

生态补水型城市河湖湿地系统溶解性有机质来源解析及其与水质关联性^{*}

凌松¹, 杨盛林^{2,3}, 刘晓薇^{1,4**}, 袁震^{2**}, 杨波¹, 商倩南¹, 钟天阳¹, 马璐璐¹, 张玲¹

(1: 合肥大学生物食品与环境学院, 合肥 230601)

(2: 中国环境科学研究院, 湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 北京 100012)

(3: 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

(4: 巢湖流域治理与高质量发展安徽省哲学社会科学重点实验室, 合肥 230601)

摘要: 为探究补水型城市河湖人工湿地系统枯水期和丰水期溶解性有机质(DOM)的组成特征、来源及其与水质的关联性, 以巢湖流域典型城市人工河湖湿地为研究对象, 运用三维荧光光谱(EEMs)技术, 结合平行因子分析法(PARAFAC)解析枯—丰水期湿地内水体DOM浓度组分变化和主要来源; 分析常规水质指标pH、溶解氧、总磷(TP)、总氮、叶绿素a(Chl.a)和浊度的时空变化特征以及与DOM的关联性。结果表明:(1)通过PARAFAC识别出4种荧光组分, 分别为紫外类富里酸C1、类色氨酸C2、类胡敏酸C3、类酪氨酸及可溶性微生物降解产物C4, 丰水期DOM荧光强度高于枯水期, 水体DOM受内源和陆源的双重影响, 以自生源为主;(2)受城市地表径流及夏季巢湖蓝藻暴发的影响, 各水质指标浓度的时空变化特征主要表现为丰水期高于枯水期、从上游到下游呈现先升高后下降的趋势, 枯水期时的生态补水和方兴湖湿地能够对水质具有改善作用;(3)水质理化指标、DOM组分和荧光指数相关性分析结果表明, 溶解性有机碳与Chl.a、浊度和C4组分呈显著正相关, TP与C1、C2和C3组分呈显著正相关, 可见地表径流携带的有机污染物贡献了湿地中一部分DOM, 浮游植物的内源产生是塘西河下游有机碳的重要来源。研究揭示了塘西河—方兴湖湿地DOM的荧光特征、组分来源、水期差异以及水质变化, 为进一步探明城市河湖湿地生态系统DOM时空分布特性和来源以及生态补水对水质的影响等提供了基础资料。

关键词: 溶解性有机质; 人工湿地; 光谱特征; 巢湖

Sources analysis of dissolved organic matter and their correlation with water quality in ecological replenishment urban river–lake wetland systems^{*}

Ling Song¹, Yang Shenglin^{2,3}, Liu Xiaowei^{1,4**}, Yuan Zhen^{2**}, Yang Bo¹, Shang Qiannan¹, Zhong Tianyang¹, Ma Lulu¹ & Zhang Ling¹

(1: School of Biology, Food and Environment, Hefei University, Hefei 230601, P.R.China)

(2: National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, P.R.China)

(3: College of Water Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, P.R.China)

(4: Management and High-quality Development for Chaohu Lake Basin, Anhui Key Laboratory of Philosophy and Social Sciences, Hefei 230601, P.R.China)

Abstract: In order to explore the compositional characteristics, sources, and correlation with water quality of dissolved organic matter(DOM) in urban river and lake artificial wetland systems replenished with ecological flow, a typical urban artificial river and lake wetland in Chaohu Basin was used as a study case. Three-dimensional fluorescence spectroscopy (EEMs) technology combined

* 2024-01-12 收稿; 2024-03-20 收修改稿。

巢湖生物资源调查研究项目(2020-340181-77-01-037328)、安徽省自然科学基金优秀青年项目(2308085Y38)和安徽高校协同创新项目(GXXT-2023-081)联合资助。

** 通信作者; E-mail: liuxw@hfuu.edu.cn, 18511180643@163.com。

with parallel factor analysis(PARAFAC) was used to analyze the changes in the content and main sources of DOM in the water body of wetlands during dry and wet seasons. The spatiotemporal variation characteristics of conventional water quality indicators including pH, dissolved oxygen, total phosphorus(TP), total nitrogen(TN), chlorophyll-a(Chl.a), and turbidity were analyzed, as well as their correlations with DOM. The results indicated that: (1) PARAFAC recognized four fluorescent components, which were UV rich C1, tryptophan C2, humic acid C3, and tyrosine-like acids and soluble microbial degradation products C4. The fluorescence intensity of DOM in the wet season was higher than that in the dry season, and the DOM in the water was influenced by both endogenous and terrestrial sources, of which endogenous sources were the main source. (2) Due to the influence of urban surface runoff and the blue algae bloom in Lake Chaohu in summer, the spatiotemporal variation characteristics of these water quality indicators were mainly higher in the wet season than those in the dry season, and their concentrations showed increased at upstream and then decreased at downstream. Ecological flow replenishment during the dry season and the wetland can play a role on the improvement of water quality. (3) The correlation analysis of water quality physicochemical indicators, DOM components, and fluorescence index showed that dissolved organic carbon was significantly positively correlated with Chl.a, turbidity, and C4 components, and TP was significantly positively correlated with C1, C2, and C3. It suggested be seen that terrestrial sources such as surface runoff had an impact on DOM, and the endogenous production of phytoplankton was an important source of organic carbon in the downstream of Tangxi River. The study revealed the fluorescence characteristics, component sources, water period differences, and water quality changes of DOM in Tangxihe-Fangxingshu wetland, providing basic data for further exploring the spatiotemporal distribution characteristics and sources of DOM in urban river lake wetland ecosystems, as well as the impact of ecological flow replenishment on water quality.

Keywords: Dissolved organic matter(DOM); artificial wetlands; spectral characteristics; Lake Chaohu

水环境中溶解性有机质(DOM)可以影响碳氮磷转化循环、微生物乃至水生食物网的动态变化^[1-6],其来源主要分为外源和内源^[7]。外源主要是大气、陆地等系统中的有机质通过降雨、地表径流以及渗滤等过程进入水体,主要组分为类胡敏酸和类富里酸;而内源与水体生物的活动密切相关,如藻类或水体微生物等通过自身的腐烂分解产生有机质,主要组分为类色氨酸和类酪氨酸^[8-9]。在水环境中,DOM会经历一系列的物理、化学和生物学过程,会重构或改造DOM,使其化学结构和性质发生变化,从而影响其在水体中的浓度和分布以及水质的变化^[10]。

城市河湖人工湿地系统通过模拟湿地植物、土壤、微生物等组成构建综合作用的生态系统,有效地净化和改善水质,在水环境生态修复中起着重要作用^[11-12]。然而,城市河湖人工湿地系统常面临水资源短缺引起的水质恶化。在枯水期,再生水或流域外来水能够缓解季节性水资源短缺,是维持和改善区域水环境质量的重要途径^[13-14]。尽管有学者研究了生态补水对湿地富营养化的预防以及水质改善的效果^[15],但有关补水对城市河湖人工湿地水体DOM的研究鲜有报道。目前对湿地DOM的研究多集中在来源解析及其时空分布^[16-18],同时运用平行因子分析(PARAFAC)解析人工湿地水体的荧光特性^[10,19]。水环境中DOM结构和组成与氮素等湖泊富营养化关键营养元素的迁移转化密切相关^[15]。因此,了解生态补水型城市河湖人工湿地系统DOM来源及其与营养元素等水质指标的关联性,对流域水环境水生态健康具有重要意义。

