

基于荧光指纹的土门西沟小流域农业面源溯源研究

刘卓然¹, 金中天¹, 姜佳玉¹, 李佳澄¹, 陈大地², 陈磊¹, 沈珍瑶¹

(1. 北京师范大学环境学院, 北京 100091; 2. 北京市生态环境保护科学研究院, 北京 100037)

摘要:于2022—2023年采集密云水库的典型农业小流域土门西沟小流域内源样品构建指纹库,采集7、8月河道6个重点断面水样进行三维荧光光谱测定,通过平行因子分析解析小流域氮素来源。结果表明:研究区氮平均质量浓度为7.92 mg/L,主要形态为硝态氮;通过结合荧光激发发射矩阵与平行因子分析共解析出4种荧光组分,主要包括两种类腐殖质组分(C1、C2)及类蛋白组分(C3、C4),C1与农业有机肥施用有关,C2与堆肥有关,C3、C4主要来自农村生活污水或未分解的尿素化肥;研究区农村生活污水荧光指数平均值约为2.16,土壤浸提液荧光指数平均值约为1.83,农村生活污水在8月对农业面源约贡献35%;小流域丰水期水质波动主要与类腐殖质C1、C2组分相关,应对研究区有机肥带来的农业面源给予关注并加强管控。

关键词:农业面源污染;水污染溯源;荧光指纹法;平行因子分析;密云水库;土门西沟小流域
中图分类号:X321 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2024)05-0131-10

Research on agricultural non-point source traceability of Tumenxigou small watershed based on fluorescence fingerprint//LIU Zhuoran¹, JIN Zhongtian¹, JIANG Jiayu¹, LI Jiacheng¹, CHEN Dadi², CHEN Lei¹, SHEN Zhenyao¹
(1. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100091, China; 2. Beijing Municipal Research Institute of Eco-Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: Endogenous samples from the typical agricultural small watershed of Tumenxigou in Miyun Reservoir from 2022 to 2023 was collected to construct a fingerprint database. Six key sections of the river channel were collected in July and August for three-dimensional fluorescence spectroscopy determination, and the nitrogen sources of the small watershed were analyzed through parallel factor analysis. The results showed that the average mass concentration of nitrogen in the study area was 7.92 mg/L, and the main form was nitrate nitrogen. By combining the parallel factor analysis method with the excitation emission matrix, four fluorescent components were identified, mainly including two types of humus components (C1, C2) and protein like components (C3, C4). C1 is related to the application of agricultural organic fertilizers, C2 is related to composting, and C3 and C4 mainly come from rural domestic sewage or undecomposed urea fertilizers. The average fluorescence index of rural domestic sewage in the study area is about 2.16, and the average fluorescence index of soil leachate is about 1.83. Rural domestic sewage contributed about 35% to agricultural non-point sources in August. The fluctuation of water quality during the flood season in small watersheds is mainly related to the C1 and C2 components of humic substances. Therefore, attention should be paid to and control should be strengthened for the agricultural non-point sources brought by organic fertilizers in the study area.

Key words: agricultural non-point source pollution; water pollution traceability; fluorescence fingerprinting method; parallel factor analysis; Miyun Reservoir; Tumenxigou small catchment

当前我国农村地区点源污染已经得到较好控制,而来源广泛分散的农业面源污染已经成为农业小流域关注的重点^[1]。农业面源污染是指在农业生产过程中由于化肥、农药、地膜等不合理使用以及畜禽水产养殖过程中对其废弃物的不当处理产生

氮、磷、有机质等营养物质,在降水与地形驱动下进入自然环境中并造成的污染^[2]。近年来,极端降雨事件时有发生,汛期农业面源污染是农业小流域水质波动的主要原因。为摸清农业面源污染物来源与贡献,选择快速便捷且安全高效的水污染溯源方法

基金项目:国家自然科学基金项目(U2340219);北京市自然科学基金项目(8242032);北京师范大学高校基本科研业务费科研创新人才培育项目

作者简介:刘卓然(1998—),女,硕士研究生,主要从事水污染溯源研究。E-mail:zhuoranjune@163.com

通信作者:陈磊(1982—),男,教授,博士,主要从事面源模拟与防控、流域三水融合研究。E-mail:chenlei1982bnu@bnu.edu.cn

极为重要。目前常用的水污染溯源方法主要包括试验法与模型模拟法^[3-4]。其中试验法主要包括特征化合物指数法、同位素溯源方法、微生物法以及指纹图谱法^[5-6]；模型模拟法主要包括水文模型法、经验统计模型法以及受体模型法等^[7-9]。模型模拟法需要大量数据支撑,对于很多缺资料的农业小流域而言难以获取相应数据从而导致模拟结果出现较大偏差。而在试验法中同位素溯源是目前最为成熟且应用最为广泛的方法之一,但是在应用同位素方法进行溯源时,面临价格昂贵、测试过程中因分馏效应而导致测试结果不可靠以及容易对测试水体产生二次污染等诸多问题^[10]。而荧光激发发射矩阵(excitation-emission matrix, EEM)光谱近年来被广泛应用于表征溶解性有机物特征^[11],其检测速度快、灵敏度高且不会对水体环境造成二次污染,而 EEM 结合平行因子分析(EEM-parallel factor analysis, EEM-PARAFAC)也被广泛应用于地表水体污染溯源工作中。EEM-PARAFAC 通过构建以三维荧光光谱发射波长和激发波长为纵横坐标的二维平面,监测水体中的荧光强度并将其投影到坐标系中,形成荧光强度谱图,在一定浓度范围内,不同荧光有机物的激发光与发射光的波长是固定的,基于此可以判断水体中所包含的有机物种类与浓度,实现农业面源污染物定性及定量确定。

密云水库作为京津冀地区第一大水库,是北京市主要供水水源地,具有极高战略地位,因此对其周边重点农业小流域面源污染物来源进行解析意义重大^[12-13]。本文以密云水库东岸土门西沟小流域为研究对象,采用 EEM-PARAFAC 法解析关键断面水质三维荧光光谱特征和关键光谱指标并最终确定流域内主要荧光组分与源贡献构成,以期为密云水库周边农业小流域源解析与管控提供参考。

1 研究区概况与样品采集

土门西沟小流域隶属于北京市密云区北庄镇,地处北京地表饮用水源地密云水库东岸 5 km 处(40°28'N~40°30'N、117°7'E~117°10'E),流域面积约为 3.49 km²。流域内主要包括北沟、中沟、南沟 3 条沟道,分布于流域的北部、中部及南部^[14-15]。土门西沟小流域属亚热带大陆性季风气候,降雨多集中于夏季(6—9 月),流域开口方向朝东,西面是陡峭的四棱山,云雨层从流域东面和东南面进入后极易形成局部短时强降雨,产生大量地表径流。土门西沟小流域是密云水库典型的农业小流域,流域内以农业人口为主,截至 2019 年底,总人口约为 330 人。当地畜禽养殖模式主要为农户散养,流域内无规模化养殖场,当地主要农作物为核桃、板栗以及玉米等,林地约占 57.78%,农用地约为 13.62%,园地约占 26.52%^[16]。流域内无污水处理厂及管网系统,农村生活污水通过排污管直排入河。

