

太湖有色可溶性有机物(CDOM)对 COD 及 BOD_5 的指示意义^{*}

陈慧敏^{1,2}, 俞晓琴^{1,2}, 朱俊羽², 李宇阳², 郭燕妮^{1,2}, 周永强^{2,3}, 韩龙飞^{1**}

(1:湖南师范大学地理科学学院,长沙 410081)

(2: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,南京 210008)

(3:中国科学院大学,北京 100049)

摘要: 化学需氧量(COD)、五日生化需氧量(BOD_5)及溶解性有机碳(DOC)是指示湖泊水质的重要指标,然而上述指标测定通常耗费大量时间、试剂及人力物力且排放大量有害废液。有色可溶性有机物(CDOM)是溶解性有机物(DOM)中可以强烈吸收光谱中的紫外光和可见光的部分,数据测定耗时短、方便快捷,且样品处理过程环境友好,能在很大程度上反映湖泊水质。本研究基于2016年2、5和8月在太湖均匀布设的32个采样点进行样品采集,运用光谱吸收与三维荧光-平行因子分析(EEMs-PARAFAC)探究太湖CDOM的光谱吸收和荧光组分,探讨CDOM光谱指标对湖泊 BOD_5 、COD及DOC浓度等湖泊环境质量指标的可替代性。结果表明:(1)运用EEMs-PARAFAC方法解析出3种荧光组分:类腐殖酸C1、类酪氨酸C2和类色氨酸C3。(2)COD和 BOD_5 和DOC在空间上呈现出相似的分布趋势,不同水期的最高值均出现在竺山湾和梅梁湾,由西北湖区至中部敞水区、东南湖湾递减。(3)在不同水期,COD、 BOD_5 、DOC浓度和C1组分均表现为丰水期极显著大于枯水期和平水期, a_{254} 在丰、平、枯水期间无显著性差异,最大值出现在丰水期;C2与C3组分均在枯水期和平水期极显著大于丰水期。(4)在不同水文时期,COD、 BOD_5 和DOC浓度均与 a_{254} 、类腐殖酸C1呈显著正相关,丰水期太湖COD、 BOD_5 和DOC浓度与CDOM光谱指标的线性相关性要优于枯水期和平水期。(5)CDOM光谱指标在不同水文时期均能很好地替代COD、 BOD_5 和DOC等作为反映太湖水体中有机物污染程度及湖泊水质的指标。

关键词: 太湖;有色可溶性有机物(CDOM);平行因子分析(PARAFAC);化学需氧量(COD);五日生化需氧量(BOD_5)

Optical indices of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) as potential indicators tracing the variability of chemical oxygen demand (COD) and biochemical oxygen demand (BOD_5) in Lake Taihu^{*}

Chen Huimin^{1,2}, Yu Xiaoqin^{1,2}, Zhu Junyu², Li Yuyang², Guo Yanni^{1,2}, Zhou Yongqiang^{2,3} & Han Longfei^{1**}

(1: School of Geographic Sciences, Hunan Normal University, Changsha 410081, P.R.China)

(2: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China)

(3: University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R.China)

Abstract: Chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD_5), and dissolved organic carbon (DOC) are important indicators tracing lake water quality, but their measurement processes are time-consuming and require a large amount of reagent, manpower and material resources, and discharges harmful waste during measurements. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) is the fraction of dissolved organic matter (DOM) that can strongly absorb light at the ultraviolet region. The CDOM measurement is time-saving and convenient, and environmentally friendly, and the optical indices of CDOM can be used to trace lake water quality. We collected samples from 32 sampling sites in Lake Taihu for three occasions in February, May and August of 2016, using spectral absorption and the combination of excitation-emission matrices and parallel factor analysis (EEMs-

* 2020-11-26 收稿;2021-02-27 收修改稿。

国家自然科学基金项目(41807362,41930760)和江苏省自然科学基金项目(BK20181104)联合资助。

** 通信作者;E-mail:hanlf@hunnu.edu.cn.

PARAFAC) to explore the optical variability of CDOM in Lake Taihu and the applicability of using CDOM indices to trace the variability of BOD_5 , COD, and DOC concentrations. Three fluorescent components were identified using EEMs-PARAFAC, including a humic-like C1, a tyrosine-like C2, and a tryptophan-like C3. COD, BOD_5 , DOC and the optical indices of CDOM all showed similar spatial distribution trends with the highest values of these indices in different hydrological scenarios being found in Zhushan Bay and Meiliang Bay in the inflowing regions of the lake. The means of COD, BOD_5 , DOC, and humic-like C1 in the rainy season were all significantly higher than those in the dry season and the wet-to-dry transition season. We found no significant difference between the mean of a_{254} during the rainy, dry season, and the wet-to-dry transition season. The means of protein-like C2 and C3 were significantly higher in the dry season and wet-to-dry transition season than those in the rainy season. In different hydrological scenarios, COD, BOD_5 , and DOC are all significantly positively correlated with a_{254} and humic-like C1, and the linear correlation between COD, BOD_5 , DOC and CDOM indices in Lake Taihu in the rainy season is better than that in the dry season and wet-to-dry transition season. CDOM optical indices including a_{254} , C1, C2, C3 are potential indices tracing the variability of COD, BOD_5 and DOC and are useful indicators tracing water quality in Lake Taihu and potentially a wider aquatic environment in different hydrological scenarios.

Keywords: Lake Taihu; chromophoric dissolved organic matter (CDOM); parallel factor analysis (PARAFAC); chemical oxygen demand (COD); biochemical oxygen demand (BOD_5)

化学需氧量(COD)表征水中的有机质在强氧化剂催化下能全部被氧化的耗氧量,包含水中溶解态和颗粒态有机质被氧化所需的氧量,因而是表征有机物浓度和水质的实用指标^[1-2]。五日生化需氧量(BOD_5)表示在好氧条件下,水中有机物在微生物的氧化作用下所消耗的溶解氧,即能被微生物氧化降解的有机物的量^[1]。化学需氧量和五日生化需氧量越高,说明水体受有机物污染程度越高,可以直接反映水体中有机物污染程度及湖泊水质^[3]。溶解性有机碳(DOC)表示溶解性有机物中的总有机碳浓度,是研究水体中碳循环的重要部分,是表征水体中有机物浓度以及水质的重要参数。但是 COD、 BOD_5 的测定过程非常繁琐,COD 的测定需消解,且滴定显色需不断晃动瓶身,而 BOD_5 的测定需要生物培养 5 d,费时费力;其次,上述指标测定过程需要消耗大量的酸碱盐等,产生大量有害废液,对环境的污染较大。

溶解性有机物(DOM)存在于各种天然水体中,是全球最大的有机碳库,在陆地和水生生态系统中存在着重要的影响^[4-6]。有色可溶性有机物(CDOM)是 DOM 中可以强烈吸收光谱中的紫外光和可见光的部分,由一系列腐殖酸、富里酸、脂肪族及芳香烃类物质组成,通常以其吸收系数等光学特性来表征其浓度^[6-7]。一般而言,CDOM 的来源可以分为降水、地表河流、工业及生活污水等外源输入^[8-9],以及湖泊内生物死亡降解^[10-12]、风浪扰动^[13]等内源输入。由于受人类活动影响频繁以及复杂的混合、光降解和生物过程使得区分湖泊水体 CDOM 的来源变得困难^[14]。近年来发展起来的荧光光谱技术特别是三维荧光光谱则能很好地区分 CDOM 的组成和来源^[15]。三维荧光光谱法(EEMs)因其简单、灵敏、成本低而被认为是研究 CDOM 组成和来源最简单、有效的方法^[16],在水体 CDOM 研究中的应用为广大水环境研究者提供了更加方便快捷的方法^[6]。然而三维荧光图谱荧光峰叠加交错,因而各类荧光峰交互干扰,使得目视解译过程中出现偏差错漏。平行因子分析(parallel factor analysis, PARAFAC)能通过使用适当的模型等级,将复杂混合物的 EEM 分解成各自的荧光成分,识别关于存在基质中的荧光团的数量和类型以及它们的丰度信息,了解控制 DOM 浓度及其特征的过程^[17]。与传统的“峰值选择”技术相比,这些方法相对较快并且可以进行更完整的数据分析^[17]。

