

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2020.03.010

# 周村水库大气湿沉降氮磷及溶解性有机物特征

周石磊<sup>1</sup>, 孙悦<sup>1</sup>, 黄廷林<sup>2</sup>, 战江<sup>1</sup>, 王函<sup>1</sup>, 李再兴<sup>1</sup>

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北 石家庄 050018;  
2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:**为揭示周村水库大气湿沉降中污染物的污染特征,通过收集周村水库2016年3月至2017年2月大气湿沉降样品,测定了大气湿沉降中氮磷以及溶解性有机物的质量浓度,分析了污染物的污染特征及大气湿沉降量的变化规律。结果表明:周村水库的降水主要集中在夏秋季,占全年的68.50%;降水中总氮质量浓度在1.67~7.63 mg/L之间,氨氮和硝氮是其主要组分,分别占总氮的52.91%和28.49%;降水中的硝氮和氨氮年湿沉降通量分别为772.45 mg/m<sup>2</sup>和1411.99 mg/m<sup>2</sup>,且与降水量呈显著正相关关系( $P < 0.01$ );单因子水质评价法和综合污染指数法评价得出大气湿沉降中的降水大多为劣V类的重度污染水体;总磷和有机物的湿沉降通量最大值出现在夏季,与降水量也呈显著正相关关系( $P < 0.01$ );大气湿沉降中的溶解性有机物以富里酸为主,呈现较强的自生源特征。

**关键词:**大气湿沉降;氮磷;溶解性有机物;污染特征;周村水库

中图分类号:TV697;X824 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2020)03-0052-08

**Characteristics of nitrogen, phosphorus and dissolved organic matter in atmospheric wet deposition of Zhoucun Reservoir** // ZHOU Shilei<sup>1</sup>, SUN Yue<sup>1</sup>, HUANG Tinglin<sup>2</sup>, ZHAN Jiang<sup>1</sup>, WANG Han<sup>1</sup>, LI Zaixing<sup>1</sup> (1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** In order to reveal the pollution characteristics of pollutants in atmospheric wet deposition of Zhoucun Reservoir, the atmospheric wet deposition samples of Zhoucun Reservoir from March 2016 to February 2017 were collected and the mass concentrations of nitrogen, phosphorus and dissolved organic matter (DOM) in the wet deposition were measured, and the pollution characteristics of pollutants and the variation law of atmospheric wet deposition were analyzed. The results show that the precipitation of Zhoucun Reservoir is mainly concentrated in summer and autumn, accounting for 68.50% of the whole year, and the total nitrogen concentration in precipitation is between 1.67 and 7.63 mg/L, with ammonia nitrogen and nitrate nitrogen as the main components, accounting for 52.91% and 28.49% of the total nitrogen, respectively. The annual wet deposition fluxes of nitrate-nitrogen and ammonia-nitrogen in precipitation were 772.45 mg/m<sup>2</sup> and 1411.99 mg/m<sup>2</sup>, respectively, which had a significant positive correlation with precipitation ( $P < 0.01$ ). The precipitation in atmospheric wet deposition is mostly the heavily polluted water body of Inferior Class V based on single factor water quality assessment and comprehensive pollution index method. The maximum wet deposition fluxes of total phosphorus and organic matter occurred in summer, and had a significant positive correlation with precipitation ( $P < 0.01$ ). The organic matter in atmospheric wet deposition is mainly fulvic acid, which shows strong autochthonous source characteristics. Fulvic-like substance was the majority proportion of dissolved organic matter, and the rainwater exhibited strong autochthonous component characteristics.

**Key words:** atmospheric wet deposition; nitrogen and phosphorus; dissolved organic matter; pollutant characteristics; Zhoucun Reservoir

基金项目:国家自然科学基金(51478378);河北科技大学引进人才科研启动基金(1181278)