近年来,快速的城市发展和流域内高强度农业种植活动使得大量污染物通过河流排入巢湖,导致水体污染、水体富营养化乃至蓝藻暴发等一系列生态环境问题^[20-22]。城市河湖人工湿地系统作为污染物向流域水环境传输的主要通道,对污染物截留净化以及迁移转化具有重要作用,影响下游水环境质量。本研究以巢湖流域典型生态补水型城市河湖人工湿地——塘西河一方兴湖湿地为研究对象,采用三维荧光光谱技术(EEM)结合PARAFAC研究城市河湖人工湿地中DOM季节性变化特征及其主要来源,进一步分析其与氮磷等水质指标的关联性,揭示城市河湖人工湿地的水生态功能特征,为城市人工湿地管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域和采样点设置

塘西河一方兴湖湿地自合肥市南艳湖,流经滨湖新区汇入巢湖,全长12.7 km,属于亚热带季风气候,夏季高温多雨,6月为梅雨季节,6—8月为丰水期,3—5月为枯水期。塘西河源头补水主要来自巢湖,补水量约为5万m³/d,是一条重要的入巢湖水系。塘西河现状河底高程为6.5~18.2 m,河底宽为3~10 m,流域面

积为 50.0 km^2 , 具有行洪、蓄水、生态等功能。2023年塘西河平均水位约为11.2 m, 枯水期3—5月平均温度约为15.3 °C, 平均降雨量约为40 mm, 丰水期6—8月平均温度约为25.8 °C, 平均降雨量约为104 mm(数字巢湖)。塘西河上游沿岸基本为居民区和教育区, 下游处建有塘西河一方兴湖湿地公园, 总面积达到 1200 km^2 。

鉴于塘西河河岸的地貌类型和植被分布状况基本一致, 同时考虑各点位与湿地各单元、补水口设置等因素, 在塘西河一方兴湖湿地由河流上游补水口到河流入湖口依次布设8个采样点(S1~S8, 图1)。S1为上游补水口, S1~S4为上游河道采样点, S4点上游10 m处为塘西河再生水厂的生态补水口。该再生水厂主要处理市政管网中收集的初期雨水, 用于枯水期塘西河补水和市政绿化用水。S6为方兴湖湿地入水口, S7为方兴湖湿地出水口, S8为方兴湖湿地入巢湖湖口点。



图1 塘西河一方兴湖湿地土地类型和水样采样点位置

Fig.1 Land types and water sampling sites in Tangxihe-Fangxingshu wetland

1.2 样品采集与预处理

2023年3、4、5月(枯水期)和6、7、8月(丰水期)进行每月一次野外采样。用手持式GPS(GPSmap 62sc, 美国 Garmin)对采样点进行定位。使用便携式水质监测仪(YSI 6600, 美国 YSI)现场测定水温(WT)、溶解氧(DO)、pH、叶绿素a(Chl.a)、浊度等水质参数。利用采水器在每个采样点采集30~50 cm表层水样, 保存于1000 mL棕色塑料瓶中。每个点位采集2个平行样品, 置于装有冰板的冷藏箱内保存, 当天运回实验室。部分水样经0.45 μm玻璃纤维滤膜过滤后置于4 °C冰箱保存, 在48 h内完成DOC和DOM水质指标的检测分析。根据《水和废水监测分析方法(第四版)》标准方法, 分别采用紫外分光光度法和钼锑抗比色法测定原水样中总氮(TN)和总磷(TP)浓度。要求标准曲线的 $R^2 \geq 0.999$, 并利用标准溶液进行中间校准来控制数据质量。

1.3 水体中DOC和DOM三维荧光光谱的测定

取15 mL过滤后的水样, 使用总有机碳分析仪(multi N/C 2100, 德国耶拿)测定DOC浓度(mg/L)。样品的DOM组分及其浓度采用荧光光谱仪(FP-8500, 日本日立)进行三维荧光光谱分析, 激发光源为150 W氘灯, 光电倍增电压为800 V, 激发光狭缝宽度为5 nm, 发射光狭缝宽度为2 nm, 响应时间为0.1 s。激发波长(Ex)为200~450 nm, 扫描间隔5 nm; 发射波长(Em)为250~550 nm, 扫描间隔5 nm; 扫描速度为4800 nm/min。以Milli-Q超纯水为实验空白, 对水样进行三维荧光扫描, 系统自动扣除水的拉曼散射, 并消除瑞利散射的影响。

荧光光谱指数能够反映水体DOM组分的来源。荧光指数(FI)是Ex=370 nm时, Em在470 nm和520 nm处的荧光强度比值, 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, 可以作为DOM来源指标^[23-24]。自生源指数(BIX)是Ex=310 nm时, Em在380 nm和430 nm处的荧光强度比值, 用来反映DOM

中自生源贡献比例的指标, BIX 越大自生源越强^[21]。腐殖化指数 (HIX) 是 $Ex = 255 \text{ nm}$ 时, Em 在 $435 \sim 480 \text{ nm}$ 处荧光强度积分值和 $300 \sim 345 \text{ nm}$ 荧光强度积分值之比, HIX 值越高, 代表 DOM 腐殖化程度越大^[22]。

1.4 数据分析

采样点布设图使用 ArcGIS 10.2 绘制。运用 Matlab R2018a 软件中的 DOMFluor 工具箱处理 DOM 三维荧光光谱数据并进行 EEM-PARAFAC。运用 Origin 2022 进行拟合分析和绘图。运用 IBM SPSS Statistics 26 进行数据的统计分析。相关性采用 Pearson 方法进行分析, 显著性水平 $P > 0.05$ 为不显著、 $0.001 < P \leq 0.05$ 为显著、 $P \leq 0.001$ 为极显著。

