

周村水库汛期暴雨中溶解有机物 (DOM) 的光谱特征及来源解析*

周石磊¹, 张艺冉¹, 黄廷林^{2**}, 罗晓¹, 岳琳¹, 李再兴¹

(1: 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北省污染防治生物技术实验室, 石家庄 050018)

(2: 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 运用三维荧光光谱 (EEMs) 技术结合平行因子分析法 (PARAFAC), 对周村水库夏季两场暴雨不同降雨历时以及分子量的溶解有机物光谱特征和来源进行分析。结果表明: 周村水库不同暴雨荧光光谱中出现了 5 种组分, 分别为类腐殖质 (C1、C2)、可见区富里酸 (C3) 和类蛋白 (C4、C5); 相关性分析显示 C1 与 C2、C3、C4 以及 C5 具有显著的相关性, C2 与 C3 具有显著的相关性, C3 与 C4 以及 C5 具有显著的相关性; 同一分子量下的雨水有机质总荧光强度以及各组分荧光强度随着降雨历时的增加均呈下降趋势, 并且在各个历时和分子量间差异明显; 同一降雨历时下, 第一场暴雨总荧光强度随着分子量的减少而增加, 第二场暴雨总荧光强度随着分子量的减少而减少; 两场暴雨都呈现自生源的特征, 其中第一场暴雨具有以陆源输入为主的特征; 组分 C1 和 C3 与水质参数硝态氮、氨氮、总氮以及有机碳呈显著相关性。通过对暴雨在不同降雨历时以及分子量 DOM 光谱特征研究, 可以进一步分析水库外源输入的天然有机质特征, 为水库水质管理提供技术支持。

关键词: 溶解有机质; 暴雨; 分子量; 三维荧光光谱; 平行因子分析; 周村水库

Spectral characteristics and sources of rainstorms dissolved organic matter in Zhoucun Reservoir during flood season

ZHOU Shilei¹, ZHANG Yiran¹, HUANG Tinglin^{2**}, LUO Xiao¹, YUE Lin¹ & LI Zaixing¹

(1: *Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, P.R.China*)

(2: *School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P.R.China*)

Abstract: Based on the three dimensional fluorescence spectra (EEMs) technology combined with the parallel factor analysis (PARAFAC), the spectral characteristics and sources analysis of dissolved organic matter of two rainstorms were investigated for different rainfall duration and molecular weight organic carbon in Zhoucun Reservoir. Two humic-like substances (C1, C2), one fulvic-like substance (C3) and two protein-like substance (C4, C5) were identified by PARAFAC model, and there exhibited significantly correlation coefficient in C1 & C2/C3/C4/C5, C2 & C3 and C3 & C4/C5, respectively. For the same molecular weight organic carbon, total dissolved organic matter (DOM) fluorescence intensity and the fluorescence intensity of each component showed a decreasing trend with the increase of rainfall duration and exhibited significant differences distribution in two rainstorms. For the same rainfall duration, the total fluorescence intensity of the first rainstorm increased with the decrease of molecular weight organic carbon, while the total fluorescence intensity of the second rainstorm decreased with the decrease of molecular weight. The two rainstorms water both exhibited strong autochthonous component characteristics and first rainstorm exhibited strong terrestrial input characteristic; C1 and C3 exhibited significantly correlation coefficient with nitrate, ammonia, total nitrogen and organic carbon. From all the results, the study could supply a strong support for the managers of Zhoucun Reservoir to explore the DOM characteristic of rainstorm in the future.

* 国家自然科学基金项目 (51478378)、国家科技支撑计划项目 (2012BAC04B02) 和河北省研究生创新项目 (CXZZSS2018084) 联合资助。2018-05-15 收稿; 2018-07-30 收修改稿。周石磊 (1987 ~), 男, 讲师; E-mail: ZSLZhouShilei@126.com.

** 通信作者; E-mail: huangtinglin@xauat.edu.cn.

Keywords: Dissolved organic matter (DOM); rainstorm; molecular weight; three-dimensional fluorescence spectra; parallel factor analysis (PARAFAC); Zhoucun Reservoir

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)主要包括亲水性有机酸、类蛋白、类氨基酸、类腐殖酸(胡敏酸和富里酸)和碳水化合物等^[1]. 其中,类腐殖酸物质对微生物而言较难降解,有机碳含量为DOM中总有机碳含量的40%~80%;类氨基酸物质容易降解以及被微生物利用. 溶解性有机质是生态系统的重要组成部分,广泛地存在于水体和沉积物中,是微生物营养和能源的主要来源^[2],可以与许多金属和有机污染物相结合,影响其化学形态^[3],并且在水处理过程中会产生消毒副产物、危害水质安全^[4-5]. 随着淡水系统中碳通量在全球碳循环中日益受到重视^[6],关于溶解性有机物的组成以及来源解析的研究成为近年来的热点^[7].

三维荧光结合平行因子分析技术因其灵敏高效的特征,成为近年来研究DOM分子结构、组成以及来源辨析等信息的重要研究手段^[8-10],被广泛用于表征河流^[11-12]、河口^[13-14]、湖泊^[15-16]、水库^[17-20]、海湾^[21-22]、湿地^[23]、海洋^[24-25]和土壤^[10]等不同来源DOM的结构和来源解析. 目前,由于全球变暖导致极端气候事件频发,尤其是夏季的极端强降雨会对水库等水体营养盐污染物的输入影响很大,为水源水库的水体水质管理带来很大挑战. 现在主要研究集中在探讨气候变暖的长期变化对湖库水质以及生态的影响^[26-27],针对极端气候事件的外源污染物输入研究较少,比如,Barbiero等^[28]研究暴雨对Eau Galle水库藻类动力学的影响;Tóth等^[29]研究强降雨对Balaton湖固氮蓝藻水华的促进. 众所周知,大气沉降是全球碳迁移循环的一个关键环节. 作为地表水环境中一种重要的活性碳组分,DOM在雨水中的含量分布及其时空变化,有助于对探讨大气沉降途径在碳循环中所起的作用. 特别是,在全球气候变化的影响下,近年来极端暴雨事件频发,不仅使流域内陆源物质的浓度和通量在短时间内呈现脉冲式增加^[30-31],而且还会改变水体DOM的化学组成和生物可利用性^[32],进而间接影响有机污染物、重金属以及消毒副产物的形态^[33]. 近年来,梁俭等^[34]利用紫外-可见光谱与三维荧光光谱对夏、秋季降雨中溶解性有机质的光谱特征和来源进行了解析;魏珈等^[31]研究降雨事件对不同流域背景河流DOM组成和入海通量的影响;吴秀萍等^[35]对广州市番禺区大学城雨水溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征进行了研究. 溶解有机质相对分子量分布及其荧光特征的研究,有助于了解溶解有机质本身的结构和来源,对其生态环境效应的认识具有十分重要的作用^[36-37]. 王静等^[37]采用超滤技术对乌江水库水体中的有机质进行分离,并结合三维荧光光谱对水中不同相对分子量大小的溶解有机质组分的结构性质进行了分析. 然而,针对强降雨过程中不同降雨历时以及分子量的DOM组分和来源的解析鲜有报道.

周村水库是山东枣庄的重要水源水库,其水质安全影响人民的切身生活^[38]. 研究极端气候条件下暴雨的DOM组成和特性,对评估水源水体外源输入以及富营养化控制,具有非常重大的意义. 因此,本文选取2016年6月23日和6月30日两场典型的极端强降雨事件,分析夏季极端气候事件中不同降雨历时和分子量雨水中溶解有机碳含量的分布特征,并利用三维荧光光谱分析技术对雨水中DOM的组分和来源进行解析. 通过对暴雨雨水中DOM相对分子量分布及其荧光特征的研究,将有助于了解DOM的结构、来源以及对其生态环境效应的影响,从而为周村水库水体水质污染防治以及运行管理提供科学依据和理论指导.

1 材料与方法

1.1 采样地点和时间

周村水库(34°56'14"~34°57'48"N, 117°39'33"~117°41'33"E)位于山东省枣庄市孟庄镇周村南,总库容8404万m³,是枣庄市主要的城市供水水源地. 依据《国家气象局颁布的降水强度等级划分标准》,24 h降雨量达50.0~99.9 mm的降水为暴雨,本研究选取2016年夏季6月23日和30日两场暴雨为研究对象.

