

## 洱海上覆水 DOM 荧光特征及对富营养化的指示意义

赵海超<sup>2,3</sup>, 李艳平<sup>3</sup>, 王圣瑞<sup>1,3\*</sup>, 焦立新<sup>3</sup>, 张 莉<sup>3</sup>

1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875

2. 河北北方学院, 河北 张家口 075131

3. 中国环境科学研究院湖泊创新基地, 湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 北京 100012

**摘要** 湖泊溶解性有机物(DOM)组成特征对水质具有重要的影响, 研究上覆水 DOM 组成特征对指示湖泊富营养化现状具有重要意义。采用荧光光谱区域体积分分析法(FRI)定量分析洱海上覆水 DOM 组分时空变化, 以及 DOM 组分与水质因子间的关系, 对比分析不同来源入湖水体、不同富营养化程度高原湖泊上覆水 DOM 组分荧光特征。结果表明, 洱海上覆水体 DOM 主要以类腐殖酸为主, 其次为类富里酸, 洱海 DOM 总量及类腐殖酸组分中部较高, 色氨酸和络氨酸等类蛋白质 DOM 南部较高, 类富里酸 DOM 北部较高。藻华易发期(10月)类蛋白质和类富里酸 DOM 较低, 类腐殖酸 DOM 显著增加, DOM 生物源降低, DOM 生物活性降低。洱海沉积物内源释放和入湖河流主要影响上覆水中类腐殖酸 DOM, 湿沉降主要增加类蛋白质 DOM。在湖泊贫营养阶段类富里酸 DOM 对水质影响较大, 在富营养阶段类腐殖酸 DOM 对水质影响较大。随着湖泊富营养化程度的加剧, 上覆水类蛋白质和类富里酸 DOM 所占比例呈下降趋势, 微生物降解产物和类腐殖酸 DOM 所占比例呈增加趋势。DOM 荧光组分占比变化对湖泊富营养化具有指示作用。

**关键词** DOM; 洱海; 荧光特征; 富营养化指示作用

**中图分类号**: X52

**文献标识码**: A

**DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3888-09

### 引言

溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)是广泛存在于天然水, 对湖泊生态系统起着至关重要的作用<sup>[1]</sup>。研究表明, DOM 在控制水生生态系统的物理、化学及生物学性质方面起着重要的作用, 对水环境系统的 pH 及电荷平衡等有重要影响, 与水体许多元素的迁移转化具有密切联系<sup>[2-3]</sup>。由于 DOM 的多样性, 人们对水体 DOM 的研究相对较少, 近年来, 随着光谱技术的发展, 荧光光谱技术(excitation emission matrix, EEM)已被广泛用于研究 DOM 中简单的、敏感的组分及其生物地球化学循环<sup>[4]</sup>。采用荧光光谱区域体积分分析法(fluorescence regional integration, FRI)能够对 EEM 光谱进行定量分析<sup>[4-5]</sup>, 能够更好的反映水体 DOM 组分特征及其富营养化指示作用。对太湖水体的研究<sup>[6]</sup>表明, DOM 的 4 类荧光峰均与总氮、总磷、硝酸根离子、铵根离子呈显著正相关关系, DOM 的各类荧光峰强度和溶解氧呈显著负相关。李艳平等<sup>[7]</sup>采用 FRI 研究洱海水-

陆界面 DON 对水质的影响, 可见 DOM 的 EEM 光谱技术能够反映其对湖泊、河流和水库生物地球化学过程的影响。

运用荧光光谱 FRI 对 EEM 进行定量分析<sup>[8]</sup>, 能定量区分 EEM 的细微变化, 提高谱图的识别能力<sup>[9]</sup>。Chen 等<sup>[5]</sup>将 EEM 谱图分为 5 个区域: 区域 I 为络氨酸类蛋白质(Ex/Em = 220~250/280~330 nm); 区域 II 为色氨酸类蛋白质(Ex/Em = 220~250/330~380 nm), 区域 III 为类富里酸(Ex/Em = 220~250/380~550 nm); 区域 IV 为溶解性微生物代谢产物(Ex/Em = 250~400/280~380 nm); 区域 V 为类腐殖酸(Ex/Em = 250~400/380~550 nm)。通过计算特定区域标准体积( $\Phi_{i,n}$ )和各区域标准体积百分比( $P_{i,n} = 100 \times \Phi_{i,n} / \Phi_{r,n}$ ,  $\Phi_{r,n}$  为整体区域标准体积)反映对应区域具有特定结构荧光物质的含量和相对含量。同时, 利用荧光指数(fluorescence index,  $f_{450/500}$ )<sup>[9]</sup>、自生源指数(biological index, BIX)<sup>[10]</sup>能够区别 DOM 的来源。

洱海是云贵高原典型湖泊, 地处云贵高原西北部、横断山脉东部边缘, 属于澜沧江水系。洱海水面积 249.8 km<sup>2</sup>, 湖泊补给系数约 10.6, 换水周期 2.75 a, 平均水深 10.5 m,

收稿日期: 2017-04-22, 修订日期: 2018-02-09

基金项目: 国家高层次人才特殊支持计划项目(“万人计划”, 2012002001), 国家水专项“十二五”课题(2012ZX07105-004)资助

作者简介: 赵海超, 1974 年生, 北京师范大学水科学研究院博士 e-mail: haichaozhao19@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: wangsr@bnu.edu.cn

最大水深 20.9 m<sup>[11]</sup>。洱海流域气候属低纬度高原亚热带季风气候, 干湿分明<sup>[12]</sup>。近年来随着外源污染物输入的加剧和水生植物的退化, 洱海逐步从中营养型向富营养型转化, 已经处于中营养向富营养转变的关键时期<sup>[13]</sup>。研究其 DOM 荧光特征的季节性变化特征, 了解不同来源 DOM 对上覆水 DOM 的影响, 以及 DOM 与水质的关系, 能够揭示 DOM 对湖泊富营养化的指示意义。

利用 FRI 法分析洱海不同季节上覆水 DOM 的分布特征, 对比不同来源和不同富营养化湖泊 DOM 荧光特征, 分析洱海湖泊 DOM 组分与水质和水环境的关系, 揭示 DOM 组分特征对湖泊富营养化的指示意义, 探讨洱海水华发生机制。

## 1 实验部分

### 1.1 样品采集

洱海主要水源来源于北部三条河流(永安江、弥苴河、罗时江), 唯一出口位于南部西尔河, 根据洱海水体总体呈由北向南流动的特征, 为研究洱海上覆水 DOM 的演变规律, 在洱海由北向南设置 7 个点位(图 1), 分别于 2013 年 4, 7, 10 月和 2014 年 1 月利用分层采水器采集洱海表层(水深 0.5 m)水样。为研究不同来源水体对洱海上覆水的影响, 分别于 2013 年 4, 7, 10 月和 2014 年 1 月利用分层采水器采集永安江入湖口水样。在洱海西岸才村设置采样点利用降雨降尘自动采样器(HCs-2, 中国)采集雨水。于 2013 年 10 月利用彼得森采泥器采集 7 个点位表层(0~10 cm)沉积物样, 在 10 000 r·min<sup>-1</sup> 25 °C 下离心 10 min 获得间隙水。为对比不同湖泊上覆水 DOM 荧光特征差异, 分别在云贵高原的贫营养湖泊泸沽湖、富营养湖泊程海、重度富营养湖泊滇池各均匀分布采集 4 个表层水样进行比较。