相较之下,CDOM 的荧光吸收系数及三维荧光比 COD、 BOD_5 及 DOC 的测定过程更加简单方便快捷。CDOM 的吸收系数及三维荧光数据测定耗时短,数据处理方便快捷,且不需要消耗实验试剂等,对环境的污染较小,样品处理过程对环境没有任何负面影响,能在很大程度上反映湖泊水质,而且通过平行因子分析的方法可以快捷解析出 CDOM 的荧光组分。另外,CDOM 光谱数据,尤其是荧光参数即特定激发波长下的发射峰荧光强度可以被改造为在线荧光监测探头,如 Niu 等^[18]通过荧光探头估算了太湖水质特征。通过特定水体 CDOM 吸收荧光指标与 COD、 BOD_5 及 DOC 建立联系即可通过 CDOM 光谱指标的测定在一定程度上快速完成对相关水体水质的评价。

近年来,各国学者在利用 CDOM 吸收荧光指标与 COD、 BOD_5 及 DOC 建立联系方面进行了一定的研究。如张运林等^[19]基于全国不同类型和不同营养状态的湖库构建了 CDOM 吸收系数和化学需氧量间高精度线

性关系模型,然而未涉及荧光光谱与水质指标的关系。CDOM 荧光光谱可改造为在线荧光探头^[18],因而荧光指标与水质参数之间的关系可为荧光探头的改造提供科学参考,因此本文基于 CDOM 的吸收系数以及荧光光谱指标与 COD、BOD_s 及 DOC 建立多元线性关系模型,探究 CDOM 的吸收系数以及荧光光谱指标对于水质参数的科学指示意义。另有研究通过对河流荧光光谱与水质参数之间的研究,分别得出 BOD_s 和 COD 与陆源类荧光峰^[20]及微生物类腐殖质与类蛋白质荧光峰^[21]密切相关,然而并未区分不同水文时期是否会对结果造成影响。而且湖泊作为重要的城市供水水源地,其水质的优劣直接关系着周边人畜饮用水安全,湖泊 CDOM 吸收荧光指标与 COD、BOD_s 及 DOC 的内在关联机制却鲜见报道。鉴于此,本文以太湖为研究对象,在 2016 年 2、5 和 8 月均匀布设 32 个样点,采用光谱吸收及三维荧光光谱法并结合平行因子分析,分析 CDOM 的荧光吸收和荧光组分及其在不同水期的特征,以及不同水文情景下 COD、BOD_s 及 DOC 的空间分异特征及其在不同水期的特征。同时分析不同水文情景下 COD、BOD_s 及 DOC 与 CDOM 的荧光吸收和荧光组分的线性关系,探究 CDOM 光谱指标对湖泊 BOD_s、COD 及 DOC 等湖泊环境质量指标的可替代性。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

本研究在太湖均匀布设 32 个采样点,涵盖了各个湖湾及不同类型湖区(图 1),于 2016 年的 2、5 和 8 月对太湖进行采样。水样为上、中、下 3 层的混合样,上层为水面下 50 cm 处水样,下层为水—沉积物界面上 50 cm 处水样,中层为上、下层中间处水样。野外采样过程中,水样全部放置保温箱内低温黑暗保存,采样结束后,样品在 1 h 内运回实验室,取部分样品测定 COD 与 BOD_s 浓度,其他样品立即使用 0.22 μm 孔径的 Millipore 滤膜过滤,过滤后的样品放在棕色玻璃瓶(450℃ 灼烧 4 h)中并在 4℃ 的条件下冷藏储存,用于测定 DOC 以及 CDOM 光谱吸收和三维荧光光谱。

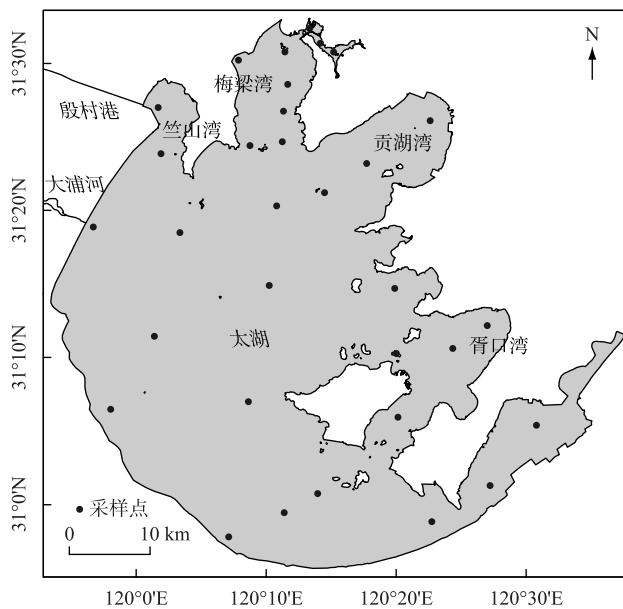


图 1 太湖采样点位置

Fig.1 Location of sampling sites in Lake Taihu

1.2 水文数据的获取

本研究选取的水文数据采集自水利部太湖流域管理局(<http://www.tba.gov.cn/>),包括 2016 年太湖流域月均降水量和月平均水位。

结合 2016 年太湖流域不同时期降水量的大小和水位的高低,将本研究的 3 次野外采样的水文情景分为

枯水期、平水期和丰水期(图2). 太湖流域2月平均降水量为25.2 mm, 平均水位为3.25 m(3.15~3.37 m, 表示范围, 下同), 划为太湖枯水期; 太湖流域5月平均降水量为222.9 mm, 平均水位为3.48 m(3.41~3.58 m), 划为太湖平水期; 太湖流域8月平均降水量为78.7 mm, 平均水位为3.57 m(3.26~3.90 m), 划为太湖丰水期.

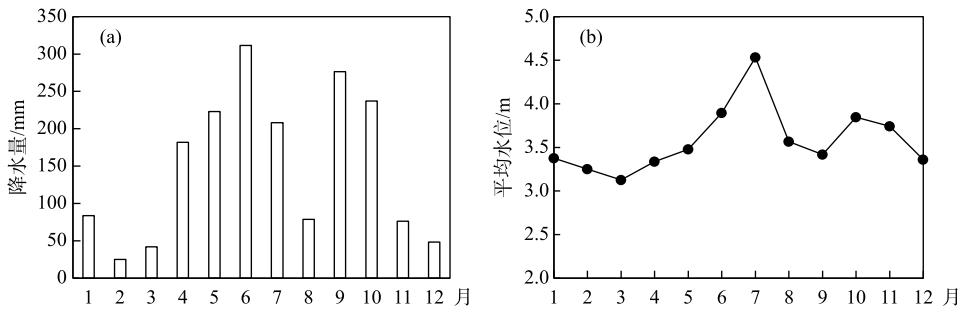


图2 2016年太湖月均降水量以及月平均水位

Fig.2 Monthly mean precipitation and water level in Lake Taihu in 2016

1.3 样品参数测定及计算方法

1.3.1 COD、BOD₅及 DOC 的测定 本研究采用酸性高锰酸钾滴定法测定化学需氧量(COD)^[3,22], 利用高锰酸钾在酸性溶液中将还原性物质(有机物及无机物)氧化, 过量的高锰酸钾用草酸还原, 根据消耗的高锰酸钾的量计算相当的耗氧量. 五日生化需氧量(BOD₅)采用稀释培养法测定^[22], 即在规定的好氧条件下, 在20℃环境中培养5 d, 测定生物化学过程需氧量^[1,23-24]. 溶解性有机碳(DOC)浓度通过Shimadzu TOC-L总有机碳分析仪在高温灼烧(约680℃)环境下予以测定.

