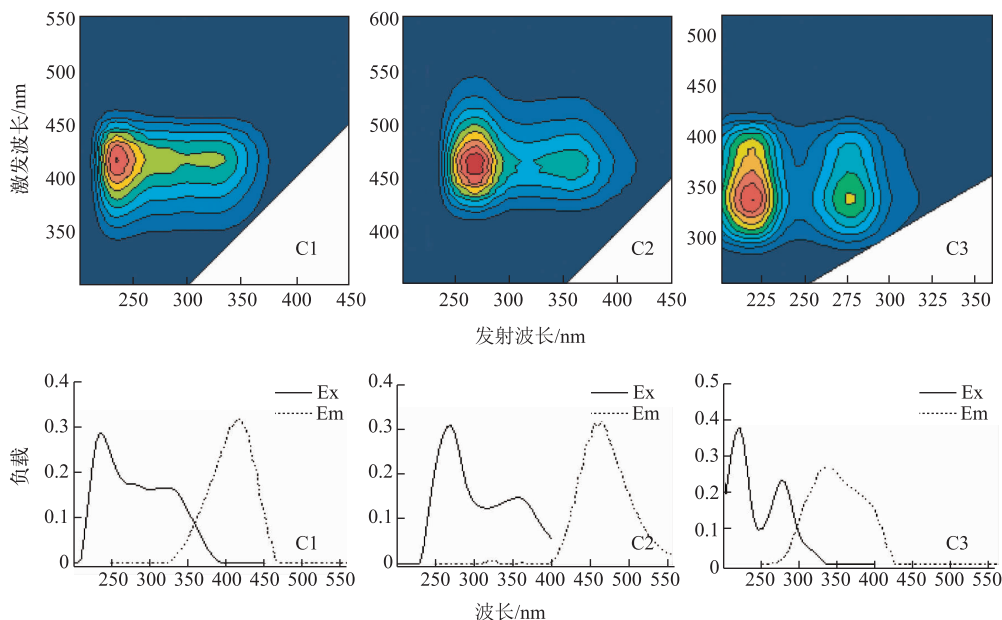


图3 悬浮物中 WSOM 的荧光组分(C1、C2 和 C3)

Fig.3 Fluorescence component (C1, C2 and C3) of WSOM in suspended solids

总体上看, C1、C2 和 C3 组分的荧光强度均由西向东逐渐增强, 呈现东五里湖高于西五里湖, 沿岸区高于湖心区的趋势。同时, C1、C2、C3 组分的空间分布趋势基本一致, 说明三者的来源可能相同。从荧光强度值来看, 低值主要分布于 A 区, 可能是由于沉水植物的大量恢复对水体起着抑制底泥上浮、净化水质的作用, 再加之环保疏浚工程实施后, 清除了表层淤泥; 高值均集中在 C 区长广溪以及 D 区金城湾附近, 其中 D 区周围居民楼密集, 内源中 WSOM 含量较高。从各荧光组分占总组分的相对比例来看, C1、C2 和 C3 组分的相对比例分别为 35.55%、34.05% 和 30.40%。其中, A 区 C1、C2 和 C3 组分的相对比例分别为 35.86%、36.28% 和 27.85%, D 区中 C1、C2 和 C3 组分的相对比例分别为 35.83%、32.87% 和 31.30%。可以看出, 水质较好的 A 区高等植物腐解的 C2 组分所占比例较大, 与 A 区不同的是, D 区则是浮游植物、藻类微生物降解的 C1 组分所占比例大, 说明多来源于自生源。