2 结果与讨论

2.1 常规水质指标时空变化特征

TP 在丰水期的浓度均值为 $(0.14 \pm 0.095) \text{ mg/L}$, 枯水期浓度均值为 $(0.13 \pm 0.088) \text{ mg/L}$ (图 2a)。丰水期时, 7 月份 TP 浓度最高, 6 和 8 月浓度相对较低, 甚至低于 3 月和 4 月(附图 I)。TP 和 Chl.a 具有相似的变化趋势(图 2c 和附图 I), 叶绿素(藻聚集)可能是引起 TP 变化的主要原因之一; 7 月份由于巢湖流域蓝藻暴发引起了 TP 浓度升高, 尤其在方兴湖及其入巢湖口的 TP 浓度最高。相比 6 月和 8 月, 3 月和 4 月采样前一周降雨量较大(附图 II), 降雨径流携带的泥沙中的颗粒态磷进入水体贡献了 TP 浓度。枯水期时 TN 浓度均值为 $(3.57 \pm 1.48) \text{ mg/L}$, 普遍高于丰水期浓度均值 $(2.70 \pm 1.23) \text{ mg/L}$ (图 2b), 尤其 3 月 TN 浓度较高(附图 I), 主要由于 3 月温度较低以及 DOC 浓度总体偏低(附图 II), 导致其碳源较低, 使得脱氮能力下降。然而, 在夏季丰水期, 碳源丰富以及水温较高(附图 II), 适宜的微生物生长环境加剧了脱氮作用。此外, 夏季温度较高, 光照充足使得水生植物快速生长吸收大量氮元素, 导致丰水期水体 TN 浓度下降。由于枯水期 S5 点浊度和 Chl.a 浓度较低, 所以导致其 TN 浓度也略低于丰水期。在青岛墨水河^[23] 和广州流溪河^[26] 研究人员也发现 TP 和 TN 浓度类似的变化特征。

从塘西河到方兴湖, TP 和 TN 浓度均呈现先增加后下降的趋势。枯水期时, 在塘西河 S3 点 TP 和 TN 浓度达到最高, 随着再生水厂的补水稀释作用, S4 点的 TP 和 TN 浓度有所下降。丰水期时, 由于生态补水量相对较少, 因此对水质影响较小, S4 点 TN 和 TP 浓度无明显下降。枯、丰水期, 水体经过方兴湖生态湿地净化后, 在方兴湖出口处 S7 点 TN 和 TP 浓度均有所下降。然而, 受巢湖汇水的影响, S8 点的 TN 和 TP 浓度有所回升(图 2 和附图 I)。pH 和 DO 在丰、枯水期的变化范围无明显季节性差异, 空间变化趋势大致为上游至中游呈下降趋势, 经 S5 点后入方兴湖湿地, 藻类有机质的增多使得下游水体中 pH 和 DO 逐渐升高(图 2e 和图 2f)。3 月、5 月和 7 月 Chl.a 浓度较高(附图 I), 枯水期 Chl.a 浓度较高可能是由于 TN 浓度较高, 7 月出现蓝藻水华现象, 致使 Chl.a 浓度较高; 空间变化趋势与 TN 和 TP 较为一致。浊度在枯、丰水期差异性不明显(图 2d), 然而由于 7 月份蓝藻水华在巢湖岸边聚集, 入巢湖口处浊度异常增高。

总体上, 塘西河一方兴湖湿地作为城市地表降雨径流受纳水体, 除了具有行洪调蓄功能外, 也具有生态湿地水体净化功能, 能够有效去除 TP 和 TN 等污染物, 降低对巢湖下游的影响。此外, 再生水厂收集了初期降雨径流, 不仅能够减缓地表径流带来的污染负荷, 并经处理后对塘西河水系进行生态补水, 也能在一定程度上缓解水体污染。

2.2 DOC 时空变化特征

枯水期水样中 DOC 浓度范围为 $7.01 \sim 21.89 \text{ mg/L}$, 平均值为 $(11.58 \pm 3.75) \text{ mg/L}$, 丰水期的浓度范围为 $7.95 \sim 30.82 \text{ mg/L}$, 平均值为 $(16.93 \pm 7.17) \text{ mg/L}$ (图 3)。总体上, 塘西河一方兴湖湿地 DOC 浓度呈丰水期大于枯水期的特征, 可能由于在丰水期雨水径流携带大量有机质进入水体, 使水体 DOC 浓度增加; 同时, 夏季丰水期高温也会加剧内源性有机质释放^[10]。此外, 径流携带氮、磷营养盐进入水体, 供水生生物利用, 也进一步增加了水体 DOC 浓度^[27]。

在塘西河段, DOC 浓度呈现先升高后下降的趋势(图 3 和附图 II)。塘西河上游水源为来自巢湖的补水, DOC 浓度较低, 受城市地表径流携带的有机污染影响, 其浓度沿河逐渐升高。中游段 S4 和 S5 点的 DOC 浓度下降, 主要原因是塘西河再生水厂向塘西河进行补水, 由于稀释作用引起下游 S4 和 S5 点 DOC 浓度下降。然而, 丰水期时 S4 和 S5 点的 DOC 浓度并未明显下降, 主要由于地表径流的影响大于补水的稀释作用。

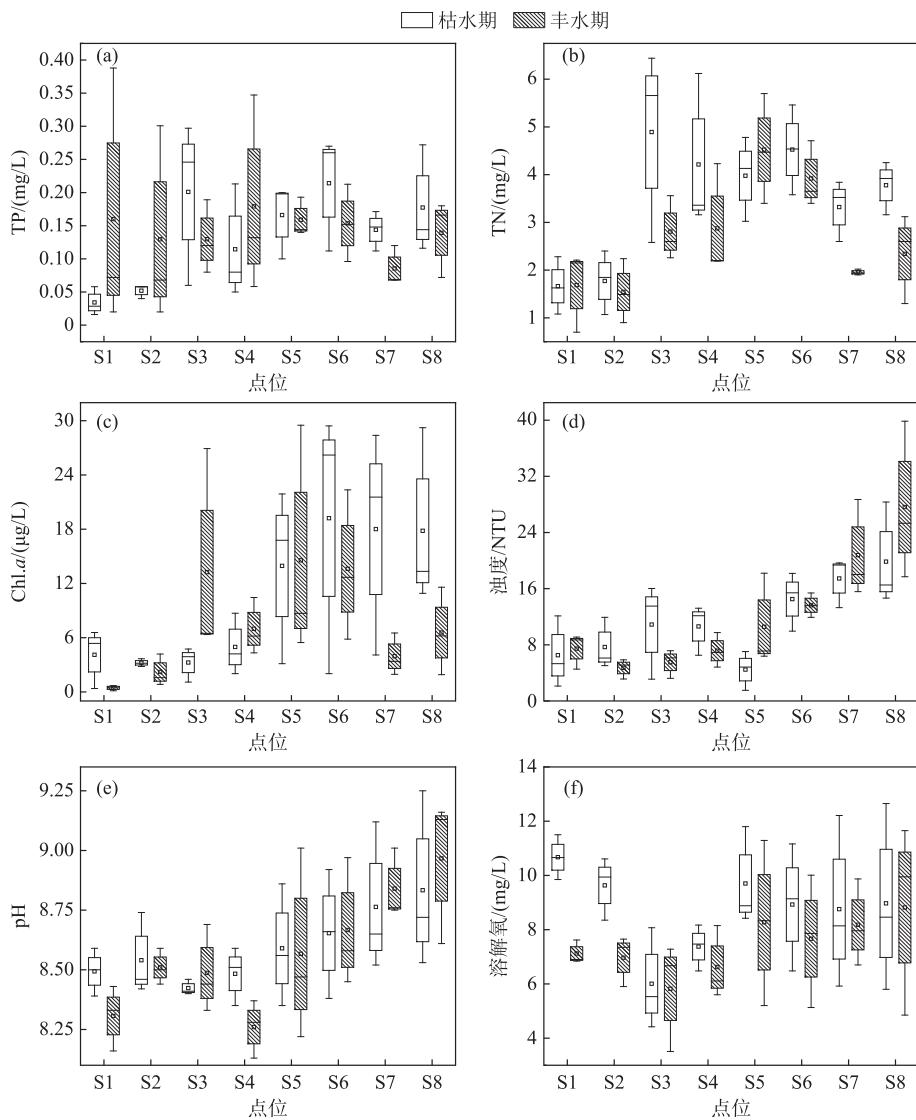


图 2 水质常规指标的时空分布特征

Fig.2 Spatial and temporal distribution characteristics of conventional water quality indexes

