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

张柳青^{1,2},彭 凯^{1,3},杨 艳²,石 玉¹,李元鹏¹,周 蕾^{1,3},周永强^{1,3}*,张运林^{1,3}

1. 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,江苏南京 210008

2. 西华师范大学环境科学与工程学院,四川南充 637000

3. 中国科学院大学,北京 100049

摘 要 运用三维荧光-平行因子分析(EEMs-PARAFAC)和室内生物培养实验,分析了洪泽湖和骆马湖有 色可溶性有机物(CDOM)生物降解特征对不同水文情景的响应。结果表明,(1)平行因子分析得到3类荧光 组分,类腐殖质 C1、类色氨酸 C2和类酪氨酸 C3。(2)经28天生物培养后,枯水期洪泽湖、骆马湖溶解性有 机碳 DOC 生物可利用性(BDOC,分别为17%±4%,15%±4%)高于丰水期(分别为5%±5%,10%± 7%),且枯水期%BDOC 高值主要分布于入湖口区域。(3)枯水期两湖泊比紫外吸收系数 SUVA254和类腐殖 质 C1 荧光强度显著高于培养前,即 Δ SUVA254和 Δ C1 为负值,而类酪氨酸荧光强度显著低于培养前,即 Δ C3 为正值,表明了枯水期类酪氨酸生物可利用性较高,产生了较为稳定的类腐殖质,增加了样品的腐殖化 程度。(4)BDOC 和%BDOC 分别与 Δ SUVA254有较好的负相关性,BDOC 及%BDOC 与 Δ C3,% Δ C3 均有较 好的正相关性。这意味着两个湖泊 CDOM 组成直接影响其生物可利用性。

关键词 洪泽湖; 骆马湖; 有色可溶性有机物; 生物可利用性; 平行因子分析 中图分类号: X143 文献标识码: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0085-06

引 言

有色可溶性有机物(chromophoric dissolved organic matter, CDOM)主要包括腐殖酸、富里酸、芳香烃类等物质,是 溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)中能够强烈 吸收紫外辐射及蓝光波段的那部分有机物,影响水体中污染 物的形态特征、迁移转化过程以及初级生产者对光的利 用^[1]。微生物降解是影响CDOM 归趋的重要过程之一,也影 响着湖泊富营养化进程,对河流或湖泊的水质优劣起到重要 作用^[2]。国际上通常规定 DOC 生物可利用性(biodegradable DOC, BDOC)为 CDOM 在一定时间段内(通常为 28 d)能被 微生物降解的程度^[5],联合运用 EEMs-PARAFAC 分析法能 够快速、准确地解析出 CDOM 降解特征。Knapik^[3]等对城市 河流 CDOM 的生物降解研究,有助于了解城市河流中有机 物质的迁移转化机制以及确定 CDOM 赋存量, Sleighter^[4]等 对河流 CDOM 生物可利用性进行了研究。因此 CDOM 的生 物可利用性的研究也是对认识 CDOM 在水体环境中作用的 前提。洪泽湖和骆马湖是南水北调东线工程重要枢纽湖泊, 其水质关系到淮河流域经济带的可持续性发展以及南水北调 的水质安全。湖泊 CDOM 的生物可利用性直接影响湖泊污 染物及重金属输移,以及营养盐循环过程和浮游生物生长, 因而在很大程度上影响湖泊水质。然而值得指出的是,目前 对上述两个湖泊 CDOM 生物可利用性研究鲜有报道^[6]。本 文探讨了不同水文情景下洪泽湖和骆马湖 CDOM 经过生物 降解后组成结构的变化特征及驱动其生物降解作用的潜在机 制,以期进一步丰富洪泽湖和骆马湖水环境相关资料,为更 好的保护其水环境健康和湖泊生态系统以及制定合理的管理 方案提供科学数据。

1 实验部分

1.1 样品采集与生物培养实验

分别在洪泽湖和骆马湖均匀布设 10 个表层采样点,于 2017 年 12 月,2018 年 6 月至 9 月进行采样(图 1)。取 Whatman GF/F (0.7 μm 孔径)滤膜过滤水样 30 mL 测定初始

收稿日期: 2019-06-18, 修订日期: 2019-09-27

基金项目:国家自然科学基金项目(41807362, 41621002),江苏省自然科学基金项目(BK20181104),中国科学院南京湖泊地理研究所启动 基金项目(NIGLAS2017QD08)资助