1.2 样品提取及测定

采用自制雨量器采集两场暴雨不同降雨历时的雨水样品,两场降雨的总历时不同,本文根据每场降雨的不同阶段降雨情况,按照降雨时间的先后顺序,划分了5个时期,每个时期的雨水收集完成后用超滤杯对雨水样品进行不同分子量的测定^[39]. 收集的不同降雨历时雨水用0.45 μm玻璃纤维滤膜(预先450℃灼烧5 h)进行过滤得到溶解性有机物雨水样品,通过超滤杯滤膜孔径为50、5和1 kDa的滤膜过滤后得到分子量

<50、<5 和<1 kDa 的雨水样品. 将两场暴雨根据降雨历时各自划分为 5 个阶段时期,并进行编号处理,详细情况如表 1 所示. 24 h 内完成不同降雨历时的雨水硝态氮、亚硝态氮、氨氮、溶解性总氮、总氮、总有机碳和溶解性有机碳浓度的测定. 其中硝态氮、亚硝态氮、氨氮、溶解性总氮和总氮浓度依据《水和废水监测分析方法》进行测定^[40],过滤的雨水样品装入玻璃瓶内,保存在 4℃ 冰箱里以备 DOM 的光谱分析.

表 1 周村水库两场暴雨的基本情况
Tab.1 Basic information of two rainstorms in Zhoucun Reservoir

降雨场次	类别	第一时期	第二时期	第三时期	第四时期	第五时期
6 月 23 日暴雨(第一场)	历时	0~30 min	30~60 min	60~120 min	120~600 min	整个降雨
	降雨量	18.5 ml	21.5 ml	22.5 ml	18.5 ml	81 ml
	命名	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
6 月 30 日暴雨(第二场)	历时	0~10 min	10~40 min	40~100 min	100~460 min	整个降雨
	降雨量	12.5 ml	14.7 ml	30.3 ml	35.8 ml	93.3 ml
	命名	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5

1.3 三维荧光光谱测定

三维荧光光谱采用 F97 荧光分光光度计进行测定. 设备的激发波长、发射波长以及扫描速度等参数设置同前期黄廷林等^[18]的研究. 利用超纯水扣除散射影响,并结合 Delaunay 三角形内插值法修正去除拉曼峰散射和瑞利散射^[41]. 利用 MATLAB 2014a 软件把样品的荧光矩阵组合,采用 PARAFAC 手段^[42]对三维荧光光谱进行解析,并通过残差最小分析确定荧光组分数,利用折半分析来分析结果的可靠性.

1.4 数据分析

应用皮尔逊相关性分析法以及斯皮尔曼相关性分析法在 SPSS 22.0 软件中对 DOM 中各荧光组分以及各个特征指数、水质参数进行相关性分析.

2 结果与讨论

2.1 雨水水质及有机质分子量分布特征

6 月 23 日和 6 月 30 日两场暴雨的雨水总氮浓度随着暴雨降雨历时的增加,呈现下降的趋势,在降雨初期总氮浓度较高,特别是 6 月 23 日的暴雨雨水总氮浓度达到 2.98 mg/L(第二时期);两场暴雨的氮水质差异明显,6 月 23 日的暴雨雨水总氮浓度范围为 0.38~2.98 mg/L,6 月 30 日的暴雨雨水总氮浓度范围为 2.19~3.52 mg/L;两场暴雨的氮构成比例显示氨氮是其主要形式,其中 6 月 23 日的暴雨雨水中的氮在各个降雨阶段所占比例为 44.8%~92.7%,6 月 30 日的暴雨雨水中的氮在各个降雨阶段所占比例为 67.5%~79.3%(图 1a,b).

6 月 23 日和 6 月 30 日两场暴雨溶解性有机碳差异明显,随着降雨历时的增加,两场暴雨的雨水溶解性有机碳都呈现下降的变化趋势. 6 月 23 日的暴雨溶解性有机碳浓度从开始的 2.1 mg/L 下降到降雨结束的 0.20 mg/L,其中分子量>0.45 μm 和<1 kDa 的溶解性有机碳浓度下降程度最大. 6 月 30 日的暴雨溶解性有机碳浓度从开始的 3.5 mg/L 下降到降雨结束的 2.1 mg/L,其中分子量 50 kDa~0.45 μm 和<1 kDa 的溶解性有机碳占比最大、下降程度最多. 表明,6 月 30 日的初期暴雨小分子量的较多,进入水库水体后更易于水体微生物的降解;6 月 23 日暴雨有机物构成变化相比于 6 月 30 日的差异更大;两场暴雨随着降雨历时的增加,有机质浓度逐渐减小、分子量构成比例趋于稳定(图 1c,d).

2.2 暴雨不同历时的 DOM 荧光组分解析

基于平行因子法对两场暴雨的雨水样品进行三维荧光解析,由于 PARAFAC 对组分数很敏感,建模过程中选择适当的组分数对模型的效果影响较大. 只有选择正确的组分数而且信噪比合适,解析的结果才能反映真实的谱图. 从图 2a 可以看到,成分从 F=4 变为 F=5 时,残差平方和急剧变小,而从 F=5 变成 F=6 时,残差平方和变化不大,初步确定成分 F=5 最合适. 然后通过对 F=5 时的结果经过折半分析(图 2b),确定成分 F=5 最合适.

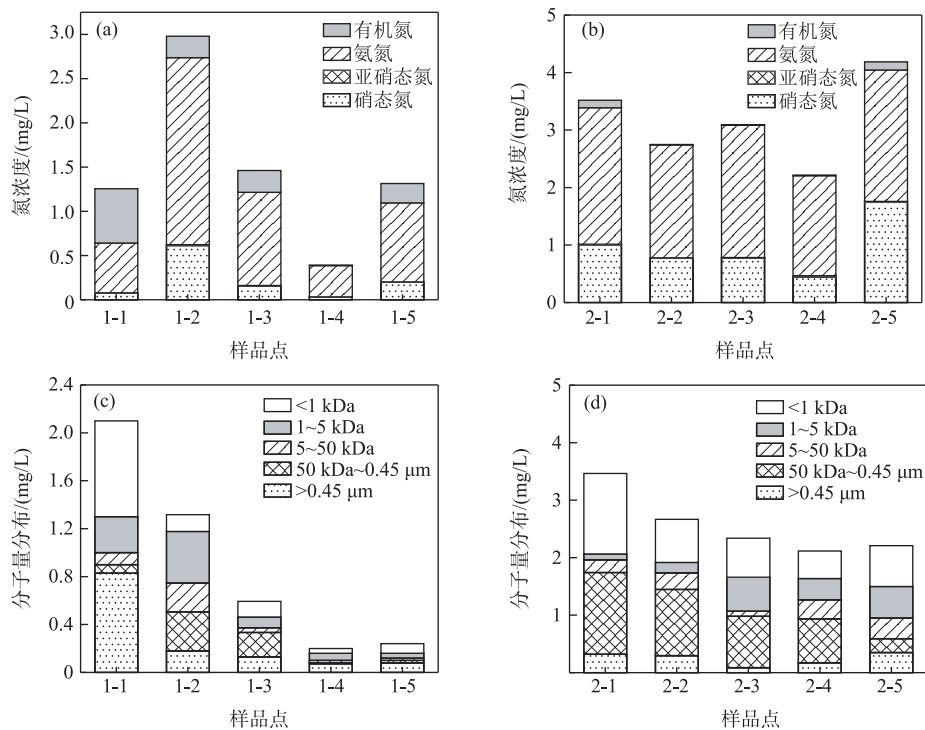


图 1 周村水库两场暴雨不同降雨历时雨水的水质及分子量

Fig.1 The water quality and molecular weight in different rainfall durations of two rainstorms water in Zhoucun Reservoir

两场暴雨的雨水样品各成分的荧光光谱图和组分如图 3 和表 2 所示,共解析得到 5 种组分,2 种类腐殖质(C1 和 C2)、1 种类富里酸(C3)以及 2 种类蛋白(C4 和 C5). C1 的荧光峰位置是 350 nm/460 nm (Ex/Em),为长波类腐殖质/陆源类腐殖质、具有分子量大易光解的特征;C2 的荧光峰位置是 345 nm/420 nm (Ex/Em),为可见光类腐殖质(C 峰);C3 的荧光峰位置是 290 nm/514 nm (Ex/Em),为长波类可见区富里酸;C4 的荧光峰位置是 230 nm/305 nm (Ex/Em),为短波(紫外区)类酪氨酸;C5 的荧光峰位置是 280 nm/318 nm (Ex/Em),为类色氨酸.