1.3.2 紫外—可见吸收光谱的测定 水样通过0.22 μm孔径Millipore滤膜过滤后, 使用匹配的5 cm石英比色皿置于Shimadzu UV-2500紫外分光光度计中测定CDOM的吸光度, 设置测量波长范围为200~800 nm(间隔1 nm), 并采用当天的Milli-Q超纯水用作空白. 通过每个波长(λ)处的吸光度值扣除700 nm处的相应吸光度值进行基线校正以消除潜在颗粒物带来的散射效应. CDOM的吸收系数计算公式为:

$$a_{\lambda} = 2.303 D_{\lambda}/r \quad (1)$$

式中, a_{λ} 为波长λ处的CDOM吸收系数, m^{-1} ; D_{λ} 为波长λ处的校正吸光度; r 为比色皿路径长度, m . 本研究采用波长为254 nm处的吸收系数 a_{254} 作为水样中CDOM的浓度.

1.3.3 三维荧光谱的测定 本研究采用200~450 nm(间隔5 nm)作为激发波长, 采用250~600 nm(间隔1 nm)作为发射光谱范围, 用Milli-Q超纯水做参照, 使用F-7000三维荧光光谱仪(Hitachi公司)测定CDOM的三维荧光光谱(EEMs). 测定通过0.22 μm孔径Millipore滤膜过滤的水样EEMs后, 先扣除当日所测Milli-Q超纯水EEMs进行水拉曼散射校正, 并用当天的超纯水EEMs中350 nm激发条件下的荧光强度将所有EEMs定标为拉曼单位Raman unit(R.U.), 同时采用每个样品EEMs激发发射波长相对应的吸光度进行内滤波效应校正^[25-26], 具体公式为:

$$F_{\text{cor}} = F_{\text{obs}} \times 10^{(A_{\text{Ex}} + A_{\text{Em}})/2} \quad (2)$$

式中 F_{cor} 和 F_{obs} 分别为校正后和校正前的EEMs荧光强度, A_{Ex} 和 A_{Em} 分别为激发和发射波长对应的吸光度值.

1.3.4 平行因子分析 平行因子分析(parallel factor analysis, PARAFAC)是基于三线性分解理论, 采用交替最小二乘算法实现的一种数学模型^[27]. 近年来, PARAFAC被广泛地用于对CDOM三维荧光光谱的分析, 识别样品中各个荧光组分的特征及其浓度^[6,17,27-28]. 本文的PARAFAC数据集包含96个(32个采样点×3次采样)EEMs矩阵, 对应于45个激发波长和251个发射波长. 采用MATLAB^{R2}019b的drEEM工具箱对数据集进行运算, 将数据集随机划分为6个子集(3组用以建模, 3组用以验证), 每个子集均逐步从3个组分模型到6个组分检验, 最终确定了3个组分模型能很好地通过对半检验、随机初始化检验及残差分析. 本研究采用荧光组分的最大荧光强度(F_{max})表征各组分荧光强度^[29].

1.4 数据处理

本研究使用 ArcGIS 10.2 绘制点位图，并使用“反距离权重法”进行插值分析。使用 IBM SPSS Statistics 23 软件进行统计分析，其中包括最大值、最小值、平均数和标准差以及独立样本均值差异显著性水平 t 检验，文中规定 t 检验中 $P < 0.05$ 为具有显著差异。使用 R3.6.3 进行图表绘制以及对 CDOM 各荧光组分与 COD、 BOD_5 及 DOC 进行拟合分析。

2 结果与分析

2.1 COD、 BOD_5 和 DOC 在不同水文情景下的空间分异特征

太湖 3 次采样所有样品 COD 的均值为 $(4.49 \pm 1.48) \text{ mg/L}$ ，变幅范围为 $2.56 \sim 10.02 \text{ mg/L}$ 。从不同采样季节的空间分异特征来看（图 3），太湖 COD 在枯水期、平水期和丰水期的分布趋势大致相同，均呈现了在竺山湾附近最高，且从竺山湾至湖心递减，西北湖湾区至太湖东南部递减的趋势。其空间分布格局大致规律为自西北入流湖湾向开敞水域，再向东南出流湖湾逐步递减。

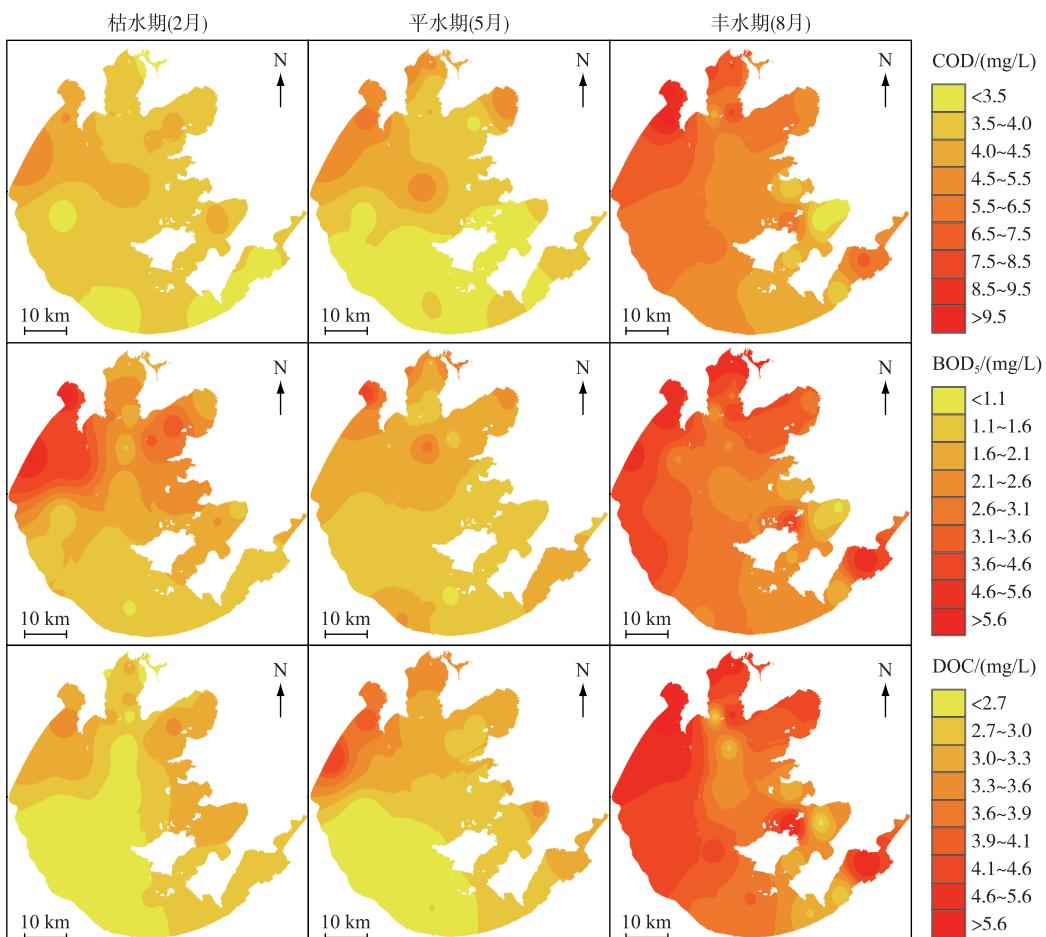


图 3 太湖枯、平、丰水期 COD、 BOD_5 和 DOC 的空间分布

Fig.3 The spatial distribution of COD, BOD_5 and DOC in the dry, wet-to-dry transition and rainy seasons in Lake Taihu

太湖 3 次野外调查 BOD_5 浓度为 $(2.52 \pm 1.39) \text{ mg/L}$ ，变幅为 $0.95 \sim 6.59 \text{ mg/L}$ ，且在枯水期、平水期和丰水期的分布趋势基本一致，即在竺山湾和梅梁湾，特别是在竺山湾及其西北沿岸出现较高浓度。其空间分布