作者简介:张柳青,女,1994 年生,中国科学院南京地理与湖泊研究所联合培养硕士研究生 e-mail: zlq_1994@126.com * 通讯联系人 e-mail: yqzhou@niglas.ac.cn

DOC 浓度,取 0.22 μ m Millipore 滤膜过滤水样 60mL 测定 CDOM 吸收光谱和三维荧光光谱。另取 0.22 μ m Millipore 滤膜滤后水(去除微生物)100 mL 装入高温灭菌及酸洗过的 棕色玻璃瓶,同时加入 2 mL 菌种(菌种为对应样点原水)和 2 mL 营养盐,以避免培养过程中营养盐限制(将样品营养盐 提升至 80 μ mol・L⁻¹ NH⁴₄ 和 10 μ mol・L⁻¹ PO³₄),在室温 [(20±2) °C]和避光好氧条件下(每日轻晃数次)培养 28 d 后再次测定 DOC 浓度、CDOM 吸收光谱和三维荧光光谱。



图 1 洪泽湖和骆马湖采样点位置 Fig. 1 Location of sampling sites in Lake Hongze and Lake Luoma

1.2 水文数据

水文数据资料,包括 2017 年—2018 年淮河、沂河两个 控制站(分别为蚌埠和临沂)的月均流量和月均来水量以及淮 河水 系 降 雨 量 来 自 水 利 部 淮 河 水 利 委 员 会 (http:// www.hrc.gov.cn/)。

1.3 CDOM 参数测定

1.3.1 CDOM 吸收光谱及 DOC 的测定

CDOM 的吸收光谱采用 Shimazdu UV-2550 UV-Vis 分 光光度计测定。特征吸收系数 a(254)用于表征 CDOM 浓度, 比紫外吸光度 SUVA₂₅₄指示水体的腐殖化程度,其值随腐殖 化程度的增加而增大, $S_{275~295}$ 是由 275~295 nm 波长范围内 吸收系数通过指数函数拟合得到的光谱斜率,其值越大,陆 源类腐殖酸输入信号越弱^[7]。本研究使用生物培养前与培养 后的差值, $\Delta a(254)$ 、 Δ SUVA₂₅₄和 $\Delta S_{275~295}$ 等指标来表征 CDOM 相对丰度、结构组成的变化特征。DOC 浓度利用岛 津总有机碳分析仪(TOC-L)在高温环境下(680 °C)测定, BDOC 的计算方法为培养前 DOC 浓度减去培养后所得差值, 将该差值除以初始 DOC 浓度值再换算成 BDOC 的百分比。 1.3.2 三维荧光光谱测定及平行因子分析

采用 F-7000 型荧光光度计(Hitachi 公司)测定样品 CDOM 荧光激发-发射光谱矩阵(excitation-emission matrices, EEMs)。设置激发光谱范围 200~450 nm,间隔 5 nm; 发射光谱范围 250~600 nm,间隔 1 nm。首先从测得的三维 荧光光谱中扣除超纯水(Milli-Q)空白 EEMs 以进行水拉曼 散射校正,并用当天测定的超纯水 EEMs 中 350 nm 下的荧 光强度将当天所有 EEMs 定标为拉曼单位(Raman unit, R.U.)。然后采用 MATLAB 软件中的 drEEM 工具包通过 切除及插值的办法进行瑞利散射校正,内滤波效应采用每个 样品 EEMs 激发发射波长处相对应的吸光度进行校正^[8]。

采用 MATLAB R2015b 的 drEEM 工具箱 (ver. 0. 2. 0) 对 178 个(培养前后洪泽湖共 84 个,骆马湖 94 个)EEMs 矩 阵进行运算,每个矩阵对应 251 个发射波长、45 个激发波 长。数据被剖分成 6 个随机子集,取 3 个子集用于建模,另 外 3 个用于模型验证,每个 EEMs 子集均从 3 个组分逐步到 6 个组分检验,最终确定了 3 个组分模型足够解释> 99%的 EEMs 信号。本文采用荧光组分的最大荧光强度 (F_{max})表征 各组分荧光强度^[9]。使用生物培养前与培养后各组分 F_{max} 的 差值与培养前组分 F_{max} 比值的百分比,即% ΔC1,% ΔC2 和% ΔC3 来表征各荧光组分的生物可利用性特征。

1.4 数据处理

采用 SPSS23.0 软件中独立样本 t-test 和 Pearson 相关分析对数据进行分析处理,数据统计与图表绘制采用 Origin 9.5,采用 MATLAB R2015b 软件的 drEEM 工具箱进行平行因子分析建模。