为实现研究区内种植业源、畜禽养殖源和农村生活源的精准溯源,于研究区主要河道南沟布设 10 个水样采样点(图 1),其中 HD1~6 为河道主要断面采样点,Y1~4 为分别受畜禽养殖源与 3 个生活源排口影响的关键断面采样点。由于土门西沟小流域河道在平水期、枯水期均处于干涸状态,采集土门西沟小流域 2022 年 7—9 月与 2023 年 7—8 月丰水期河道未断流月份的水样,每月采集 3 次,每个点位采集两组平行水样,共采集 270 个水样。其中 2022 年 8 月中旬、2023 年 7 月中旬、2023 年 8 月上旬的水样为降雨后采集的样品。同时采集河道监测断面周边不同农用地类型土壤,土壤采样点布设位置如图 1 所示,其中 F1~F4 为林地土壤采样点,D1~D4 为耕地土壤采样点,G1~G4 为园地土壤采

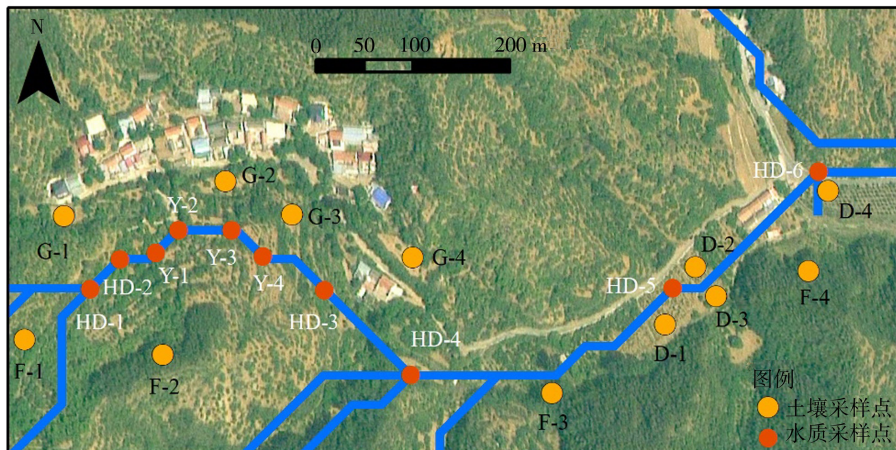


图 1 研究区采样点位分布

Fig. 1 Distribution of sampling points in study area

样点。基于前期调研走访确定流域内主要源包括种植业污染、散养畜禽污染和农村生活污染 3 类,于 2022 年 7—9 月与 2023 年 7—8 月共计采集 20 个农村生活污水样品、50 个不同农用地类型(耕地、园地、林地)土壤样品和 5 个畜禽粪便堆肥样品,源样品采样时间与水样采集时间一致。

水样采集采用高密度聚乙烯样品瓶在河道关键断面及流域出口进行取样,取样前将瓶子用自来水彻底清洗,然后用 Milli-Q 生产的纯净水冲洗 3 次^[17]。野外采样后,将样品瓶置于保温箱中低温黑暗保存,并于当天置于 4℃ 冷藏箱中保存^[5]。土壤样品使用原状土壤取样钻采集 0~20 cm 的表层土。畜禽粪便堆肥样品采集使用取样铲,采集均匀、分散的堆肥样,将采集的土壤及畜禽粪便堆肥样品做好标记,置于自封袋中并于保温箱中低温黑暗保存,当天进行后续预处理试验操作。将雨水采集器放置在流域内开放、平整且远离其他源干扰的区域进行大气湿沉降样品的收集。

2 研究方法

2.1 试验方法

挑出土壤样品中的碎石块、动植物残体等杂物和畜禽粪便堆肥中动物羽毛等杂物,取 10 g 新鲜土壤/粪便堆肥,使用 Milli-Q 生产的纯净水按固液比 1:10 混合,并置于摇床中震荡 16 h,随后进行离心操作,得到土壤浸提上清液。将水样和土壤、畜禽粪便浸提样过 0.45 μm 滤膜(津腾针式过滤器)。将样液置于 4℃ 冷藏箱中保存待后续分析^[14]。

使用日立 HITACHI 分子荧光光谱仪(F4600),激发光源为 150-W 氙弧灯,将 PMT 电压设为 700 V,激发波长(E_x)设置为 200~500 nm,扫描间隔为 5 nm,发射波长(E_m)设置为 300~600 nm,扫描间隔为 2 nm,设置扫描速度为 1 200 nm/min。首先测定纯水的荧光光谱,再进行样液测定,并在后续测定中减掉纯水的荧光光谱,以去除部分拉曼散射峰和瑞利散射峰^[17]。总氮采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定,氨氮采用水杨酸分光光度法测定,硝态氮采用紫外分光光度法测定,总磷采用钼酸铵分光光度法测定。

2.2 溯源分析方法

2.2.1 水质指纹分析

使用日立 HITACHI 分子荧光光谱仪(F4600)测试得到水样及源样本三维荧光光谱图与数据矩阵,将数据矩阵输入 Matlab2020b,得到包含仪器噪音、环境噪音等不符合后续处理与分析的非三线因素。使用 Matlab2020b 中的 drEEM 工具箱对非三线

性因素进行去除,得到水样及源样本的三维荧光光谱图。三维荧光指纹等高线是一个由 E_x 和 E_m 以及最大荧光强度(F_{max})构成的矩阵,通过矩阵相似性计算进一步实现荧光图谱的相似度分析,计算公式为

$$r = \frac{\sum_i \sum_j (a_{ij} - \bar{A})(b_{ij} - \bar{B})}{\sqrt{\sum_i \sum_j (a_{ij} - \bar{A})^2 [\sum_i \sum_j (b_{ij} - \bar{B})^2]}} \quad (1)$$

$(i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n)$

式中: r 为 A 、 B 两个三维荧光光谱矩阵的相似度; a_{ij} 、 b_{ij} 分别为荧光矩阵 A 和荧光矩阵 B 的元素; m 、 n 为矩阵的行列数; \bar{A} 、 \bar{B} 分别为荧光矩阵元素的均值。

2.2.2 荧光指标分析

三维荧光分析中荧光指数 F_1 、新鲜度指数 F_{PI} 、自生源指数 B_{IX} 以及腐殖化指数 H_{IX} 等荧光参数在水污染溯源中具有比较重要的意义。 F_1 常用来识别污染物是内源污染还是陆源污染,一般认为 $F_1 < 1.4$ 为陆源污染, $F_1 > 1.8$ 为内源污染, $1.4 \leq F_1 \leq 1.8$ 为内源与陆源的双重污染^[18]。 F_{PI} 通过比较特定波长下的荧光强度来评估样品中有机物的生物可利用性或利用其降解状态评估水体中有机物的生物降解程度及新鲜度。 B_{IX} 常用来评估自生源贡献^[19],一般认为 $B_{IX} < 0.8$ 表示水体溶解性有机物污染主要由陆源贡献, $B_{IX} > 1.0$ 表示水体溶解性有机物污染主要由藻类或细菌等自生源贡献, B_{IX} 值越大,其所表现的类蛋白组分贡献也越大^[20]。 H_{IX} 则与腐殖化程度有关,腐殖化程度越大, H_{IX} 值越高^[21],一般认为 $H_{IX} < 3.0$ 时水体腐殖化程度不高,水体溶解性有机物一般来源于微生物等自生源; $3.0 \leq H_{IX} \leq 6.0$ 时水体自生源特征变弱,腐殖化程度加强; $H_{IX} > 6.0$ 时水体腐殖化程度较强,指示陆源污染^[22-23]。