格局大致规律为自西北入湖湾向东部湖湾,再向开敞水域递减。

所有样品的 DOC 浓度为 (3.35 ± 0.91) mg/L, 变幅为 $1.69 \sim 6.60$ mg/L, 且枯水期、平水期均在竺山湾附近和东部沿岸区附近出现较大值, 由竺山湾及东部湖湾向开敞水域、西部沿岸递减, 丰水期在北部湖湾区及西北沿岸出现最大值, 逐渐向中部敞水区递减。其空间分布格局大致规律为由竺山湾至湖心, 由太湖沿岸区至开敞水域递减。

COD 和 BOD₅ 及 DOC 在空间上呈现出相似的分布趋势, 不同水期的最高值均出现在竺山湾和梅梁湾, 由西北湖区至中部敞水区、东南湖湾递减。此现象说明在太湖, 尤其是竺山湾和梅梁湾, CDOM 库可能受到上游地表径流输入所携带的大量陆源及人类活动 CDOM 输入的强烈影响。

2.2 平行因子分析结果

运用平行因子分析对全部水样的荧光数据进行分析, 鉴定出 3 种荧光组分 C1~C3(图 4)。根据一般情况下平行因子分析的 CDOM 组分的最大激发和发射波长, 得到组分 C1($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 245$ nm/412 nm) 是类腐殖酸, 可能与微生物代谢、陆生植物或土壤有机质有关, 是外源输入的类腐殖酸; 组分 C2 和 C3 是类蛋白组分, C2($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 275$ nm/316 nm) 是类蛋白质中的类酪氨酸, C3($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 230(285)$ nm/340 nm) 是类蛋白质中的类色氨酸, 两者潜在来源为生产生活废水排放或藻降解输入(表 1)。

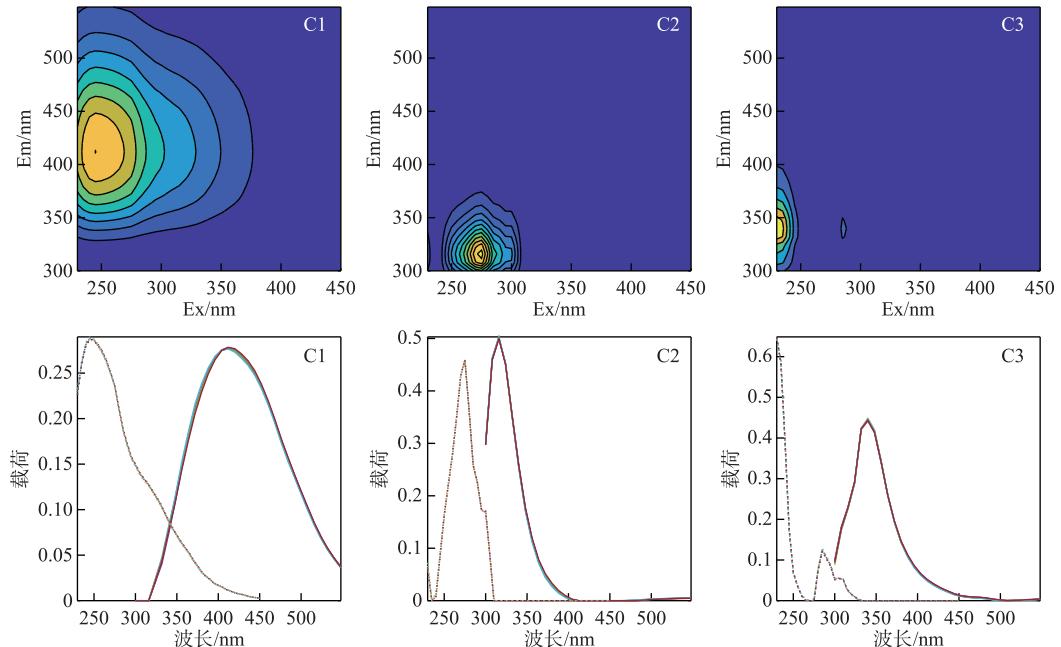


图 4 对半检验和随机初始化检验 PARAFAC 模型得到 3 类荧光组分

Fig.4 Three fluorescent components were obtained by PARAFAC modeling, and the model was validated using split-half validation analysis and random initialization

表 1 运用 PARAFAC 得到的水体 CDOM 荧光组分特征

Tab.1 Characteristics of CDOM fluorescence components obtained by PARAFAC modeling

荧光组分	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ /nm	类型	文献中的对应组分 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ /nm
C1	245/412	类腐殖酸	<250(305)/412 ^[30] ; 230~260/380~460 ^[17]
C2	275/316	类酪氨酸	275/304 ^[30] ; 270~275/304~312 ^[6]
C3	230(285)/340	类色氨酸	<240(270~280)/330~370 ^[6] ; 225~230, 275/305~310 ^[31]

2.3 不同水期 CDOM 各组成指标及荧光组分的特征

在丰、平、枯时期,太湖 COD 浓度为 $(4.49 \pm 1.48) \text{ mg/L}$, BOD_5 浓度为 $(2.52 \pm 1.39) \text{ mg/L}$, DOC 浓度为 $(3.35 \pm 0.91) \text{ mg/L}$ 。太湖的水质参数 COD、 BOD_5 与 DOC 变化趋势表现一致,均在丰水期极显著大于枯水期和平水期(t -test, $P < 0.01$)(图 5)。

太湖 CDOM 的 a_{254} 在丰、平、枯时期的平均吸收系数为 $(16.29 \pm 3.87) \text{ m}^{-1}$, 其变幅为 $10.86 \sim 30.01 \text{ m}^{-1}$, a_{254} 在丰、平、枯期间无显著性差异(ANOVA, $P > 0.05$), 极大值出现在丰水期。C1 组分在丰、平、枯时期的平均荧光强度为 $(0.65 \pm 0.29) \text{ R.U.}$, 其变幅为 $0.31 \sim 1.86 \text{ R.U.}$, C1 组分与太湖水质参数 COD、 BOD_5 与 DOC 浓度的变化趋势表现一致,均为丰水期极显著大于枯水期和平水期(t -test, $P < 0.01$)。C2 组分在丰、平、枯时期的平均荧光强度为 $(3.44 \pm 1.47) \text{ R.U.}$, 其变幅为 $0.73 \sim 7.76 \text{ R.U.}$, C3 组分在丰、平、枯时期的平均荧光强度为 $(3.67 \pm 1.79) \text{ R.U.}$, 其变幅为 $1.15 \sim 10.10 \text{ R.U.}$, C2 与 C3 组分表现一致,均在枯水期和平水期极显著大于丰水期(t -test, $P < 0.01$), 最大值出现在平水期(图 5)。