图 2 2017年—2018年洪泽湖和骆马湖月均流量、 来水量以及淮河水系降雨量

Fig. 2 Monthly mean flow rate of Huai River at Bengbu and Yi River at Linyi, and the corresponding inflow discharge to the two lakes (a) in 2017—2018, and monthly mean rainfall of Huai River watershed (b)

2 结果与讨论

2.1 水文特征及划分

淮河和沂河分别是洪泽湖、骆马湖的主要人湖河流。淮 河水系 5月—9月降水量最高(88.7~179.2 mm),1月—4 月、10月—12月降水量在 24.2~64.9 mm。5月—10月蚌埠 站月均流量分别为 873.5~2 325.5 m³ • s⁻¹,1月—4月、11 月—12月较小(425.0~855.5 m³ • s⁻¹),而临沂站除 7~9 (51.35~186.5 m³ • s⁻¹)月外,其余时间月均流量较低且无 明显波动。两湖泊月均来水量变化规律与月均流量一致。本 研究将 2017年 12月和 2018年 4月划为枯水期,2018年 6 月~2018年 9月划为丰水期。

2.2 不同水文情景下 CDOM 生物可利用性特征

生物培养 28 d 后,不同水文情景下两湖泊 DOC 和 a (254)均低于培养前,且骆马湖丰、枯水期 DOC(t-test, p < 0.05, p < 0.001)和a(254)(t-test, p < 0.01, p = 0.004)培养后显著降低(见表 1)。由图 3(a)和(b)可知,两湖泊 BDOC 和%BDOC 在枯水期高于丰水期。枯水期输入的 DOC 营养限制低且冬季水样中存在较多未被充分分解的有机物质^[10]。枯水期洪泽湖%BDOC 在湖区分布较一致,因枯水期来水量和降雨量较低,湖泊水体交换缓慢,CDOM 生物可利用性在空间上受影响较小^[11]。丰水期7月和9月洪泽湖在湖区东南部%BDOC 较低,而8月在北部和中部湖区较低[图 4(c)—(e)],这可能是夏季光照充足,迁移至出湖区域输出大量降

解比较充分的 CDOM^[12]。骆马湖枯水期%BDOC 由北向南 逐渐降低,表明入湖区域 CDOM 生物可利用性较高,且迁移 过程会降低 CDOM 的生物可利用性。骆马湖丰水期7月和8 月%BDOC 也在入湖区域较高,意味着迁移过程中 CDOM 不断被降解,与洪泽湖相似[图4(h)--(j)]。



Fig. 3 The characteristics of BDOC and %BDOC in different hydrological scenarios

表 1 不同水文情景洪泽湖和骆马湖生物培养 28 d 前后 DOC, a(254), SUVA₂₅₄和 S_{275~295}的显著性水平 t 检验 Table 1 The *t*-test of the mean of DOC, a(254), SUVA₂₅₄, and S_{275~295} pre- and post-28 days of bio-incubation of Lake Hongze and Lake Luoma in different hydrological scenarios

地点	时间		$\text{DOC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$a(254)/m^{-1}$	${ m SUVA_{254}}/{ m \mu m^{-1}}$	$S_{275\sim 295}/L \cdot (m \cdot mg)^{-1}$
洪泽湖		0 d	4.58±0.77	21.24 ± 3.57	4.65 \pm 0.39	19.13±1.24
	丰水期	28 d	4. 36±0.60	20.30 \pm 2.80	4.68±0.43	19.30 \pm 1.39
		Þ	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05
	枯水期	0 d	3.45±0.52	16.27 \pm 3.23	4.71±0.50	19.13 ± 3.23
		28 d	2.84±0.39	15.46 \pm 2.86	5.44±0.63	18.20 \pm 3.12
		Þ	<0.001	>0.05	<0.001	>0.05
	丰水期	0 d	4.30±0.51	18.40 \pm 1.86	4.30±0.27	22.85 \pm 2.99
		28 d	3.88±0.72	16.82 \pm 2.44	4.37±0.27	21.42 ± 1.92
政 刀 湘		Þ	<0.05	<0.01	>0.05	<0.05
铅 与 砌	枯水期	0 d	3.64±0.28	15.82 \pm 1.49	4.35±0.27	22.88±1.44
		28 d	3.11±0.24	14.48 \pm 1.29	4.66 \pm 0.36	21.60 \pm 1.41
		þ	<0.001	=0.004	=0.003	= 0.007