研究区河流地处山地,坡度较大,丰水期 8 月河流流速较快,研究区无工业点源,农村生活污水是唯一源类型的污染源,与 Lin 等^[11]研究区相似(河流内源污染较少,河流短小且水流较快,能够确保溶解性有机物几乎没有分解),因此采用其提出的基于荧光指标计算点源贡献量的公式:

$$\begin{cases} F_1 = \alpha F_{IPS} + \beta F_{INPS} \\ \alpha + \beta = 1 \end{cases} \quad (2)$$

式中: F_{IPS} 为农村生活污水 F_1 的平均值; F_{INPS} 为其他农业面源污染的 F_1 平均值(以土壤浸提液的 F_1 平均值表示); α 、 β 为系数。

2.2.3 平行因子分析

自然水体中污染物来源复杂,为将水样荧光指纹分解为独立的荧光组分,采用三线分解方法对

流域出口水样进行平行因子分析得到荧光组分构成。三线性分解方法是指将因子分解为一个核心矩阵以及两个负载矩阵,相关分析在 Matlab2020b 中的 drEEM 工具箱上完成。在进行平行因子分析前使用 drEEM 工具箱对荧光图谱进行拉曼散射和瑞利散射的去除,并进行插值处理。在此基础上对数据进行探索性分析,将通过核心一致性检验以及分解谱线形状检验的模型作为初步模型,然后再进行拆半检验以及残差比较,最终导出最佳分解模型并得到分解组分。

3 结果与分析

3.1 水质时空变化特征

土门西沟小流域河道水样呈弱碱性,pH 值为 7.9~9.1,平均值为 8.4。研究区丰水期氮污染较为严重,总氮质量浓度为 0.32~16.07 mg/L,平均质量浓度为 7.92 mg/L,超过 GB3838—2002《地表水环境质量标准》中地表水 V 类标准,最高值出现在每年 8 月;总氮超标的主要形态为硝态氮,质量浓度为 0.05~11.90 mg/L,平均质量浓度为 7.24 mg/L,变化特点也与总氮相似,最大值出现在每年 8 月;氨氮质量浓度较低,为 0.05~0.32mg/L,平均质量浓度为 2.79 mg/L,达到地表水 II 类标准,7 月氨氮质量浓度高于 8 月;总磷质量浓度为 0.02~1.36 mg/L,平均质量浓度为 0.23 mg/L,基本处于 II 类、III 类标准水平,最高值出现在 9 月,7、8 月总磷质量浓度相对较低。由图 2 可见,从空间分布来看,受生活源排

口影响断面 Y-2 氨氮的质量浓度明显较高,受养殖源排口影响的断面 Y-1 总氮及硝态氮质量浓度较高。

Guo 等^[24]的研究表明,生活污水是造成氨氮质量浓度升高的主要原因。一般来说,受生活污水影响的地区在降水量增加的情况下,氨氮质量浓度会在雨水的稀释作用下降低,与本文得到的结果一致。由图 2 可见,在降水较为丰沛的 8 月氨氮质量浓度较低,这表明研究区氨氮的主要污染来源是生活污水。硝态氮是面源污染的重要指标,Guo 等^[25]的研究表明土壤硝酸盐浸出是河道硝酸盐指标上升的重要原因,任军等^[3]指出地表水中硝酸盐源有 50% 以上来源于氮肥在土壤中的残留。研究区内耕地的主要种植类型为玉米,一般在每年 4 月下旬或 5 月初进行播种并施加基肥(尿素等化肥),夏季(7—8 月)进行追肥;林地主要为经济林,种植核桃树及栗子树,一般在每年 9—10 月施加一次基肥,次年 6—7 月进行追肥。园地因为其种植种类多样,一年四季种植不同作物,因此几乎每个月都有施肥活动的进行。研究区在前期施肥与降水量增大的基础上,8 月硝态氮质量浓度显著上升,表明降水与施肥是硝态氮面源污染的重要驱动。

此外,研究区受“杜苏芮”台风影响发生“23·7”特大暴雨事件,据统计本次极端降雨事件在北京境内总降水量达到 54.3 亿 m³,是同期的 1.9 倍,暴雨强度、体量及峰值均非常高,属典型的短时强降雨^[26]。本文将 2022 年丰水期流域出口水样作为常

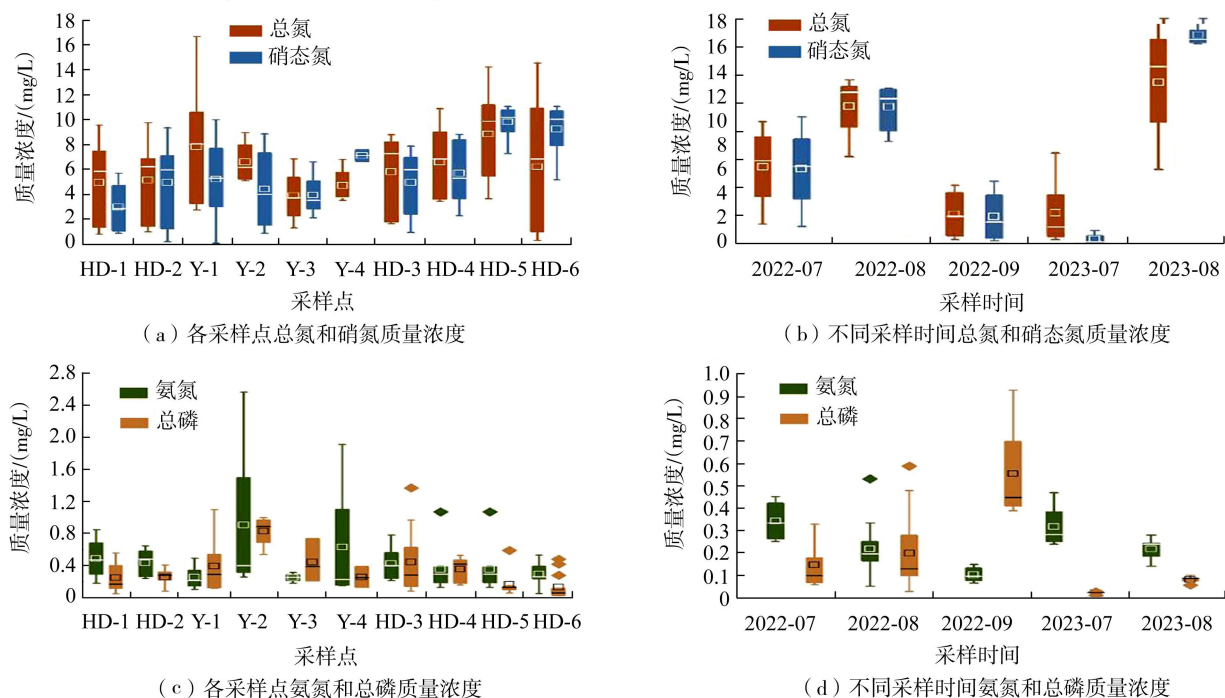


图 2 研究区水质指标时空变化箱型图

Fig. 2 Spatiotemporal variation in concentration of water quality indexes of study area

规丰水年样品,2023年8月上旬流域出口水样作为极端降雨期样品,对比极端降雨发生前后以及极端降雨与常规丰水期流域出口污染物质量浓度变化,结果表明,极端降雨使总氮和硝态氮质量浓度有较为明显的上升,极端降雨前二者质量浓度分别为0.32 mg/L和0.05 mg/L,极端降雨后分别为16.1 mg/L和11.9 mg/L;而氨氮与总磷质量浓度略有上升,极端降雨前二者质量浓度分别为0.27 mg/L和0.02 mg/L,极端降雨后二者质量浓度分别为0.28 mg/L和0.1 mg/L。说明研究区丰水期总氮质量浓度异常主要与面源污染有关,氨氮污染与农村生活污水的排放有关。