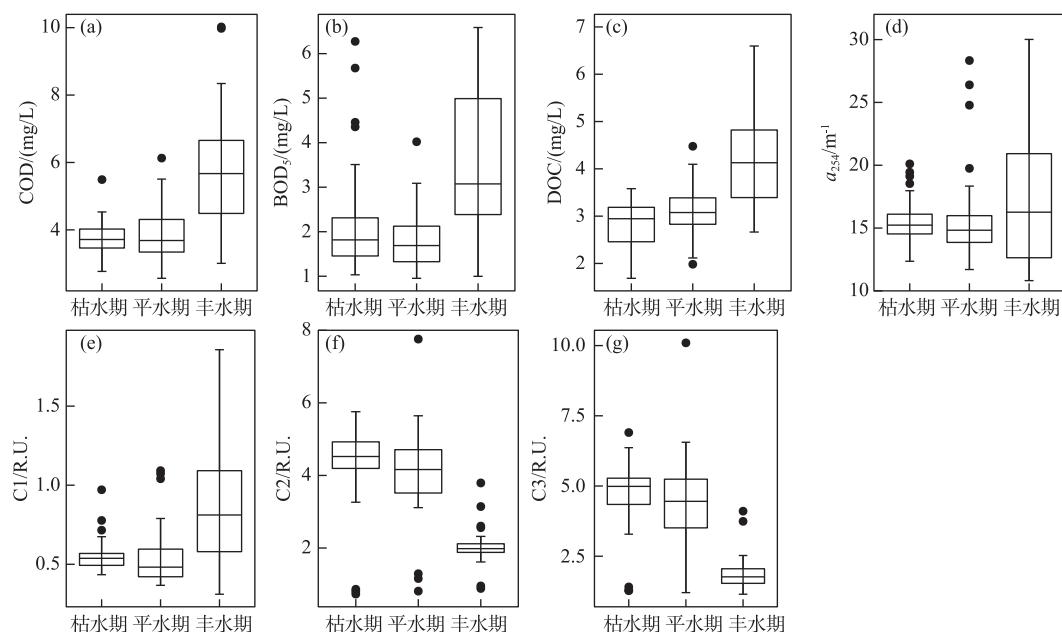


图 5 不同水期太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度及 CDOM 光谱指标的变化特征

Fig.5 Variability of COD, BOD_5 and DOC concentrations and CDOM spectral indices including a_{254} and C1–C3 in Lake Taihu under different hydrological scenarios

2.4 不同水文情景下 CDOM 光谱指标与水质参数的关系

为探讨不同水文情景下太湖 CDOM 光谱指标与水质参数浓度间的耦合关系,检验 CDOM 光谱指标在水质监测中的应用和替代性,将不同水文时期的荧光数据与各水质参数浓度分别进行相关分析(图 6)。

结果表明,在枯水期,COD、 BOD_5 、DOC 浓度与 a_{254} 及类腐殖酸 C1 均呈极显著正相关($P < 0.001$),而与两种蛋白类荧光组分类酪氨酸 C2 和类色氨酸 C3 均无显著相关性。在平水期,COD、 BOD_5 、DOC 浓度均与 a_{254} 、类腐殖酸 C1 呈极显著正相关($P < 0.001$),而与 C2 和 C3 均无显著相关性。在丰水期,COD、 BOD_5 、DOC 浓度均与 a_{254} 、类腐殖酸 C1 呈显著正相关($P < 0.001$),且关系优于枯水期和平水期;丰水期 COD、 BOD_5 、DOC 浓度均与 C2 无显著相关性,C3 与 COD、DOC 浓度呈显著正相关($P < 0.001$),与 BOD_5 无显著相关性。

由此可知,在不同水文情景下,太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度与 CDOM 光谱指标的相关关系表现基本一致,COD、 BOD_5 和 DOC 浓度均与 a_{254} 、类腐殖酸 C1 呈显著相关,表明太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度受 CDOM 来源组成的影响,尤其是类腐殖酸 C1 荧光强度。其次,丰水期太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度与 CDOM 光谱指

标的相关关系整体要优于枯水期和平水期,且丰水期太湖 COD、DOC 浓度与类色氨酸 C3 呈显著正相关。

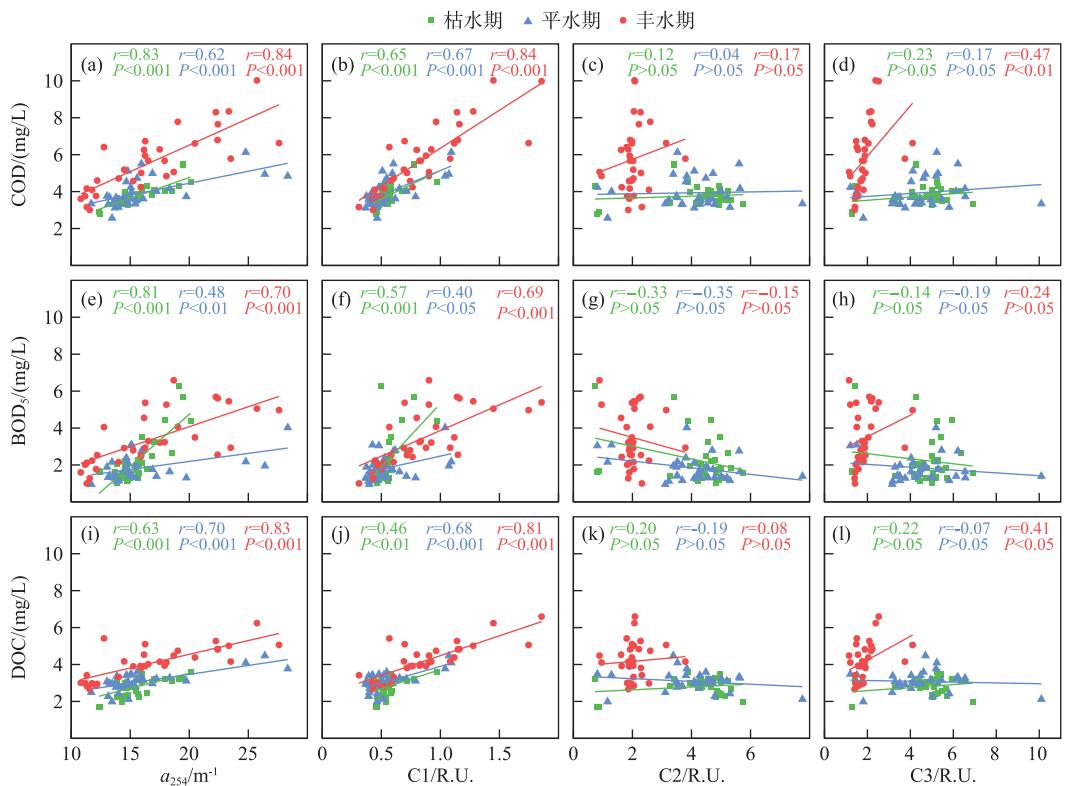


图 6 不同水文时期 CDOM 光谱指标与 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度的相关分析

Fig.6 Relationships between CDOM spectral indices including a_{254} , C1, C2, C3 and COD, BOD_5 and DOC concentrations in different hydrological scenarios

2.5 不同水文时期预测值和实测值的回归分析结果

尽管单变量预测模型简易可行,然而在湖泊水质,尤其是水华及黑臭水体预测预警开展实际工作中却需提高预测精度,因而本研究根据不同水文时期以 a_{254} 、C1、C2、C3 作为自变量,COD、 BOD_5 及 DOC 分别作为因变量进行多元线性回归模型分析,即 $Y=a+b \cdot a_{254}+c \cdot C1+d \cdot C2+e \cdot C3$ 。

枯水期 COD 浓度与自变量的回归模型具有显著的统计学意义 ($R^2 = 0.74, P < 0.001$),得出其回归方程为: $\text{COD} = -0.247 + 0.224a_{254} + 1.189C1 + 0.406C2 - 0.401C3$. BOD_5 与自变量的回归模型具有显著的统计学意义 ($R^2 = 0.83, P < 0.001$),得出其回归方程为: $\text{BOD}_5 = -4.525 + 0.613a_{254} - 2.532C1 - 0.99C2 + 0.608C3$. DOC 与自变量的回归模型具有显著的统计学意义 ($R^2 = 0.57, P < 0.001$),得出其回归方程为: $\text{DOC} = -0.796 + 0.19a_{254} + 1.407C1 + 0.735C2 - 0.699C3$.

平水期 COD 与自变量的回归模型同样具有显著的统计学意义 ($R^2 = 0.51, P < 0.001$),得出其回归方程为: $\text{COD} = 2.47 - 0.104a_{254} + 5.831C1 + 0.559C2 - 0.522C3$. BOD_5 与自变量的回归模型具有显著的统计学意义 ($R^2 = 0.41, P < 0.001$),得出其回归方程为: $\text{BOD}_5 = 0.901 + 0.204a_{254} - 2.896C1 - 0.49C2 + 0.278C3$. DOC 与自变量的回归模型具有显著的统计学意义 ($R^2 = 0.67, P < 0.001$),得出其回归方程为: $\text{DOC} = 1.73 + 0.008a_{254} + 2.874C1 + 0.455C2 - 0.491C3$.