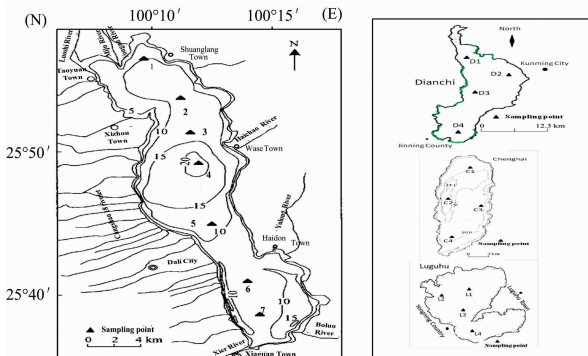


图 1 洱海及对对比湖泊采样点示意图

Fig. 1 Schematic geographic map of sampling points in Erhai Lake and contrast Lake

### 1.2 方法

#### (1) DOM 荧光光谱分析

水样过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜后测定 DOM, DOM 三维荧光光谱采用 Hitachi F-7000 型荧光光谱分析仪测定。带通

(Bandpass): 激发波长 λ<sub>Ex</sub> = 5 nm, 发射波长 λ<sub>Em</sub> = 5 nm; 扫描速度: 2 400 nm·min<sup>-1</sup>。三维荧光光谱测定激发波长 (Ex) 200~440 nm, 发射波长 (Em) 250~600 nm, 以 Milli-Q 超纯水做 CK。DOC 含量采用 TOC-VCPH 分析仪(岛津公司, 日本)高温燃烧法测定, 标准溶液用 100ppm 邻苯二甲酸氢钾溶液逐级稀释。

#### (2) 水质指标测定

水体中总氮(TN)、总磷(TP)、溶解性总氮(DTN)、溶解性总磷(DTP)、氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)、硝氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)、活性磷(SRP)、高锰酸盐指数(COD<sub>Mn</sub>)和叶绿素 a 采用中国环境保护总局出版的《水和废水监测分析方法》<sup>[14]</sup>, 水体中溶解氧(DO)、pH 值、Eh 值和温度采用 Hydrolab 多参数水质仪(日本)现场测定, 水体初级生产力采用黑白瓶法测定<sup>[15]</sup>, 挂瓶深度 0.5 m, 黑白瓶在水体中曝光 24 h 后用碘量法<sup>[12]</sup>测定瓶中溶解氧, 转换成初级生产力。

### 1.3 数据分析

采用 Excel 2007 和 SPSS 17.0 软件进行数据分析, 三维荧光使用 Matlab 2007 软件进行荧光光谱区域体积积分处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 洱海上覆水 DOC 含量时空变化特征

水样中 DOC 含量可以表征 DOM 的含量<sup>[16]</sup>, 洱海上覆水 DOC 含量季节性变化如图 2 所示, 洱海上覆水 DOC 含量总体呈 1 月 > 7 月 > 4 月 > 10 月, 各月 DOC 含量通过 LSD 检验, 可见, 4 月与 10 月差异不显著, 其他月份之间均差异显著 (p < 0.05), 1 月水位较高, 温度低, 大量生物死亡, 残体降解产生 DOC, 7 月外源污染物输入量较大, 因此上覆水 DOC 含量较高, 4 月水温逐步升高, 水生生物活性增强, DOC 含量较低, 10 月藻类生物量较高, 生物大量降解 DOC, 使 DOC 含量较低。年均总体来看, 洱海由北向南上覆水 DOC 含量总体呈先升后降的趋势, 总体呈中部 > 南部 > 北部, 可见, 洱海上覆水体 DOM 含量由北部到中部逐步增加, 中部到南部逐步降解。

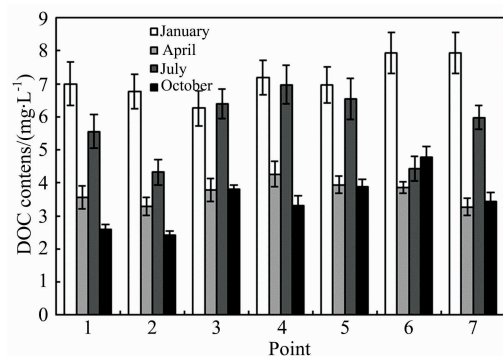


图 2 洱海不同月份上覆水 DOC 含量变化

Fig. 2 Changes of DOC content in overlying waters of Erhai Lake in different months