上述变化趋势与 TP、TN 等水质指标的时空变化特征相近。S6 位于塘西河入方兴湖入口, DOC 浓度高于上游; S7 位于方兴湖出口, 其 DOC 浓度水平与 S6 接近。S5~S7 的水域有大量浮游生物和水生植物, 相对缓流的水体易积累内源性有机质。丰水期时入巢湖口在夏季丰水期有明显的蓝藻水华, 引起 S8 采样点 DOC 浓度升高。

2.3 DOM 荧光组分特征及其来源

运用 EEM-PARAFAC 识别出枯水期和丰水期水样中有 4 种荧光组分(图 4), 包括 2 种类腐殖质, 分别为紫外类富里酸 C1(245/405 nm)^[28] 和类胡敏酸 C3(270, 365/465 nm)^[29], 2 种类蛋白质组分, 分别为类色氨酸 C2(225, 280/335 nm)^[30]、类酪氨酸及可溶性微生物降解产物 C4(220, 270/300 nm)^[31-32]。紫外类富里酸 C1 是一种单激发波长物质, 属于陆源类腐殖质; 类胡敏酸 C3 反映了长波类腐殖质的荧光特性, 其芳香性大于类富里酸^[28]。枯水期时, 紫外类富里酸 C1 和类胡敏酸 C3 分别占总组分荧光强度的 44.48% 和 17.93%,

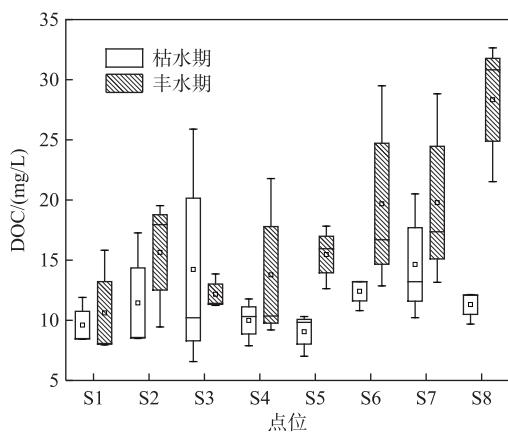


图3 丰水期和枯水期各采样点的DOC浓度分布

Fig.3 Distribution of DOC concentration at each sampling site in the wet and dry seasons

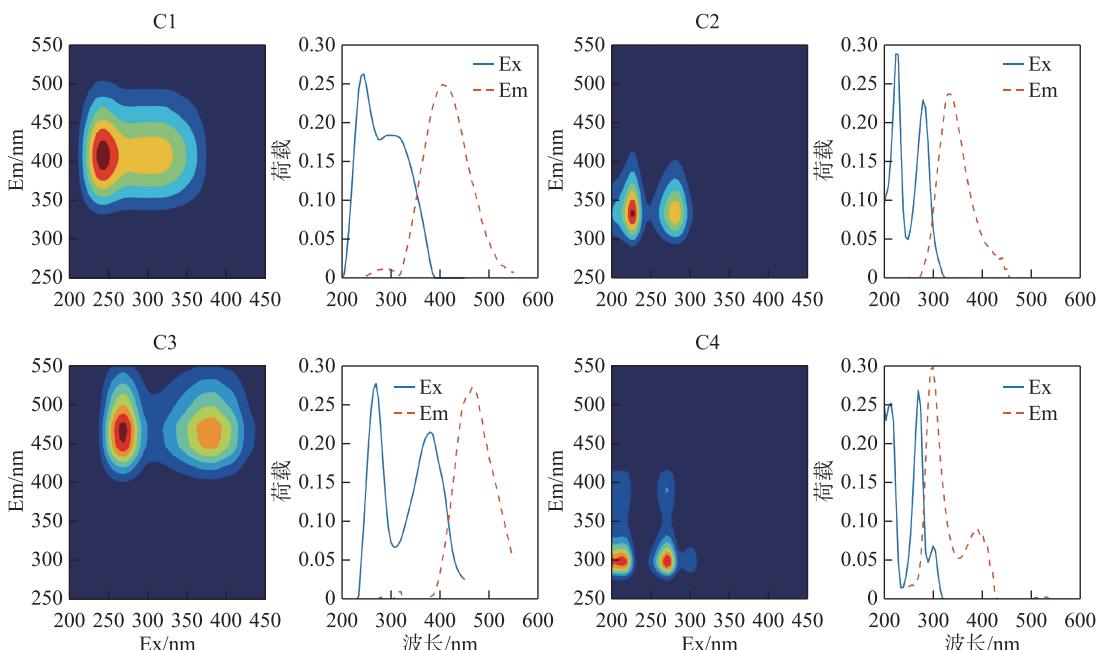


图4 塘西河一方兴湖湿地水体中DOM荧光组分分析

Fig.4 Analysis of DOM fluorescence components in Tangxihe-Fangxingshu wetland water

共占总荧光强度的60%左右(图5),反映出外源输入类胡敏酸和富里酸所形成的荧光峰与腐殖质结构中羟基及羧基有关。类色氨酸C2、类酪氨酸及可溶性微生物降解产物C4都属于生物降解的类蛋白物质,分别占总组分荧光强度的27.77%和9.80%,与DOM中的芳环氨基酸结构和微生物降解产生的芳香性蛋白类结构有关^[31-32],荧光强度占总组分荧光强度的40%左右。丰水期时,C1和C3分别占总组分荧光强度的35.00%和18.99%,共占总荧光强度的55%左右;C2和C4分别占总组分荧光强度的29.66%和16.34%(图5)。枯水期各月份的DOM组分荧光强度占比在各点位间无明显差异(附图III),上中游S1~S4外源输入组分C1和C3荧光强度占比变化趋势相同,下游C1和C3荧光强度占比缓慢下降;组分C2和C4荧光强度占比变化趋