丰水期 COD 与自变量的回归模型优于平水期及枯水期 ($R^2 = 0.84, P < 0.001$),得出其回归方程为: $\text{COD} = 0.351 - 0.022a_{254} + 8.005C1 + 3.179C2 - 3.991C3$. BOD_5 与自变量的回归模型具有显著的统计学意义 ($R^2 = 0.64, P < 0.001$),得出其回归方程为: $\text{BOD}_5 = 1.309 + 0.374a_{254} - 2.128C1 - 1.483C2 + 0.281C3$. DOC 与自变量的

回归方程为 $DOC = 1.496 + 0.111a_{254} + 1.922C1 + 0.825C2 - 1.397C3$ ($R^2 = 0.76, P < 0.001$).

根据多元线性回归模型的结果将不同水文时期的太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 的预测值与实测值进行了对比统计分析,本文构建的 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度的回归模型中,枯、平、丰时期 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度的预测值与实测值均呈显著正相关($P < 0.001$),而且具有很好的线性拟合优度(R^2 均大于 0.4),COD、 BOD_5 和 DOC 浓度的预测值都极其接近实测值,各水质参数的实测值与预测值均匀分布在 1:1 线附近,没有明显的高估或低估现象,均方根误差 RMSE 和平均相对误差 ARE 值较小(表 2,图 7). 从整体来看,COD、 BOD_5 和 DOC 的回归模型在不同水文时期都可以进行很好的预测,COD 和 DOC 浓度的回归模型在丰水期优于平水期和枯水期,而 BOD_5 在枯水期的预测效果更好.

表 2 预测值与实测值的统计分析

Tab.2 Statistical analysis of predicted and measured values

水文时期	水质参数	样品个数	R^2	RMSE	ARE/%
枯水期	COD	32	0.74	0.25	5.07
	BOD_5	32	0.83	0.53	21.01
	DOC	32	0.57	0.31	9.18
平水期	COD	32	0.51	0.54	11.38
	BOD_5	32	0.41	0.52	22.88
	DOC	32	0.67	0.30	8.29
丰水期	COD	32	0.84	0.72	10.50
	BOD_5	32	0.64	0.88	24.25
	DOC	32	0.76	0.48	6.91

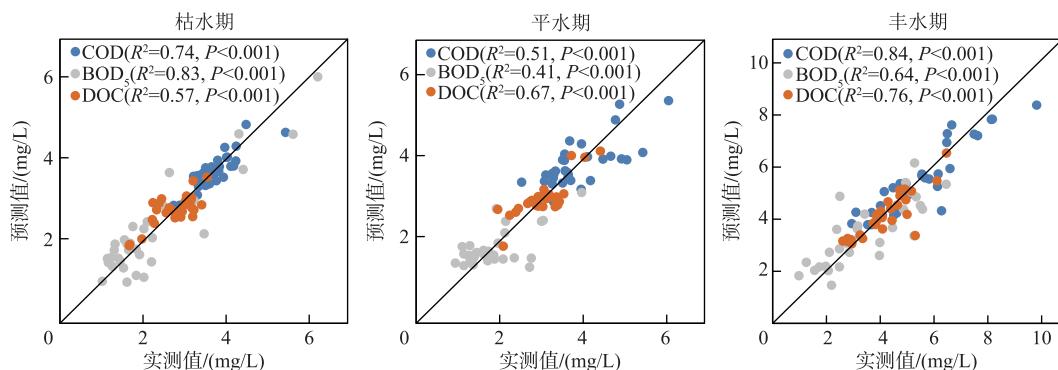


图 7 不同水文时期 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度实测值与多元回归预测值之间的散点图

Fig.7 Scatter plots between the measured and multi-variable regression predicted values of COD, BOD_5 and DOC concentrations under different hydrological scenarios

3 讨论

3.1 COD、 BOD_5 和 DOC 的空间分布及其对水位的响应

太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 的分布在 3 种不同的水文情景下具有相似的分布模式,即在竺山湾和梅梁湾都呈现出较高浓度,特别是竺山湾及殷村港和大浦河河口浓度最高,总体呈现自西北入流湖湾向开敞水域、再向东南出流湖湾逐步递减的趋势.

在枯水期和平水期,竺山湾、殷村港和大浦河河口处 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度最高,说明在枯水期和平水期 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度可能主要受到上游地表径流输入所携带的大量陆源及人类活动 CDOM 输入的强烈影响. COD、 BOD_5 和 DOC 浓度在丰水期极显著大于枯水期和平水期(t -test, $P < 0.01$),且丰水期最高值出

现在竺山湾与梅梁湾,一方面说明丰水期 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度与竺山湾与梅梁湾内入湖河流带来大量有机物有关;另一方面,竺山湾与梅梁湾由于受入湖河道及沿岸污染源的影响,水质严重恶化,蓝藻水华连年发生(5—10月),平水期和丰水期整个湾内滋生大量蓝藻水华^[32]。藻华在死亡降解后释放出大量有机物,大量消耗水体中的溶解氧,也会致使水体 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度上升。

张运林等^[3]对太湖北部湖区 COD 浓度空间分布的研究也证实了夏季水华暴发时 COD 浓度与浮游植物叶绿素 a 浓度存在极显著正相关,而冬季这种相关性很弱,反映了夏季浮游植物降解产物可能是水体中 COD 的重要来源,而冬季则可能以陆源为主。因此,枯水期和平水期太湖 COD、 BOD_5 及 DOC 主要来自入湖河流携带的有机物,而丰水期除了入湖河流和人类活动的影响外,藻华生长死亡降解后也会释放大量有机物,导致太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度在丰水期普遍较高。丰水时期藻华大量生长死亡降解后释放的有机质加重了水质的恶化,使太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度在丰水期与枯水期和平水期的差异较大^[33]。

3.2 CDOM 光谱指标对水质参数的指示意义

本研究结果表明,CDOM 光谱指标可用来估测其他水质参数的浓度,对 COD、 BOD_5 和 DOC 等水质参数具有很好的替代作用(图 5~7)。

首先,实验所得的大多数太湖 CDOM 光谱指标与其他水质参数具有相似的分布特征(图 5),COD 和 BOD_5 和 DOC 与 a_{254} 、类腐殖酸 C1 的极大值都出现在丰水期,其平均值大小表现为丰水期 > 平水期 > 枯水期。且 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度与类腐殖酸 C1 都在丰水期极显著高于枯水期和平水期(t -test, $P<0.01$)。因而通过荧光吸收系数和类腐殖酸 C1 组分的荧光强度可以用来估测其他水质参数的浓度。类色氨酸组分 C2 和类酪氨酸组分 C3 均在枯水期和平水期极显著高于丰水期(t -test, $P<0.01$),最大值出现在平水期,说明太湖枯、平水期 CDOM 受湖区周围人类活动排放生活污水、工业废水的影响^[32]。