2.2 洱海上覆水 DOM 荧光组分时空变化特征

运用荧光光谱 FRI 对洱海上覆水不同季节 DOM 的

EEM 光谱进行定量分析, 如图 3 可见, 洱海上覆水荧光光谱均可以分为五个区域, 但不同季节各区域差异较大。

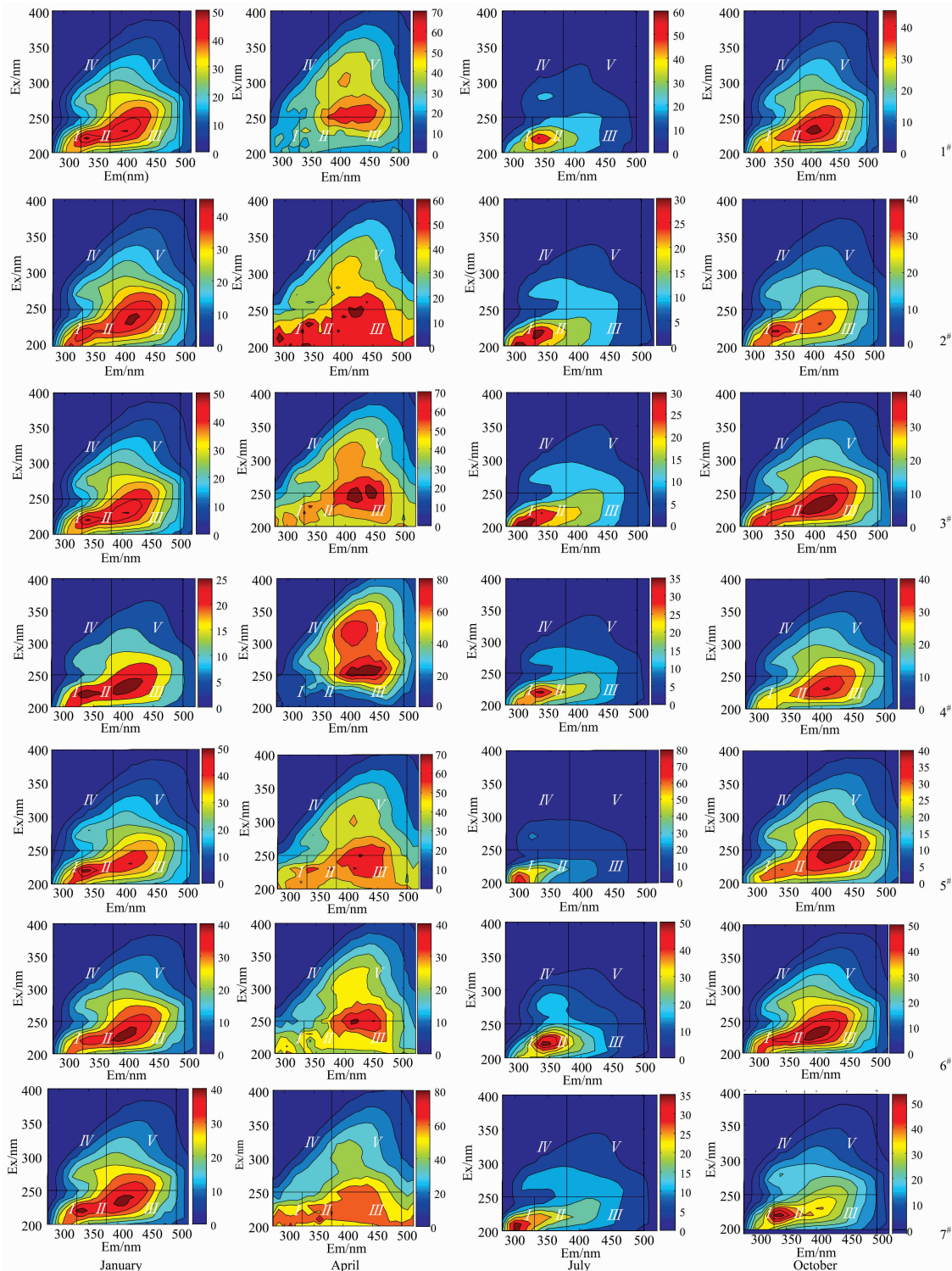


图 3 洱海不同月份上覆水体 DOM 的三维荧光光谱

Fig. 3 EEM spectra of DOM in overlying waters of Erhai Lake in different months

洱海上覆水 DOM 组分季节性变化如图 4 所示, 洱海上覆水 DOM 的  $P_{(I..m)}$  总体呈 7 月 > 4 月 > 10 月 > 1 月, 通过 LSD 检验表明 7 月与其他 3 个月份差异显著 ( $p < 0.05$ ),

DOM 的  $P_{(II..m)}$  总体呈 7 月 > 4 月 > 1 月 > 10 月, 通过 LSD 检验表明 7 月与其他 3 个月份差异显著 ( $p < 0.05$ ), 10 月与 1 和 4 月差异显著, 可见 7 月络氨酸和色氨酸类 DOM 显著

增加, 10 月色氨酸类 DOM 有所降低。洱海上覆水 DOM 的  $P_{(III, n)}$  总体呈 4 月 > 1 月 > 7 月 > 10 月, 通过 LSD 检验表明 10 月与 1 月和 4 月差异显著 ( $p < 0.05$ ), 7 月与 4 月差异显著, 可见类富里酸 DOM 在 4 月显著增加, 在 10 月显著降低。洱海上覆水 DOM 的  $P_{(IV, n)}$  总体呈 7 月 > 1 月 > 4 月 > 10 月, 通过 LSD 检验表明 7 月与其他 3 个月份差异显著 ( $p < 0.05$ ), 可见可溶性微生物代谢产物 DOM 在 7 月显著增加。洱海上覆水 DOM 的  $P_{(V, n)}$  总体呈 10 月 > 1 月 > 4 月 > 7 月, 通过 LSD 检验表明除 1 月和 4 月差异不显著, 其他各月间差异均显著, 可见类腐殖酸 DOM 在 10 月显著增加, 在 7 月显著降低。7 月外源污染物输入量较高, 呈现出色氨酸和络氨酸类 DOM 和可溶性微生物代谢产物 DOM 显著增加, 4 月生物活性逐步增加, 水位较低, 呈现类富里酸 DOM 显著增加,

10 月藻类生物量增加, 温度逐步升高, 生物活性增加, 呈现类腐殖酸 DOM 含量显著增加。

从全年均值来看, 洱海上覆水 DOM 的  $P_{(I, n)}$  在 7.26% ~ 9.77% 之间, 总体呈南部 > 北部 > 中部,  $P_{(II, n)}$  在 11.08% ~ 14.53% 之间, 总体呈南部 > 北部 > 中部,  $P_{(III, n)}$  在 23.84% ~ 25.92% 之间, 总体呈北部 > 中部 > 南部,  $P_{(IV, n)}$  在 14.58% ~ 15.59% 之间, 总体呈南部 > 北部 > 中部,  $P_{(V, n)}$  在 35.01% ~ 43.11% 之间, 总体呈中部 > 北部 > 南部。总体来看洱海上覆水体 DOM 主要以类腐殖酸物质为主, 其次为类富里酸, 而可溶性微生物代谢产物较少, 且中部类腐殖酸较高, 而南部色氨酸、络氨酸和可溶性微生物代谢产物较高。