2.3 荧光组分变化特征

2.3.1 EEMs-PARAFAC 荧光组分鉴别

对培养前后的全部水样荧光数据进行 EEMs-PARAFAC 分析鉴定出紫外区类腐殖质 C1($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 250/420 \text{ nm}$),类 色氨酸 C2($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 230$, 285/348 nm)和类酪氨酸 C3($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 275/316 \text{ nm}$)3个荧光组分^[6,9](图 5)。组分 C1 来源于 陆源输入,还包括微生物作用后或浮游植物的降解产生,类 蛋白组分 C2 和 C3 普遍存在淡水和海水中,与浮游植物初级 生产力、微生物矿化以及人类污染物排放等过程相关^[6]。 2.3.2 不同水文情景下荧光组分生物可利用性特征

由图 6 和表 2 可知,枯水期骆马湖类酪氨酸荧光强度显 著低于培养前(*t*-test, p < 0.001),类腐殖质和类色氨酸显著 增多(*t*-test, p < 0.001, p = 0.002)。洪泽湖荧光组分变化规 律与骆马湖相同,这意味着两湖泊类酪氨酸的活性较高,导



图 4 洪泽湖和骆马湖%BDOC 时空分布

Fig. 4 Spatial and temporal variability of %BDOC in Lake Hongze and Lake Luoma





致类腐殖质累积。而丰水期洪泽湖两种类蛋白荧光组分和骆 马湖类色氨酸荧光强度略微高于培养前,Wilson^[14]等也有相 同的发现,这与不同季节 CDOM 来源的差异以及细菌的裂 解作用有关。此外,不同水文情景下两湖泊 Δ SUVA₂₅₄ 为负 值,其中枯水期两湖泊 SUVA₂₅₄ 显著高于培养前(*t*-test, *p*< 0.001,*p*=0.003)。除洪泽湖丰水期外,两湖泊 Δ S_{275~295} 均 为正值,且骆马湖丰、枯水期样品 S_{275~295} 值均显著低于培养 前(*t*-test, *p*<0.05, *p*=0.007)(表 1)。表明 CDOM 微生物 降解活性变低且腐殖化程度增加,进一步印证微生物作用导 致不稳定组分向稳定组分的转化,即类腐殖质的累积^[13]。

2.4 相关性分析

洪泽湖、骆马湖在不同水文情景下 BDOC 和%BDOC 分 别与 ΔSUVA254显著负相关,BDOC 与 ΔC3 和%ΔC3 均显著 正相关,%BDOC 与 ΔC3 和%ΔC3 也成显著正相关,进一步 印证了不同水文情景下两个湖泊微生物对类酪氨酸利用性较强,微生物作用会增加 CDOM 的腐殖化程度(见图 7)。

3 结 论

洪泽湖、骆马湖枯水期 CDOM 生物可利用性高于丰水 期,并且在不同水文情景微生物作用 28 d 后 SUVA₂₅₄均增 大,尤其是枯水期类酪氨酸组分 F_{max}显著降低和类腐殖质 F_{max}的增加,表明了两湖泊微生物会优先利用不稳定的类酪 氨酸,并转化为类腐殖酸,因而培养后 CDOM 样品腐殖化程 度有所升高。丰水期两湖泊类蛋白组分经生物培养后 F_{max}有 所增加,不同季节 CDOM 来源存在差异,影响了 CDOM 生





水文情景下3种荧光组分的变化



致谢:感谢邹伟、郭锐、邢晓晟、刘宁超及张成英等同 志在野外及室内试验过程中给予的帮助。

表 2 不同水文情景洪泽湖和骆马湖生物 培养 28 d前后荧光组分 t 检验

 Table 2
 The t-test between the mean of the three fluorescent components pre- and post-28 days of bio-incubation of Lake Hongze and Lake Luoma in different hydrological scenarios

地点	时间		C1/R. U.	C2/R. U.	C3/R. U.
		0 d	0.77 \pm 0.15	0.43 ± 0.15	0.31 ± 0.15
	丰水期	28 d	0.74 ± 0.14	0.44 ± 0.13	0.38 \pm 0.14
洲泽湖		Þ	>0.05	>0.05	>0.05
供伴砌	枯水期	0 d	0.53 ± 0.20	0.41 ± 0.15	0.31 \pm 0.15
		28 d	0.58 ± 0.20	0.58 ± 0.64	0.26 ± 0.14
		Þ	>0.05	>0.05	>0.05
		0 d	0.62 ± 0.12	0.60 ± 0.10	0.58 ± 0.19
	丰水期	28 d	0.62 ± 0.13	0.64 ± 0.13	0.53 ± 0.13
政 己,湖		Þ	>0.05	>0.05	>0.05
31 - 191	枯水期	0 d	0.45 ± 0.09	0.61 ± 0.09	0.58 ± 0.09
		28 d	0.60 ± 0.07	0.70 ± 0.08	0.44 ± 0.05
		Þ	<0.001	=0.002	< 0.001