势与之相反,主要由于水体流入方兴湖湿地后,外源有机质受到湿地内水生植物的固碳和藻类微生物的降解而下降。丰水期,在上游S1~S3受城市污水和人类活动的影响,类腐殖质C1和C3组分荧光强度占比呈现上升趋势;在S4~S8点类蛋白质组分C2和C4组分在下游段荧光强度占比上升,归因于丰水期降雨将地表土壤有机质产生的自生源携带入河流,并且丰水期水温较高,引起藻类和微生物快速生长,产生大量内源性有机质,使得C2和C4组分荧光强度占比上升。7月雨量最大(附图III),C1和C3组分荧光强度相比其他月份最高(附图IV),进一步说明降雨径流携带的陆生源有机质贡献了湿地水体中的DOM^[33]。此外,丰水期的荧光强度高于枯水期(图5),枯水期河流表层平均水温为17.9℃,丰水期平均水温为29.1℃,较高的温度加速了内源性有机质的产生;同时,丰水期降雨径流也携带了大量的陆源有机质进入河流。

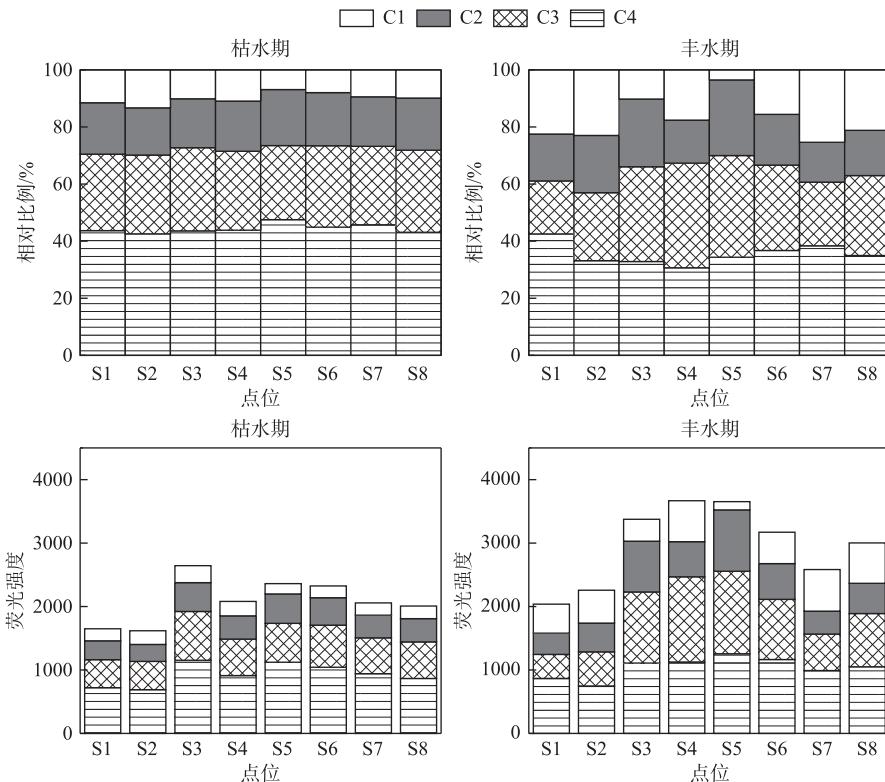


图5 枯、丰水期塘西河一方兴湖湿地DOM的荧光强度及相对比例

Fig.5 Fluorescence intensity and relative proportion of DOM in Tangxihe-Fangxinghu wetland during the dry and wet seasons

为进一步分析DOM的主要来源,对塘西河一方兴湖水系的DOM荧光特征指数进行分析。当 $FI < 1.2$ 时,DOM以植物残体和土壤有机质陆生源输入为主;当 $FI > 1.8$ 时,DOM以水体自身微生物活动为主,自生源特征相对明显^[34]。塘西河一方兴湖水系枯、丰水期 FI 值均大于1.8(图6a),表明DOM主要来源为自生源。当 $0.8 < BIX < 1.0$ 时,DOM的自生源特征较为显著^[35-36]。塘西河一方兴湖水系枯、丰水期自生源指数BIX的平均值分别为0.95和0.94(图6d),表明塘西河水体DOM呈现较强的自生源特征,与 FI 指数的研究结果一致。当 $HIX < 1.5$ 时,表明DOM腐殖化程度弱,DOM以自生源为主^[25]。枯、丰水期水体HIX均值分别为0.77和0.74(图6c),无显著差异,说明枯、丰水期塘西河一方兴湖水体的DOM腐殖化程度都很弱,以自生源为主。低HIX、相对高的 FI 和BIX均表明塘西湖一方兴湖水系的DOM来源主要具有自生源特征。

2.4 水质参数、DOM光谱特征值与荧光组分之间的关系

为进一步探明水质与DOM组分和来源的关联性,对枯、丰水期共48个表层水样水质参数、DOM荧光指

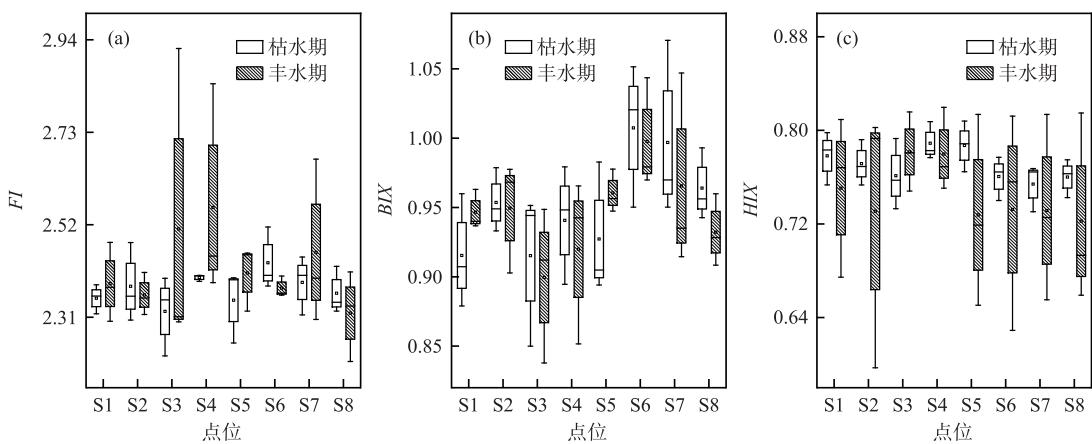


图 6 枯、丰水期塘西河一方兴湖湿地 DOM 荧光指数

Fig.6 DOM fluorescence index of Tangxihe-Fangxinghu wetland during the dry and wet seasons