表 2 暴雨雨水样品 DOM 中 5 个荧光组分

Tab.2 Characteristics of the five different components in two rainstorms water

组分	Ex/Em/nm	物质	参考文献中的波长/nm
C1	350/460	长波类腐殖质/陆源类腐殖质(分子量大、易光解)	370/440 ^[43] ;350~440/430~510 ^[44]
C2	345/420	可见光类腐殖质(C 峰)	320~335/423~436 ^[20]
C3	290/415	长波类可见区富里酸	305~325/410~420 ^[45-46]
C4	230/305	短波(紫外区)类酪氨酸	215~225/295~315 ^[45-46] ,230/300~310 ^[20]
C5	280/318	类色氨酸	270~280/300~320 ^[47] ,230(280)/330 ^[48]

2.3 暴雨 DOM 荧光组分强度分布特征

2.3.1 不同降雨历时雨水 DOM 的荧光组分强度分布特征 两场暴雨不同降雨历时 DOM 荧光组分强度的变化情况如图 4 所示. 其中(a)~(d)表示第一场暴雨情况;(e)~(f)表示第二场暴雨情况.

两场暴雨不同分子量的总荧光强度随着降雨历时的增加大体呈现出下降的变化趋势. 比如,第一场和

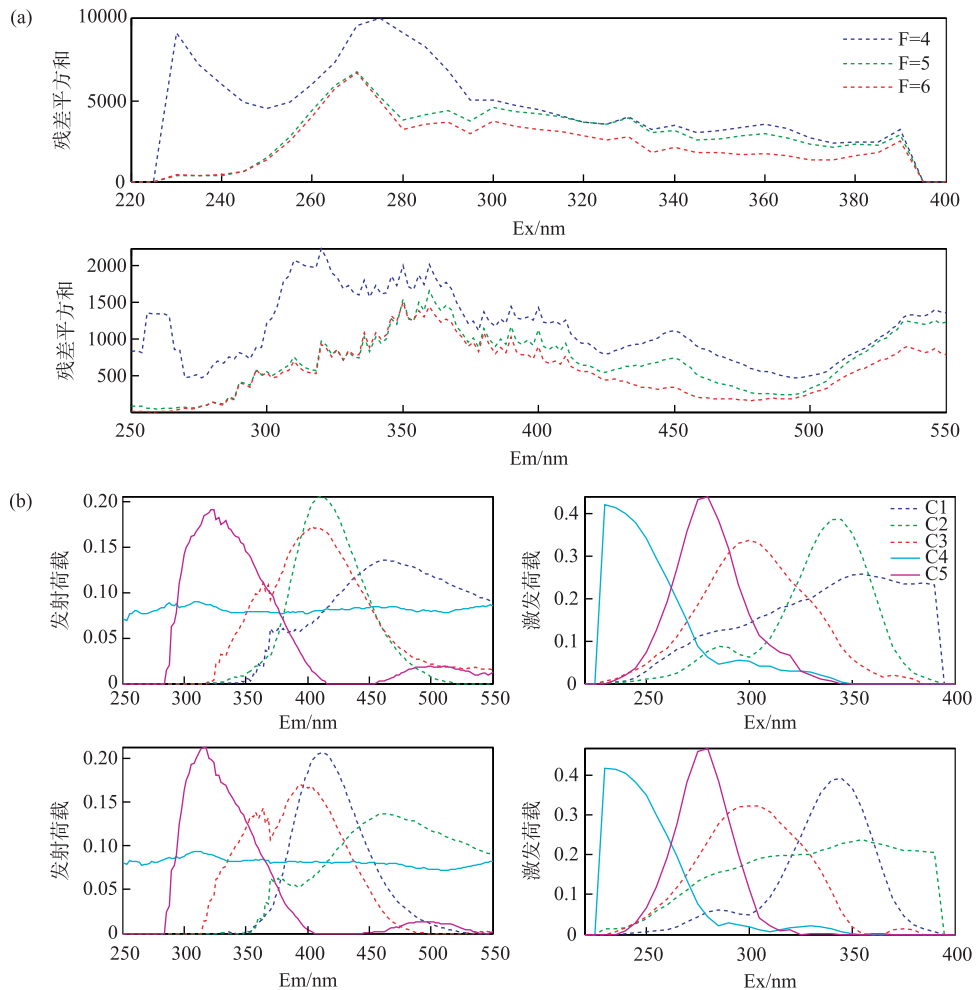


图2 暴雨雨水荧光组分的残差分析和折半分析

Fig.2 Residual analysis and split half comparison analysis of EEM samples in rainstorms water

第二场暴雨中溶解性有机物(经 $0.45\ \mu\text{m}$ 膜过滤)荧光强度从第一时期的 539.28 A.U 和 1037.67 A.U 下降到第四时期的 413.44 A.U 和 891.19 A.U; 分子量 $<50\ \text{kDa}$ 的有机物荧光强度从第一时期的 467.25 A.U 和 910.14 A.U 下降到第四时期的 345.03 A.U 和 772.69 A.U; 分子量 $<5\ \text{kDa}$ 的有机物荧光强度从第一时期的 699.49 A.U 和 561.00 A.U 变化到第四时期的 448.89 A.U 和 710.17 A.U; 分子量 $<1\ \text{kDa}$ 的有机物荧光强度从第一时期的 805.10 A.U 和 855.28 A.U 下降到第四时期的 493.83 A.U 和 787.41 A.U. 第二场暴雨中各个降雨历时雨水样品的荧光强度要高于第一场暴雨的荧光强度.

第一场和第二场暴雨溶解性有机物(经 $0.45\ \mu\text{m}$ 膜过滤)各个荧光组分随着降雨历时的增加不存在差异(第一场暴雨 $P=0.32>0.05$; 第二场暴雨 $P=0.15>0.05$),但是组分间差异显著($P<0.01$); 分子量 $<50\ \text{kDa}$ 的有机物各个荧光组分随着降雨历时的增加不存在差异(第一场暴雨 $P=0.30>0.05$; 第二场暴雨 $P=0.16>0.05$),但是组分间差异显著($P<0.01$); 第一场暴雨分子量 $<5\ \text{kDa}$ 的有机物各个荧光组分随着降雨历时的增加存在显著差异($P<0.01$),第二场暴雨不存在显著差异($P=0.08>0.05$),但是两场暴雨各个荧光组分间差异显著($P<0.01$); 分子量 $<1\ \text{kDa}$ 的有机物各个荧光组分随着降雨历时的增加存在显著差异(第一场暴雨 $P=0.002<0.01$; 第二场暴雨 $P=0.009<0.01$),并且组分间差异显著($P<0.01$). 表明,这两场暴雨的 DOM 在不同降雨历时,总荧光强度和各组分荧光强度的分布差异明显.