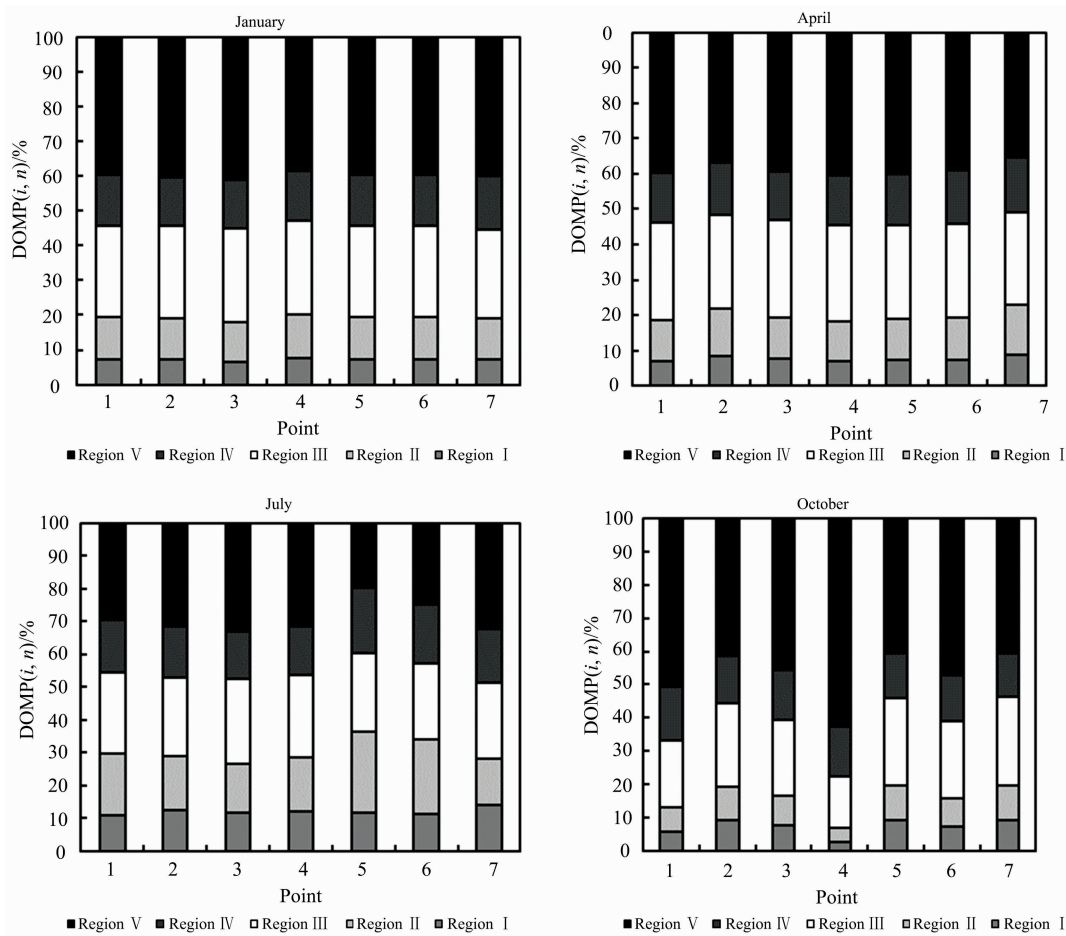


图 4 洱海不同月份上覆水体中 DOM 的三维荧光  $P_{i, n}$  百分比变化

Fig. 4 EEM  $P_{i, n}$  of DOM in overlying waters of Erhai Lake in different months

### 2.3 洱海上覆水 DOM 荧光参数时空变化特征

上覆水体 DOM 荧光参数能够反映 DOM 的来源, 洱海不同点位及不同季节 DOM 荧光参数变化如图 5 所示。洱海由北向南 DOM 的  $f_{450/500}$  总体呈下降趋势, 在 1.66~1.72 之间, 可见由北向南洱海上覆水 DOM 由陆源向生物源转化, 外源输入的 DOM 进入洱海后不断的被降解, 而由生物重新生成生物源 DOM。上覆水 BIX 由北向南总体呈波动式上升

趋势, 在 1.01~1.12 之间波动, 可见洱海上覆水 DOM 由北向南自生源 DOM 增加, 且 DOM 的生物活性升高。因此洱海南部简单芳香蛋白质和可溶性微生物代谢产物较高。不同季节变化可见, DOM 的  $f_{450/500}$  大小顺序为 10 月 > 7 月 > 1 月 > 4 月, BIX 大小顺序为 7 月 > 4 月 > 1 月 > 10 月, 10 月藻类生物量较高, 藻类大量降解 DOM, DOM 生物源较低, DOM 生物活性降低, 7 月外源污染物输入量较大, 但湖泊水



体温度高, DOM 生物可利用性高, DOM 陆源性低于 10 月, 4 月水位较低, 温度逐步升高, 生物活性增强, 使 DOM 生物源增加, 生物活性增高。因此, 7 月降雨量较大使洱海上覆

水芳香类蛋白质类 DOM 比例增加, 10 月类腐殖酸 DOM 所占比例较高, 4 月类富里酸 DOM 显著增加。

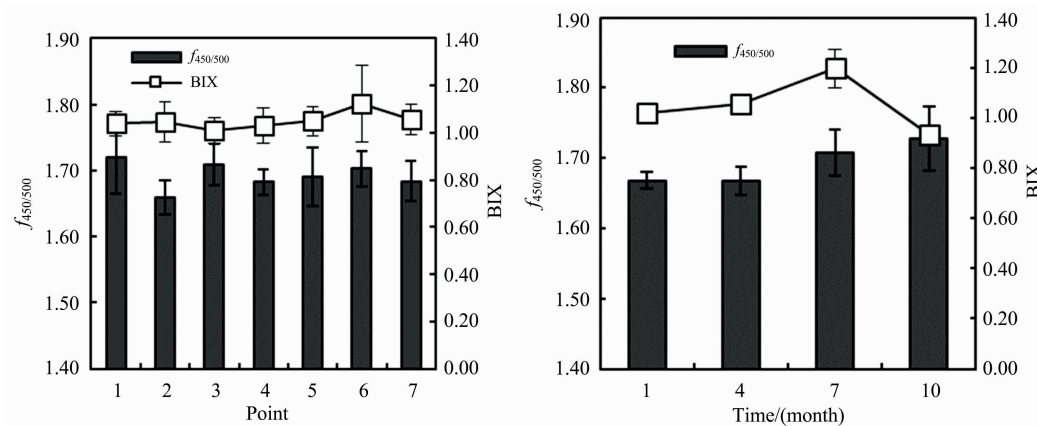


图 5 洱海上覆水体 DOM 的三维荧光参数

Fig. 5 EEM parameter of DOM in overlying waters of Erhai Lake

#### 2.4 不同来源 DOM 对洱海上覆水 DOM 组分变化的影响

洱海不同来源 DOM 组分特征如图 6 所示。沉积物间隙水中 DOM 的  $P_{(V,n)}$  高于上覆水, 其他 4 种组分均低于上覆水, 可见沉积物内源释放主要增加洱海上覆水中类腐殖酸 DOM, 因此中部沉积物内源释放影响较大的湖区  $P_{(V,n)}$  所占比例较高, 入湖河流水体 DOM 的  $P_{(V,n)}$  高于上覆水,  $P_{(III,n)}$  高于间隙水和降雨, 因此河流主要入湖区(北部湖区)  $P_{(III,n)}$  占比较高, 4 月外源输入量较低, DOM 的  $P_{(V,n)}$  比例降低。雨水中的 DOM 的  $P_{(I,n)}$  和  $P_{(II,n)}$  高于上覆水, 其他 3 种组分低于上覆水, 而降雨主要增加色氨酸和络氨酸类 DOM, 因此, 7 月份降雨量较大使洱海上覆水色氨酸和络氨酸蛋白质类 DOM 比例增加。