其次,结果显示在不同水文情景下,太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 与 CDOM 的光谱指标的线性关系表现基本一致,均与 a_{254} 、类腐殖酸 C1 呈显著正相关,具有很好的相关性及线性拟合优度,且丰水期太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 与 CDOM 的光谱指标的线性相关性整体要优于枯水期和平水期。结果表明在不同水文情景下太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度与 CDOM 光谱指标皆存在相关性,进一步说明 CDOM 光谱指标可以很好地表征其他水质参数,且太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 主要受 CDOM 组分类腐殖酸 C1 的影响,类腐殖酸 C1 对 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度具有较好的指示意义。本文研究结果显示太湖中的 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度主要来自入湖河流携带的有机物以及藻华死亡降解,此外,石玉等^[33]对太湖有色可溶性有机物组成结构的研究也证实了陆源生活污水及藻华死亡降解产生的 CDOM 可能是太湖 CDOM 库的重要潜在来源,太湖溶解性有机碳以外源输入为主。本研究中水质参数主要和类腐殖酸 C1 具有较好的线性拟合优度以及相似的分布特征,可能与该湖有色可溶性有机物来源以及类腐殖质酸占有较大比例有关。刘学利等^[34]在研究东平湖可溶性有机物的荧光特征及环境意义时也得出类似结论。丰水时期藻华大量生长死亡降解后释放的有机质加重了水质的恶化,使丰水期太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度与 CDOM 光谱指标的线性相关性优于枯水期和平水期。因此可以利用 CDOM 的光谱指标反演对太湖 COD、 BOD_5 和 DOC 浓度进行简便、快速的检测。

本研究以 a_{254} 、C1、C2、C3 作为自变量,COD、 BOD_5 及 DOC 浓度分别作为因变量对太湖不同水文时期进行多元线性回归模型分析,结果显示 COD、 BOD_5 和 DOC 的回归模型在不同水文时期得到的预测值都非常接近实测值,更进一步说明 CDOM 光谱数据可以很好地替代 COD、 BOD_5 和 DOC,且在不同水文时期都可以进行很好地预测,COD 与 DOC 的回归模型在丰水期优于平水期和枯水期,而 BOD_5 在枯水期的预测效果更好。因此 CDOM 吸收荧光能很好地替代 COD、 BOD_5 和 DOC 等作为反映太湖水体中有机物污染程度及湖泊水质的指标。

长期以来,国际上一直致力于寻找 COD 与 BOD_5 的替代指标和检测方法,在众多方法中以光谱法中的紫外吸收法居多^[18-20,35]。通过 CDOM 的光谱指标评估湖泊的水质情况更加方便快捷,可对不同荧光组分进行定性、定量分析,具有操作便捷、灵敏度高、成本低、耗时短且对于环境的污染较小等优点^[36],样品处理过程对环境没有任何负面影响,而且通过平行因子分析的方法可以快捷解析出 CDOM 的荧光组分^[37]。目前许多学者通过有色可溶性有机物的光谱指标对湖泊水质进行了分析与检测,如 Zhou 等^[38]通过 CDOM 光谱分析判断中国富营养化湖泊的 CDOM 来源。然而,由于内陆水域 CDOM 的高复杂性、异质性和快速变化和周转等

特点,将 CDOM 完全应用于预测替代指标研究显然需要更多的工作^[39]. 因此,本研究基于不同的水文情景对 CDOM 光谱进行分析,通过此次调查的结果发现 CDOM 光谱指标在不同的水文时期均能很好地替代 COD、BOD₅ 和 DOC 等作为反映太湖水体中有机物污染程度及湖泊水质的指标,CDOM 的光谱指标对太湖水质的检测和预警具有一定的应用前景.

4 结论

1) 太湖 COD、BOD₅ 和 DOC 浓度在不同的水文情景下均表现出由西北湖区至中部敞水区、东南湖湾递减的趋势.

2) 太湖 CDOM 库在枯水期和平水期主要受到外源入湖河流携带陆生植物或土壤有机质等影响,在丰水期,太湖 CDOM 库很大程度上来自于藻华死亡降解后释放的大量有机物.

3) 在不同水文时期,太湖 COD、BOD₅ 和 DOC 浓度均受 CDOM 组分的影响. 本研究中水质参数主要与吸收系数 a_{254} 和类腐殖酸 C1 具有较好的线性拟合优度以及相似的分布特征,可能与该湖泊有色可溶性有机物来源以及类腐殖质酸占有较大比例有关. 且丰水期太湖 COD、BOD₅ 和 DOC 浓度与 CDOM 光谱指标的线性相关性要优于枯水期和平水期.

4) CDOM 光谱数据在不同水文时期都可以很好地替代 COD、BOD₅ 和 DOC 评估太湖水质,COD 与 DOC 的回归模型在丰水期优于平水期和枯水期,而 BOD₅ 在枯水期的预测效果更好. CDOM 光谱指标能用以反映太湖水体中有机物污染程度,对太湖水质检测和预测预警具有一定应用前景.

致谢:感谢石玉、李元鹏、张柳青、张成英等同志在野外采样及室内实验过程中给予的帮助.

5 参考文献

- [1] Li Z, Zhong J. A brief analysis of the relationship among BOD, COD and Permanganate index. *Technical Supervision in Water Resources*, 2015, **23**(1): 5-6. [李志亮, 仲跻文. 生化需氧量、化学需氧量、高锰酸盐指数三者关系简析. 水利技术监督, 2015, **23**(1): 5-6.]
- [2] Kawabe M, Kawabe M. Temporal and spatial characteristics of chemical oxygen demand in Tokyo Bay. *Journal of Oceanography*, 1997, **53**(1): 19-26. DOI: 10.1007/BF02700745.
- [3] Zhang YL, Yang LY, Qin BQ et al. Spatial distribution of COD and the correlations with other parameters in the northern region of Lake Taihu. *Environmental Science*, 2008, **29**(6): 1457-1462. DOI: 10.13227/j.hjkx.2008.06.006. [张运林, 杨龙元, 秦伯强等. 太湖北部湖区 COD 浓度空间分布及与其他要素的相关性研究. 环境科学, 2008, **29**(6): 1457-1462.]
- [4] Fu PQ, Liu CQ, Wu FC. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(12): 2024-2028. [傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(12): 2024-2028.]
- [5] Zhang YL, Qin BQ, Ma RH et al. Chromophoric dissolved organic matter absorption characteristics with relation to fluorescence in typical macrophyte, algae lake zones of Lake Taihu. *Environmental Science*, 2005, **26**(2): 142-147. DOI: 10.13227/j.hjkx.2005.02.029. [张运林, 秦伯强, 马荣华等. 太湖典型草、藻型湖区有色可溶性有机物的吸收及荧光特性. 环境科学, 2005, **26**(2): 142-147.]
- [6] Liu XH, Zhang YL, Yin Y et al. Application of three-dimensional fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis in cdom study. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2012, (3): 133-145. [刘笑菡, 张运林, 殷燕等. 三维荧光光谱及平行因子分析法在 CDOM 研究中的应用. 海洋湖沼通报, 2012, (3): 133-145.]
- [7] Zhang YL, Yin Y, Feng LQ et al. Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Water Research*, 2011, **45**(16): 5110-5122. DOI: 10.1016/j.watres.2011.07.014.
- [8] Zhang YL, Yin Y, Liu XH et al. Spatial-seasonal dynamics of chromophoric dissolved organic matter in Lake Taihu, a large eutrophic, shallow lake in China. *Organic Geochemistry*, 2011, **42**(5): 510-519. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2011.03.007.
- [9] Zhou YQ, Zhang YL, Niu C et al. Characterizing chromophoric dissolved organic matter(CDOM) in Lake Honghu, Lake