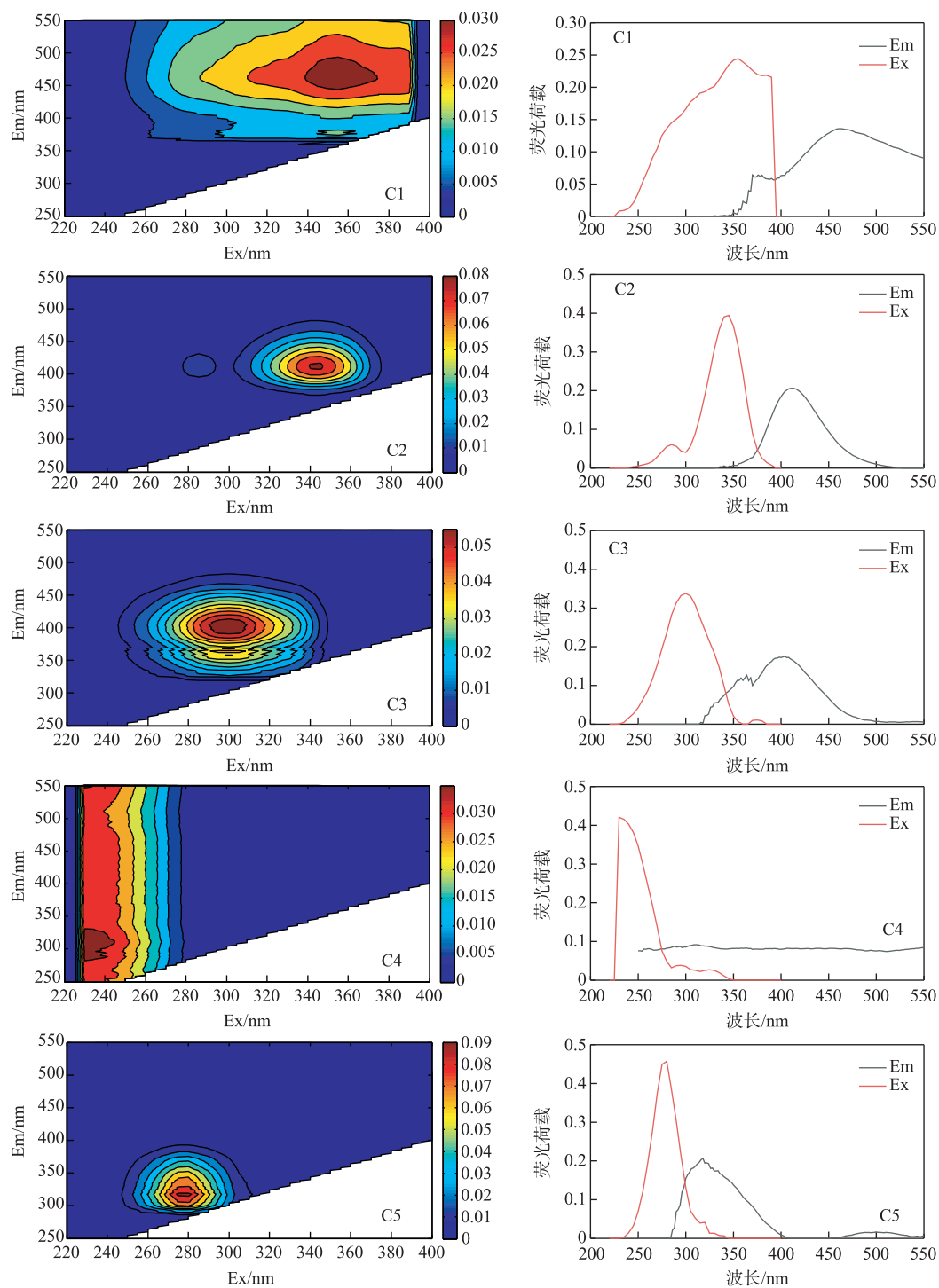


图3 PARAFAC 解析出的 DOM 中 5 个荧光组分及其激发发射波长位置
Fig.3 Fluorescence spectra of five components identified by PARAFAC model

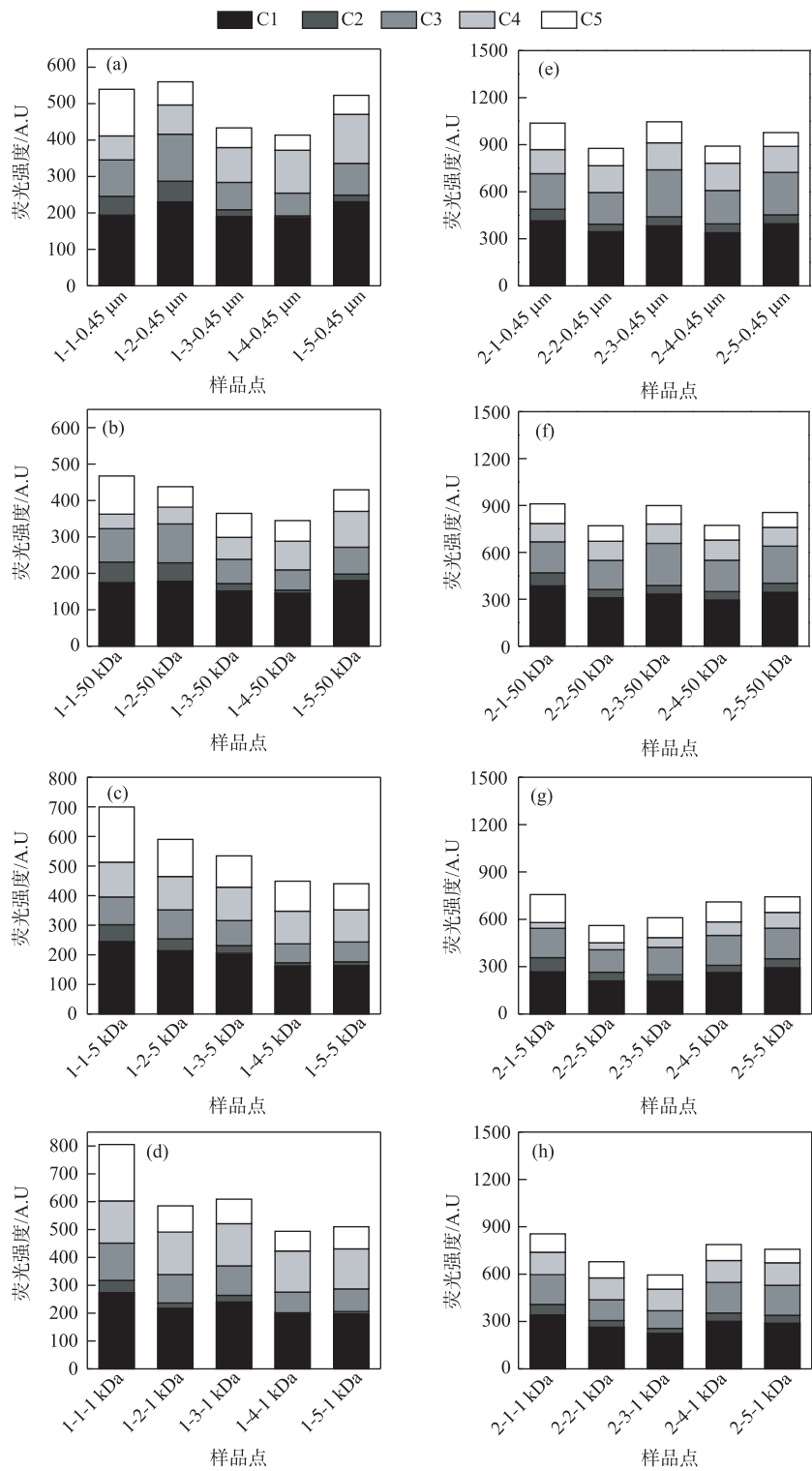


图 4 周村水库两场暴雨不同降雨历时 DOM 组分荧光强度

Fig.4 The fluorescence intensity in different rainfall durations of two rainstorms in Zhoucun Reservoir

2.3.2 不同分子量雨水 DOM 的荧光组分强度分布特征 两场暴雨不同分子量的雨水 DOM 荧光组分强度的变化情况如图 5 所示. 其中(a)~(d)表示第一场暴雨情况;(e)~(f)表示第二场暴雨情况.

两场暴雨在同一时期不同分子量的总荧光强度呈现出相反的变化趋势. 第一场暴雨中在 DOM 的总荧光强度随着分子量的减少有上升的趋势,与王静等^[37]研究乌江水库水体有机胶粒的三维荧光特征得出荧光物质主要存在于真溶液(<1000 Da)的结论相一致. 在第一时期 DOM 荧光强度从 539.28 A.U(经 0.45 μm 膜过滤)上升到 805.10 A.U(分子量<1 kDa);在第二时期从 559.94 A.U(经 0.45 μm 膜过滤)上升到 584.90 A.U(分子量<1 kDa);在第三时期从 433.40 A.U(经 0.45 μm 膜过滤)上升到 609.01 A.U(分子量<1 kDa);在第四时期从 413.44 A.U(经 0.45 μm 膜过滤)上升到 493.83 A.U(分子量<1 kDa). 第二场暴雨中在 DOM 的总荧光强度随着分子量的减少有下降的趋势,在第一时期从 1037.67 A.U(经 0.45 μm 膜过滤)下降到 855.28 A.U(分子量<1 kDa);在第二时期从 876.03 A.U(经 0.45 μm 膜过滤)下降到 678.58 A.U(分子量<1 kDa);在第三时期从 1045.71 A.U(经 0.45 μm 膜过滤)下降到 595.14 A.U(分子量<1 kDa);在第四时期从 891.19 A.U(经 0.45 μm 膜过滤)下降到 787.41 A.U(分子量<1 kDa).