作者简介:周石磊(1987—),男,讲师,博士,主要从事水质微污染控制与水资源保护研究。E-mail: zslzhoushilei@126.com

通信作者:黄廷林,教授。E-mail: huangtinglin@xauat.edu.cn

我国在工业化和城市化进程中,由于产业结构和生活方式的不合理造成  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、颗粒物等大气污染物大量排进大气,这些污染物最终会通过沉降的方式重新返回地面,从而对地表环境造成负面的影响。过量的硫沉降到地面会引起土壤和水体酸化<sup>[1]</sup>,氮磷营养盐会促进水体富营养化<sup>[2]</sup>。因此,开展大气湿沉降中氮磷营养盐以及有机物的组成特征和时空变化的研究对于控制水体污染和保护水生生态环境的健康具有重要的现实意义。发达国家已建立完备的大气降尘监测体系,比如美国的国家大气沉降计划和欧洲的氮沉降监测网络。我国关于氮磷沉降的研究起步较晚,近年来,有学者分析了降雨径流氮磷流失特征<sup>[3]</sup>以及江河中有机物分布特征<sup>[4]</sup>,但关于氮磷沉降的研究多集中于陆地和海洋生态系统,如江西红壤地区的农田生态系统<sup>[5]</sup>、长白山森林生态系统<sup>[6]</sup>、城市典型区域<sup>[7]</sup>及海洋生态系统<sup>[8]</sup>。

近年来,针对内陆水体的大气湿沉降逐渐成为研究热点,王玉莹等<sup>[9]</sup>在秋末冬初对三峡库区腹地的大气干湿沉降化学组成特征进行了研究,初步解析了其来源,为三峡库区大气沉降提供了基础数据;张晓晶等<sup>[2]</sup>研究了大气氮磷湿沉降特征及对沙源区水库水环境的影响;段世辉等<sup>[10]</sup>对重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源进行了分析。但是,针对北方南四湖流域的年度际大气湿沉降污染物组成及变化特征的研究较少,尤其是水源水库的大气湿沉降更是鲜有报道。水源水库不同于一般水库,其作为城镇居民生活饮用水水源,具有维护社会稳定的重要作用。由于水源水库周边的点源和面源得到了较好的控制,因此,内源污染和大气湿沉降成为其富营养化的关键因素。目前对水源水库的关注点大多集中于点、面源污染和内源污染负荷对湖库富营养化的影响和控制上<sup>[11]</sup>,对来自大气湿沉降的氮磷以及有机物的污染常常被忽视。

本文对南四湖流域典型的水源水库——周村水库进行了为期1年的大气湿沉降的样品采集,分析了湿沉降中氮磷营养盐和溶解性有机物的组成以及年度际变化特征,以期对水源水库大气沉降型的外源污染特征研究积累必要的基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样点及样品处理

周村水库属于淮河流域运河水系,坐落于西泇河上游,于1959年11月兴建,1960年6月蓄水。控制流域面积  $121 \text{ km}^2$ ,总库容  $8429.3 \text{ 万 m}^3$ ,兴利库

容  $4442 \text{ 万 m}^3$ ,死库容  $658 \text{ 万 m}^3$ ,属于省重点中型水库,是具有防洪、灌溉、城市供水、发电多种功能的综合性水利工程。

大气湿沉降采集点位于周村水库旁边水库管理局的监测站,于2016年3月至2017年2月进行了为期1年的大气湿沉降样品采集。降水样品收集时首先量取降水体积,现场测定降水 pH 值,采集后的样品立即送到实验室进行水质分析,24 h 完成水体硝氮 ( $\text{NO}_3^- \text{-N}$ )、亚硝氮 ( $\text{NO}_2^- \text{-N}$ )、氨氮 ( $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ )、有机氮 (Organic-N)、总氮 (TN)、总磷 (TP)、总有机碳 (TOC) 和溶解性有机碳 (DOC) 的测定。氮素和总磷的具体分析方法参照《水和废水监测分析方法》(第四版)<sup>[12]</sup>,样品经醋酸纤维滤膜过滤后进行紫外-可见光谱分析和三维荧光光谱分析。

### 1.2 氮磷污染特征评价

采用单因子指数评价法<sup>[13-14]</sup>和综合污染指数法<sup>[15]</sup>对样品水体水质进行评价。单因子指数评价法是通过评价标准对单项指标进行逐项分析评价,通过指数计算,选取各因子中水质最差的类别为样本的总体评价结果,是 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》所采用的水质评价方法,同时也是其他各类评价方法的基础;综合污染指数法是由单因子污染指数法衍化而来,其将评价因子综合考虑,从整体上反映环境系统的污染状况。

### 1.3 紫外-可见光谱分析

紫外-可见吸收光谱采用 DR6000 分光光度计(美国 HACH 公司)进行测定,以超纯水为空白,用  $1 \text{ cm}$  石英比色皿在  $200 \sim 700 \text{ nm}$  范围内进行吸光度测定。采用以下公式计算吸收系数<sup>[16-17]</sup>:

$$a'_\lambda = 2.303D_\lambda/r \quad (1)$$

$$a_\lambda = a'_\lambda - a'_{700}\lambda/700 \quad (2)$$

式中: $\lambda$  为波长, nm;  $a'_\lambda$ 、 $a_\lambda$  分别为未经散射校正和经过散射校正后的波长为  $\lambda$  处的吸收系数,  $\text{m}^{-1}$ ;  $D_\lambda$  为吸光度;  $r$  为光程路径, m。