- Donghu and Lake Liangzihu using excitation-emission matrices (EEMs) fluorescence and parallel factor analysis (PARAFAC). *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(12): 3286-3292. [周永强, 张运林, 牛城等. 基于EEMs及PARAFAC的洪湖、东湖与梁子湖CDOM组成特征分析. 光谱学与光谱分析, 2013, **33**(12): 3286-3292.]
- [10] Wada S, Aoki MN, Tsuchiya Y et al. Quantitative and qualitative analyses of dissolved organic matter released from *Ecklonia cava* Kjellman, in Oura Bay, Shimoda, Izu Peninsula, Japan. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2007, **349**(2): 344-358. DOI: 10.1016/j.jembe.2007.05.024.
- [11] Zhou YQ, Zhang YL, Shi K et al. Dynamics of chromophoric dissolved organic matter influenced by hydrological conditions in a large, shallow, and eutrophic lake in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(17): 12992-13003. DOI: 10.1007/s11356-015-4556-x.
- [12] Zhang YL, Zhang EL, Yin Y et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(6): 2645-2659. DOI: 10.4319/lo.2010.55.6.2645.
- [13] Zhou YQ, Zhou J, Jeppesen E et al. Will enhanced turbulence in inland waters result in elevated production of autochthonous dissolved organic matter?. *Science of the Total Environment*, 2016, **543**: 405-415. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.051.
- [14] Chen RF, Bissett P, Coble P et al. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) source characterization in the Louisiana Bight. *Marine Chemistry*, 2004, **89**(1/2/3/4): 257-272. DOI: 10.1016/j.marchem.2004.03.017.
- [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. 太湖入湖河口和开放区CDOM吸收和三维荧光特征. 湖泊科学, 2009, **21**(2): 234-241.]
- [16] Fellman JB, Hood E, Spencer RGM. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(6): 2452-2462. DOI: 10.4319/lo.2010.55.6.2452.
- [17] 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.
- [18] Niu C, Zhang YL, Zhou YQ et al. The potential applications of real-time monitoring of water quality in a large shallow lake (Lake Taihu, China) using a chromophoric dissolved organic matter fluorescence sensor. *Sensors: Basel, Switzerland*, 2014, **14**(7): 11580-11594. DOI: 10.3390/s140711580.
- [19] Zhang YL, Zhu GW, Qin BQ et al. Application feasibility of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) absorption coefficient as the substitute for chemical oxygen demand concentration in lakes and reservoirs. *J Lake Sci*, 2020, **32**(6): 1575-1584. DOI: 10.18307/2020.0602. [张运林, 朱广伟, 秦伯强等. 有色可溶性有机物(CDOM)吸收作为湖库化学需氧量监测替代指标的探讨. 湖泊科学, 2020, **32**(6): 1575-1584.]
- [20] Cui HY, Shi JH, Qiu LL et al. Characterization of chromophoric dissolved organic matter and relationships among PARAFAC components and water quality parameters in Heilongjiang, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(10): 10058-10071. DOI: 10.1007/s11356-016-6230-3.
- [21] Hur J, Cho J. Prediction of BOD, COD, and total nitrogen concentrations in a typical urban river using a fluorescence excitation-emission matrix with PARAFAC and UV absorption indices. *Sensors*, 2012, **12**(1): 972-986. DOI: 10.3390/s120100972.
- [22] Editorial Board of "Monitoring and analysis methods of water and wastewater", Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China ed. Monitoring and analysis methods of water and wastewater: Fourth 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.]
- [23] Yin Y, Zhang YL, Shi ZQ et al. Temporal-spatial variations of chemical oxygen demand and biochemical oxygen demand in Lake Taihu. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, **30**(12): 2544-2552. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2010.12.002. [殷燕, 张运林, 时志强等. 太湖化学耗氧量和生化需氧量的时空分布特征. 环境科学学报, 2010, **30**(12): 2544-2552.]
- [24] Wang J, Bi CJ, Chen ZL et al. Pollution load and the first flush effect of BOD₅ and COD in urban runoff of Wenzhou City. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1735-1744. DOI: 10.13227/j.hjkx.2013.05.029. [王骏, 毕春娟, 陈振楼等. 温

- 州城市降雨径流中 BOD₅ 和 COD 污染特征及其初始冲刷效应. 环境科学, 2013, 34(5): 1735-1744.]
- [25] Zhang LQ, Peng K, Yang Y et al. The bioavailability characteristics of CDOM in Lake Hongze and Lake Luoma under different hydrological scenarios. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(1): 85. [张柳青, 彭凯, 杨艳等. 不同水文情景下洪泽湖、骆马湖有色可溶性有机物生物可利用性特征. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(1): 85.]
- [26] Murphy KR, Stedmon CA, Graeber D et al. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Analytical Methods*, 2013, 5(23): 6557-6566. DOI: 10.1039/C3AY41160E.
- [27] Lv GC, Zhao WH, Wang JT. Applications of parallel factor analysis in feature extraction of excitation-emission matrix spectrum of dissolved organic matter in red tide algae growth process. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(8): 1144-1150. DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01144. [吕桂才, 赵卫红, 王江涛. 平行因子分析在赤潮藻滤液三维荧光光谱特征提取中的应用. 分析化学, 2010, 38(8): 1144-1150.]
- [28] 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蠡湖 CDOM 分布特征. 中国环境科学, 2016, 36(2): 517-524.]
- [29] Stedmon CA, Seredyńska-Sobecka B, Boe-Hansen R et al. A potential approach for monitoring drinking water quality from groundwater systems using organic matter fluorescence as an early warning for contamination events. *Water Research*, 2011, 45(18): 6030-6038. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.066.
- [30] Stedmon CA, Markager S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(2): 686-697. DOI: 10.4319/lo.2005.50.2.00686.
- [31] Huang CC, Li YM, Wang Q et al. Components optical property of CDOM in Lake Taihu based on three-dimensional excitation emission matrix fluorescence. *J Lake Sci*, 2010, 22(3): 375-382. DOI: 10.18307/2010.0309. [黄昌春, 李云梅, 王桥等. 基于三维荧光和平行因子分析法的太湖水体 CDOM 组分光学特征. 湖泊科学, 2010, 22(3): 375-382.]
- [32] Zhang YL, Qin BQ. Feature of CDOM and its possible source in Meiliang bay and Da Taihu Lake in Taihu Lake in summer and winter. *Advances in Water Science*, 2007, 18(3): 415-423. [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. 水科学进展, 2007, 18(3): 415-423.]
- [33] Shi Y, Zhou YQ, Zhang YL et al. Response of chromophoric dissolved organic matter composition to different hydrological scenarios in large eutrophic Lake Taihu. *Environmental Science*, 2018, 39(11): 4915-4924. DOI: 10.13227/j.hjkx.201802003. [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. 环境科学, 2018, 39(11): 4915-4924.]
- [34] Liu XL, Yao X, Dong J et al. Fluorescence features of chromophoric dissolved organic matter in Dongping Lake and their environmental significance. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2016, 32(6): 933-939. [刘学利, 姚昕, 董杰等. 东平湖可溶性有机物的荧光特征及环境意义. 生态与农村环境学报, 2016, 32(6): 933-939.]
- [35] Huang MF, Song QJ, Mao ZH et al. The retrieval model for COD in waters using optical absorption properties of CDOM. *Acta Oceanologica Sinica*, 2011, 33(3): 47-54. [黄妙芬, 宋庆君, 毛志华等. 应用 CDOM 光学特性估算水体 COD——以辽宁省盘锦市双台子河和辽东湾为例. 海洋学报: 中文版, 2011, 33(3): 47-54.]
- [36] Gan SC, Wu Y, Bao HY et al. Characterization of DOM (dissolved organic matter) in Yangtze River using 3-D fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *China Environmental Science*, 2013, 33(6): 1045-1052. [甘淑钗, 吴莹, 鲍红艳等. 长江溶解有机质三维荧光光谱的平行因子分析. 中国环境科学, 2013, 33(6): 1045-1052.]
- [37] Li YP, Zhang LQ, Shi Y et al. Application of online fluorescent dissolved organic matter sensor in water quality monitoring. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(3): 608-616. [李元鹏, 张柳青, 石玉等. 有色可溶性有机物在线荧光技术在水质监测中的应用. 环境科学研究, 2020, 33(3): 608-616.]
- [38] Zhou YQ, Jeppesen E, Zhang YL et al. Chromophoric dissolved organic matter of black waters in a highly eutrophic Chinese lake: Freshly produced from algal scums?. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 222-230. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.024.
- [39] Zhang YL, Zhou L, Zhou YQ et al. Chromophoric dissolved organic matter in inland waters: Present knowledge and future challenges. *Science of the Total Environment*, 2021, 759: 143550. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143550.