3.2 农业污染源荧光指纹特征

对研究区内种植业、畜禽养殖和农村生活3类源中的6种农业污染源(板栗专用肥、尿素化肥、农村生活污水、鸡粪堆肥、地面径流、大气湿沉降)进行了三维荧光光谱分析,结果如图3所示。表1为研究区农业污染源荧光指纹参数。三维荧光光谱分析中,通常利用 E_x/E_m 值来描述荧光峰位置,由图3和表1可见,研究区内主要用的两种肥料(板栗专

用肥和尿素)的荧光指纹均表现出单峰特点(板栗专用肥: $E_x/E_m = 455/534$;尿素: $E_x/E_m = 275/310$),板栗专用肥指示高激发波长类腐殖酸,对应传统的M峰,UVA类腐殖酸主要由微生物源有机质组成,在微生物腐殖化过程中产生^[15-16]。本文试验所用的板栗专用肥主要由养殖场动物(鸡、羊、兔等)粪便等堆肥发酵而成,属有机肥,这也与张晓亮等^[27-29]的有机肥峰值位置结果相符。本文试验也采集了研究区的鸡粪堆肥($E_x/E_m = 380/464$),鸡粪堆肥样品主要表现为C峰,指示类腐殖质物质,传统鸡粪堆肥与商品有机肥相比,其有机成分较为简单,但二者均属类腐殖质。尿素化肥主要表现为B峰,指示类蛋白物质(属长波处类酪氨酸)。农村生活污水($E_x/E_m = 275/348$)主要为长波处类色氨酸(属类蛋白)物质,对应传统的T1峰,常见于垃圾渗滤液及生活污水中^[30]。与种植业污染不同的是,农村生活污水样品的峰表现为明显的类蛋白特征,且会稳定存在于水体中,因此在农业面源污染的溯源中具有重要意义^[31]。地面径流($E_x/E_m = 300/326$)主要为类色氨酸物质,对应于传统的T

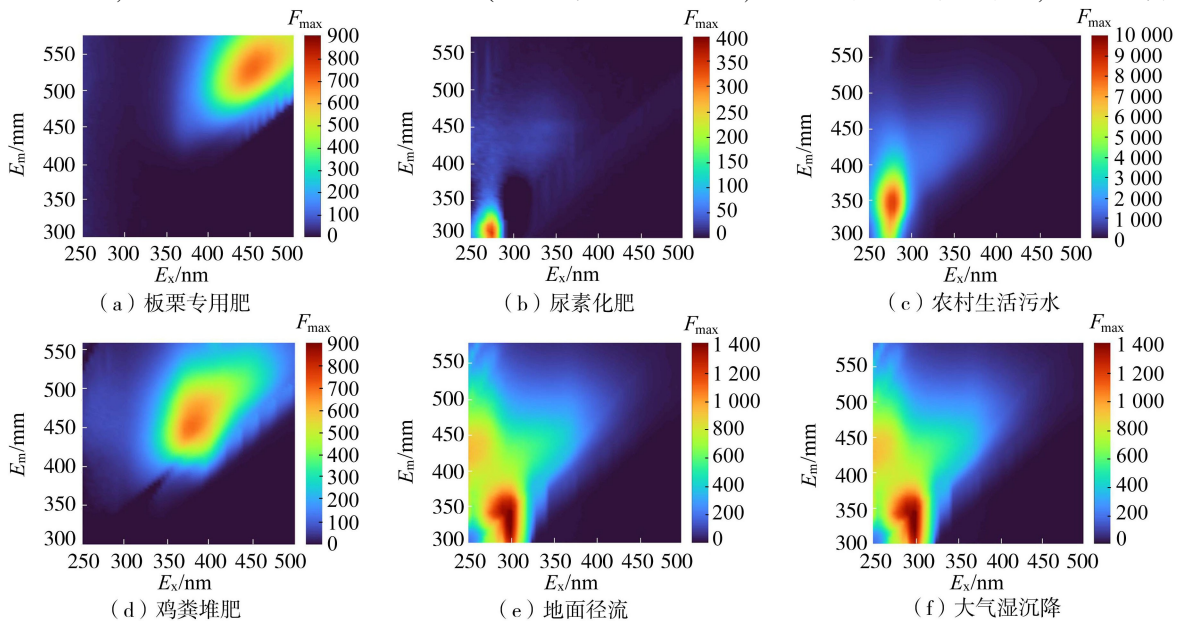


图3 研究区不同农业污染源荧光指纹特征

Fig. 3 Fluorescence fingerprint characteristics of different agricultural pollution sources in study area

表1 研究区农业污染源荧光指纹参数

Table 1 Fluorescence fingerprint parameters of agricultural pollution sources in study area

污染源	荧光种类	荧光峰种类	荧光峰位置参数		文献中荧光峰位置参数	
			E_x/nm	E_m/nm	E_x/nm	E_m/nm
板栗专用肥	UVA类蛋白	M峰	300~370	420~480	455 ^[15-16]	534 ^[15-16]
尿素化肥	类酪氨酸	B峰	270~280	300~320	275 ^[31]	310 ^[31]
农村生活污水	类色氨酸	T1峰	275	340~350	275 ^[30]	348 ^[30]
鸡粪堆肥	类腐殖质	C峰	350~440	430~510	380 ^[30]	464 ^[30]
地面径流	类色氨酸	T峰	250~300	330~380	300 ^[15-16]	326 ^[15-16]
大气湿沉降	类色氨酸、类蛋白或类苯酚	T峰	270~280	320~350	280 ^[31]	336 ^[31]

峰。研究区地面多为土质路面,在调研过程中发现村民对于生活污水的处理较为随意,除随管道进入污水管网,另外一部分会随意倒向地面,在发生降雨事件时,会形成地面径流汇入沟道,在荧光图谱上的表现与生活污水极为相似,但因为农村土质路面中存在多种有机质,地面径流所表现出的荧光图谱比生活污水图谱要更为复杂。大气湿沉降($E_x/E_m = 280/336$)出现的主要峰对应传统的 T 峰,但观察其光谱发现许多细小的峰,这说明大气湿沉降中的溶解性有机物组成成分十分复杂。

图 4 为研究区不同土地利用类型土壤荧光指纹特征。由图 4 可见,同一月份不同土地利用类型的荧光指纹图谱没有显著差异,但最大荧光强度不同,荧光峰主要出现在类腐殖质以及类蛋白质两个区域内,这与 Lin 等^[11]研究的结果一致。结合上述源荧光指纹图谱分析,这可能与种植业施用的有机肥和化肥有关。对比同一土地利用类型不同月份的荧光指纹特征,发现无论是荧光峰出现位置还是荧光强度均有一定差异。耕地在 3 月主要表现出类腐殖质峰,而几乎没有类蛋白峰出现,在 7 月的两个样品中则出现了类蛋白峰,且荧光强度出现了较为明显的升高,尤其是在 7 月下旬采集的样品显示出更为强烈的类蛋白质指示,这可能与 7 月以化肥的形式对