综上所述,周村水库夏季两场暴雨在同一降雨历时下,不同分子量的 DOM 总荧光强度分布差异显著,表明两场暴雨的 DOM 性质以及来源存在差异.

经平行因子分析得到的 5 种荧光组分中长波类腐殖质 C1 的相对含量在 34.00%~45.22%之间,其含量远远高于可见光类腐殖质 C2(1.07%~12.04%)、可见光区富里酸 C3(13.39%~29.89%)、短波(紫外区)类酪氨酸 C4(4.83%~29.93%)以及类色氨酸 C5(8.99%~26.66%). 说明两场暴雨中腐殖质是主要成分,并且随着降雨历时的增加所占的比例变化不大. 通过对两场暴雨不同降雨历时和不同分子量雨水样品中 DOM 各组分进行相关性分析,如表 3 所示.

皮尔逊相关性分析得到类腐殖质(C1)与类腐殖质(C2)、可见光区富里酸(C3)、类酪氨酸(C4)以及类色氨酸(C5)具有显著的相关性,其相关系数分别为 0.710($P<0.01$)、0.908($P<0.01$)、0.574($P<0.01$)和 0.434($P<0.01$);C2 与 C3 以及 C5 均具有显著的相关性,其相关系数分别为 0.738($P<0.01$)和 0.608($P<0.01$);C3 与 C4 以及 C5 均呈显著相关,其相关系数分别为 0.357($P<0.05$)和 0.395($P<0.05$)(表 3). 斯皮尔曼相关性分析展示同样的相关性. 预示着在两场暴雨雨水中,组分 C1 与 C2/C3/C4/C5 以及 C2 与 C3/C5 有着相近的来源.

2.4 DOM 的荧光特征参数分析

为了进一步分析暴雨不同历时以及分子量 DOM 的光谱特征,本文对 DOM 的荧光特征参数进行分析. 生物源指数指标 BIX ^[49]是激发波长为 310 nm 时,发射波长在 380 nm 和 430 nm 处荧光强度的比值($BIX = F_{380}/F_{430}$),它也被用来估计内源物质对雨水中 DOM 相对贡献;荧光指数 FI ^[8,50]是表征 DOM 中腐殖质来源的指数,定义为激光波长为 370 nm 时,荧光发射光谱在 470 nm 与 520 nm 处的强度比值($FI = F_{470}/F_{520}$),这个比值反映了芳香氨基酸与非芳香物对 DOM 荧光强度的相对贡献率,因而可以作为物质的来源以及 DOM 降解程度的指示指标;腐殖程度指标 HIX ^[51]曾被定义为在 254 nm 激光波长下 435~480 nm 间荧光峰值与 300~345 nm 间荧光积分值之商($F_{435-480\text{ nm}}/F_{300-345\text{ nm}}$), HIX 指数越高则 DOM 腐殖化程度越高^[52];新鲜度指数($\beta:\alpha$)是 $E_x=310$ nm 时, E_m 在 380 nm 处荧光强度与 E_m 在 420~435 nm 区间最大荧光强度的比值,反映新生 DOM 在整体 DOM 中所占比例,是评估水体生物活性的重要依据. $F_n(280)$ 是 $E_x=280$ nm 时, E_m 在 340~360 nm 间最大荧光强度,代表类蛋白质相对浓度水平^[53]. $F_n(355)$ 是 $E_x=355$ nm 时, E_m 在 440~470 nm 间最大荧光强度,代表类腐殖物质的相对浓度水平^[53].

Huguet 等^[49]和肖隆庚等^[54]指出 BIX 在 0.6~0.7 之间时,具有较少的自生组分; BIX 在 0.7~0.8 之间时,具有中度新近自生源特征; BIX 在 0.8~1.0 之间时,具有较强的自生源特征;大于 1.0 时,为生物活动产生. 本实验中第一场暴雨的 BIX 在 0.85~1.15 之间(图 6),均值为 0.95,说明第一场暴雨的 DOM 具有很强的自生源特征;第二场暴雨 BIX 在 0.68~1.05 之间(图 6),均值为 0.79,说明第二场暴雨的 DOM 具有中度新近自生源特征.

Lavonen 等^[50]以及 McKnight^[55]提出 FI 可以反映芳香氨基酸与非芳香物对 CDOM 荧光强度的相对贡献率,可以作为物质的来源以及 DOM 的降解程度的指示指标. 研究表明: $FI>1.8$ 以内源为主, $FI<1.2$ 以陆源输

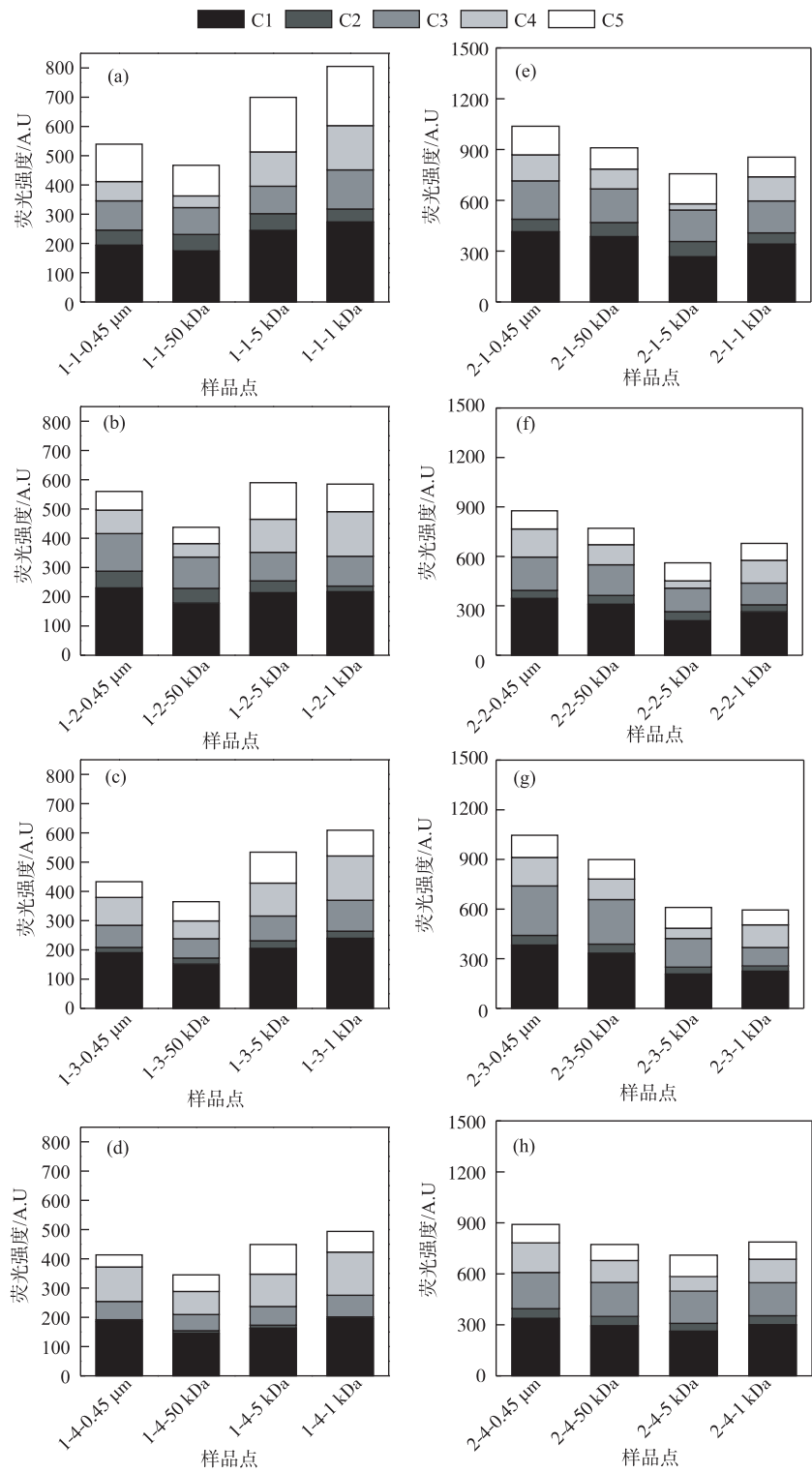


图 5 周村水库两场暴雨不同分子量 DOM 组分荧光强度

Fig.5 The fluorescence intensity in different molecular weight organic carbon of two rainstorms in Zhoucun Reservoir