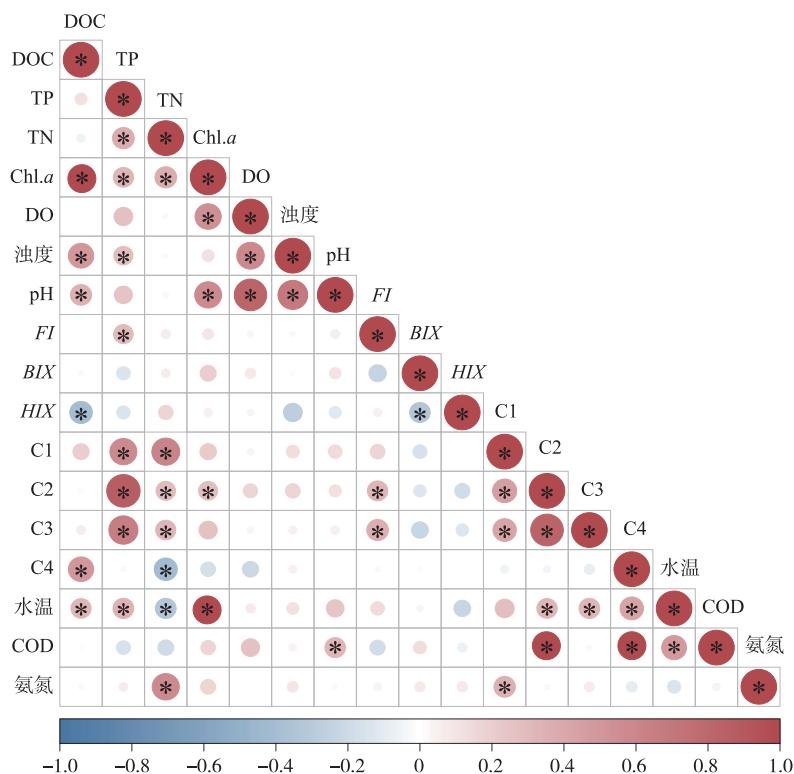


图 7 水质参数、DOM 光谱特征值与荧光组分间的相关性分析

Fig.7 Correlation analysis among water quality parameters, DOM spectral characteristic values and fluorescence components

数和组分特征进行 Pearson 相关性分析(图 7)。DOC 与浊度、C4 组分呈显著正相关($P \leq 0.05$)，C4 为微生物降解产物，说明 DOC 浓度与水体微生物降解和藻类有机质具有明显的关联，微生物和藻类聚集会进一步影响水体的浊度。由于 TP 和 TN 受降雨径流影响较大，TP 与 TN、C1、C2 和 C3 组分呈显著正相关

($P \leq 0.05$) ,间接表明城市地表径流携带的有机污染物是 DOM 的主要来源之一。同时,降雨径流不仅影响水质变化,而且会导致外源有机质的增加。腐殖化指数 HIX 与 DOC、C4 组分呈负相关性,HIX 越小代表自生源越多,而 DOC 和 C4 组分代表自生源,进一步证实湿地中 DOM 主要是自生源贡献。Chl.*a* 浓度作为表征浮游植物生物量的指标,与 DOC、浊度、水温呈正相关,表明浮游植物的内源生产是塘西河下游有机碳的重要来源^[37]。类蛋白组分 C2 和 C4 与 COD 呈显著正相关,并且类蛋白组分是溶解性有机质的主要成分,可以推断塘西河一方兴湖水系中 DOM 的主要来源为降雨径流携带的有机污染物^[38]。因此,可以通过 DOM 荧光指数和水质理化指标对水体 DOM 组分进行多元线性拟合,评估塘西河不同时期水体质量,为城市河湖水质管理提供参考依据。

3 结论

1)各水质指标具有明显的季节波动性,在丰水期主要受降雨径流的影响,除 TN 外,TP、DOC 等水质指标浓度相对较高。从塘西河到方兴湖,TP 和 TN 浓度总体上呈现先升高后下降的趋势,表明城市湿地对污染具有净化作用,能够降低塘西河下游对巢湖的影响。

2)识别出塘西河一方兴湖水系 DOM 主要包括 4 种组分,分别是类腐殖质 C1、C3 组分和类蛋白 C2、C4 组分。枯水期,湿地中不同采样点 DOM 各组分荧光强度占比无明显变化;丰水期,塘西河中下游 C2 和 C4 组分占比增加。此外,丰水期的荧光强度明显高于枯水期。多种荧光光谱指数证实塘西河一方兴湖水系水体 DOM 来源主要具有自生源特征。

3)通过 DOM 荧光指数与水质理化指标的相关性分析表明,城市地表径流携带的有机污染物是 DOM 的主要来源之一,浮游植物的内源产生是塘西河下游有机碳的重要来源。此外,DOC 与水体浊度、微生物降解和藻类有机质具有明显的相关性,进一步说明 DOM 的自生源特征。

4 附录

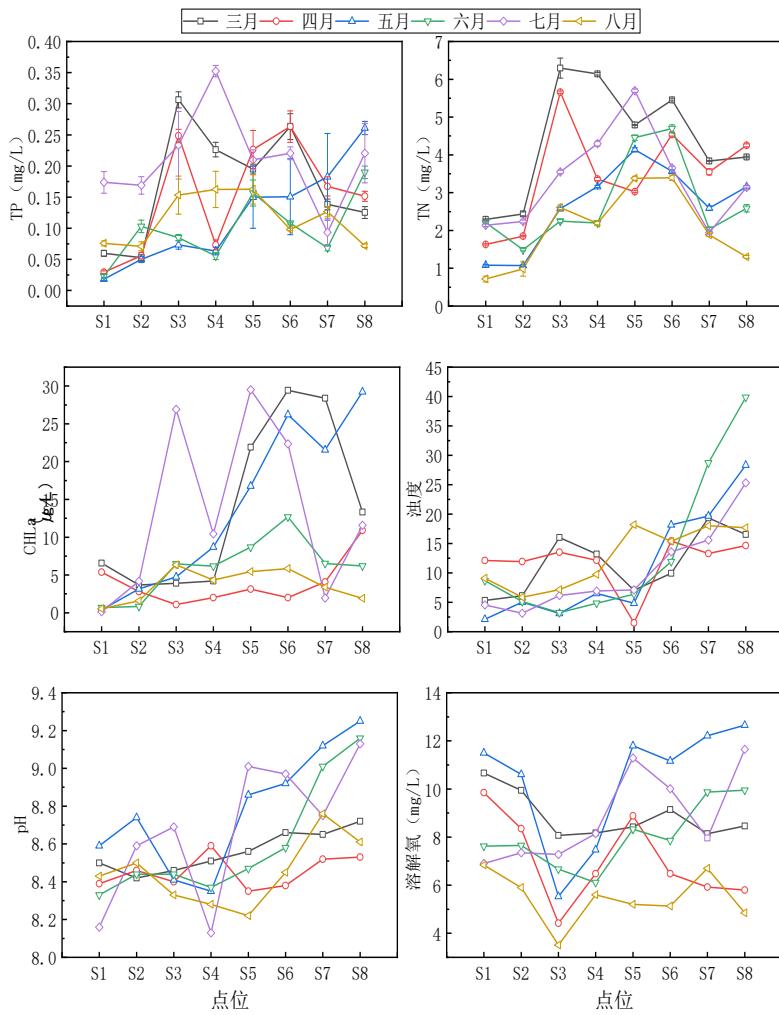
附图 I ~ IV 见电子版(DOI: 10.18307/2024.0626)。

