

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*

张运林**, 朱广伟, 秦伯强, 周永强, 施 坤

(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)

摘 要: 化学需氧量是衡量水体中有机物量及污染程度的综合性指标, 也是我国《地表水环境质量标准 (GB 3838—2002)》的重要评价指标。然而, 由于测定过程缓慢和使用了有毒有害试剂易于形成二次污染, 现行标准的高锰酸钾和重铬酸钾化学需氧量测定方法无法做到环境友好, 也不能反映当前快速和实时监测的技术需求。因此, 迫切需要发展操作简便、快速高效、灵敏可靠、环境友好和环保绿色的化学需氧量替代检测方法。本文首先从文献计量学视角比较我国与世界上发达国家化学需氧量研究主题论文发文量, 剖析了我国发展化学需氧量替代检测方法的迫切性。基于全国大范围 65 个湖库 706 个样本有色可溶性有机物吸收系数、化学需氧量和其他水质参数同步调查数据, 构建广覆盖范围的有色可溶性有机物特征波长吸收系数和化学需氧量间高精度线性关系模型, 确定了地表水环境质量评价的吸收系数阈值, 模型可以广泛应用于不同类型 (深水、浅水、大型、中型、小型) 和不同营养状态 (贫、中、富营养) 湖库水体有机物浓度的定量表征, 具有一定普适性。通过对比有色可溶性有机物吸收系数和传统的高锰酸钾、重铬酸钾法优势和不足, 明确了有色可溶性有机物吸收系数替代化学需氧量用于湖库水体开展有机物表征和污染程度评价的可行性和应用前景。

关键词: 有色可溶性有机物; 化学需氧量; 吸收系数; 湖库; 分光光度法

Application feasibility of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) absorption coefficient as the substitute for chemical oxygen demand concentration in lakes and reservoirs*

ZHANG Yunlin**, ZHU Guangwei, QIN Boqiang, ZHOU Yongqiang & SHI Kun

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

Abstract: Chemical oxygen demand (COD) is a comprehensive index to measure the amount of organic matter and reflect pollution degree of organic matter in water. Meanwhile, COD is also an important assessment index of environmental quality standard for surface water (GB 3838-2002). However, due to time consuming, the use of toxic and harmful reagents in the determination process and the easiness to produce secondary pollution, the current potassium permanganate and potassium dichromate COD determination methods are not environmentally friendly and cannot reflect the current rapid and real-time technical requirements. Therefore, there is an urgent need to develop a simple, rapid and efficient, sensitive and reliable, environmentally friendly and pollution-free green alternative detection method of COD. Firstly, from the perspective of bibliometrics by comparing total publication number of COD subject in China and the developed countries in the world, this study analyzes the urgency of developing alternative methods of COD in China. Based on the dataset of 706 samples covering a large range of COD concentration from 65 lakes and reservoirs in China, the high-precision linear relationship models between chromophoric dissolved organic matter (CDOM) absorption coefficient at 350 nm and 254 nm and COD concentration are constructed. In addition, the threshold and standard of CDOM absorption coefficient used to assess the surface water environmental quality was determined. Our linear models can be widely used to accurately and

* 2020-02-17 收稿; 2020-03-14 收修改稿。

国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07203) 和国家自然科学基金项目 (41930760, 41621002, 41771514) 联合资助。

** 通信作者; E-mail: ylzhang@niglas.ac.cn.

quantitatively characterize organic matter concentration and assess pollution degree in different types (deep and shallow water, large, medium and small area) and different trophic states (oligotrophic, mesotrophic, and eutrophic) of lake and reservoir waters with certain universality. By comparing the advantages and disadvantages of CDOM absorption coefficient and traditional COD measurement methods of potassium permanganate and potassium dichromate, this study demonstrates the feasibility and application prospect using CDOM absorption coefficient to substitute COD concentration for characterizing organic matter quantity and assess the pollution degree in lakes and reservoirs.

Keywords: Chromophoric dissolved organic matter; chemical oxygen demand; absorption coefficient; lake and reservoir; spectrophotometric method

有机物是地表水化学重要组成部分,随着自然过程以及人类活动增加和社会经济快速发展,河流、湖泊、水库等地表水中有机物逐渐累积,其势必会深刻影响到淡水生态系统的物质循环、能量流通、结构功能和生态服务^[1-4]. 化学需氧量(COD)表征水中还原性物质被氧化分解时所消耗氧化剂的量,折算为所需氧的质量浓度(mg/L),COD越大说明水体受有机物污染越严重,因此是衡量水体中有机物量及污染程度的综合性指标,也是我国《地表水环境质量标准(GB 3838—2002)》的重要评价指标. COD广泛应用于我国污水排放统计、污水处理厂去除效率评估和地表水环境质量评价^[5-7]. 如研究报道2012年全国废水排放685亿t,里面包括COD排放2420万t,我国小、中、大和超大型污水处理厂COD去除效率分别为81.0%、85.5%、87.5%和86.5%^[5]. 2006—2015年,全国主要流域145个重点断面水质监测结果表明,高锰酸盐指数呈现明显下降趋势,2018年平均值为3.83 mg/L,相比于2006年的6.87 mg/L,下降了44.3% (<http://www.cnemc.cn/sssj/szjdjczb/>)^[6]. 利用COD评价指标,许多研究先后探讨了我国一些重要湖库的水环境质量时空格局、长期变化趋势及成因机制^[8-13].

国际上,COD测定传统上采用化学滴定法,又因使用的氧化剂不同可分为高锰酸钾法和重铬酸钾法^[14-15]. 高锰酸钾法(又称高锰酸盐指数),氧化率较低,且相对比较简便,一般用于监测地表水和地下水有机物量,浓度在15.0 mg/L以下. 重铬酸钾法,氧化效率高、再现性好,广泛应用于有机物污染严重的工业废水和生活污水,浓度大多在30 mg/L以上. 然而,不管是高锰酸钾法还是重铬酸钾法,COD传统的化学滴定法至少存在以下四方面的缺陷或者不足:1)实验测定过程中要使用重铬酸钾、高锰酸钾、硫酸银等化学试剂,这些化学试剂不仅价格高昂,而且大多有毒有害,实验完成后会产生大量有毒有害废液,容易形成二次污染;2)实验分析包括消解和滴定等流程,分析时间过长、效率低下,短则需要数小时,长则需要1~2天,制约了有机物浓度的快速监测;3)消解后的化学滴定是一个非常不敏感的实验测定方法,滴定误差和结果再现性很大程度上取决于操作员的实验技能,可重复性差;4)水体中亚硝酸盐和硫化物等无机组分会干扰实验结果,影响实验精度.