表 3 两场暴雨中 DOM 中 5 个荧光组分的
皮尔逊相关性分析

Tab.3 Pearson correlations analysis of five
components in the DOM of two rainstorms

组分	C1	C2	C3	C4	C5
C1	1.000				
C2	0.710 **	1.000			
C3	0.908 **	0.738 **	1.000		
C4	0.574 **	-0.079	0.357 *	1.000	
C5	0.434 **	0.608 **	0.395 *	0.082	1.000

** 表示在 0.01 级别(双尾),相关性显著; * 表示在 0.05 级别(双尾),相关性显著.

(280)代表了类蛋白质组分相对浓度,两个指标分别用来表征陆源和自生源对水体 DOM 组分的贡献. 第一场暴雨与第二场暴雨的 $F_n(355)$ 和 $F_n(280)$ 分布在不同的区域,说明两场暴雨的 DOM 特征差异明显、DOM 来源不同. 综上得出,两场暴雨呈现自生源特征,第一场暴雨应为陆生源为主,第二场暴雨属于混合型,不同降雨历时和分子量的 DOM 光谱特征指数分布差异明显.

入为主. 本研究中第一场暴雨的 FI (图 6)范围在 0.89~1.26 之间,均值为 1.07,说明雨水中 DOM 主要来源于陆源输入,第二场暴雨 FI 在 1.10~2.60 之间(图 6),均值为 1.45,说明第二场暴雨的 DOM 为混合型来源.

Ohno^[56]指出 $HIX < 4$ 表示以自生源为主. 本研究中两场暴雨的 HIX 指数都小于 4(图 6), DOM 腐殖化程度较弱. 新鲜度指数($\beta:\alpha$)反映了新产生的 DOM 在整体 DOM 中所占的比例. 本研究中第一场暴雨 $\beta:\alpha$ 的范围在 0.77~1.05 之间,均值为 0.89; 第二场暴雨 $\beta:\alpha$ (0.61~0.96) 均值为 0.75, 小于第一场暴雨的 $\beta:\alpha$,说明两场雨的 DOM 来源不同.

$F_n(355)$ 可以代表类腐殖质组分相对浓度,而 F_n

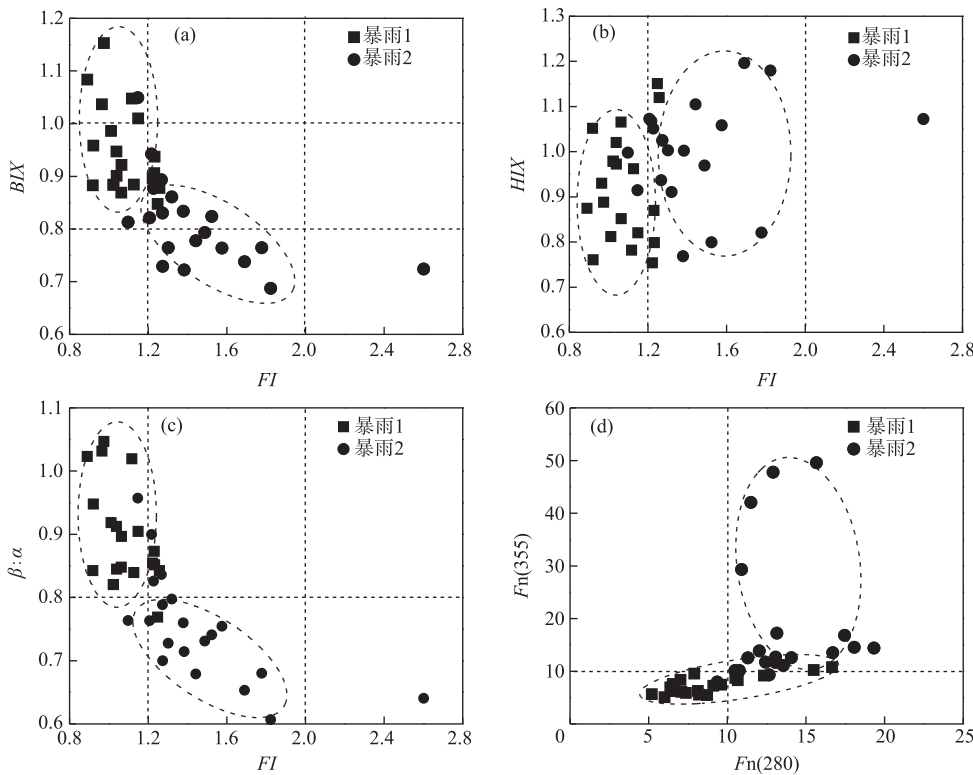


图 6 暴雨雨水 DOM 的 FI - BIX 、 FI - HIX 、 FI - $\beta:\alpha$ 、 $F_n(280)$ - $F_n(355)$ 分布

Fig.6 FI - BIX , FI - HIX , FI - $\beta:\alpha$ and $F_n(280)$ - $F_n(355)$ distributions of DOM in rainstorms water

2.5 DOM 的荧光组分与特征参数以及水质参数的相关分析

为了研究周村水库在夏季极端气候事件下,暴雨中雨水 DOM 荧光组分与特征参数以及水质参数的关

系,本研究基于两场暴雨事件中不同降雨历时以及分子量的雨水 DOM 荧光组分和环境因子进行了皮尔逊相关性分析。

表 4 为两场暴雨不同降雨历时以及分子量雨水样品的 5 个荧光组分与 DOM 特征参数以及水质参数的相关性,结果表明:组分 C1、C2、C3 与 DOM 特征参数 FI 、 BIX 、 HIX 、 $F_n(280)$ 以及 $F_n(355)$ 均呈正相关 ($P < 0.01$);类色氨酸 C5 与 HIX 和 $F_n(280)$ 均呈现显著相关 ($P < 0.01$);C1(长波类腐殖质)、C2(可见光类腐殖质)以及 C3(可见光区富里酸)与 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_3 -N、TN、TDN、TOC 以及 DOC 均呈显著正相关 ($P < 0.01$);C5(类蛋白质—类色氨酸)与 NO_3^- -N ($P < 0.05$)、TOC ($P < 0.01$) 以及 DOC ($P < 0.01$) 均呈显著正相关。因此,可以通过应用暴雨的 DOM 特征参数和雨水水质参数对暴雨的 DOM 组分进行分析,利于评估暴雨中有机碳的荧光组分及荧光特征,便于水库管理人员对极端降雨型外源有机污染物输入进行评价以及水源水库的富营养化控制。

表 4 暴雨雨水 DOM 的 5 个荧光组分与特征参数和水质参数的相关性

Tab.4 Correlation matrix of DOM indices and water quality parameters of the five PARAFAC components

荧光组分	FI	BIX	HIX	$F_n(280)$	$F_n(355)$	TN	TDN	NO_3^- -N	NH_3 -N	TOC	DOC
C1	0.494 **	-0.594 **	0.486 **	0.750 **	0.605 **	0.758 **	0.796 **	0.903 **	0.859 **	0.812 **	0.881 **
C2	0.671 **	-0.649 **	0.203	0.768 **	0.467 **	0.839 **	0.862 **	0.796 **	0.800 **	0.904 **	0.887 **
C3	0.573 **	-0.676 **	0.464 **	0.800 **	0.636 **	0.740 *	0.789 **	0.849 **	0.861 **	0.777 **	0.838 **
C4	-0.169	0.106	0.308	0.233	0.201	0.385	0.431	0.621	0.585	0.463	0.576
C5	0.272	-0.089	-0.471 **	0.832 **	0.098	0.540	0.599	0.645 *	0.534	0.930 **	0.896 **