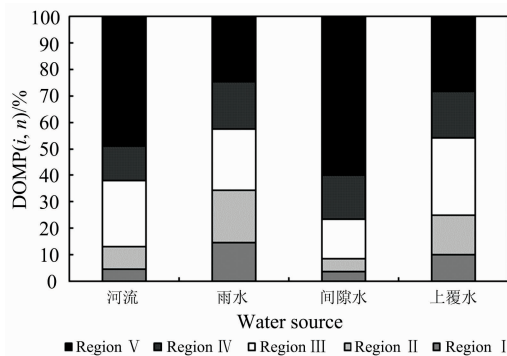


图 6 洱海不同来源 DOM 的三维荧光  $P_{(i,n)}$  百分比变化

Fig. 6 EEM  $P_{(i,n)}$  of DOM in different sources of Erhai Lake

#### 2.5 洱海上覆水 DOM 组分水质效应

湖泊上覆水中 DOM 组分对氮磷形态浓度具有重要的影响, 洱海上覆水年均 DOM 的  $P_{(V,n)}$  与 DON 浓度呈显著正相关(表 1), 可见水体中 DON 主要以微生物代谢产物为主。但 DOM 组分与氮磷形态相关性不同季节差异较大, 1 月 DOM 的  $P_{(II,n)}$  与  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和 DTN 呈显著负相关,  $P_{(III,n)}$  与 TP 和 PP 呈极显著负相关,  $P_{(IV,n)}$  与 TP 呈极显著正相关,

$P_{(IV,n)}$  与 PP 呈显著正相关,  $P_{(V,n)}$  与 DTN 呈显著正相关(表 3)。可见, 在贫营养阶段上覆水 DOM 与营养盐浓度相关性较好, 总体来看, 随着类富里酸类 DOM 增加磷浓度下降, 随着微生物代谢产物的 DOM 增加磷浓度升高, 表明微生物降解有机物向上覆水中释放磷, 浮游生物吸收磷生成含磷的有机物。随着色氨酸和络氨酸蛋白类 DOM 增加  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和 DTN 浓度降低, 因为形成蛋白类有机物需要大量消耗水体中的氮素。4 月和 7 月 DOM 的  $P_{(I,n)}$  与 TP 呈显著正相关,  $P_{(III,n)}$  与 TP 和 PP 呈显著负相关,  $P_{(III,n)}$  与 SRP 呈极显著负相关(表 5 和表 7)。可见, 在中营养阶段随着外源污染物的输入和藻类的生长 DOM 各组分主要对磷形态产生影响, 随着络氨酸的增加 TP 浓度升高, 随着类富里酸的增加 SRP, PP 和 TP 降低。10 月 DOM 的  $P_{(I,n)}$ ,  $P_{(II,n)}$  和  $P_{(III,n)}$  与 PP 呈显著正相关,  $P_{(IV,n)}$  和  $P_{(V,n)}$  与 PP 呈显著负相关,  $P_{(III,n)}$  与  $\text{NO}_3^--\text{N}$  呈显著正相关(表 9)。可见, 在富营养阶段, 藻类生物量较高, 随着藻类残体量增加, 小分子 DOM [ $P_{(I,n)}$ ,  $P_{(II,n)}$  和  $P_{(III,n)}$ ] 比例增加, PP 浓度增加, 藻类在快速生长的过程中降解类腐殖酸 DOM, 吸收利用微生物代谢产物。

上覆水体 DOM 对水环境及生物活性具有重要的影响, 洱海上覆水年均 DOM 的  $P_{(III,n)}$  与总初级生产力(gross primary productivity, Gp)呈显著正相关,  $P_{(IV,n)}$  与 Chla 含量呈极显著负相关(表 2)。1 月  $P_{(II,n)}$  与 pH 呈显著正相关;  $P_{(III,n)}$  与 DO 和呼吸强度(respiratory intensity, R)呈极显著负相关, 与温度呈极显著正相关;  $P_{(IV,n)}$  与 DO 和 R 呈极显著正相关, 与 Gp 呈显著正相关, 与温度呈显著负相关;  $P_{(V,n)}$  与  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  呈显著正相关(表 4)。可见在贫营养阶段 DOM 与水环境及生物活性相关性较高, 且随着类富里酸 DOM 含量增加, 水体中的氧含量降低, 随着可溶性微生物代谢产物 DOM 增加, 浮游植物 Gp 及 R 升高, 净初级生产力(net primary productivity, Np)下降, 藻类生物量降低。4 月和 7 月上覆水 DOM 的  $P_{(II,n)}$  与 R 呈显著正相关,  $P_{(III,n)}$

与温度呈显著正相关,  $P_{(V, n)}$  与 R 呈极显著负相关(表 6 和表 8)。7 月  $P_{(IV, n)}$  与 pH 呈显著负相关(表 8)。可见在中营养阶段外源污染物大量输入, 随着色氨酸、络氨酸蛋白类 DOM 的增加生物 R 增加, 随着可溶性微生物代谢产物 DOM 增加, pH 降低。10 月上覆水 DOM 的  $P_{(I, n)}$  和  $P_{(II, n)}$  与 DO

呈显著正相关,  $P_{(IV, n)}$  与 DO 呈显著负相关(表 10)。可见在富营养阶段, 藻类生物量较大, 随着色氨酸、络氨酸蛋白类 DOM 增加 DO 呈上升趋势, 随着类腐殖酸 DOM 的增加 DO 呈下降趋势。

表 1 洱海年均上覆水 DOM 组分与水体营养盐组分间相关性

Table 1 Correlations of DOM components and nutrient components in annual overlying waters of Erhai Lake

相关系数	SRP	DTP	TP	PP	DOP	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	DTN	TN	PN	DON
Region I	0.224 5	0.143 8	0.357 4	0.435 7	0.076 7	0.092 8	-0.486 6	-0.161 7	-0.157 6	-0.082 6	-0.108 1
Region II	0.279 2	0.003 7	0.205 7	0.339 3	-0.063 6	-0.600 1	0.281 2	0.152 1	0.531 1	0.483 7	0.648 6
Region III	-0.259 8	0.414 2	0.515 9	0.397 6	0.438 2	0.115 0	-0.455 4	-0.045 0	0.053 8	0.080 5	-0.031 3
Region IV	0.423 1	-0.001 2	0.215 8	0.361 6	-0.102 5	-0.646 4	0.530 1	0.249 3	0.597 8	0.503 7	0.716 0*
Region V	-0.192 4	-0.164 8	-0.388 3	-0.463 8	-0.103 4	0.298 8	0.090 3	-0.036 0	-0.284 8	-0.283 2	-0.348 3

注: \* 为显著相关( $p < 0.05$ ), \*\* 为极显著相关( $p < 0.01$ ), 下同

表 2 洱海年均上覆水 DOM 组分与水体环境因子间相关性

Table 2 Correlations of DOM components and environmental factors in annual overlying waters of Erhai Lake