近年来,各国学者进行了大量的研究,以致于寻找简便快速、灵敏精准和绿色环保的COD改进和替代测定方法,包括紫外可见分光光度法、荧光法、流动注射法和电化学法等^[16-19]. 总结起来,大致可以分为三类:一类是改进测定方法,以分光光度法、荧光光度法和流动注射分析替换原来的化学滴定法,进而提高分析测试精度和灵敏性^[20-22];一类是寻找新的消解氧化方法以替代原来的重铬酸钾、高锰酸钾和硫酸银等化学试剂,达到缩短消解时间、提高有机物消解效率,减少二次污染,如微波和超声消解^[23-24]、电化学氧化和光催化氧化^[25-27];还有一类就是直接抛弃COD,寻找替代指标,如用紫外光谱区吸光度和荧光强度来表征水体中有机物量和污染程度^[28-30].

目前COD改进和替代测定方法的发展主要集中于污水处理和探头开发方面,在湖库天然水体替代参数选取方面关注较少. 有色可溶性有机物(也称有色溶解有机质,CDOM)表征的是溶解性有机物中带发色团的那部分,其光谱吸收能表征水体中溶解性有机物的量,并能半定量反映其组成和来源^[31]. 以往典型湖泊研究表明,CDOM吸收系数和COD值存在显著正相关,可以用于反映水体中有机物含量和污染程度^[32]. 本文主要是基于文献计量学分析以及全国大范围湖库CDOM吸收和COD值调查数据,深入探讨CDOM吸收系数替代COD的可行性,构建广覆盖和普适性的CDOM吸收系数与COD值间的关系模型,以便能提供一种操作性更强的水质监测方法;确定用于地表水环境质量评价的阈值,以应用于不同类型(深水、浅水、大型、中型、小型)和不同营养状态(贫、中、富营养)湖库水体有机物浓度的定量表征和污染程度评价.

1 数据与方法

1.1 文献计量学分析

为深入理解 COD 指标在全球各国使用情况和重视程度,我们尝试用文献计量学方法分析 COD 研究主题的论文发文量. 在 Web of Science 核心数据中以“chemical oxygen demand”为主题词进行检索以反映全部 COD 研究主题论文,以“chemical oxygen demand”和“lake or reservoir”为主题词进行检索以反映湖库水体 COD 研究主题论文,检索时间截止 2020 年 2 月 8 日.

1.2 调查湖泊

2004—2018 年在我国东部平原和云贵高原两大湖群选择不同营养程度(贫营养、中营养、富营养)和不同类型(深水、浅水、大型、中型、小型)的 65 个湖库进行春夏秋冬 4 季 50 余次水样采集和实验分析(图 1、附录),湖库面积从小于 1 km²到大于 2000 km²不等,平均水深从小于 1.0 m 到大于 100.0 m 不等. 现场测定透明度并采集水样回实验室测定 CDOM 光谱吸收系数以及 COD、总氮、总磷和叶绿素 *a* 浓度,共获得 706 个样本数据集. 此外,为了比对荧光探头现场测定 CDOM 浓度(用硫酸奎宁定标和表征 CDOM 荧光强度)与实验室分析 CDOM

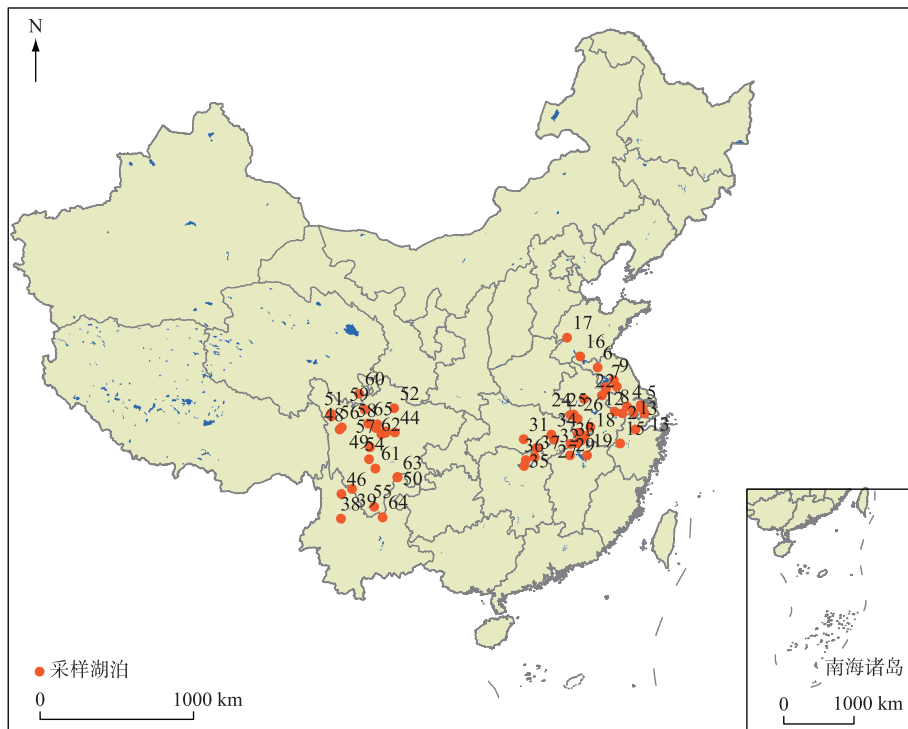


图 1 数据集中 65 个采样湖库的地理分布

- (1、太湖,2、昆承湖,3、傀儡湖,4、溇湖,5、阳澄湖,6、骆马湖,7、高邮湖,8、石臼湖,9、白马湖,10、天目湖,11、化农水库,12、龙王山水库,13、淀山湖,14、杭州西湖,15、千岛湖,16、南四湖,17、东平湖,18、菜子湖,19、珠湖,20、瓦埠湖,21、武昌湖,22、太平湖,23、花亭湖水库,24、梅山水库,25、响洪甸水库,26、佛子岭水库,27、龙感湖,28、黄大湖,29、柘林水库,30、洪湖,31、长湖,32、梁子湖,33、武山湖,34、武昌东湖,35、洞庭湖,36、大通湖,37、岳阳南湖,38、洱海,39、泸沽湖,40、八角海,41、七色海,42、犀牛海,43、新路海,44、紫坪铺水库,45、大海子,46、黑海子,47、木成海,48、拉龙措,49、木格措,50、后海,51、木仁措,52、迎宾池,53、白海子,54、霸王海,55、仙人海,56、无名湖,57、韭菜海,58、马嘉沟月亮湖,59、安纳尔措,60、年宝玉则,61、月亮湖,62、鱼海子,63、马湖,64、木柳湖,65、情人海)