** 表示在 0.01 级别(双尾),相关性显著; * 表示在 0.05 级别(双尾),相关性显著。

3 结论

1) 暴雨的三维荧光光谱解析出了 2 种类腐殖质(C1、C2)、1 种富里酸(C3)和 2 种类蛋白(C4、C5)。C1 与 C2、C3、C4 以及 C5 均呈显著的相关性 ($P < 0.01$), C2 与 C3 呈显著的相关性 ($P < 0.01$), C3 与 C4 以及 C5 均呈显著的相关性 ($P < 0.05$);两场暴雨的 DOM 总荧光强度以及各组分荧光强度随着降雨历时的增加均呈下降趋势,并且在各个历时和分子量间差异明显 ($P < 0.05$)。

2) 两场暴雨呈现自生源特征,第一场暴雨应为陆生源为主,第二场暴雨属于混合型。两场暴雨中不同降雨历时和分子量的 DOM 其 FI - BIX 、 FI - HIX 、 FI - $\beta:\alpha$ 、 $F_n(280)$ - $F_n(355)$ 分布差异明显。

3) 组分 C1、C2 和 C3 与 DOM 特征参数 (FI 、 BIX 、 HIX 、 $F_n(280)$ 、 $F_n(355)$) 以及水质参数(硝态氮、氨氮、总氮以及有机碳)均呈显著相关性 ($P < 0.01$), C5 与特征参数 (HIX 和 $F_n(280)$) 以及水质参数(硝态氮 ($P < 0.05$)、TOC ($P < 0.01$) 以及 DOC ($P < 0.01$)) 均呈显著正相关。

4 参考文献

- [1] Driscoll CT, Lehtinen MD, Sullivan TJ. Modeling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack, New York, lakes. *Water Resources Research*, 1994, **30**(2): 297-306. DOI: 10.1029/93WR02888.
- [2] Kirchman ID ed. The contribution of monomers and other low-molecular weight compounds to the flux of dissolved organic material in aquatic ecosystems. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*. San Diego: Academic Press, 2003: 218-241.
- [3] Guéguen C, Dominik J. Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry*, 2003, **18**(3): 457-470. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00090-2.
- [4] Beggs KM, Summers RS. Character and chlorine reactivity of dissolved organic matter from a mountain pine beetle impacted watershed. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(13): 5717-5724. DOI: 10.1021/es1042436.
- [5] Hur J, Lee MH, Song H *et al*. Microbial transformation of dissolved organic matter from different sources and its influence on disinfection byproduct formation potentials. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(6): 4176-4187.

- DOI: 10.1007/s11356-012-1384-0.
- [6] Aufdenkampe AK, Mayorga E, Raymond PA *et al.* Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, **9**(1): 53-60. DOI: 10.1890/100014.
 - [7] Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D *et al.* Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, 2003, **113**(3): 273-291. DOI: 10.1016/S0016-7061(02)00365-8.
 - [8] Cory RM, McKnight DM. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(21): 8142-8149. DOI: 10.1021/es0506962.
 - [9] Li YJ, Song GS, Hu SZ *et al.* Optical characterization, distribution and sources of chromophoric dissolved organic material (CDOM) in the Changjiang river estuary in July 2014. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2015, **46**(3): 670-678. [李奕洁, 宋贵生, 胡素征等. 2014 年夏季长江口有色溶解有机物 (CDOM) 的分布、光学特性及其来源探究. 海洋与湖沼, 2015, **46**(3): 670-678.]
 - [10] Li LL, Jiang T, Yang JL *et al.* Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils and sediments of typical water-level fluctuation zones of Three Gorges Reservoir Areas. *Environmental Science*, 2014, **35**(3): 933-941. [李璐璐, 江韬, 闫金龙等. 三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质 (DOM) 的紫外-可见光谱特征. 环境科学, 2014, **35**(3): 933-941.]
 - [11] Knapik HG, Fernandes CV, de Azevedo JCR *et al.* Biodegradability of anthropogenic organic matter in polluted rivers using fluorescence, UV, and BDOC measurements. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, **187**(3): 1-15. DOI: 10.1007/s10661-015-4266-3.
 - [12] Yu H, Song Y, Du E *et al.* Comparison of PARAFAC components of fluorescent dissolved and particulate organic matter from two urbanized rivers. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(11): 10644-10655. DOI: 10.1007/s11356-016-6232-1.
 - [13] Sun Q, Wang C, Wang P *et al.* Absorption and fluorescence characteristics of chromophoric dissolved organic matter in the Yangtze Estuary. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(5): 3460-3473. DOI: 10.1007/s11356-013-2287-4.
 - [14] Canuel EA, Hardison AK. Sources, ages, and alteration of organic matter in estuaries. *Annu Rev Mar Sci*, 2016, **8**(1): 409-434. DOI: 10.1146/annurev-marine-122414-034058.
 - [15] Kellerman AM, Kothawala DN, Dittmar T *et al.* Persistence of dissolved organic matter in lakes related to its molecular characteristics. *Nature Geoscience*, 2015, **8**(6): 454-457. DOI: 10.1038/ngeo2440.
 - [16] Zieglergruber KL, Zeng T, Arnold WA *et al.* Sources and composition of sediment pore-water dissolved organic matter in prairie pothole lakes. *Limnology and Oceanography*, 2013, **58**(3): 1136-1146. DOI: 10.4319/lo.2013.58.3.1136.
 - [17] Fang KK, Huang TL, Zhang CH *et al.* Summer absorption characteristics, spatial distribution and source analysis of CDOM in Zhoucun Reservoir in Huaihe Catchment. *J Lake Sci*, 2017, **29**(1): 151-159. DOI: 10.18307/2017.0117. [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. 湖泊科学, 2017, **29**(1): 151-159.]
 - [18] Huang TL, Fang KK, Zhang CH *et al.* Optical characteristics differences of dissolved organic matter from two different full mixed reservoirs in winter based on UV-vis and EEMs. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4577-4585. [黄廷林, 方开凯, 张春华等. 利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性. 环境科学, 2016, **37**(12): 4577-4585.]
 - [19] Huang TL, Fang KK, Zhang CH *et al.* Analysis of distribution characteristics and source of dissolved organic matter from Zhoucun Reservoir in summer based on fluorescence spectroscopy and PARAFAC. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3394-3401. [黄廷林, 方开凯, 张春华等. 荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源. 环境科学, 2016, **37**(9): 3394-3401.]
 - [20] Lu S, Jiang T, Zhang JZ *et al.* Three-dimensional fluorescence characteristic differences of dissolved organic matter (DOM) from two typical reservoirs. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 516-523. [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. 中国环境科学, 2015, **35**(2): 516-523.]
 - [21] Luciani X, Mounier S, Paraquetti H *et al.* Tracing of dissolved organic matter from the SEPETIBA Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. *Marine Environmental Research*, 2008, **65**(2): 148-157. DOI: 10.1016/j.marenvres.2007.09.004.