### 1.4 三维荧光光谱分析

三维荧光光谱采用 F97 荧光分光光度计测定<sup>[18]</sup>,在去除拉曼峰散射以及瑞利散射之后进行平行因子分析<sup>[19]</sup>。通过荧光指数  $I_{\text{Fl}}$ <sup>[20-21]</sup>、腐殖化指数  $I_{\text{HIX}}$ <sup>[22]</sup> 和生物源指数  $I_{\text{BIX}}$ <sup>[23]</sup> 来分析降水中溶解性有机物的来源以及腐殖化程度。

### 1.5 数据处理

以月为统计单位,计算调查期间营养盐和溶解性有机物的月平均质量浓度。依据降水样品的污染物质量浓度与降水量的加权平均值来计算各污染物的月平均质量浓度<sup>[24]</sup>:

$$\rho = \frac{\sum \rho_i Q_i}{\sum Q_i} \quad (3)$$

式中: $\rho$  为营养盐的月平均质量浓度, mg/L;  $\rho_i$  为该月内第  $i$  次降水的营养盐质量浓度, mg/L;  $Q_i$  为该月第  $i$  次降水量, mm。营养盐的季节和年质量浓度平均值的计算方法与月平均质量浓度的计算方法一致。营养盐的月、季、年湿沉降通量等于该时期内所有降水量与营养盐质量浓度乘积的和。

应用皮尔逊相关性分析法在 SPSS23.0 软件中对降水污染物进行相关性分析, 应用单因素方差分析来研究降水样品污染物的差异性。

## 2 结果与分析

### 2.1 降水量分布特征

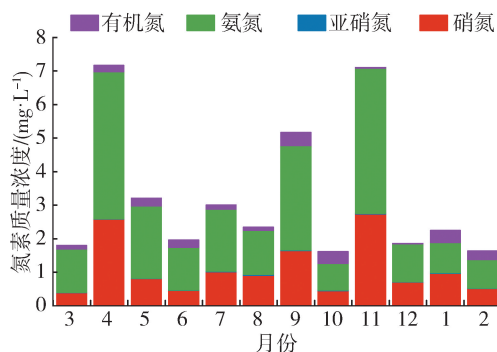
2016 年 3 月至 2017 年 2 月周村水库监测站的总降水量为 762 mm, 其中 2016 年 3 月降水量较少, 仅为 2.5 mm; 2016 年 7 月(汛期)降水量最大, 达到了 232.5 mm, 占全年降水量的 30.51%。调查期间, 周村水库降水量在不同季节的大小顺序为夏季(6—8 月)、秋季(9—11 月)、春季(3—5 月)、冬季(12 月至次年 2 月)。降水量主要集中在夏季和秋季, 总降水量为 522 mm, 占全年降水量的 68.50%, 比 2012—2015 年同期(597.5 mm)偏少, 可能与此时处于厄尔尼诺衰亡阶段有关。2016 年 12 月至 2017 年 2 月的降水量为 118 mm, 也比往年(2012—2015 年)的冬季平均降水量(24.63 mm)偏多, 调查年的冬季处于降水偏多的年份, 可能是由于厄尔尼诺的衰亡导致“暖冬”的原因。