3 讨论

3.1 悬浮物 WSOM 的荧光强度与 WSOC 的关系

CDOM 组成对其在环境中的作用具有十分重要的影响, 在研究 CDOM 循环过程中需要选择合适的参数和手段进行观察, 以便有效反映 CDOM 浓度、来源、光吸收性质和生物可利用性等方面的信息。CDOM 中具有光学效应的组分作为标志物用以研究 DOM 的迁移转化过程^[33]。荧光光谱和紫外可见吸收光谱的出现为传统鉴定方法提供了新的思路, 为水体生态系统 CDOM 的鉴别提供了新的方法。本次研究利用三维荧光光谱-平行因子分析法对悬浮物中 WSOM 组分进行了解析, 分别得到 3 个荧光组分的荧光强度, 将其分别与 WSOC 和 a_{254} 浓度进行相关分析(图 5)。

WSOM 总荧光强度同 WSOC 含量和 a_{254} 都存在明显的线性正相关(图 5), 与文献关于水体中 DOC 的浓度与荧光强度显著相关相似^[23], 说明紫外可见吸收光谱和荧光光谱均可以用来反映悬浮物中有机物含量, 进一步表明五里湖悬浮物中可以利用 CDOM 的荧光强度来定量表征 WSOM 的含量。但也有相关研究表明, 由于 CDOM 中存在一定量不吸收光的天然有机物, 进而导致荧光强度和 DOC 之间并不总是相关^[34-36]。