相关系数	COD <sub>Mn</sub>	Chla	DO	Np	Gp	R	pH	Eh	温度
Region I	0.686 4	-0.276 8	-0.511 5	0.272 8	0.175 9	-0.099 5	0.109 7	0.494 3	-0.574 6
Region II	0.243 6	-0.772 8*	0.383 1	0.014 5	0.008 6	-0.007 2	0.296 0	0.301 0	-0.579 7
Region III	0.358 3	0.022 3	-0.213 6	0.696 9	0.707 8*	0.373 0	0.699 2	0.040 7	-0.372 1
Region IV	0.181 7	-0.845 6**	0.655 8	-0.376 1	-0.322 9	-0.058 0	0.000 8	0.254 7	-0.691 7
Region V	-0.470 6	0.557 9	-0.031 3	-0.237 7	-0.212 3	-0.056 5	-0.362 7	-0.353 4	0.660 0

表 3 洱海 1 月上覆水 DOM 组分与水体营养盐组分间相关性

Table 3 Correlations of DOM components and nutrient components in overlying waters of Erhai Lake in January

相关系数	SRP	DTP	TP	PP	DOP	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	DTN	TN	PN	DON
Region I	-0.091 6	-0.091 6	-0.035 9	0.007 0	-0.091 6	-0.149 3	-0.525 8	-0.560 2	0.090 3	0.373 6	-0.199 9
Region II	-0.026 3	-0.026 3	0.144 9	0.113 8	-0.026 3	-0.398 0	-0.711 4*	-0.797 2*	-0.127 9	0.270 7	-0.087 6
Region III	0.547 8	0.547 8	-0.928 6**	0.865 0**	0.547 8	-0.317 3	0.317 0	-0.217 0	-0.089 6	0.017 9	0.126 0
Region IV	-0.443 0	-0.443 0	0.881 1**	0.793 2*	-0.443 0	0.097 5	-0.584 6	-0.182 6	-0.065 0	0.025 6	-0.161 4
Region V	-0.098 3	-0.098 3	0.138 7	0.135 1	-0.098 3	0.402 6	0.613 8	0.825 8*	0.111 3	-0.302 0	0.120 1

表 4 洱海 1 月上覆水 DOM 组分与水体环境因子间相关性

Table 4 Correlations of DOM components and environmental factors in overlying waters of Erhai Lake in January

相关系数	COD <sub>Mn</sub>	Chla	DO	Np	Gp	R	pH	Eh	温度
Region I	-0.660 2	0.366 6	0.149 7	0.477 9	0.379 2	0.233 2	0.486 8	0.437 6	0.156 7
Region II	-0.526 8	0.315 5	0.340 6	0.496 8	0.557 0	0.445 3	0.758 1*	0.227 7	-0.042 5
Region III	-0.681 2	0.059 6	-0.872 5**	0.039 7	-0.660 9	-0.843 3**	-0.349 6	0.376 1	0.835 6**
Region IV	0.441 7	0.097 9	0.864 9**	0.181 3	0.797 4*	0.902 7**	0.563 1	-0.335 3	-0.759 0*
Region V	0.750 7*	-0.384 4	-0.055 0	-0.539 2	-0.357 4	-0.175 4	-0.583 0	-0.371 6	-0.233 5

表 5 洱海 4 月上覆水 DOM 组分与水体营养盐组分间相关性

Table 5 Correlations of DOM components and nutrient components in overlying waters of Erhai Lake in April

相关系数	SRP	DTP	TP	PP	DOP	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	DTN	TN	PN	DON
Region I	0.515 3	0.665 7	0.725 4*	0.452 5	0.606 9	-0.133 6	-0.128 9	0.307 9	0.099 4	-0.119 2	0.402 6
Region II	0.078 8	0.096 3	0.038 9	-0.073 8	0.085 9	-0.405 0	0.534 3	-0.398 4	-0.154 7	0.124 5	-0.254 2
Region III	-0.850 3**	-0.553 7	-0.794 2*	-0.778 7*	-0.317 8	0.609 3	-0.078 0	0.265 7	-0.321 7	-0.566 0	-0.236 4
Region IV	0.396 2	0.533 3	0.474 7	0.138 0	0.493 4	-0.451 9	0.462 9	-0.429 7	-0.143 7	0.160 7	-0.205 1
Region V	-0.152 7	-0.310 7	-0.206 7	0.066 9	-0.322 2	0.403 6	-0.562 6	0.363 6	0.222 5	-0.021 2	0.243 2

表 6 洱海 4 月上覆水 DOM 组分与水体环境因子间相关性

Table 6 Correlations of DOM components and environmental factors in overlying waters of Erhai Lake in April

相关系数	COD <sub>Mn</sub>	Chla	DO	Np	Gp	R	pH	Eh	温度
Region I	0.638 9	-0.563 5	-0.547 0	0.009 7	-0.146 6	-0.506 1	0.016 2	0.324 2	-0.216 5
Region II	-0.627 1	0.190 7	0.278 2	0.074 2	0.313 4	0.811 2*	-0.536 1	-0.185 0	-0.250 5
Region III	-0.529 0	0.095 1	0.526 3	0.108 7	0.149 1	0.176 4	0.143 7	-0.028 9	0.828 1*
Region IV	-0.347 2	-0.147 9	-0.026 7	0.116 1	0.314 5	0.695 1	-0.725 0*	-0.143 5	-0.497 4
Region V	0.606 1	0.004 1	-0.202 8	-0.127 7	-0.370 1	-0.843 5**	0.673 6	0.139 3	0.269 5

表 7 洱海 7 月上覆水 DOM 组分与水体营养盐组分间相关性

Table 7 Correlations of DOM components and nutrient components in overlying waters of Erhai Lake in July

相关系数	SRP	DTP	TP	PP	DOP	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	DTN	TN	PN	DON
Region I	0.515 3	0.665 7	0.725 4*	0.452 5	0.606 9	-0.133 6	-0.128 9	0.307 9	0.099 4	-0.119 2	0.402 6
Region II	0.078 8	0.096 3	0.038 9	-0.073 8	0.085 9	-0.405 0	0.534 3	-0.398 4	-0.154 7	0.124 5	-0.254 2
Region III	-0.850 3**	-0.553 7	-0.794 2*	-0.778 7*	-0.317 8	0.609 3	-0.078 0	0.265 7	-0.321 7	-0.566 0	-0.236 4
Region IV	0.396 2	0.533 3	0.474 7	0.138 0	0.493 4	-0.451 9	0.462 9	-0.429 7	-0.143 7	0.160 7	-0.205 1
Region V	-0.152 7	-0.310 7	-0.206 7	0.066 9	-0.322 2	0.403 6	-0.562 6	0.363 6	0.222 5	-0.021 2	0.243 2

表 8 洱海 7 月上覆水 DOM 组分与水体环境因子间相关性

Table 8 Correlations of DOM components and environmental factors in overlying waters of Erhai Lake in July