5 参考文献

- [1] Zhou YQ, Liu M, Zhou L *et al*. Rainstorm events shift the molecular composition and export of dissolved organic matter in a large drinking water reservoir in China: High frequency buoys and field observations. *Water Research*, 2020, **187**: 116471. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116471.
- [2] Xu HC, Guo LD. Intriguing changes in molecular size and composition of dissolved organic matter induced by microbial degradation and self-assembly. *Water Research*, 2018, **135**: 187-194. DOI: 10.1016/j.watres.2018.02.016.
- [3] Liu RX, Li B, Liu NN *et al*. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in freshwaters from Liaohe Basin and Midland of UK. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(9): 2321-2328. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0603. [刘瑞霞,李斌,刘娜娜等.辽河流域与英国中部河湖水体中溶解有机质的荧光特性.环境科学学报,2014,34(9): 2321-2328.]
- [4] He W, Bai ZL, Li YL *et al*. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(2): 359-372. DOI: 10.3671/j.jkxxb.015.117. [何伟,白泽琳,李一龙等.溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展.环境科学学报,2016,36(2): 359-372.]
- [5] 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. DOI: 10.3321/j.jissn: 1000-0593.2005.12.031. [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.]
- [6] 杨春霞.有机质及沉水植物对湖泊沉积物界面氮磷矿化与赋存的影响[学位论文].北京:中国环境科学研究院,2009.
- [7] 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.]
- [8] Zhou YQ, Xiao QT, Yao XL *et al*. Accumulation of terrestrial dissolved organic matter potentially enhances dissolved methane levels in eutrophic Lake Taihu, China. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(18): 10297-10306. DOI: 10.1021/acs.est.8b02163.
- [9] Zhou SL, Zhang YR, Huang TL *et al*. Spectral characteristics and sources of rainstorms dissolved organic matter in Zhoucun Reservoir during flood season. *J Lake Sci*, 2019, **31**(2): 493-506. DOI: 10.18307/2019.0218. [周石磊,张艺冉,黄廷林等.周村水库汛期暴雨溶

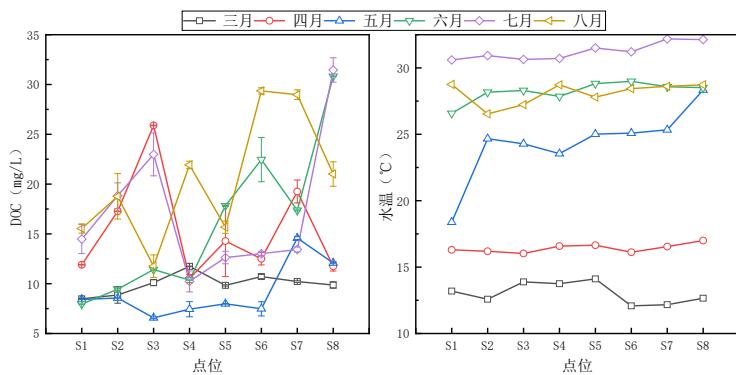
- 解有机物(DOM)的光谱特征及来源解析. 湖泊科学, 2019, 31(2): 493-506.]
- [10] Ning CW, Bao Y, Huang T et al. Sources and spatial variation of dissolved organic matter in summer water inflow rivers along Chaohu Lake Watershed. *Environmental Science*, 2021, 42(8): 3744-3752. DOI: 10.13227/j.hjkx.20201212089. [宁成武, 包妍, 黄涛等. 夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化. 环境科学, 2021, 42(8): 3744-3752.]
- [11] Cai YJ, Liang JS, Zhang PY et al. Review on strategies of close-to-natural wetland restoration and a brief case plan for a typical wetland in Northern China. *Chemosphere*, 2021, 285: 131534. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131534.
- [12] Zhang XM, Zhang XL, Zhang ZH et al. Measures, methods and cases of river ecological restoration. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 601(1): 012025. DOI: 10.1088/1755-1315/601/1/012025.
- [13] Twilley RR, Rick S, Bond DC et al. Benthic nutrient fluxes across subtidal and intertidal habitats in Breton sound in response to river-pulses of a diversion in Mississippi River delta. *Water*, 2021, 13(17): 2323. DOI: 10.3390/w13172323.
- [14] Li GP, Wang YQ, Zhang WB. Study on South-to-North water transfer middle route project ecological compensation standard. *Resources Science*, 2015, 37(10): 1902-1911. [李国平, 王奕淇, 张文彬. 南水北调中线工程生态补偿标准研究. 资源科学, 2015, 37(10): 1902-1911.]
- [15] Jia RP, Li GQ, Dou M et al. Simulation of the preventive effect of ecological water replenishment on hydrophobia in Xiaofu River wetlands. *China Environmental Science*, 2024, 44(1): 121-131. [贾瑞鹏, 李桂秋, 窦明等. 生态补水对孝妇河湿地水华的预防效果模拟. 中国环境科学, 2024, 44(1): 121-131.]
- [16] Wu HH, Gao SJ, Chu ZS et al. Research progress on tracing and characterization of dissolved organic matter in water environment. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2024, 14(2): 474-486. DOI: 10.12153/j.issn.1674-991X.20230651. [吴函鸿, 高思佳, 储昭升等. 水环境溶解性有机质溯源与表征技术研究进展. 环境工程技术学报, 2024, 14(2): 474-486.]
- [17] Lv JF, Wang SJ, Liu YG et al. Seasonal variation characteristics and evaluation of water quality in Luoshi River Estuary wetland. *Environmental Engineering*, 2016, 34(S1): 845-849, 877. [吕俊芳, 王书锦, 刘云根等. 罗时江河口湿地水质季节变化特征及评价. 环境工程, 2016, 34(S1): 845-849, 877.]
- [18] Ma LN, Zhang H, Tan WB et al. Evolution of dissolved organic matter properties in a constructed wetland of Xiao River, Hebei. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(1): 206-212. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2016)01-0206-07. [马丽娜, 张慧, 檀文炳等. 河北洨河人工湿地水体溶解性有机物性质的演化过程研究. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(1): 206-212.]
- [19] Xu L, Zhong AW, Wang W et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter in a combined constructed wetland in Northern China in winter. *Environmental Engineering*, 2023, 41(S2): 250-254, 243. [徐磊, 钟爱文, 汪炜等. 北方某组合人工湿地冬季水体溶解性有机质的光谱特征. 环境工程, 2023, 41(S2): 250-254, 243.]
- [20] Zhang L, Liu YJ, Ge FJ et al. Spatial characteristics of nitrogen forms in a large degenerating lake: Its relationship with dissolved organic matter and microbial community. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 371: 133617. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133617.
- [21] Wang JH, He LQS, Yang C et al. Comparison of algal bloom related meteorological and water quality factors and algal bloom conditions among Lakes Taihu, Chaohu, and Dianchi (1981–2015). *J Lake Sci*, 2018, 30(4): 897-906. DOI: 10.18307/2018.0403. [王菁晗, 何昌奇, 杨成等. 太湖、巢湖、滇池水华与相关气象、水质因子及其响应的比较(1981—2015年). 湖泊科学, 2018, 30(4): 897-906.]
- [22] Wu L, Liu GJ, Zhou CC et al. Temporal-spatial distribution and pollution assessment of dissolved heavy metals in Chaohu Lake. *Environmental Science*, 2018, 39(2): 738-747. DOI: 10.13227/j.hjkx.201703099. [吴蕾, 刘桂建, 周春财等. 巢湖水体可溶态重金属时空分布及污染评价. 环境科学, 2018, 39(2): 738-747.]
- [23] Zhou JC. Analysis of time distribution and trend change of runoff in Chaohu Basin. *Zhihuai*, 2018, (11): 9-11. [周俊成. 巢湖流域径流量时间分配及趋势变化分析. 治淮, 2018, (11): 9-11.]
- [24] Lawaetz AJ, Stedmon CA. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(8): 936-940. DOI: 10.1366/000370209788964548.
- [25] Wei XH, Fang JX. Variation characteristics of nitrogen and phosphorus and its influencing factors in the northern seasonal rivers—A case study of Moshui River. *Environmental Science Survey*, 2022, 41(5): 23-25. [魏西会, 房俊旭. 北方季节性河流氮磷变化特征及影响因素——以墨水河为例. 环境科学导刊, 2022, 41(5): 23-25.]
- [26] Zhuo QL, Lin LM, Wang J et al. Seasonal and spatial variation of nitrogen and phosphorus concentrations in Liuxi River in Guangzhou. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(10): 3100-3109. DOI: 10.13292/j.1000-4890.201810.013. [卓泉龙, 林罗敏, 王进等. 广州流溪河氮磷浓度的季节变化和空间分布特征. 生态学杂志, 2018, 37(10): 3100-3109.]
- [27] Xie LP, Wang ZL, Wang BD et al. Distribution and controlled factor of dissolved organic carbon in Southern Yellow Sea in spring. *Marine Environmental Science*, 2010, 29(5): 636-640. DOI: 10.3969/j.issn.1007-6336.2010.05.005. [谢琳萍, 王宗灵, 王保栋等. 春季南黄海溶解有机碳的分布特征及其受控因素. 海洋环境科学, 2010, 29(5): 636-640.]
- [28] Coble PG. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346. DOI: 10.1016/0304-4203(95)00062-3.