3.2 悬浮物中 WSOM 的来源辨识

CDOM 的来源可以按陆源和生物来源进行区分, 也可以按外源和内源进行区分。陆源由细菌和真菌降

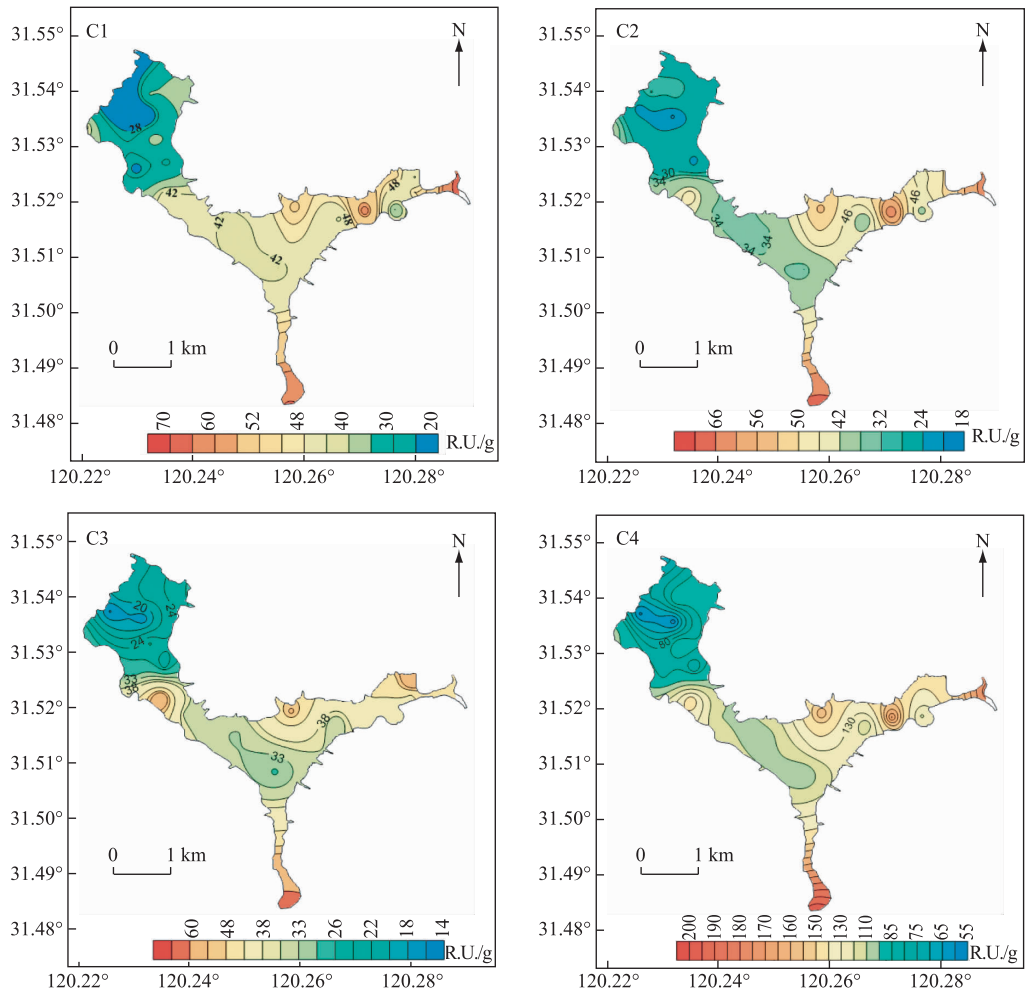


图 4 悬浮物 WSOM 中各组分荧光强度的空间分布特征

Fig.4 Spatial distribution characteristics of fluorescence intensity for WSOM components in the suspended solids

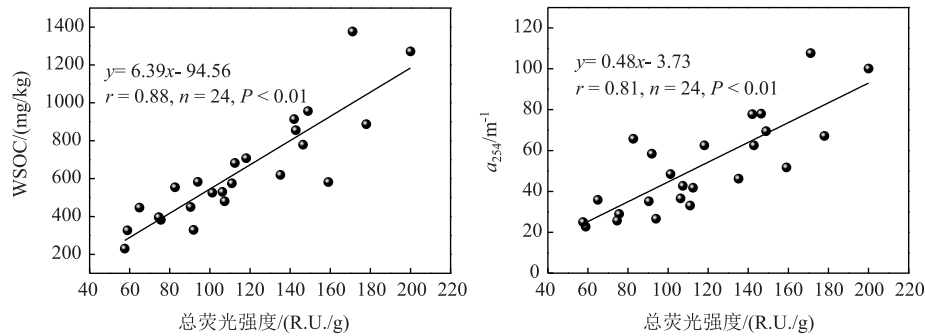


图 5 悬浮物中 WSOC、 a_{254} 与总荧光强度的相关性分析

Fig.5 Correlation analysis between WSOC, a_{254} and the total fluorescence intensity in suspended solids

解流域土壤中高等动植物残体形成,多表现为类腐殖质峰占绝对优势^[37];生物来源是由水体中浮游生物、水生细菌、藻类等生物活动产生,多表现为类蛋白峰占绝对优势^[38]. 五里湖是太湖伸入陆地而形成的城市湖泊,是一个典型的小型浅水湖泊,先前的研究表明^[39],五里湖与周边河流基本上以闸控的方式隔绝,外源河流输入的颗粒物可以忽略不计,因此水体中悬浮物以风浪扰动引起的沉积物再悬浮物、浮游生物、水生植物腐烂后的残体为主.

荧光光谱特性是理想的表征天然水体中 CDOM 以及评估其来源的重要参数. 荧光指数 (*FI*) 是在 370 nm 激发波长处,450 与 500 nm 发射波长下的荧光强度比值^[40],可用来表征溶解有机质中腐殖质的来源,大于 1.9 说明主要来源于微生物代谢等过程,小于 1.4 说明陆源占主要贡献. 本次研究中,采用 $I(370:450)/I(370:500)$ 作为荧光指数,悬浮物中 *FI* 范围为 1.48~2.34,平均值为 1.83,说明各采样点生物来源的贡献大于陆源.

生物源指数 (*BIX*) 是 310 nm 激发波长下 380 nm 发射波长处荧光强度与 420~435 nm 区间最大荧光强度的比值^[41],反映了新产生的 WSOM 在整体 WSOM 中所占的比例,生物源指数越高,说明新近自生源组分的比例越高. Huguet 等^[42]指出,*BIX* 在 0.6~0.7 之间时,具有较少的自生成分;*BIX* 在 0.7~0.8 时具有中度新近自生源特征;在 0.8~1.0 之间时,具有较强自生源特征;大于 1.0 时为细菌活动产生. 本次研究中,悬浮物 WSOM 的 *BIX* 指数在 0.65~0.87 之间,平均值为 0.76,说明各采样点整体具有较强的中度新近自生源特征.