Fig.1 Geographical distribution of 65 sampling lakes and reservoirs in China

吸收系数的一致性,探讨 CDOM 荧光探头用于定量表征 COD 值的可行性,2013 年 5 月在千岛湖,2013 年 8 月和 2014 年 4 月在太湖利用荧光探头对 CDOM 浓度进行了现场测定,获得 198 个同步样品数据集。

1.3 分析测试方法

透明度现场用 30 cm 赛氏透明度盘测定。选用德国 TriOS 公司荧光探头现场测定 CDOM 浓度,测量原理是利用 370 nm 激发波长,460 nm 发射波长处荧光强度经硫酸奎宁校正和定标得到 CDOM 浓度,测量范围为 0~200 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[33]。

水样野外采集冷藏保存带回实验室进行 CDOM 吸收系数和 COD 测定。水样经平均孔径 0.70 μm 的 GF/F(Whatman 公司)滤膜过滤,滤液再经平均孔径 0.22 μm 的 Millipore 膜过滤得到 CDOM 样品,使用 1、5、10 cm 比色皿(根据 CDOM 吸收系数差异选择比色皿,为保证测量精度,吸收系数越小比色皿宽度越宽)对 CDOM 样品在分光光度计上测定吸光度,通过下式计算其光谱吸收系数^[31]。

$$a(\lambda) = 2.303 D(\lambda)/r \quad (1)$$

式中, $a(\lambda)$ 为波长 λ 处吸收系数(m^{-1}), $D(\lambda)$ 为经散射校准后的吸光度, r 为比色皿宽度(m)。为了消除过滤清液中残留细小颗粒物的散射,利用 700 nm 处吸光度进行散射效应订正。CDOM 吸收系数随波长增加大致按指数函数递减。

由于是天然地表水体样品,原始水样 COD 测定采用高锰酸钾法,水样中加入高锰酸钾和硫酸,在 100°C 下加热 30 min,待水样中有机物和无机还原性物质被氧化,然后加入过量草酸钠还原剩余高锰酸钾,再用高锰酸钾溶液滴定过量草酸钠,达到滴定终点后,计算水样高锰酸盐指数^[15]。

原始水样总氮、总磷浓度分别采用碱性过硫酸钾消解、钼锑抗显色紫外分光光度法测定^[15]。叶绿素 a 浓度采用平均孔径 0.70 μm 的 GF/F(Whatman 公司)滤膜过滤,热乙醇萃取提取,分光光度法测定 665、750 nm 波长吸光度计算得到。

综合营养状态指数综合反映湖库富营养化程度,本文根据总氮、总磷、叶绿素 a 和透明度计算得到,根据营养状态指数划定湖库富营养化状态^[31]。

1.4 统计分析

运用 SPSS 20.0 进行数据统计分析,包括计算平均值、标准差、中值以及线性拟合等。采样湖库空间分布图和数据分析图分别用 ArcGIS 和 Origin 软件制作。

2 结果

2.1 国际 COD 研究论文数量对比

文献计量学结果分析表明,中国(包括台湾、香港和澳门)发表的 COD 研究主题论文数量最多,在全球发表的全部 18341 篇论文中占比高达 30.3%,而来自美国、英国、德国、法国、日本、意大利和加拿大 7 国集团的记录加起来才占 24.3%(图 2)。湖库 COD 研究主题论文方面,中国表现更为突出,在全部的 637 篇论文中,中国总共发表了 325 篇,占比高达 51.0%,而排名第二、三的美国和日本分别只有 69 和 35 篇论文,只有我国的 1/5 和 1/10(图 2)。由此可见,我国非常广泛使用 COD 来表征水体中有机物量和污染程度,也被纳入国家、地方和行业污水处理标准以及地表水环境质量评价标准。但由于实验测定过程中要使用有毒有害试剂和易于产生二次污染等问题,西方国家近年来相对比较慎用这个指标,特别是天然地表水体环境质量评价和研究较少涉及这个指标,体现在其发文量远远不如中国,如欧洲湖泊研究热门国家德国、瑞典、丹麦和荷兰其发文量分别只有 7、6、5 和 5 篇(图 2),与中国的 325 篇论文相比相去甚远。因此,我国也迫切需与国际接轨,积极寻找 COD 替代指标,将其逐步纳入地表水环境监测体系和质量评价标准。

2.2 CDOM 吸收系数和主要水质参数变化

表 1 给出 65 个调查湖库 CDOM 特征波长吸收系数、COD 值以及基于叶绿素 a 、总氮、总磷和透明度 4 个参数计算的综合营养状态指数。由表 1 可知,对于天然湖库水体,无论是 CDOM 吸收系数还是 COD 值或者其他水质参数均覆盖非常宽的变化范围,跨越 3 个数量级,如 $a(350)$ 在 0.16~8.59 m^{-1} 之间,最大值是最低值的 54 倍,COD 值的变化范围为 0.69~10.59 mg/L,最大值是最低值的 15 倍,而总磷浓度的变化范围为 0.3~743 $\mu\text{g}/\text{L}$,最大值是最低值的 2477 倍。湖库综合营养状态指数从 17.8~79.8,涵盖极度贫营养到重富营

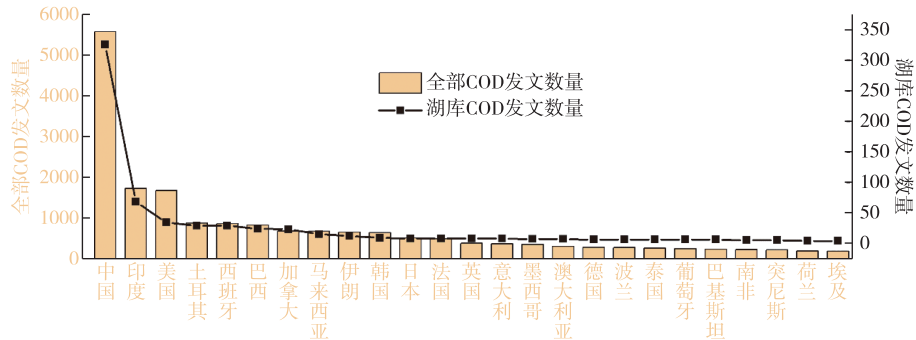


图2 文献计量学分析获得前25个国家全部COD研究主题和湖库COD研究主题论文发文量对比

Fig.2 Comparison of total publication number of all related COD subject, and lakes and reservoirs COD subject of the most productive 25 countries around the world from the perspective of bibliometrics