- [29] 王晓江. 黑河金盆水库溶解性有机质来源分析及特性研究[学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- [30] Thurman EM. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985. DOI: 10.1007/978-94-009-5095-5.
- [31] Cory RM, McKnight DM. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(21): 8142-8149. DOI: 10.1021/es0506962.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Guo WD, Stedmon CA, Han YC et al. The conservative and non-conservative behavior of chromophoric dissolved organic matter in Chinese estuarine waters. *Marine Chemistry*, 2007, **107**(3): 357-366. DOI: 10.1016/j.csr.2008.01.004.
- [36] Zheng DY, Liu R, Zhang LL et al. Effects of land use on multi-temporal scales of dissolved organic matter in Three Gorges Reservoir. *J Lake Sci*, 2023, **35**(4): 1343-1360. DOI: 10.18307/2023.0426. [郑达燕, 刘睿, 张柳柳等. 三峡库区土地利用对河流溶解性有机质的多时空尺度影响. 湖泊科学, 2023, **35**(4): 1343-1360.]
- [37] Yang YR, Shi JC, Yi QT et al. Variation analysis of source and composition of CDOM in a source water reservoir of Yellow River diversion project during normal and wet seasons. *J Lake Sci*, 2023, **35**(5): 1635-1646. DOI: 10.18307/2018.0403. [杨永锐, 史建超, 易齐涛等. 引黄水源水库平-丰水期有色可溶性有机物(CDOM)的来源、组成及差异分析. 湖泊科学, 2023, **35**(5): 1635-1646.]
- [38] 张欢. 派河和南淝河溶解性有机质(DOM)光谱分析及污染源解析[学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2019.



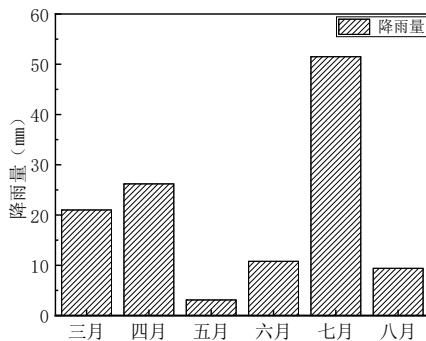
附图 I 水质常规指标时空分布特征

Attached Fig. I Spatial and temporal distribution characteristics of conventional water quality indexes

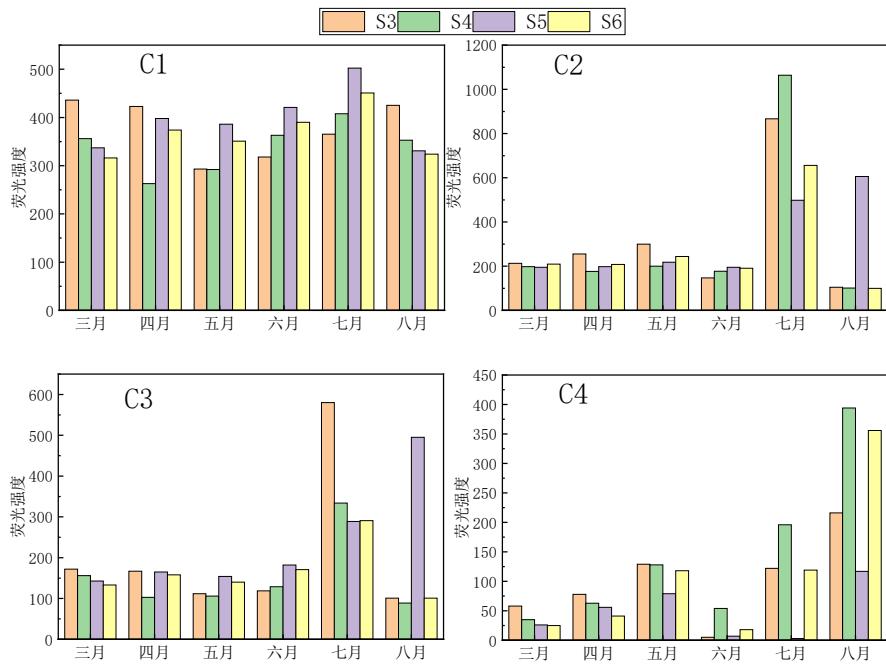


附图 II DOC 和水温的时空分布特征

Attached Fig. II Spatial and temporal distribution characteristics of DOC and water temperature



附图III 采样前一周降雨量
Attached Fig.III Rainfall in the week before sampling



附图IV S3~S6 点位各组分荧光强度时空变化
Attached Fig.IV Temporal and spatial changes of fluorescence intensity of each component at S3-S6 points