综上所述,悬浮物中 WSOM 的 *FI* 和 *BIX* 来源在表征上都具有良好的指示性,都显现出五里湖悬浮物中 WSOM 主要来源于自生微生物、藻类的自生源,与五里湖与周边河流基本上以闸控的方式隔绝相呼应. 但同时也可以看出,五里湖悬浮物中 CDOM 的 *BIX* 指数均值为 0.76,而五里湖水体的 *BIX* 为 0.96^[24],反映了五里湖悬浮物可能经过长时间的微生物或者光漂白作用的降解.

3.3 悬浮物中 WSOM 荧光组分与氮形态的相关性分析

WSOM 与 N、P 元素的迁移转化密切相关,可通过微生物降解和光降解过程释放出氮、磷等浮游植物和细菌可直接吸收利用的营养元素. 五里湖悬浮物中水提取态总氮 (WTN) 在 64.48~309.83 mg/kg 之间,均值为 168.69 mg/kg,其中以 WSON 占优势,占 WTN 的 62.34%. WSIN 为水提取态铵态氮与水提取态硝态氮之和,占 WTN 的比例较小,其中水提取态铵态氮含量在 10.86~101.43 mg/kg 之间,均值为 45.82 mg/kg,占 WTN 含量的 27.16%,水提取态硝态氮含量在 6.61~35.93 mg/kg 之间,均值为 17.71 mg/kg,占 WTN 含量的比重较小,为 10.50%. 通过悬浮物 WSOM 荧光组分与生物可利用性较强的水提取态氮形态做回归分析发现,悬浮物 WSOM 的 3 个荧光组分的荧光强度与 WSIN 和 WSON 都呈正相关 (图 6),说明五里湖悬浮物 WSOM 与氮元素的迁移转化密切相关. 悬浮物中的 WTN 以 WSON 为主,与 C1、C2 和 C3 都呈极显著正相关,且与 C2 的相关系数比 C1 和 C3 大,说明悬浮物中 WSON 受 WSOM 各组分的共同影响,尤其受到类腐殖质组分的影响较大. 同时可以看出,悬浮物中 WSOM 各组分荧光强度与 SON 的相关性系数都大于 WSIN,说明悬浮物中 WSOM 被微生物矿化分解或者光降解后产生的无机铵态氮可能释放到了水体中.

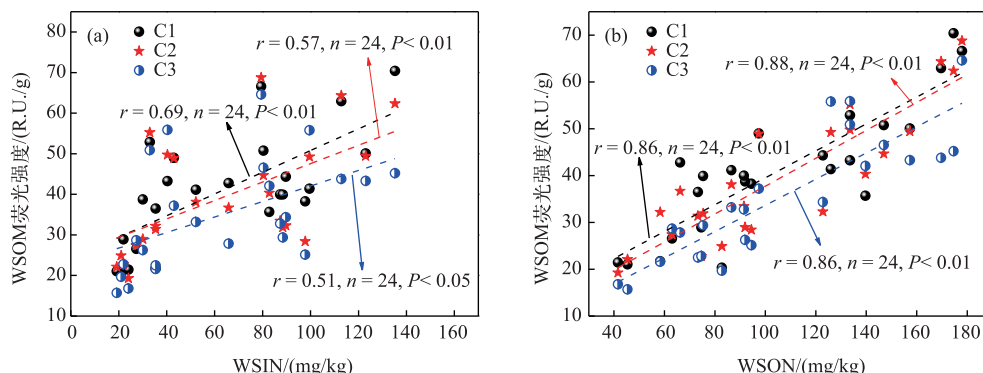


图 6 悬浮物 WSOM 荧光组分 (C1、C2 和 C3) 与 WSIN 和 WSON 的相关性

Fig.6 Correlation between WSIN, WSON and WSOM fluorescent components (C1, C2 and C3) in suspended solids

4 结论

1)五里湖悬浮物中 WSOM 主要由 3 个荧光组分组成,分别为类腐殖质荧光组分 C1、陆源腐殖质荧光组分 C2 和类色氨酸荧光组分 C3,荧光强度均值分别为 41.04、39.30 和 35.09 R.U./g.