### 2.2 大气湿沉降中氮素污染特征

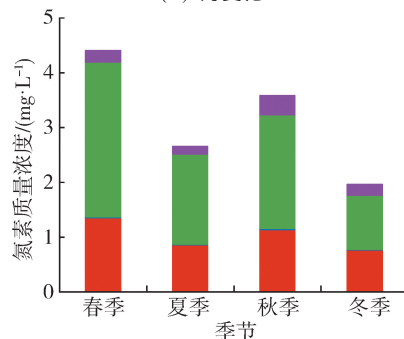
#### 2.2.1 氮素质量浓度特征

周村水库大气湿沉降中氮素平均质量浓度的变化情况如图 1 所示。氮素的月平均质量浓度和季平均质量浓度均呈现春、秋季较高, 夏、冬季较低的特征, 与陈法锦等<sup>[24]</sup>对湛江湾大气湿沉降中营养盐的研究得出的规律一致; 春季总氮的平均质量浓度最高, 冬季总氮的平均质量浓度最低。降水中的氮素主要由硝氮和氨氮构成, 硝氮和氨氮的月平均质量浓度变化范围分别为 0.40 ~ 2.74 mg/L 和 0.80 ~ 4.38 mg/L, 在总氮中的占比分别为 39.74% ~ 75.09% 和 22.25% ~ 46.96%; 硝氮和氨氮的季平均质量浓度变化范围分别为 0.77 ~ 1.36 mg/L 和 0.99 ~ 2.83 mg/L, 在总氮中的占比分别为 30.75% ~ 42.48% 和 54.44% ~ 65.68%。

周村水库大气湿沉降中总氮、硝氮、氨氮的年平均质量浓度分别为 3.44 mg/L, 0.98 mg/L 和 1.82 mg/L, 硝氮、氨氮在总氮中的占比达到 28.49% 和 52.91%。



(a) 月变化



(b) 季节变化

图 1 周村水库大气湿沉降中氮素月、季平均质量浓度变化  
Fig. 1 Changes in monthly and seasonal average mass concentration of nitrogen in atmospheric wet deposition of Zhoucun Reservoir

杨开军等<sup>[25]</sup>研究得出四川盆地西缘都江堰大气氮素沉降中可溶性总氮(TDN)、氨氮和硝氮平均质量浓度分别为 5.9 mg/L、1.6 mg/L 和 1.4 mg/L, 其氮素负荷明显高于本研究; 张晓晶等<sup>[2]</sup>研究表明, 大河口水库大气湿沉降中氮沉降所占比例最大, 总氮质量浓度年均值为 0.50 mg/L, 其中氨氮高于硝态氮, 两者共占约 70%, 无机氮的占比与本研究类似, 但氮素负荷远远低于本研究。降水中的硝氮来源于大气中的氮氧化物, 大气中的氮氧化物主要来源于汽车尾气、电厂以及土壤微生物活动<sup>[26]</sup>。降水量较大的时期, 空气中累积的氮氧化物浓度较低, 导致降水中硝氮和氨氮质量浓度较低; 而降水量较小的时期则相反。11 月周村水库处于旱季, 降水量较小, 城市排放的氮素在大气中累积较多, 同时由于北方的供暖等因素造成雾霾污染较重, 导致氮素的平均质量浓度较高; 春季氮素质量浓度的升高可能是由于当地农业施用氮肥造成氮氧化物从土壤中释放引起的; 夏季降水量较大, 从而造成氮素污染物的平均质量浓度较低; 由于监测年的冬季降水较多, 也造成冬季氮素平均质量浓度偏低。

#### 2.2.2 氮素通量特征

调查期间, 周村水库大气湿沉降中的总氮、溶解性总氮、硝氮、亚硝氮、氨氮和有机氮的湿沉降通量如图 2 所示。在各种氮素之中, 氨氮的湿沉降通量

最大,其月、季湿沉降通量最大值分别为 509.16 mg/m<sup>2</sup>和 628.55 mg/m<sup>2</sup>;其次为硝氮,月、季湿沉降通量最大值分别为 279.69 mg/m<sup>2</sup>和 339.46 mg/m<sup>2</sup>;亚硝氮和有机氮的湿沉降通量都很低。硝氮和氨氮的湿沉降通量都在降水量最大的夏季最高,夏季湿沉降通量分别占全年的 43.95%和 44.52%,说明降水量对硝氮和氨氮的湿沉降通量影响显著。通过一元线性回归和皮尔逊双尾相关性分析(图 3),得到周村水库硝氮和氨氮的月湿沉降通量与降水量呈显著的正相关关系( $P < 0.01$ ),其相关系数分别为 0.874 和 0.895,与陈法锦等<sup>[24]</sup>研究湛江湾大气湿沉降和王江飞等<sup>[27]</sup>研究杭嘉湖地区大气氮磷沉降得到的结论一致。