养等不同营养等级。由此可见,我们的研究数据集具有广覆盖范围,能广泛代表我国绝大部分湖库水体,可以用于CDOM吸收系数与COD值关系模型构建。此外,CDOM吸收系数和COD值与总氮、总磷等其他水质参数具有较为一致的变化趋势,随着湖库营养程度增加,CDOM吸收系数和COD值也呈显著增加趋势。

表1 CDOM吸收系数、主要水质指标和综合营养状态指数统计($n=706$)

Tab.1 Statistical results of CDOM absorption coefficient, COD, total nitrogen, total phosphorus, chlorophyll-*a* concentrations, secchi disc depth and trophic state index ($n=706$)

	CDOM吸收系数/ m^{-1}		高锰酸盐指数/ (mg/L)	总氮/ (mg/L)	总磷/ ($\mu g/L$)	叶绿素 <i>a</i> / ($\mu g/L$)	透明度/ m	综合营养 状态指数
	$a(350)$	$a(254)$						
最低值	0.16	0.89	0.69	0.11	0.3	0.20	0.02	17.8
最高值	8.56	48.21	10.59	13.56	743.0	207.30	11.00	79.8
平均值	2.96	16.24	3.83	2.05	79.9	17.84	1.52	52.7
标准差	1.68	8.60	1.89	1.86	92.4	24.78	1.94	12.5
中值	2.76	15.94	3.79	1.42	51.4	8.85	0.80	53.8
最高最低值比值	54	54	15	123	2477	1037	550	4

2.3 CDOM吸收系数与COD值关系模型

为检验CDOM吸收系数是否可以作为COD替代指标,基于我们广覆盖的大样本数据集,选择350 nm和254 nm两个典型波长,构建了CDOM吸收系数和COD值的关系模型。从拟合结果来看,线性模型能非常好地反映两者间相关关系,其他指数、对数和幂函数模型均不如线性模型,绝大部分样品均分布在线性相关95%预测区间范围内(图3)。 $a(350)$ 和 $a(254)$ 都能很好反推COD值,但相比较而言, $a(350)$ 比 $a(254)$ 跟COD值的相关性要更好, $a(254)$ 极少数样点明显偏离95%的预测区间(图3)。由此可见,可以用CDOM在350 nm处吸收系数代替COD表征湖库水体中有机物量和有机污染物程度。

3 讨论

3.1 CDOM替代COD的理论基础

长期以来,国际上一直致力于寻找COD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,其基本原理是利用绝大部分有机物在紫外光谱区存在强烈的吸收,并根据朗伯比尔定律找到样品的紫外特征波长吸光度或吸收系数与COD间定量关系,从而实现COD反推。COD表示水中还原性物质被氧化分解时所消耗氧化剂的量,水中的还原性物质包括各种有机物、亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等,但主要的是

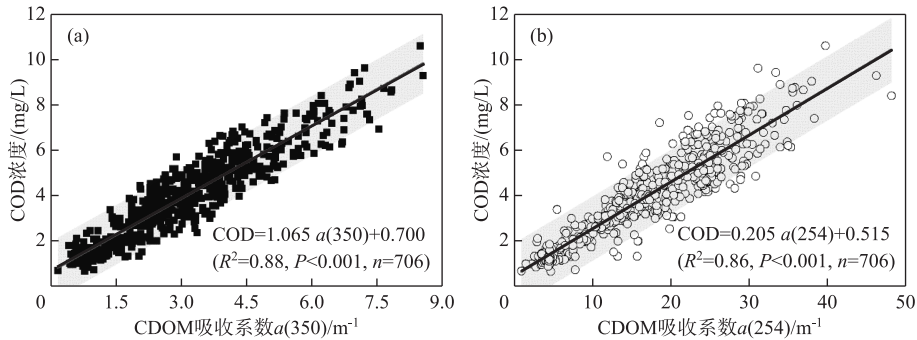


图3 CDOM 特征波长吸收系数与 COD 值的线性相关(a:350 nm;b:254 nm)

Fig.3 Linear relationships between CDOM absorption coefficients and COD concentration (a: 350 nm, b: 254 nm)

有机物,而 CDOM 吸收系数能定量表征水体中溶解性有机物量,因此理论上两者均反映水体中主要有机物的量,只是表述方式存在差异. 由于 CDOM 不足以反映水体中的全部有机物,利用 CDOM 替代 COD 一般在有机物成分相对比较稳定的水体转换关系较好. 实际上,紫外吸收法作为一项有机污染的综合指标由来已久,早在 1965 年就有报道和应用^[28],日本已于 1978 年将 254 nm 处吸收系数列为水质监测的正式指标,而欧洲也已将其作为水厂去除有机物效果的监测指标^[29],目前日本甚至已逐步抛弃化学滴定法作为 COD 标准测定方法,用 $a(254)$ 取而代之. 国内污水处理领域也陆续广泛使用 $a(254)$ 作为有机物去除效率评估的重要参考指标^[34-36],但在我国湖库等地表水环境质量评价中使用较少^[33]. 鉴于 CDOM 替代 COD 的机制和原理清晰,在不同类型和营养程度湖库水体中两者存在极显著正相关(附录、图 3),因此将 CDOM 吸收系数纳入我国地表水环境质量监测和评价完全可行.

3.2 CDOM 吸收系数应用优势

与传统的 COD 化学滴定法相比,本研究提出的 CDOM 特征波长吸收系数表征湖库水体有机物量至少在以下四方面具有明显优势. 1) 有机污染表征和控制属于生态环境保护和治理领域重要组成部分,如果 COD 测定本身就引发明显的二次污染,则与绿色环保理念相悖,不应该被鼓励和推荐. CDOM 吸收系数测定不需要添加任何化学试剂,只需要将水样经一定孔径的滤膜过滤,将滤后液在分光光度计上测定其吸收光谱即可,无二次污染,绿色环保. 2) 分光光度计上测定 CDOM 吸收光谱操作简便,快速高效,仪器检测范围宽、检测限低、灵敏度高,对实验员实验技能要求不高,不同实验员测定结果的可比性和重复性非常高. 3) CDOM 荧光探头已广泛应用于湖库水体有机物测定^[37-39],可以实现长期高频在线监测,进而有效捕捉有机物浓度短期快速变化过程和长期变化趋势. 我们在千岛湖和太湖的比对实验也表明,荧光探头现场测定的 CDOM 浓度与实验室分光光度计获得吸收系数具有非常好的一致性(图 4),可以用荧光探头现场测定的 CDOM 浓度代替 CDOM 吸收系数,实现 COD 的野外原位和在线监测. 4) CDOM 是一类光学活性物质,在遥感影像上具有明显的光学信号,针对不同类型地表水体国际上已发展一系列 CDOM 吸收系数经验、半经验和半分析遥感反演算法,可以通过 MODIS、Sentinel、Landsat、Hyperion 和 GF 等不同时空分辨率遥感影像准确实现 CDOM 大面积和连续动态遥感监测^[40-44].