2)悬浮物中 WSOM 的 *FI* 和 *BIX* 分别在 1.48~2.34 和 0.65~0.87 之间,平均值分别为 1.83 和 0.76. 表明五里湖悬浮物中 WSOM 主要来源于自生微生物、藻类的自生源,并且以新近自生源为主.

3)悬浮物中 WSOM 的荧光组分与 WSIN 和 WSON 都呈正相关,相关系数分别为 0.88 和 0.57,且有机氮与 WSOM 荧光组分的线性回归更显著于无机氮,说明悬浮物有机氮可能来源于 WSOM 的降解.

5 参考文献

- [1] Kalbitz K, Solinger S, Park JH *et al.* Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils; A review. *Soil Science*, 2000, **165**(4): 277-304.
- [2] Gao J, Jiang T, Liu LL *et al.* Ultraviolet-visible (UV-Vis) and fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils of water-level fluctuation zones of the three gorges reservoir region. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 151-162. DOI: 10.13227/2015.01020. [高洁, 江韬, 李璐璐等. 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征. 环境科学, 2015, **36**(1): 151-162.]
- [3] Wu FC, Xing BS eds. Natural organic matter and its significance in the environment. Beijing: Geological Publishing House, 2010: 61-68. [吴丰昌, 邢宝山. 天然有机质及其在环境中的作用机理. 北京: 地质出版社, 2010: 61-68.]
- [4] Zhou YQ, Zhang YL, Shi K *et al.* Lake Taihu, a large, shallow and eutrophic aquatic ecosystem in China serves as a sink for chromophoric dissolved organic matter. *Journal of Great Lakes Research*, 2015, **41**(2): 597-606.
- [5] Wei QS, Luo ZX, Chen Q *et al.* Florescence responses of dissolved organic matter (DOM) fractions to typical urban source pollution in Natural water. *Research of Environmental Science*, 2010, **23**(10): 1229-1235. [魏群山, 罗专溪, 陈强等. 天然水体溶解性有机物(DOM)分级组分对典型城市源污染的荧光响应. 环境科学研究, 2010, **23**(10): 1229-1235.]
- [6] Yao X, Zhang YL, Zhu GW *et al.* Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries. *Chemosphere*, 2011, **82**(2): 145-155.
- [7] Henderson RK, Baker A, Murphy K *et al.* Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Research*, 2009, **43**(4): 863-881.
- [8] Coble PG, Schultz CA, Mopper K. Fluorescence contouring analysis of DOC intercalibration experiment samples: A comparison of techniques. *Marine Chemistry*, 1993, **41**(1/2/3): 173-178.
- [9] Stedmon CA, Markage S, Tranvik L *et al.* Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea. *Mar Chem*, 2007, **104**(3): 227-240.
- [10] Du CF, Shang SL, Dong Q *et al.* Characteristics of chromophoric dissolved organic matter in the nearshore waters of the western Taiwan Strait. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, **88**(3): 350-356.
- [11] Hancke K, Hovand EK, Volent Z *et al.* Optical properties of CDOM across the Polar Front in the Barents Sea Origin, distribution and significance. *Journal of Marine Systems*, 2014, **130**(6): 219-227.
- [12] Xu HC, Jiang HL. UV-induced photochemical heterogeneity of dissolved and attached organic matter associated with cyanobacteria blooms in a eutrophic freshwater lake. *Water Research*, 2013, **47**(17): 6506-6515.
- [13] Wang Y, Zhang D, Shen Z *et al.* Characterization and spacial distribution variability of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Yangtze Estuary. *Chemosphere*, 2014, **95**: 353-362.
- [14] Han YC, Guo WD. Factors influencing analysis of chromophoric dissolved organic matter in estuarine waters by excitation emission matrix spectroscopy (EEMS). *Acta Scieniae Circumstantiae*, 2008, **28**(8): 1646-1653. [韩宇超, 郭卫东. 河口区有色溶解有机物(CDOM)三维荧光光谱的影响因素. 环境科学学报, 2008, **28**(8): 1646-1653.]
- [15] Liu ML, Zhang YL, Qin BQ. Characterization of absorption and three-dimensional excitation-emission matrix spectra of chromophoric dissolved organic matter at the river inflow and the open area in Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2009, **21**(2): 234-241. DOI: 10.18307/2009.0212. [刘明亮, 张运林, 秦伯强. 太湖入湖河口和开敞区 CDOM 吸收和三维荧光特征. 湖泊科学, 2009, **21**(2): 234-241.]