耕地进行了追肥处理有关。根据前期施肥的调研结果分析,研究区经济林地土壤样品以及园地样品其荧光峰出现位置与荧光强度也与施肥活动有关,如经济林地一般在次年 6—7 月进行追肥,7 月经济林地荧光指纹出现较为明显的类蛋白峰,指示尿素等化肥的施用。

3.3 水质荧光指纹特征

根据研究区水质指标变化特征分析,每年 8 月面源污染最为严重,因此对 8 月流域出口水样进行三维荧光光谱分析,结果见图 5。由图 5 可见,流域出口水样表现出多峰特征,较为明显的峰出现在类腐殖质 A 峰, ($E_x/E_m = 260 \sim 265/440 \sim 445$),此外类腐殖质 C 峰($E_x/E_m = 320 \sim 330/425$)也较为明显,类蛋白质 B 峰($E_x/E_m = 270/310$)的荧光强度则较弱。研究区土壤浸提液同样表现出较为明显的多峰特点,与流域出口水样特征相似,腐殖质 A 峰($E_x/E_m = 260 \sim 265/440 \sim 445$)较为明显,荧光强度较高;类腐殖质 C 峰($E_x/E_m = 320 \sim 330/425$)相对较弱,而林地则表现出较为明显的类蛋白质 B 峰($E_x/E_m = 270/310$)特点。将图 5 与《基于水质荧光指纹的污染溯源监测技术指南(试行)》中常见源典型荧光指纹及本研究构建的农业面源荧光指纹图库对比,发现 8 月流域出口水质表现出农村生活污水

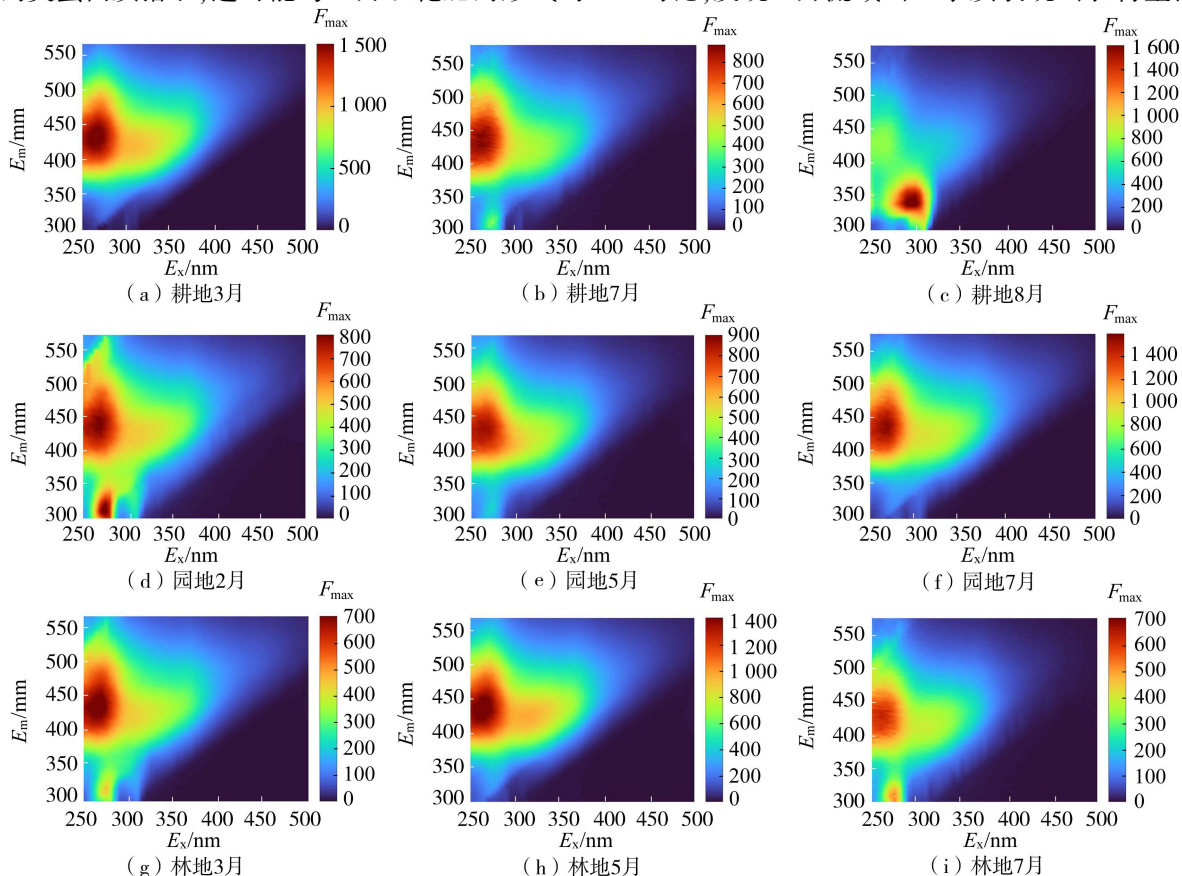


图 4 研究区不同土地利用类型土壤荧光指纹特征

Fig. 4 Fluorescence fingerprint characteristics of soils with different land use types in study area

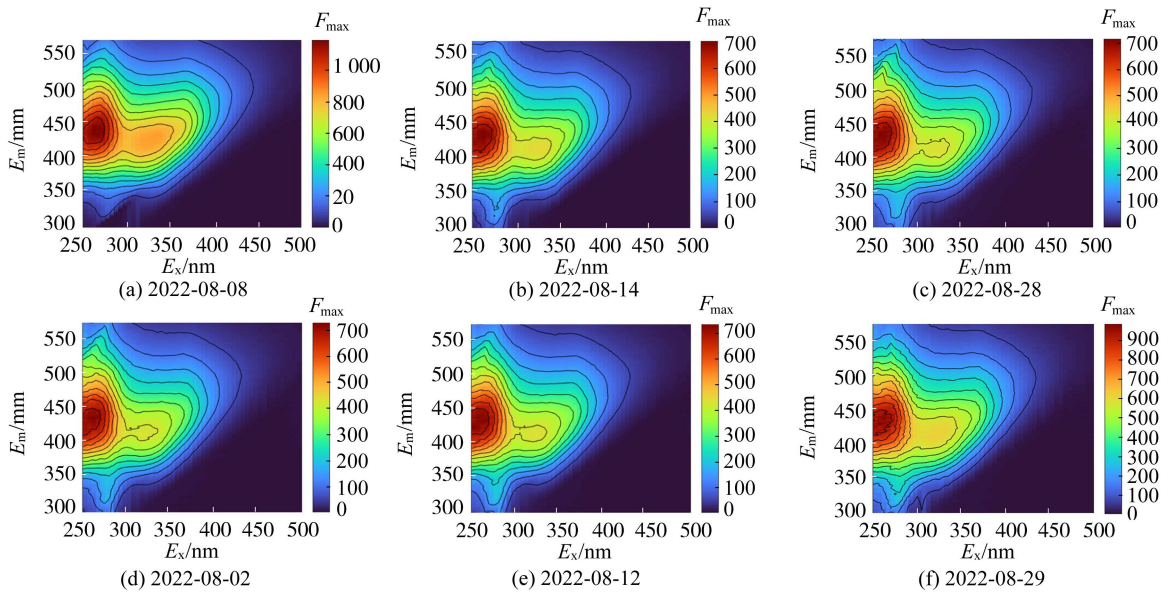


图 5 研究区 8 月流域出口水样荧光指纹特征

Fig. 5 Fluorescence fingerprint characteristics of water samples from watershed outlet in study area in August