除了本研究提出的用 CDOM 吸收系数替代 COD 之外,以往也有研究用总需氧量(TOD)、总有机碳(TOC)和溶解性有机碳(DOC)等参数予以表征^[2]. TOD、TOC 和 DOC 都是用燃烧法测定,TOD 能反映出几乎全部有机物质经燃烧后所需要的氧量,比 COD 更接近理论需氧量的值,TOC 和 DOC 是以碳的含量表示水中总有机物和溶解性有机物的含量,结果以碳的浓度表示. 相比于 TOD、TOC 和 DOC 需要专用仪器进行测定,CDOM 测定过程和方法更简便,在实验室广泛普及的普通分光光度计上即可测定,另外其测定成本也明显降低.

由于 CDOM 吸收系数紫外可见光谱法属于湖库水体有机物表征的间接方法,其精准性、应用性和推广性一定程度上取决于 CDOM 吸收系数和 COD 值间的回归关系模型以及有机物组成. 我们研究中大范围

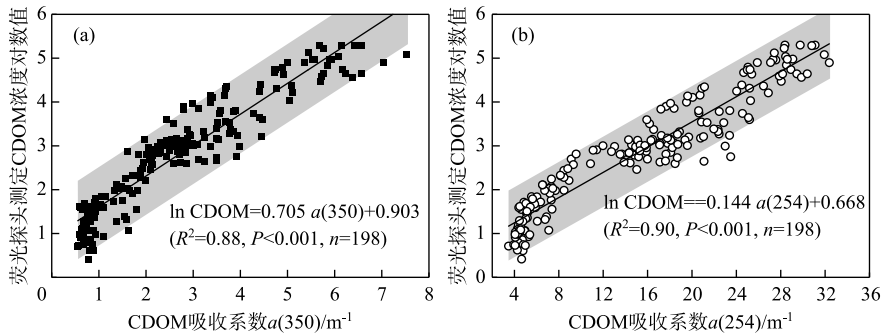


图4 实验室分光光度法测定 CDOM 吸收系数与现场荧光探头测定 CDOM 浓度对数值线性关系 (a: 350 nm; b: 254 nm)

Fig.4 Linear relationships between CDOM absorption coefficient measured in laboratory using spectrophotometric method and the natural logarithm value of CDOM concentration measured using *in situ* fluorescence sensor (a: 350 nm, b: 254 nm)

广覆盖的大样本数据集显示,湖库等天然水体 COD 值在 0.5~11.0 mg/L 区间内线性模型已能很好用于描述 CDOM 吸收系数和 COD 值间关系。但对于高 COD 的污水,研究发现偏最小二乘法回归模型能更精准描述有机物紫外波段吸收系数与 COD 值的关系^[45]。除此之外,最小二乘支持向量机和反向传播神经网络等其他算法也被用于构建有机物紫外波段吸收系数与 COD 值间关系模型^[18]。由于 CDOM 吸收系数仅能反映水体中溶解性有机物量,因此颗粒有机物量及水体浑浊度就会造成 CDOM 吸收系数和 COD 值关系模型出现偏差^[18, 34]。在我们的研究中引入透明度表征水体浑浊度进行多元线性回归,回归模型的精度有所提高但改善非常有限,说明透明度在 0.1~11.0 m 区间范围内的湖库水体,浑浊度差异对线性回归模型不会造成较大的偏差,而 0.1~11.0 m 透明度区间范围基本上能覆盖我国绝大部分湖库水体。

3.3 地表水环境质量评价

参照《地表水环境质量标准(GB 3838—2002)》中高锰酸盐指数分类标准,可以利用 CDOM 特征波长吸收系数对湖库水环境质量进行快速评价和划分(表 2)。总体而言,我们研究数据集覆盖了广泛的湖库调查,涵盖透明度从 0.1~11.0 m,总氮浓度从 0.11~13.56 mg/L,总磷浓度从 0.3~743.0 $\mu\text{g/L}$,叶绿素 *a* 浓度从 0.20~207.30 $\mu\text{g/L}$ 、COD 值从 0.69~10.59 mg/L 的不同类型(深水、浅水、大型、中型、小型)和不同营养状态(贫、中、富营养)湖库,可以广泛应用于我国绝大部分湖库进行有机物水环境质量评价,体现其普适性。但不可否认的是,我们研究数据集并没有包括 COD 值非常高的城市黑臭河道和湖泊以及高度腐殖化的森林高山湖泊,而这些湖泊也是广泛存在的,其 CDOM 吸收系数非常高。如在北欧和美国等许多腐殖化湖泊中,CDOM 在 440 nm 和 420 nm 处的吸收系数均超过了 8 m^{-1} 以上^[40-41, 45],由于 CDOM 吸收系数随波处降低呈现指数增加趋势,因此其值已远超我们数据集中 $a(350)$ 最高值 8.56 m^{-1} 。以往我们在云贵高原姊妹湖、地才湖和天才湖等许多小型的腐殖化湖泊中采样,经常观测到 $a(350)$ 在 20 m^{-1} 以上,类似的研究也报道天才湖 $a(280)$ 值高于 50 m^{-1} ,甚至超出我们数据集中 $a(254)$ 的最高值 48.21 m^{-1} ^[46]。

表 2 基于高锰酸盐指数和有色可溶性有机物吸收系数的地表水环境质量标准

Tab.2 Environment quality standards of the surface water according COD concentration and CDOM absorption coefficient at 350 nm and 254 nm

	I 类水	II 类水	III 类水	IV 类水	V 类水
COD/(mg/L)	COD \leq 2	2<COD \leq 4	4<COD \leq 6	6<COD \leq 10	10<COD \leq 15
$a(350)/\text{m}^{-1}$	$a(350)\leq 1.5$	$1.5<a(350)\leq 3$	$3<a(350)\leq 5$	$5<a(350)\leq 8$	$8<a(350)\leq 12$
$a(254)/\text{m}^{-1}$	$a(254)\leq 8$	$8<a(254)\leq 16$	$16<a(254)\leq 25$	$25<a(254)\leq 42$	$42<a(254)\leq 63$