- [16] Almroth RE, Eilola K, Hordoir R. Transport of fresh and resuspended particulate organic material in the Baltic Sea—A model study. *Journal of Marine Systems*, 2011, **87**(1): 1-12.
- [17] Wang ZG, Liu WQ, Li HB *et al.* Analysis of CDOM spatial distributions variations in Chaohu Lake and its sources by three dimensional fluorescence excitation-emission matrix. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **26**(2): 275-279. [王志刚, 刘文清, 李宏斌. 三维荧光光谱法分析巢湖 CDOM 的空间分布及其来源. 环境科学学报, 2006, **26**(2): 275-279.]
- [18] Zhang YL, Yin Y, Feng LQ *et al.* Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Water Research*, 2011, **45**(16): 5110-5122.
- [19] Wang SH, Jiang X, Wang WW *et al.* Dynamic spatial and temporal changes in water transparency and their influencing factors in Lihu Lake. *Research of Environmental Science*, 2014, **27**(7): 688-695. [王书航, 姜霞, 王雯雯等. 蠡湖水体透明度的时空变化及其影响因素. 环境科学研究, 2014, **27**(7): 688-695.]
- [20] Wang SH, Jiang X, Wang WW *et al.* Spatial-temporal dynamic changes of the water suspended matter and its influencing factors in Lihu Lake. *China Environmental Science*, 2014, **34**(6): 1548-1555. [王书航, 姜霞, 王雯雯等. 五里湖水体悬浮物的时空变化及其影响因素. 中国环境科学, 2014, **34**(6): 1548-1555.]
- [21] Chen KN, Bao XM, Shi LX *et al.* Ecological restoration engineering in Lake Wuli, Lake Taihu: a large enclosure experiment. *Journal of Lake Sciences*, 2016, **18**(2): 139-149. [陈开宁, 包先明, 石龙新等. 太湖五里湖生态重建示范工程——大型围隔试验. 湖泊科学, 2016, **18**(2): 139-149.]
- [22] Jiang X, Wang SH, Yang XF *et al.* Change in water quality and ecosystem of Lihu Lake before and after comprehensive water environmental improvement measures. *Research of Environmental Science*, 2014, **27**(6): 595-601. [姜霞, 王书航, 杨小飞等. 五里湖水环境综合整治工程实施前后水质及水生态差异. 环境科学研究, 2014, **27**(6): 595-601.]
- [23] Jiang X, Wang SH eds. The handbook of sediment quality assessment. Beijing: Science Press, 2012: 30-37. [姜霞, 王书航. 沉积物质量调查评估手册. 北京: 科学出版社, 2012: 30-37.]
- [24] Wang SH, Wang WW, Jiang X *et al.* Distribution of chromophoric dissolved organic matter in Lihu Lake using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *China Environmental Science*, 2016, **36**(2): 517-524. [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五里湖 CDOM 分布特征. 中国环境科学, 2016, **36**(2): 517-524.]
- [25] Stedmon CA, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, **6**(11): 572-579.
- [26] Lawaetz AJ, Stedmon CA. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water. *Applied Spectroscopy*, 2009, **63**(8): 936-940.
- [27] Yan LH, Chen XJ, Su RG *et al.* Resolving characteristic of CDOM by excitation-emission matrix spectroscopy combined with parallel factor analysis in the seawater of outer Yangtze estuary in autumn in 2010. *Environmental Science*, 2013, **34**(1): 51-60. [闫丽红, 陈学君, 苏荣国等. 2010 年秋季长江口外海域 CDOM 的三维荧光光谱-平行因子分析. 环境科学, 2013, **34**(1): 51-60.]
- [28] Albrecht R, Le PJ, Terrom G *et al.* Comparison between UV spectroscopy and nirs to assess humification process during sewage sludge and green wastes co-composting. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(6): 4495-4500.
- [29] Mesfioui R, Abdulla HA, Hatcher PG. Photochemical alterations of natural and anthropogenic dissolved organic nitrogen in the York River. *Environmental Science and Technology*, 2015, **49**(1): 159-167.
- [30] Zhang YL, Zhang EL, Yin Y *et al.* Characteristic and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differencing in trophic state and altitude. *Limnology and Oceanography*, 2011, **55**(6): 2645-2659.
- [31] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M *et al.* Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 1999, **38**(1): 45-50.
- [32] Zhang YL, Mark AV, Liu ML *et al.* The contribution of phytoplankton degradation to chromophoric dissolved organic matter(CDOM) in eutrophic shallow lakes: Field and experimental evidence. *Water Research*, 2009, **43**(18): 4685-4697.
- [33] Zeri C, Besikepe S, Giannakouroua *et al.* Chemical properties and fluorescence of DOM in relation to biodegradation in the interconnected Marmara-North Aegean Seas during August 2008. *Journal of Marine Systems*, 2014, **135**: 124-136.
- [34] Zhang YL, Gao G, Shi K *et al.* Absorption and fluorescence characteristics of rainwater CDOM and contribution to Lake