特征,但特征较为微弱,与农村生活污水源图谱进行荧光相似度分析,所得相似度低于 10%,8 月流域出口水样表现出明显的类腐殖质峰。结果表明,研究区存在一定生活污水污染,但农村生活污水对面源的贡献较低,在丰水期流域水体污染主要由农业面源贡献。

3.4 光谱指标分析

对研究区源样本进行光谱指标分析,得到农村生活污水 F_1 平均值约为 2.16,土壤浸提液 F_1 平均值约为 1.83。2022 年 8 月月初、月中及月末农村生活污水对流域农业面源污染贡献分别约为 48%、42%和 39%,平均值约为 43%;2023 年 7 月底,研究区经历了一场极端降雨事件,短时强降雨稀释了农村生活污水带来的污染,同时带来较多其他农业面源污染,因此 2023 年 8 月初农村生活污水贡献仅占 15%,月中时上升到 18%,月末上升到 45%,与 2022 年同期贡献较为接近。因此,需要重点排查流域内直排进入河流的农村生活污水管道,当极端降雨事件发生时,强降雨冲刷土壤,大量污染物被冲刷进入河道,对河流溶解性有机物污染贡献超过 80%。值得注意的是,根据前期调研得知 8 月末进行大规模尿素化肥的施用,若采样期前有尿素化肥的施用,可能

会导致农村生活源被高估。

3.5 水质荧光指纹平行因子分析

基于 Matlab 中的 drEEM 工具箱对流域出口水样进行平行因子分析,结果将土门西沟小流域流域出口水样分解为 4 种荧光组分。将荧光组分与 Open Fluor 开放数据库 (<https://openfluor.lablicate.com>) 共享模型对比,初步判断这 4 种荧光组分由两种类腐殖质组分 (C1、C2) 和两种类蛋白组分 (C3、C4) 组成。表 2 为解析出的 4 种荧光组分与 Open Fluor 模型数据库对比结果^[32-47],可见 Open Fluor 模型数据库与 4 种荧光组分的相似度均大于 0.95,根据 Tucker congruence 荧光相似度判定标准可判定为完全相同。图 6 为不同组分平行因子分析等高线,根据 Open Fluor 模型数据库及前人研究结果^[32-34]分析,C1 组分指纹位于 $E_x/E_m = 250/400, 320/400$,一般与生物/微生物活动有关^[32],农业面源污染中一般来自有机肥污染;C2 组分指纹位于 $E_x/E_m = 265/455, 350/455$,一般与溶解性有机物再矿化有关^[33],农业面源污染中一般来自动物粪肥等堆肥;C3 组分指纹位于 $E_x/E_m = 300/350$,与微生物群落有关^[34],农业面源污染中一般来自农村生活污水或未分解的尿素化肥;C4 组分指纹位于 $E_x/E_m =$

表 2 4 种荧光组分与 Open Fluor 模型数据库对比结果

Table 2 Comparison results of four fluorescent components with Open Fluor model database

C1		C2		C3		C4	
组分	相似度	组分	相似度	组分	相似度	组分	相似度
类腐殖质 ^[35]	0.996	类腐殖质 ^[33]	0.987	类蛋白质 ^[36]	0.994	类酪氨酸 ^[37]	0.978
类腐殖质 ^[32]	0.991	类腐殖质 ^[38]	0.986	类蛋白质 ^[39]	0.992	类蛋白质 ^[40]	0.977
类腐殖质 ^[41]	0.989	类腐殖质 ^[42]	0.986	类蛋白质 ^[43]	0.991	类色氨酸 ^[44]	0.974
类腐殖质 ^[45]	0.986	类腐殖质 ^[46]	0.986	类蛋白质 ^[47]	0.990	类色氨酸 ^[34]	0.970

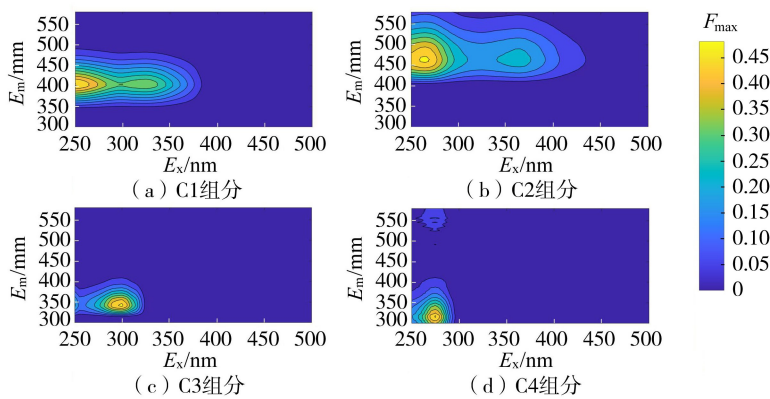


图 6 不同组分平行因子分析等高线

Fig. 6 Parallel factor analysis of contour lines for different components

275/312,与蛋白质中游离或结合的氨基酸有关,农业面源污染中一般来自农村生活污水或未分解的尿素化肥。对比常规丰水期与极端降雨期 4 种荧光组分的变化,可以发现在强降雨期间,C1、C2 荧光强度显著上升,极端降雨期 C1、C2 组分的最大荧光强度分别为 568.67 和 465.78,分别是常规丰水期的 7 倍和 8 倍,短时高强度降水冲刷土壤,带来更多类腐殖质污染;而极端降雨期荧光组分 C3、C4 约为常规丰水期的 0.6 倍,高量级的降水对类蛋白类污染有显著的稀释作用,同时可以发现研究区内残留的尿素类化肥比较少。未来应当重视相关农业小流域有机肥的科学施用,并加强相关农业小流域面源污染管控,建议在密云水库周边重点农业小流域加强包括梯田与山边沟、草沟与植被过滤带、人工湿地、节水灌溉系统等工程措施的建设,以保证丰水期强降雨期间密云水库水质稳定达标。

4 结论

a. 2022 年和 2023 年,土门西沟小流域丰水期氮质量浓度为 0.32~16.07 mg/L,平均质量浓度为 7.92 mg/L,超过地表水 V 类水标准,主要形态为硝态氮,质量浓度范围在 0.05~11.90 mg/L,平均质量浓度为 7.24 mg/L。丰水期及极端降雨时期总氮和硝态氮质量浓度呈增加趋势。

b. 荧光指纹分析结果显示,2022 年和 2023 年,土门西沟小流域农村生活污水 F_1 平均值约为 2.16,土壤浸提液 F_1 平均值约为 1.83,8 月农村生活污水贡献约为 35%。高强度的短时强降雨后,氨氮质量浓度下降,硝态氮质量浓度上升,会降低农村生活污水的影响,同时会增大其他农业面源贡献。

c. 通过 EEM-PARAFAC 解析出土门西沟小流域出口包括两类腐殖质组分(与农业有机肥和堆肥有关)和两类蛋白组分(来自农村生活污水或

未分解的尿素化肥),短时高强度降水会导致腐殖质组分显著增加,后续应重点关注研究区有机肥带来的农业面源污染并需要加强相关管控。

参考文献:

- [1] SUN Dongying, WANG Xiaoxu, YU Mengling, et al. Dynamic evolution and decoupling analysis of agricultural nonpoint source pollution in Taihu Lake Basin during the urbanization process [J]. Environmental Impact Assessment Review, 2023, 100: 107048.
- [2] 张婷,高雅,李建柱,等.流域非点源氮磷污染负荷分布模拟[J].河海大学学报(自然科学版),2021,49(1):42-49. (ZHANG Ting, GAO Ya, LI Jianzhu, et al. Distribution simulation of non-point source nitrogen and phosphorus pollution load in watershed [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2021, 49(1): 42-49. (in Chinese))
- [3] 任军,边秀芝,郭金瑞,等.我国农业面源污染的现状与对策 I:农业面源污染的现状与成因[J].吉林农业科学,2010,35(2):48-52. (REN Jun, BIAN Xiuzhi, GUO Jinrui, et al. Current status and countermeasures of agricultural non-point source pollution in China I: current status and causes of agricultural non-point source pollution [J]. Journal of Jilin Agricultural Sciences, 2010, 35(2): 48-52. (in Chinese))
- [4] 彭虹,周文婷,张万顺,等.流域突发水污染云溯源体系构建与应用[J].水资源保护,2022,38(1):176-181. (PENG Hong, ZHOU Wenting, ZHANG Wanshun, et al. Construction and application of cloud traceability system for sudden water pollution in River Basin [J]. Water Resources Protection, 2022, 38(1): 176-181. (in Chinese))
- [5] 巢波,蔡永久,徐宪根,等.基于水质荧光指纹法的湖泊污染溯源研究:以太湖流域漏湖为例[J].湖泊科学,2023,35(4):1330-1342. (CHAO Bo, CAI Yongjiu, XU Xiangen, et al. Traceability of lake pollution based on

- aqueous fluorescence fingerprint method; a case study of Lake Gehu, Taihu Basin [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2023, 35(4): 1330-1342. (in Chinese))
- [6] 康萍萍, 许士国, 禹守泉. 同位素溯源解析地下水库对地下水氮分布影响[J]. *水资源保护*, 2016, 32(5): 79-84. (KANG Pingping, XU Shiguo, YU Shouquan. Analysis of influence of underground reservoir on nitrogen distribution through tracing of isotope source [J]. *Water Resources Protection*, 2016, 32(5): 79-84. (in Chinese))
- [7] ZHANG Xianqi, CHEN Peng, DAI Shengnan, et al. Analysis of non-point source nitrogen pollution in watersheds based on SWAT model [J]. *Ecological Indicators*, 2022, 138: 108881.
- [8] 李敏慧, 荆立, 朱彦君, 等. 基于改进型遗传算法的水质溯源问题[J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(5): 402-407. (LI Minhui, JING Li, ZHU Yanjun, et al. Research on the water source identification based on an improved genetic algorithm [J]. *Journal of Hohai University (Natural Sciences)*, 2018, 46(5): 402-407. (in Chinese))
- [9] FENG Q Y, FLANAGAN D C, ENGEL B A, et al. GeoAPEXOL, a web GIS interface for the Agricultural Policy Environmental eXtender (APEX) model enabling both field and small watershed simulation [J]. *Environmental Modelling & Software*, 2020, 123: 104569.
- [10] 马文娟, 刘丹妮, 杨芳, 等. 水环境中污染物同位素溯源的研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2): 242-250. (MA Wenjuan, LIU Danni, YANG Fang, et al. Research progress in isotope methods for tracing contaminants in water environment [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(2): 242-250. (in Chinese))
- [11] LIN Yuye, HU En, SUN Changshun, et al. Using fluorescence index (FI) of dissolved organic matter to identify non-point source pollution; the difference in FI between soil extracts and wastewater reveals the principle [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 862: 160848.
- [12] 张春玲, 阮本清. 水源保护林效益评价与补偿机制[J]. *水资源保护*, 2004, 20(2): 27-30. (ZHANG Chunling, RUAN Benqing. Benefit evaluation of water source protection forest and mechanism of its economic compensation [J]. *Water Resources Protection*, 2004, 20(2): 27-30. (in Chinese))
- [13] 陈海涛, 王晓燕, 黄静宇, 等. 密云水库周边小流域大气氮磷沉降特征研究[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(6): 1419-1431. (CHEN Haitao, WANG Xiaoyan, HUANG Jingyu, et al. Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in small catchment around Miyun Reservoir [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(6): 1419-1431. (in Chinese))
- [14] 杨艳. 三峡库区消落区土壤溶解有机质荧光特征研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [15] HE W, JUNG H, LEE J H, et al. Differences in spectroscopic characteristics between dissolved and particulate organic matters in sediments: insight into distribution behavior of sediment organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 547: 1-8.
- [16] 潘红卫, 童文彬, 雷宏军, 等. 施加有机肥对农田有机质和氮素演化影响的光谱学分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(10): 3116-3123. (PAN Hongwei, TONG Wenbin, LEI Hongjun, et al. Spectral analysis of the effect of organic fertilizer application on the evolution of organic matter and nitrogen in farmalands [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(10): 3116-3123. (in Chinese))
- [17] DUAN Pengfei, WEI Mengjiao, YAO Lunguang, et al. Relationship between non-point source pollution and fluorescence fingerprint of riverine dissolved organic matter is season dependent [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 823: 153617.
- [18] MCKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38-48.
- [19] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706-719.
- [20] 陈俊伊, 王书航, 姜霞, 等. 蠡湖表层沉积物荧光溶解性有机质(F溶解性有机物)荧光光谱特征[J]. *环境科学*, 2017, 38(1): 70-77. (CHEN Junyi, WANG Shuhang, JIANG Xia, et al. Fluorescence spectral characteristics of fluorescent dissolved organic matter in the surface sediments from Lihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1): 70-77. (in Chinese))
- [21] ZSOLNAY A, BAIGAR E, JIMENEZ M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(1): 45-50.
- [22] ZHANG Yunlin, ZHANG Enlou, YIN Yan, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(6): 2645-2659.
- [23] OHNO T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(4): 742-746.
- [24] GUO Weijie, LI Zhu, CHENG Shuiping, et al. Performance of a pilot-scale constructed wetland for stormwater runoff