由于以往地表水环境质量有机物评价指标只能通过实验室测定和高频在线监测,因此很大程度上局限于监控断面和固定站点逐月监测和评价,数据结果呈现高度时空离散性^[8-13],不利于空间比较和分析。CDOM 遥感监测和评价有望弥补传统地表水环境质量评价时空精度偏低的缺陷。此外,遥感可以实现大面积水体和偏远水体的全覆盖监测,获得全国地表水体同步实时遥感监测信息和评价结果,形成全国一张综合和宏观监测图。因此,利用 CDOM 吸收系数代替 COD 值纳入地表水环境质量监测和评价体系,有利于完善水体有机物量和有机污染程度监测和评价网络。

3.4 模型的局限性和不确定性

我们的结果充分展示了 CDOM 吸收系数作为 COD 监测替代指标的可行性,未来也具有非常好的应用前景,但是当前构建的 CDOM 吸收系数与 COD 值的关系模型由于没有覆盖到非常高 CDOM 吸收系数和 COD 值的湖库水体,其在推广应用过程中至少还需要注意以下两方面:1) 相比于 COD 值高则数百甚至数千的污水水而言^[47-48],本研究 COD 值区间非常有限,因此必须强调的是,我们的线性关系模型不能应用于极度浑浊和高 COD 含量的污水处理厂来反推 COD 和表征有机物量。2) 对于高原高山和东北平原等一些高度腐质化的湖泊,由于水体中 CDOM 吸收系数非常高,在应用我们线性相关模型和 CDOM 吸收系数评价标准时需要谨慎行之。未来需要进一步丰富和补充 CDOM 和 COD 数据集,特别是高度腐质化湖库的数据,进而修订和完善 CDOM 吸收系数与 COD 值间关系模型。此外,尽管我们提出了基于 CDOM 吸收系数的地表水环境质量五类水分级标准,但鉴于 GB 3838—2002 也正在修订中,未来可能会打破目前这种五类水分级标准,因此后续需要继续深入开展研究,因地制宜制定出更合适的 CDOM 标准或规范技术指南,推动《水质 化学需氧量 CDOM 吸收系数的替代检测法》制定与颁布。

4 结论

基于全国不同类型(深水、浅水、大型、中型、小型)和不同营养状态(贫、中、富营养)的 65 个湖库 CDOM 光谱吸收系数、COD 值及其他水质指标的同步测定,发现对 COD 值在 0.6~11.0 mg/L 区间的湖库水体,CDOM 特征波长吸收系数能很好应用于反推 COD,由此确立了其应用于地表水环境质量评价的阈值,可以广泛应用于我国绝大部分湖库水体进行有机物量和污染程度的表征和评价。结合 CDOM 吸收系数光学遥感,利用不同时空分辨率遥感影像未来可以实现湖库水体有机物广覆盖、快速高效和连续动态遥感监测。本研究结论为利用紫外光谱法检测地表水体 COD 的推广应用和普及提供了科学依据,然而要让政府修改现行的 COD 高锰酸钾和重铬酸钾标准测定方法仍需开展大量基础性和技术性工作,未来希望推动《水质 化学需氧量 CDOM 吸收系数的替代检测法》制定与颁布。

致谢:湖库野外采样和实验分析得到钱荣树、薛静琛、张恩楼、杨龙元、张路、许海、张毅博、邹伟、刘明亮、殷燕、刘笑蕊、王明珠、刘森、周蕾、石玉、李元鹏和张柳青等众多老师和同学的帮助,在此表示感谢!

5 附录

附录见电子版(DOI: 10.18307/2020.0602.)

6 参考文献

- [1] Roulet N, Moore TR. Browning the waters. *Nature*, 2006, **444**: 283-284.
- [2] Erlandsson M, Buffam I, Förlster J *et al.* Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentrations of Swedish rivers explained by variation in flow and sulphate. *Global Change Biology*, 2008, **14**: 1191-1198.
- [3] Pilla RM, Williamson CE, Jing Z *et al.* Browning-related decreases in water transparency lead to long-term increases in surface water temperature and thermal stratification in two small lakes. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2018, **123**: 1651-1665.
- [4] Hayden B, Harrod C, Thomas SM *et al.* From clear lakes to murky waters-tracing the functional response of high-latitude lake communities to concurrent 'greening' and 'browning'. *Ecology Letters*, 2019, **22**: 807-816.
- [5] Jin L, Zhang G, Tian H. Current state of sewage treatment in China. *Water Research*, 2014, **66**: 85-98.
- [6] Zhou YQ, Ma JR, Zhang YL *et al.* Improving water quality in China: Environmental investment pays dividends. *Water Re-*