- [22] Chari N, Sarma NS, RAO PS *et al.* Fluorescent dissolved organic matter dynamics in the coastal waters off the central east Indian Coast (Bay of Bengal). *Environment and Ecology Research*, 2016, **4** (1): 13-20. DOI: 10.13189/eer.2016.040103.
- [23] Chen M, Jaffé R. Photo-and bio-reactivity patterns of dissolved organic matter from biomass and soil leachates and surface waters in a subtropical wetland. *Water Research*, 2014, **61**:181-190. DOI: 10.1016/j.watres.2014.03.075.
- [24] Dainard PG, Guéguen C. Distribution of PARAFAC modeled CDOM components in the North Pacific ocean, Bering, Chukchi and Beaufort seas. *Marine Chemistry*, 2013, **157**: 216-223. DOI: 10.1016/j.marchem.2013.10.007.
- [25] Su R, Bai Y, Zhang C *et al.* The assessment of the spatial and seasonal variability of chromophoric dissolved organic matter in the Southern Yellow Sea and the East China Sea. *Mar Pollut Bull*, 2015, **100**(1): 523-533. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.09.002.
- [26] Zhang Y, Wu Z, Liu M *et al.* Dissolved oxygen stratification and response to thermal structure and long-term climate change in a large and deep subtropical reservoir (Lake Qiandaohu, China). *Water Research*, 2015, **75**: 249-258. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.052.
- [27] Sahoo GB, Schladow SG, Reuter JE *et al.* The response of Lake Tahoe to climate change. *Climatic Change*, 2013, **116** (1): 71-95. DOI: 10.1007/s10584-012-0600-8.
- [28] Barbiero RP, James WF, Barko JW. The effects of disturbance events on phytoplankton community structure in a small temperate reservoir. *Freshwater Biology*, 1999, **42**(3): 503-512. DOI: 10.1046/j.1365-2427.1999.00491.x.
- [29] Tóth LG, Padisák J. Meteorological factors affecting the bloom of *Anabaenopsis raciborskii* Wolosz. (Cyanophyta; Hormogonales) in the shallow Lake Balaton, Hungary. *Journal of Plankton Research*, 1986, **8**(2): 353-363.
- [30] Buffam I, Galloway JN, Blum LK *et al.* A stormflow/baseflow comparison of dissolved organic matter concentrations and bioavailability in an Appalachian stream. *Biogeochemistry*, 2001, **53**(3): 269-306. DOI: 10.2307/1469580.
- [31] Wei J, Guo WD, Qiang ZH *et al.* Impacts of storm event on DOM composition and flux in two Jiulong Tributaries with different watershed features. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(4): 737-744. [魏珈, 郭卫东, 王志恒等. 降雨事件对不同流域背景河流 DOM 组成及入海通量的影响. 农业环境科学学报, 2016, **35**(4): 737-744.]
- [32] Lu Y, Bauer JE, Canuel EA *et al.* Photochemical and microbial alteration of dissolved organic matter in temperate headwater streams associated with different land use. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2013, **118**(2): 566-580. DOI: 10.1002/jgrg.20048.
- [33] Lee TY, Huang JC, Kao SJ *et al.* Temporal variation of nitrate and phosphate transport in headwater catchments: the hydrological controls and land use alteration. *Biogeosciences*, 2013, **10**(4): 2617-2632. DOI: 10.5194/bg-10-2617-2013.
- [34] Liang J, Jiang T, Wei SQ *et al.* Absorption and fluorescence characteristics of dissolved organic Matter(DOM) in rainwater and sources analysis in summer and winter season. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 888-897. [梁俭, 江韬, 魏世强等. 夏、冬季降雨中溶解性有机质(DOM)光谱特征及来源辨析. 环境科学, 2015, **36**(3): 888-897.]
- [35] Wu XP, Song HY, Tan J *et al.* Spectroscopic characterization of dissolved organic matter isolated from rainwater. *Journal of South China Normal University: Natural Science Edition*, 2015, **47**(4): 74-79. [吴秀萍, 宋海燕, 谭军等. 雨水中溶解有机质的光谱学研究. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2015, **47**(4): 74-79.]
- [36] Kilduff JE, Mattaraj S, Wigton A *et al.* Effects of reverse osmosis isolation on reactivity of naturally occurring dissolved organic matter in physicochemical processes. *Water Research*, 2004, **38**(4): 1026-1036. DOI: 10.1016/j.watres.2003.10.049.
- [37] Wang J, Guo JY, Qin HB *et al.* Research on the characterization of three dimensional excitation-emission matrix of dissolved organic colloids in Wujiang Reservoir. *Earth and Environment*, 2015, **43**(1): 104-110. [王静, 郭建阳, 秦海波等. 乌江水库水体中有机胶粒的三维荧光特征研究. 地球与环境, 2015, **43**(1): 104-110.]
- [38] Zeng MZ, Huang TL, Qiu XP *et al.* Seasonal stratification and the response of water quality of a temperate reservoir—Zhoucun Reservoir in north of China. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1337-1344. [曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏等. 我国北方温带水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性. 环境科学, 2016, **37**(4): 1337-1344.]
- [39] Zhou SL, Huang TL, Zhang HH *et al.* Nitrogen removal characteristics of enhanced in situ indigenous aerobic denitrification bacteria for micro-polluted reservoir source water. *Bioresource Technology*, 2016, **201**: 195-207. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.11.041.
- [40] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Editorial Board of Water and Wastewater Monito-

- ring and Analysis Methods eds. Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods; 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. [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. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.]
- [41] Zepp RG, Sheldon WM, Moran MA. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices. *Marine Chemistry*, 2004, **89**(1): 15-36. DOI: 10.1016/j.marchem.2004.02.006.
- [42] Liu HL, Wu XJ, Tian GJ. Three-Dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis as a complementary technique for Green Tea characterization. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, **35**(5): 685-689. [刘海龙, 吴希军, 田广军. 三维荧光光谱技术及平行因子法在绿茶分析及种类鉴别中的应用. 中国激光, 2008, **35**(5): 685-689.]
- [43] Zhou QQ, Su RG, Bai Y *et al.* Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Zhoushan Fishery using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy (EEMs) and Parallel Factor Analysis (PARAFAC). *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 163-171. [周倩倩, 苏荣国, 白莹等. 舟山渔场有色溶解有机物 (CDOM) 的三维荧光-平行因子分析. 环境科学, 2015, **36**(1): 163-171.]
- [44] Li SD, Jiang QL, Li Y *et al.* Spectroscopic characteristics and sources of dissolved organic matter from soils around Dianchi Lake, Kunming. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, **37**(5): 1448-1454. [李帅东, 姜泉良, 黎烨等. 环滇池土壤溶解性有机质 (DOM) 的光谱特征及来源分析. 光谱学与光谱分析, 2017, **37**(5): 1448-1454.]
- [45] Shi J, Wang ZG, Feng K. Characterization techniques of dissolved organic pollutants in wastewater by Three-Dimensional fluorescent spectroscopy and its application in environmental analysis. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2011, **6**(4): 243-251. [施俊, 王志刚, 封克. 水体溶解有机物三维荧光光谱表征技术及其在环境分析中的应用. 大气与环境光学报, 2011, **6**(4): 243-251.]
- [46] OuYang EM, Zhang XH, Wang W. Three-dimensional fluorescence spectroscopy in the analysis of organic pollution type of urban waters. *Water Resources Protection*, 2007, **23**(3): 56-59. [欧阳二明, 张锡辉, 王伟. 城市水体有机污染类型的三维荧光光谱分析法. 水资源保护, 2007, **23**(3): 56-59.]
- [47] Chen X, Chuai X, Yang L *et al.* Climatic warming and overgrazing induced the high concentration of organic matter in Lake Hulun, a large shallow eutrophic steppe lake in northern China. *Science of the Total Environment*, 2012, **431**(5): 332-338. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.05.052.
- [48] Stedmon CA, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3/4): 239-254. DOI: 10.1016/S0304-4203(03)00072-0.
- [49] 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. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2009.03.002.
- [50] Lavonen E, Kothawala D, Tranvik L *et al.* Tracking changes in the optical properties and molecular composition of dissolved organic matter during drinking water production. *Water Research*, 2015, **85**: 286-294. DOI: 10.1016/j.watres.2015.08.024.
- [51] Ohno T, Fernandez IJ, Hiradate S *et al.* Effect of soil acidification and forest type on water soluble soil organic matter properties. *Geoderma*, 2007, **140**(1/2): 176-187. DOI: 10.1016/j.geoderma.2007.04.004.
- [52] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M *et al.* Differentiating with fluorescence spectroscopy the source of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 1999, **38**(1): 45-50. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00166-0.
- [53] Zhang Y, Liu M, Qin B *et al.* Photochemical degradation of chromophoric-dissolved organic matter exposed to simulated UV-B and natural solar radiation. *Hydrobiologia*, 2009, **627**(1): 159-168.
- [54] Xiao LG, Chen WS, Chen GF *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy of chromophoric dissolved organic matter in the South China Sea. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(1): 160-167. [肖隆庚, 陈文松, 陈国丰等. 中国南海 CDOM 三维荧光光谱特征研究. 环境科学学报, 2014, **34**(1): 160-167.]
- [55] Mcknight DM, Boyer EW, Westerhoff PK *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 2001, **46**(1): 38-48. DOI: 10.4319/lo.2001.46.1.0038.
- [56] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(4): 742-746. DOI: 10.1021/es60027a009.