- Taihu, China. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**:483-491.
- [35] Stutter MI, Richards S, Dawson JC. Biodegradability of natural dissolved organic matter collected from a UK moorland stream. *Water Research*, 2013, **47**(3): 1169-1180.
- [36] Chen ZQ, Li Y, Pan JM. Distributions of colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Pearl River Estuary, China. *Continental Shelf Research*, 2004, **24**: 1845-1856.
- [37] Zhang YL, Liu XH, Wang MZ *et al.* Compositional differences of chromophoric dissolved organic matter derived from phytoplankton and macrophytes. *Organic Geochemistry*, 2013, **55**: 26-37.
- [38] Zhao J, Cao WX, Wang GF *et al.* The variations in optical properties of CDOM throughout an algal bloom event. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, **82**: 225-232.
- [39] Hu JC, Jiang X, Li YF *et al.* Influences of environmental governance project on spatial distribution of nitrogen in Lihu Lake. *Research of Environmental Science*, 2013, **26**(4): 380-388. [胡佳晨, 姜霞, 李永峰等. 环境治理工程对五里湖水体中氮空间分布的影响. 环境科学研究, 2013, **26**(4): 380-388.]
- [40] Song XN, Yu T, Zhang Y *et al.* Distribution characterization and source analysis of dissolved organic matters in Taihu Lake using three dimensional fluorescence excitation-emission matrix. *Acta Scieniae Circumstantiae*, 2010, **30**(11): 2321-2331. [宋晓娜, 于涛, 张远等. 利用三维荧光技术分析太湖水体溶解性有机质的分布特征及来源. 环境科学学报, 2010, **30**(11): 2321-2331.]
- [41] Copy RM, Mcknight DM. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in DOM. *Environmental Science Technology*, 2005, **39**: 8142-8149.
- [42] Huguet A, Vacher L, Relexans S *et al.* Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(6): 706-719.