- search, 2017, **118**: 152-159.
- [7] Jiang Y, Peng QD, Luo HH *et al.* Analysis of spatial and temporal variation of water quality in Huaihe River Basin. *Shuili Xuebao*, 2011, **42**: 1283-1288. [蒋艳, 彭期冬, 骆辉煌等. 淮河流域水质污染时空变异特征分析. 水利学报, 2011, **42**: 1283-1288.]
- [8] Tian WD, Jia KL, Shi XH *et al.* Water quality variation in Lake Wuliangsuhai, 2005-2014. *J Lake Sci*, 2016, **28**(6): 1226-1234. DOI: 10.18307/2016.0608. [田伟东, 贾克力, 史小红等. 2005-2014年乌梁素海湖泊水质变化特征. 湖泊科学, 2016, **28**(6): 1226-1234.]
- [9] Wang Q, Li FY, Fan ZP *et al.* Spatial variations of water quality in Dahuofang Reservoir and its joint rivers, and the relationship of water quality between river and reservoir (Liaoning Province). *J Lake Sci*, 2016, **28**(4): 775-784. DOI: 10.18307/2016.0410. [王琼, 李法云, 范志平等. 辽宁省大伙房水库及入库河流水质空间特征与河库水质关系. 湖泊科学, 2016, **28**(4): 775-784.]
- [10] Li WP, Chen AH, Yu LH *et al.* Pollutant influx from the main river (Kherlen River) of Lake Hulun in wet seasons, 2010-2014. *J Lake Sci*, 2016, **28**(2): 281-286. DOI: 10.18307/2016.0206. [李卫平, 陈阿辉, 于玲红等. 呼伦湖主要入湖河流克鲁伦河丰水期污染物通量(2010-2014). 湖泊科学, 2016, **28**(2): 281-286.]
- [11] Xie WJ, Wang S, Lou SC *et al.* Evaluation of temporal water quality change (2008-2014) and the cause analysis in the upper-reach lakes of Lake Nansi, Shandong Province. *J Lake Sci*, 2016, **28**(3): 513-519. DOI: 10.18307/2016.0306. [解文静, 王松, 娄山崇等. 山东南四湖上级湖水水质变化评价(2008-2014年)及成因分析. 湖泊科学, 2016, **28**(3): 513-519.]
- [12] Xu XM, Wu X, He J *et al.* Research on the pollution characteristics of Dianchi watershed (1988-2014) and identification of countermeasures. *J Lake Sci*, 2016, **28**(3): 476-484. DOI: 10.18307/2016.0302. [徐晓梅, 吴雪, 何佳等. 滇池流域水污染特征(1988-2014年)及防治对策. 湖泊科学, 2016, **28**(3): 476-484.]
- [13] 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**: 2544-2552. [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**: 2544-2552.]
- [14] Greenberg AE, Clesceri L, Eaton A. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington DC, 1992.
- [15] Editorial Board of Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China 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.]
- [16] Kim YC, Sasaki S, Yano K *et al.* Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **432**: 59-66.
- [17] Zhou KP, Bai XF, Bi WH. Detection of chemical oxygen demand (COD) of water quality based on fluorescence multi-spectral fusion. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, **39**: 813-817. [周昆鹏, 白旭芳, 毕卫红. 基于荧光多光谱融合的水质化学需氧量的检测. 光谱学与光谱分析, 2019, **39**: 813-817.]
- [18] Li J, Luo G, He L *et al.* Analytical approaches for determining chemical oxygen demand in water bodies: A review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2018, **48**: 47-65.
- [19] Bi WH, Li JG, Wu GQ *et al.* The nitrate and temperature impact analysis in the detection of COD by UV spectrum. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, **34**: 717-720. [毕卫红, 李建国, 吴国庆等. 紫外光谱法检测COD中硝酸盐与温度影响的研究. 光谱学与光谱分析, 2014, **34**: 717-720.]
- [20] Yu H, Ma C, Quan X *et al.* Flow injection analysis of chemical oxygen demand (COD) by using a boron-doped diamond (BDD) electrode. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**: 1935-1939.
- [21] Li J, Tao T, Li XB *et al.* A spectrophotometric method for determination of chemical oxygen demand using home-made reagents. *Desalination*, 2009, **239**: 139-145.
- [22] Li C, Song G. Photocatalytic degradation of organic pollutants and detection of chemical oxygen demand by fluorescence methods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, **137**: 432-436.
- [23] Dharmadhikari DM, Vanerkar AP, Barhate NM. Chemical oxygen demand using closed microwave digestion system. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**: 6198-6201.
- [24] Domini CE, Vidal L, Canals A. Trivalent manganese as an environmentally friendly oxidizing reagent for microwave-and ultrasound-assisted chemical oxygen demand determination. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, **16**: 686-691.

- [25] Wang J, Wu C, Wu K *et al.* Electrochemical sensing chemical oxygen demand based on the catalytic activity of cobalt oxide film. *Analytica Chimica Acta*, 2012, **736**: 55-61.
- [26] Chen J, Zhang J, Xian Y *et al.* Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research. *Water Research*, 2005, **39**: 1340-1346.
- [27] Zheng Q, Zhou B, Bai J *et al.* Self-organized TiO₂ nanotube array sensor for the determination of chemical oxygen demand. *Advanced Materials*, 2008, **20**: 1044-1049.
- [28] Ogura N. Ultraviolet absorbing materials in natural water. *Nippon Kagaku Zasshi*, 1965, **86**: 1286-1288.
- [29] Zhao YQ, Wang HM, Liu ZY *et al.* Novel method for on-line water COD determination using UV spectrum technology. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2010, **31**: 1927-1932. [赵友全, 王慧敏, 刘子毓等. 基于紫外光谱法的水质化学需氧量在线检测技术. 仪器仪表学报, 2010, **31**: 1927-1932.]
- [30] 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**: 972-986.
- [31] Zhang Y, Zhou YQ, Shi K *et al.* Optical properties and composition changes in chromophoric dissolved organic matter along trophic gradients: Implications for monitoring and assessing lake eutrophication. *Water Research*, 2018, **131**: 255-263.
- [32] 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. [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.]
- [33] Liu X, Zhang Y, Shi K *et al.* Absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter: Implications for the monitoring of water quality in a large subtropical reservoir. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**: 14078-14090.
- [34] Kong H, Wu H. A rapid determination method of chemical oxygen demand in printing and dyeing wastewater using ultraviolet spectroscopy. *Water Environment Research*, 2009, **81**: 2381-2386.
- [35] Chen W, Gu Z, Wen P *et al.* Degradation of refractory organic contaminants in membrane concentrates from landfill leachate by a combined coagulation-ozonation process. *Chemosphere*, 2019, **217**: 411-422.
- [36] Zhang Z, Lei Z, Zhang Z *et al.* Organics removal of combined wastewater through shallow soil infiltration treatment: A field and laboratory study. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**: 657-665.
- [37] 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.
- [38] Watras CJ, Hanson PC, Stacy TL *et al.* A temperature compensation method for CDOM fluorescence sensors in freshwater. *Limnology and Oceanography Methods*, 2011, **9**: 296-301.
- [39] Lee EJ, Yoo GY, Jeong Y *et al.* Comparison of UV-Vis and FDOM sensors for in situ monitoring of stream DOC concentrations. *Biogeosciences*, 2015, **12**: 3109-3118.
- [40] Brezonik PL, Olmanson LG, Finlay JC *et al.* Factors affecting the measurement of CDOM by remote sensing of optically complex inland waters. *Remote Sensing of Environment*, 2015, **157**: 199-215.
- [41] Kutser T, Pierson DC, Kallio KY *et al.* Mapping lake CDOM by satellite remote sensing. *Remote Sensing of Environment*, 2005, **94**: 535-540.
- [42] Li J, Yu Q, Tian YQ *et al.* Spatio-temporal variations of CDOM in shallow inland waters from a semi-analytical inversion of landsat-8. *Remote Sensing of Environment*, 2018, **218**: 189-200.
- [43] Zhu W, Yu Q, Tian YQ *et al.* An assessment of remote sensing algorithms for colored dissolved organic matter in complex freshwater environments. *Remote Sensing of Environment*, 2014, **140**: 766-778.
- [44] Xu J, Fang C, Gao D *et al.* Optical models for remote sensing of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) absorption in Poyang Lake. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 2018, **142**: 124-136.
- [45] Griffin CG, Finlay JC, Brezonik PL *et al.* Limitations on using cdom as a proxy for DOC in temperate lakes. *Water Research*, 2018, **144**: 719-727.
- [46] Su Y, Hu E, Feng M *et al.* Comparison of bacterial growth in response to photodegraded terrestrial chromophoric dissolved organic matter in two lakes. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 1203-1214.
- [47] Chen B, Wu H, Li SFY. Development of variable pathlength UV-vis spectroscopy combined with partial-least-squares regression for wastewater chemical oxygen demand (COD) monitoring. *Talanta*, 2014, **120**: 325-330.
- [48] Lepot M, Torres A, Hofer T *et al.* Calibration of UV/Vis spectrophotometers: A review and comparison of different methods to estimate TSS and total and dissolved COD concentrations in sewers, WWTPs and rivers. *Water Research*, 2016, **101**: 519-534.