相关系数	COD <sub>Mn</sub>	Chla	DO	Np	Gp	R	pH	Eh	温度
Region I	0.638 9	-0.563 5	-0.547 0	0.009 7	-0.146 6	-0.506 1	0.016 2	0.324 2	-0.216 5
Region II	-0.627 1	0.190 7	0.278 2	0.074 2	0.313 4	0.811 2*	-0.536 1	-0.185 0	-0.250 5
Region III	-0.529 0	0.095 1	0.526 3	0.108 7	0.149 1	0.176 4	0.143 7	-0.028 9	0.828 1**
Region IV	-0.347 2	-0.147 9	-0.026 7	0.116 1	0.314 5	0.695 1	-0.725 0*	-0.143 5	-0.497 4
Region V	0.606 1	0.004 1	-0.202 8	-0.127 7	-0.370 1	-0.843 5**	0.673 6	0.139 3	0.269 5

表 9 洱海 10 月上覆水 DOM 组分与水体营养盐组分间相关性

Table 9 Correlations of DOM components and nutrient components in overlying waters of Erhai Lake in October

相关系数	SRP	DTP	TP	PP	DOP	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	DTN	TN	PN	DON
Region I	0.136 3	-0.049 4	0.449 2	0.789 2*	-0.072 8	0.705 2	-0.440 0	0.153 7	0.298 7	0.228 2	-0.127 0
Region II	0.115 9	-0.011 4	0.461 4	0.751 9*	-0.032 2	0.694 4	-0.497 5	0.239 8	0.298 9	0.202 9	-0.045 9
Region III	0.111 6	-0.099 5	0.413 8	0.807 4*	-0.117 0	0.743 4*	-0.462 9	0.143 0	0.252 9	0.189 3	-0.146 6
Region IV	-0.149 6	0.620 7	0.096 3	-0.773 3*	0.630 6	-0.668 0	0.051 5	0.351 8	0.207 1	0.085 5	0.566 6
Region V	-0.110 5	-0.011 7	-0.483 9	-0.753 1*	0.008 7	-0.692 9	0.496 3	-0.229 7	-0.326 9	-0.231 5	0.052 2

表 10 洱海 10 月上覆水 DOM 组分与水体环境因子间相关性

Table 10 Correlations of DOM components and environmental factors in overlying waters of Erhai Lake in October

相关系数	COD <sub>Mn</sub>	Chla	DO	Np	Gp	R	pH	Eh	温度
Region I	0.517 2	0.173 0	0.722 7*	-0.043 3	-0.038 7	-0.008 6	-0.139 5	0.455 7	-0.561 7
Region II	0.516 9	0.176 5	0.731 1*	-0.063 9	-0.044 2	0.011 3	-0.162 4	0.401 1	-0.609 3
Region III	0.514 1	0.116 6	0.685 1	-0.062 2	-0.073 8	-0.046 2	-0.131 2	0.478 8	-0.630 0
Region IV	-0.180 0	0.356 2	-0.271 8	0.174 1	0.343 2	0.383 9	0.059 3	-0.701 8	0.469 1
Region V	-0.534 6	-0.205 7	-0.730 5*	0.039 6	0.016 9	-0.026 7	0.145 5	-0.399 3	0.594 2

总体来看,在湖泊贫营养阶段上覆水 DOM 对水体营养盐、环境和生物具有重要的影响,其中富里酸类 DOM 降解释放磷元素为生物生长提供磷源,生物残体进而形成可溶性微生物代谢产物 DOM,进一步降解释放 CO<sub>2</sub>。在中营养阶段外源污染物大量输入,使上覆水蛋白类 DOM 增加<sup>[17-18]</sup>,其对上覆水的影响增加,降解释放氮磷元素,加强浮游植物的呼吸强度等。在富营养阶段类腐殖酸 DOM 降解释放磷元

素,同时消耗水体的氧气,而藻类残体所形成的小分子 DOM 是 PP 的主要来源。

## 2.6 洱海上覆水 DOM 组分的富营养化指示意义

洱海近年来已经处于中营养向富营养转化的关键时期,DOM 组分变化能够反映湖泊水质和水生态的变化,通过云贵高原其他湖泊的对比(图 7)可见,不同湖泊 DOM 组分相比,泸沽湖上覆水 DOM 的  $P_{(1..n)}$  是洱海的 2 倍,而洱海上

覆水 DOM 的  $P_{(V, n)}$  是泸沽湖的 2 倍, 泸沽湖上覆水 DOM 的  $P_{(II, n)}$  和  $P_{(III, n)}$  均高于洱海, DOM 的  $P_{(IV, n)}$  低于洱海。程海和滇池上覆水 DOM 的  $P_{(IV, n)}$  和  $P_{(V, n)}$  高于洱海,  $P_{(I, n)}$ ,  $P_{(II, n)}$  和  $P_{(III, n)}$  均低于洱海, 滇池  $P_{(V, n)}$  高于程海, 其他 4 种组分低于程海。总体来看, DOM 的  $P_{(I, n)}$ ,  $P_{(II, n)}$  和  $P_{(III, n)}$  随着湖泊水体富营养化程度的加剧而降低,  $P_{(IV, n)}$  和  $P_{(V, n)}$  随着湖泊水体富营养化程度的加剧而增加。可见, 贫营养湖泊上覆水 DOM 以小分子的色氨酸、酪氨酸等类蛋白质和类富里酸为主, 其为浮游植物提供磷源以及影响水环境及生物活性。在富营养化湖泊上覆水 DOM 以可溶性微生物代谢产物及类腐殖酸 DOM 为主, 且随着富营养化程度的加剧类腐殖酸 DOM 占比越高。一方面富营养化湖泊 DO 含量较低, 藻类残体及微生物代谢产物难于降解为无机物, 另一方面外源有机物及氮磷输入量较大, 水体生物有充足的磷源, 在反馈作用下降解 DOM 量减少。洱海处于中营养向富

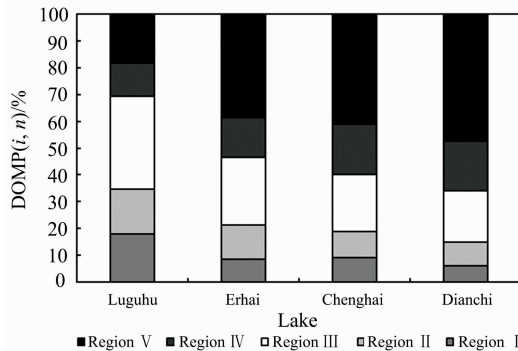


图 7 不同湖泊 DOM 三维荧光  $P_{(i, n)}$  百分比变化  
Fig. 7 EEM  $P_{i, n}$  of DOM in different lakes