- and dissolved organic matter estic sewage treatment on the banks of a polluted urban river[J]. *Water Science and Technology*, 2014, 69(7): 1410-1418.
- [25] GUO Wenxian, FU Yicheng, RUAN Benqing, et al. Agricultural non-point source pollution in the Yongding River Basin[J]. *Ecological Indicators*, 2014, 36: 254-261.
- [26] 肖会斌. 北京市“23·7”特大暴雨洪涝灾害应对情况及主要启示[J]. *中国减灾*, 2023(23): 28-31. (XIAO Huibin. Response to "23·7" extremely heavy rainstorm flood disaster in Beijing and its main enlightenment[J]. *Disaster Reduction in China*, 2023(23): 28-31. (in Chinese))
- [27] 张晓亮, 王洪波, 杨芳, 等. 山东省平度市农村黑臭水体溶解性有机物三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12(3): 651-659. (ZHANG Xiaoliang, WANG Hongbo, YANG Fang, et al. Parallel factor analysis with three-dimensional excitation-emission matrix spectroscopy on dissolved organic matter of rural black and odorous water bodies in Pingdu City of Shandong Province [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, 12(3): 651-659. (in Chinese))
- [28] 闫晓寒, 韩璐, 文威, 等. 辽河保护区水体溶解性有机质空间分布与来源解析[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(4): 1419-1427. (YAN Xiaohan, HAN Lu, WEN Wei, et al. Spectral characteristics and spatial distribution of dissolved organic matter in surface water of Liaohe reservation zone[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(4): 1419-1427. (in Chinese))
- [29] 张春华, 黄廷林, 方开凯, 等. 同温混合初期主库区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱特征: 以周村水库为例[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(10): 3048-3055. (ZHANG Chunhua, HUANG Tinglin, FANG Kaikai, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter in sediment interstitial water of the main reservoir area during the initial stage of isothermal mixing: a case study of Zhoucun Reservoir [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(10): 3048-3055. (in Chinese))
- [30] NIE Zeyu, WU Xiaodong, HUANG Haomin, et al. Tracking fluorescent dissolved organic matter in multistage rivers using EEM-PARAFAC analysis: implications of the secondary tributary remediation for watershed management [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9): 8756-8769.
- [31] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial dissolved organic matter in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346.
- [32] YAN Caixia, SHENG Yanru, JU Min, et al. Relationship between the characterization of natural colloids and metal elements in surface waters[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(25): 31872-31883.
- [33] KOWALCZUK P, TILSTONE G H, ZABLOCKA M, et al. Composition of dissolved organic matter along an Atlantic Meridional Transect from fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis[J]. *Marine Chemistry*, 2013, 157: 170-184.
- [34] DU Yingxun, ZHANG Yuanyuan, CHEN Feizhou, et al. Photochemical reactivities of dissolved organic matter in a sub-alpine lake revealed by EEM-PARAFAC: an insight into the fate of allochthonous dissolved organic matter in alpine lakes affected by climate change[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568: 216-225.
- [35] KHANGAHI B M, GHAYURDOOST F, GHANBARI GHOZIKALI M, et al. Monitoring and health risk assessment of fluoride in drinking water based on Monte Carlo simulation and sensitivity analysis: a study in rural areas of East Azerbaijan Province, Iran[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2023, 234(1): 29.
- [36] MURPHY K R, RUIZ G M, DUNSMUIR W T M, et al. Optimized parameters for fluorescence-based verification of ballast water exchange by ships [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(7): 2357-2362.
- [37] CATALÁ T S, RECHE I, FUENTES-LEMA A, et al. Correction corrigendum: turnover time of fluorescent dissolved organic matter in the dark global ocean [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12005.
- [38] CATALÁN N, CASAS-RUIZ J P, ARCE M I, et al. Behind the scenes: mechanisms regulating climatic patterns of dissolved organic carbon uptake in headwater streams[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2018, 32(10): 1528-1541.
- [39] STEDMON C A, MARKAGER S, TRANVIK L, et al. Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 104(3/4): 227-240.
- [40] HARJUNG A, SABATER F, BUTTURINI A. Hydrological connectivity drives dissolved organic matter processing in an intermittent stream [J]. *Limnologia*, 2018, 68: 71-81.
- [41] DANIEL GARCIA R, DEL CARMEN DIÉGUEZ M, GERA M, et al. Characterisation and reactivity continuum of dissolved organic matter in forested headwater catchments of Andean Patagonia [J]. *Freshwater Biology*, 2018, 63(9): 1049-1062.
- [42] KIM J, KIM Y, KANG H W, et al. Tracing water mass fractions in the deep western Indian Ocean using fluorescent dissolved organic matter [J]. *Marine Chemistry*, 2020, 218: 103720.

- nanoparticles as a green and sustainable catalyst for 4-nitrophenol reduction[J]. *Heliyon*, 2023, 9(3): e14111.
- [80] GAO Yue, XUE Yanan, ZHEN Kai, et al. Remediation of soil contaminated with PAHs and γ -HCH using Fenton oxidation activated by carboxymethyl cellulose-modified iron oxide-biochar [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 453: 131450.
- [81] YANG Pinpin, GAO Yaqian, XUE Lefei, et al. Lignocellulose reconstituted shape-controllable self-supporting carbonaceous capacitance-anodes with high electron transfer rates for high-performance microbial electrochemical system [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 380: 129072.
- [82] VUONG N M T, NGUYEN P T, NGUYEN T K O, et al. Application of Nano zero-valent iron particles coated by carboxymethyl cellulose for removal of Congo red dye in aqueous solution [J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2023, 8: 100469.
- [83] XI Yanni, XIE Tanghuan, LIU Yanfen, et al. Carboxymethyl cellulose stabilized ferrous sulfide @ extracellular polymeric substance for Cr(VI) removal: characterization, performance, and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127837.
- [84] 王敏. 底物对微生物燃料电池产电性能及微生物群落结构的影响研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [85] MANZOOR N, CAO Lianbin, DENG Dandan, et al. Cellulase extraction from cellulolytic bacteria promoting bioelectricity production by degrading cellulose [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 829: 241-248.
- [86] REN Z Y, WARD T E, REGAN J M. Electricity production from cellulose in a microbial fuel cell using a defined binary culture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4781-4786.
- [87] CAO Lianbin, MA Yamei, DENG Dandan, et al. Electricity production of microbial fuel cells by degrading cellulose coupling with Cr(VI) removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 122184.
- (收稿日期: 2023-12-15 编辑: 王芳)

(上接第 94 页)

- [35] DAGASAN Y, RENARD P, STRAUBHAAR J, et al. Automatic parameter tuning of multiple-point statistical simulations for lateritic bauxite deposits [J]. *Minerals*, 2018, 8(5): 220.
- [36] KANEKO H. Cross-validated permutation feature importance considering correlation between features[J]. *Analytical Science Advances*, 2022, 3(9/10): 278-287.
- [37] APLEYD W, ZHU Jingyu. Visualizing the effects of predictor variables in black box supervised learning models[J]. *Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology*, 2020, 82(4): 1059-1086.
- [38] XENOCHRISTOU M, HUTTON C, HOFMAN J, et al. Short-term forecasting of household water demand in the UK using an interpretable machine learning approach[J]. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 2021, 147(4): 04021004.
- [39] RIBEIRO M, SINGH S, GUESTRIN C. "Why should I trust you?": explaining the predictions of any classifier [C]//Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining. San Francisco: Association for Computing Machinery, 2016: 1135-1144.
- [40] XU Chongchong, LIAO Zhicheng, LI Chaojie, et al. Review on interpretable machine learning in smart grid [J]. *Energies*, 2022, 15(12): 4427.
- (收稿日期: 2023-09-17 编辑: 施业)

(上接第 140 页)

- [43] BROGI S R, HA S Y, KIM K, et al. Optical and molecular characterization of dissolved organic matter in the Arctic ice core and the underlying seawater (Cambridge Bay, Canada): implication for increased autochthonous dissolved organic matter during ice melting[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 802-811.
- [44] LIN Hui, GUO Laodong. Variations in colloidal dissolved organic matter composition with molecular weight within individual water samples as characterized by flow field-flow fractionation and EEM-PARAFAC analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1657-1667.
- [45] CATALÁ T S, RECHE I, FUENTES-LEMA A, et al. Turnover time of fluorescent dissolved organic matter in the dark global ocean[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 5986.
- [46] SHUTOVA Y, BAKER A, BRIDGEMAN J, et al. Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: from PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths [J]. *Water Research*, 2014, 54: 159-169.
- [47] YAMASHITA Y, SCINTO L J, MAIE N, et al. Dissolved organic matter characteristics across a subtropical wetland's landscape: application of optical properties in the assessment of environmental dynamics [J]. *Ecosystems*, 2010, 13(7): 1006-1019.
- (收稿日期: 2024-01-06 编辑: 王芳)