附录 全国 65 个调查湖库编号、名称、面积、平均水深、透明度、营养状态、湖泊类型和样品数
 Appendix Number, lake/reservoir name, water area, mean water depth, mean Secchi disk depth, trophic state,
 lake type and sample number of 65 investigation lakes and reservoirs in China

编号	湖库名称	面积/km ²	平均水深/m	透明度/m	营养状态	湖泊类型	样品数
1	太湖	2338.1	1.9	0.4	富营养	大型、浅水	181
2	昆承湖	18.4	2.3	0.5	中营养	小型、浅水	25
3	傀儡湖	6.7	3.3	0.9	中营养	小型、浅水	66
4	漏湖	146.5	1.2	0.3	富营养	中型、浅水	3
5	阳澄湖	119.0	1.4	0.6	中营养	中型、浅水	18
6	骆马湖	260.0	2.7	1.1	富营养	中型、浅水	10
7	高邮湖	674.7	1.4	0.2	富营养	大型、浅水	14
8	石白湖	210.4	4.1	0.3	中营养	中型、浅水	4
9	白马湖	108.0	1.0	0.4	富营养	中型、浅水	5
10	天目湖	10.0	6.0	0.9	中营养	小型、深水	63
11	化农水库	9.0	4.4	1.0	中营养	小型、浅水	3
12	龙王山水库	15.0	6.1	1.7	中营养	小型、深水	3
13	淀山湖	63.7	2.5	0.9	富营养	中型、浅水	2
14	杭州西湖	6.0	1.5	0.8	中营养	小型、浅水	42
15	千岛湖	580.0	30.0	4.1	贫营养	大型、深水	141
16	南四湖	1097.6	1.5	0.9	中营养	大型、浅水	5
17	东平湖	148.0	1.6	1.3	中营养	中型、浅水	6
18	菜子湖	172.1	1.7	0.3	中营养	中型、浅水	5
19	珠湖	80	5.7	1.5	中营养	中型、浅水	4
20	瓦埠湖	163	2.4	0.1	富营养	中型、浅水	3
21	武昌湖	112.0	3.4	0.5	富营养	中型、浅水	3
22	太平湖	88.6	40.0	8.9	贫营养	中型、深水	2
23	花亭湖水库	70.0	23.0	3.5	贫营养	中型、深水	3
24	梅山水库	56.0	41.0	4.0	贫营养	中型、深水	3
25	响洪甸水库	59.2	44.0	5.0	贫营养	中型、深水	4
26	佛子岭水库	23.3	40.0	1.9	中营养	小型、深水	3
27	龙感湖	316.2	3.8	0.6	富营养	中型、浅水	8
28	黄大湖	299.2	3.9	1.1	中营养	中型、浅水	3
29	柘林水库	308.0	45.0	4.1	贫营养	中型、深水	3
30	洪湖	340.1	1.9	0.5	富营养	中型、浅水	5
31	长湖	143.8	1.9	/	富营养	中型、浅水	6
32	梁子湖	351.8	4.2	0.9	中营养	中型、浅水	7
33	武山湖	15.8	3.1	0.3	富营养	小型、浅水	2
34	武昌东湖	34.4	2.8	0.6	富营养	小型、浅水	3
35	洞庭湖	2614.4	4.4	0.4	中营养	大型、浅水	8
36	大通湖	83.2	2.9	1.1	富营养	中型、浅水	10
37	岳阳南湖	12.0	5.4	1.0	富营养	小型、浅水	2
38	洱海	249	10.2	2.0	中营养	中型、深水	1
39	泸沽湖	48	40.3	11.0	贫营养	中型、深水	1
40	八角海	0.02	0.5	0.5	中营养	小型、浅水	1
41	七色海	0.06	7.9	2.0	贫营养	小型、深水	1
42	犀牛海	0.02	9.3	/	中营养	小型、深水	1
43	新路海	2.48	65.7	0.6	贫营养	小型、深水	1
44	紫坪铺水库	15.0	74.0	/	贫营养	小型、深水	1

续附录

编号	湖库名称	面积/km ²	平均水深/m	透明度/m	营养状态	湖泊类型	样品数
45	大海子	0.12	1.1	0.2	中营养	小型、浅水	1
46	黑海子	0.19	31.0	7.0	贫营养	小型、深水	1
47	木成海	0.06	6.4	0.8	中营养	小型、深水	1
48	拉龙措	1.71	32.5	7.90	贫营养	小型、深水	1
49	木格措	1.88	31.4	4.30	贫营养	小型、深水	1
50	后海	0.01	2.0	2.00	中营养	小型、浅水	1
51	木仁措	0.48	8.0	1.50	中营养	小型、深水	1
52	迎宾池	/	/	/	中营养	小型、浅水	1
53	白海子	0.01	0.5	0.5	中营养	小型、浅水	1
54	霸王海	/	/	0.1	中营养	小型、浅水	1
55	仙人海	0.90	21.0	/	富营养	小型、深水	1
56	无名湖	0.27	0.5	0.5	贫营养	小型、浅水	1
57	韭菜海	0.04	16.0	3.8	贫营养	小型、深水	1
58	马嘉沟月亮湖	0.01	12.1	6.0	贫营养	小型、深水	1
59	安纳尔措	0.20	11.4	/	贫营养	小型、深水	1
60	年宝玉则	1.00	7.48	11.0	中营养	小型、深水	1
61	月亮湖	0.02	4.8	2.5	中营养	小型、浅水	1
62	鱼海子	0.04	14.2	1.5	贫营养	小型、深水	1
63	马湖	7.12	134.0	/	中营养	小型、深水	1
64	木柳湖	0.01	5.0	3.1	中营养	小型、浅水	1
65	情人海	0.35	52.0	7.4	贫营养	小型、深水	1