Fig. 7 The relationships between BDOC, %BDOC and Δ SUVA₂₅₄, Δ C3 and % Δ C3, respectively

References

- [1] Wang M, Chen Y. Chemosphere, 2018, 201: 96.
- [2] Meng J, Yu Z, Yao Q, et al. Marine Chemistry 2015, 168: 124.
- [3] Knapik H G, Fernandes C V S, de Azevedo J C R, et al. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(3): 104.
- [4] Sleighter R L, Cory R M, Kaplan L A, et al. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2014, 119(8): 1520.
- [5] Saadi I, Borisover M, Armon R, et al. Chemosphere, 2006, 63(3): 530.
- [6] Ma Y J, Li X Y, Wilson M, et al. Ecological Engineering, 2016, 95: 206.
- [7] Stedmon C A, Markager S. Limnology and Oceanography, 2005, 50(2): 686.
- [8] Zepp R G, Sheldon W M, Moran M A. Marine Chemistry, 2004, 89(1-4): 15.

- [9] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Marine Chemistry, 2003, 82(3-4): 239.
- [10] Wickland K P, Aiken G R, Butler K, et al. Global Biogeochemical Cycles, 2012, 26(4): GBOE03.
- [11] Hu B, Wang P, Qian J, et al. Journal of Great Lakes Research, 2017, 43(6): 1165.
- [12] Sankar M, Dash P, Singh S, et al. Journal of Environmental Sciences, 2019, 77: 130.
- [13] Hur J, Lee B M, Shin H S. Chemosphere, 2011, 85(8): 1360.
- [14] Wilson H F, Raymond P A, Saiers J E, et al. Marine Freshwater Research, 2016, 67(9): 1279.

The Bioavailability Characteristics of CDOM in Lake Hongze and Lake Luoma under Different Hydrological Scenarios

ZHANG Liu-qing^{1,2}, PENG Kai^{1,3}, YANG Yan², SHI Yu¹, LI Yuan-peng¹, ZHOU Lei^{1,3}, ZHOU Yong-qiang^{1,3*}, ZHANG Yun-lin^{1,3}

- State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China
- 2. College of Environment Science and Engineering, China West Normal University, Nanchong 637000, China
- 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract We investigated the bioavailability characteristics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in different hydrological scenarios of Lake Hongze and Lake Luoma using bio-incubation experiments coupled with excitation-emission matrices and parallel factor analysis (EEMs-PARAFAC). The results showed that (1) Three fluorescent components were obtained using PARAFAC, including a humic-like C1, a tryptophan-like C2 and a tyrosine-like C3. (2) After 28 days of bio-incubation, the bioavailability of dissolved organic carbon (BDOC) in Lake Hongze and Lake Luoma in dry season $(17\% \pm 4\%$ and $15\% \pm 4\%$) was higher than that in flood season $(5\% \pm 5\%$ and $10\% \pm 7\%$), and the high %BDOC values of the two lakes were mainly distributed in the inflowing river mouths. (3) The specific absorbance at 254 nm SUVA₂₅₄ and humic-like components in the two lakes during dry season was significantly higher than that pre-bio-incubation, and Δ SUVA₂₅₄ and Δ C1 were negative. The tyrosine-like component was significantly lower than that pre-bio-incubation and Δ C3 was positive, indicating that the microorganisms preferentially utilized the less stable tyrosine-like component in the dry season, and produced more stable humic-like C1 and also increased the humification of the samples collected from the two lakes. (4) There were significant negative correlations between BDOC, %BDOC and Δ SUVA₂₅₄, Δ C3, % Δ C3, respectively. These results indicated that CDOM optical composition directly affects its bioavailability in the two lakes.

Keywords Lake Hongze; Lake Luoma; Chromophoric dissolved organic matter (CDOM); Bioavailability; Parallel factor analysis (PARAFAC)

(Received Jun. 18, 2019; accepted Sep. 27, 2019)

* Corresponding author