营养转变的关键时期, 10 月 (Chla 含量较高)  $P_{(V, n)}$  占比最高, 已经超过程海, 特别是中部 (4 号点) 和北部 (1 号点)  $P_{(V, n)}$  占比高于滇池, 因此洱海在 9 月—10 月部分湖湾发生水华。洱海入湖河水及间隙水 DOM 的  $P_{(V, n)}$  占比较高, 如果外源 DOM 输入量持续增加, 洱海将可能进入富营养化阶段。因此, 为控制洱海富营养化进程应在控制外源的同时对沉积物进行生态修复。

### 3 结 论

洱海上覆水 DOC 含量中部较高, DOM 三维荧光  $P_{(I, n)}$ ,  $P_{(II, n)}$ ,  $P_{(IV, n)}$  南部较高,  $P_{(III, n)}$  北部较高,  $P_{(V, n)}$  中部较高。洱海上覆水体 DOM 主要以类腐殖酸为主, 其次为类富里酸, 而可溶性微生物代谢产物较少, 且中部类腐殖酸占比较高, 而南部蛋白质类 (色氨酸、酪氨酸) 物质和可溶性微生物代谢产物较高。不同季节相比, 平水期 DOC 含量较高, 外源污染物输入期 (7 月) 类蛋白质和可溶性微生物代谢产物 DOM 显著增加, DOM 生物可利用性高。藻华易发期 (10 月) 类蛋白质和类富里酸 DOM 有所降低, 类腐殖酸 DOM 显著增加, DOM 生物源较低, DOM 生物活性降低。

洱海沉积物内源释放和入湖河流主要影响上覆水中类腐殖酸 DOM, 雨水主要增加蛋白质类 DOM。在湖泊贫营养阶段上覆水 DOM 对水体营养盐、环境和生物具有重要的影响, 其中富里酸类 DOM 降解释放磷元素为生物生长提供磷源。在富营养阶段类腐殖酸 DOM 降解释放磷元素, 同时消耗水体的氧气。随着湖泊富营养化程度的加剧, 上覆水 DOM  $P_{(I, n)}$ ,  $P_{(II, n)}$ ,  $P_{(III, n)}$  所占比例呈下降趋势,  $P_{(IV, n)}$ ,  $P_{(V, n)}$  所占比例呈增加趋势。DOM 组分占比变化对湖泊富营养化具有指示作用。

### References

- [1] Chen H, Zheng B H. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20: 1762.
- [2] Hirose K. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry — Articles, 1996, 204(1): 193.
- [3] Kaiser K, Zech W. Soil Science, 1998, 163(9): 714.
- [4] He X S, Xi B D, Wei Z M, et al. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190: 293.
- [5] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 5701.
- [6] SONG Xiao-na, YU Tao, ZHANG Yuan, et al (宋晓娜, 于涛, 张远, 等). Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报), 2010, 30(11): 2321.
- [7] LI Yan-ping, WANG Sheng-ru, ZHAO Hai-chao, et al (李艳平, 王圣瑞, 赵海超, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2017, 37(4): 1189.
- [8] He X S, Xi B D, Zhang Z Y, et al. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 227.
- [9] Wolfe A P, Kaushal S S, Fulton J R, et al. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 3217.
- [10] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. Organic Geochemistry, 2009, 40: 706.
- [11] ZHANG Zhen-ke, WU Rui-jin, ZHU Yu-xin, et al (张振克, 吴瑞金, 朱育新, 等). Acta Geographica Sinica (地理学报), 2000, 55(1): 66.
- [12] SHEN Ji, YANG Li-yuan, YANG Xiang-dong, et al (沈吉, 杨丽原, 羊向东, 等). Science in China Ser. D Earth Sciences (中国科学 D 辑 地球科学), 2004, 34(2): 130.
- [13] ZHAO Hai-chao, WANG Sheng-ru, ZHAO Ming, et al (赵海超, 王圣瑞, 赵明, 等). Environmental Science (环境科学), 2011, 32(7): 1952.
- [14] State Environmental Protection Administration (国家环境保护总局). Determination Methods for Examination of Water and Wastewater



- (水和废水监测分析方法). Beijing: China Environmental Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 2002.
- [15] WANG Yi-pin, ZHANG Wei-yan, XU Chun-yan, et al(汪益嫔, 张维砚, 徐春燕, 等). Environmental Science(环境科学), 2011, 32(5): 1249.
- [16] Pullin M J, Cabaniss S E. Environmental Science & Technology, 1995, 29(6): 1460.
- [17] LIU Qi, JIANG Yuan, DING Jiao, et al(刘琦, 江源, 丁佼, 等). Journal of Natural Resources(自然资源学报), 2016, 31(7): 1231.
- [18] Li Y P, Wang S R, Zhang L. Environmental Earth Sciences, 2015, 74: 3739.

## Fluorescence Characteristics of DOM in Overlying Water of Erhai Lake and Its Indication of Eutrophication

ZHAO Hai-chao<sup>2,3</sup>, LI Yan-ping<sup>3</sup>, WANG Sheng-rui<sup>1,3\*</sup>, JIAO Li-xin<sup>3</sup>, ZHANG Li<sup>3</sup>

1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. College of Agricultural Science, Hebei North University, Zhangjiakou 075131, China

3. National Engineering Laboratory for Lake Water Pollution Control and Ecological Restoration Technology, Research Center of Lake Eco-Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

**Abstract** The composition characteristics of dissolved organic matter (DOM) have an important effect on water quality. The study on the composition characteristics of DOM in overlying water is the great significance to the indication of the lake eutrophication status. The temporal and spatial changes of DOM components in overlying water of Erhai Lake, and the relationship between DOM components and water quality factors were quantitatively analyzed by fluorescence spectroscopy regional volume integral analysis (FRI). The fluorescence characteristics of DOM components in the different source water bodies and different eutrophication levels of plateau lakes were compared and analyzed. The results showed that humic acid was the main type of DOM in overlying water of Erhai Lake, followed by fulvic acid. The contents of DOM and humic acid were higher in the middle of Erhai Lake. Tryptophan and tyrosine and other protein-like DOM were higher in the south, and a higher level of the fulvic acid DOM was in the north. During the Algal Bloom (in October), the protein DOM and the fulvic acid DOM were lower and the humic acid DOM significantly increased, and biological source DOM and biological activity of DOM decreased. The endogenous release of sediments in the Erhai Lake and its inflow rivers mainly affected the humic acid DOM in overlying water, and then the wet deposition mainly increased the protein-like DOM. During the poor nutrition stage, the fulvic acid DOM had greater impact on water quality, and in the eutrophic stage, the humic acid DOM had a great influence on water quality. Following the increase of the lake eutrophication, the proportion of the protein-like DOM and fulvic acid DOM decreased in overlying water, and then the proportion of microbial degradation products and the humic acid DOM showed an increasing trend. The proportion change of fluorescent components in DOM had an indication of the lake.

**Keywords** Dissolved organic matter (DOM); Erhai Lake; Fluorescence characteristics; The indication of eutrophication

(Received Apr. 22, 2017; accepted Feb. 9, 2018)

\* Corresponding author