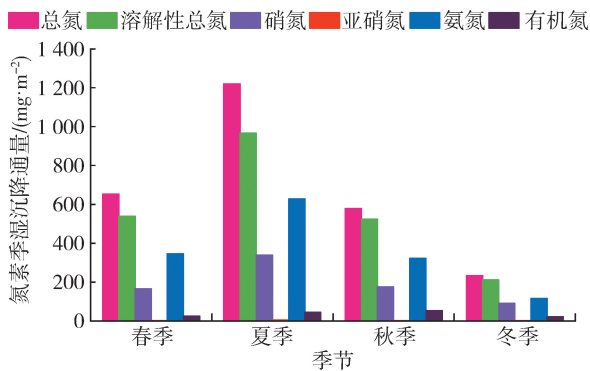


图 2 周村水库氮素季湿沉降通量变化情况

Fig. 2 Seasonal variation of nitrogen wet deposition flux of Zhoucun Reservoir

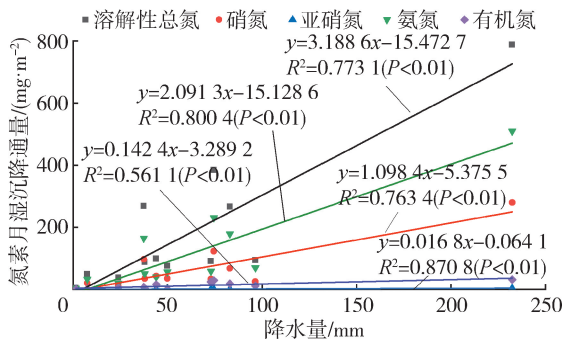


图 3 周村水库氮素月湿沉降通量与降水量的相关关系

Fig. 3 Correlation between monthly wet nitrogen deposition flux and precipitation of Zhoucun Reservoir

湛江湾硝氮的年湿沉降通量为 596.68 mg/m<sup>2</sup><sup>[24]</sup>,长江口水域硝氮的年湿沉降通量为 205.38 mg/m<sup>2</sup><sup>[28]</sup>,北部湾西部近岸硝氮和氨氮的年湿沉降通量分别为 362.88 ~ 470.54 mg/m<sup>2</sup>和 650.16 ~ 1 190.98 mg/m<sup>2</sup><sup>[26]</sup>,而周村水库大气湿沉降中硝氮和氨氮的年湿沉降通量为 772.45 mg/m<sup>2</sup>和 1 411.99 mg/m<sup>2</sup>,明显高于上述研究区域的氮沉降通量。周村水库大气湿沉降中总氮的年平均沉降通量为 2 684.81 mg/m<sup>2</sup>,明显高于汉江上游金水河流域(年湿沉降通量 497 ~

700 mg/m<sup>2</sup>)<sup>[29]</sup>,也高于中国目前大气氮湿沉降年平均通量(919 mg/m<sup>2</sup>)<sup>[30]</sup>。可见周村水库大气湿沉降中氮素通量处于一个较高的水平,是水库一个不容忽视的外源污染输入。

### 2.2.3 氮素污染评价

由于周村水库为水源水库,故选取 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质标准为此次对大气湿沉降的氮素评价标准。如表 1 所示,周村水库大气湿沉降的月平均质量浓度远远大于地表水环境质量标准Ⅲ类水质的限值,其中 4 月大气湿沉降总氮和氨氮的月平均质量浓度超标最严重,与Ⅲ类水质相比分别超标 6.63 倍和 3.38 倍。基于单因子指数评价法,大气湿沉降的水质大多处于劣 V 类的水质;基于综合污染指数法对大气湿沉降的水质进行评价,水质大多处于重度污染。两种水质评价方法得出的结论一致,能很好地反映周村水库该监测年的大气湿沉降水质特征。通过水质评价得出周村水库的大气湿沉降中氮素污染严重,因此要科学地指导水库周边的农田施肥和工业等产业的布局,加大对大气污染治理的力度,从而减小由大气湿沉降带来的水源水体氮素污染。

表 1 周村水库大气湿沉降氮素质量浓度和水质评价结果  
Table 1 Mass concentration of nitrogen in atmospheric wet deposition and water quality assessment results of Zhoucun Reservoir

时间	月平均质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )		综合污染 指数值	评价结果	
	总氮	氨氮		单因子指数 评价法	综合污染 指数法
2016-03	1.92	1.29	1.61	V	重度污染
2016-04	7.63	4.38	6.01	劣 V	严重污染
2016-05	4.36	2.15	3.26	劣 V	重度污染
2016-06	2.12	1.28	1.70	劣 V	重度污染
2016-07	3.68	1.85	2.77	劣 V	重度污染
2016-08	2.44	1.32	1.88	劣 V	重度污染
2016-09	5.46	3.10	4.28	劣 V	重度污染
2016-10	1.66	0.80	1.23	IV	重度污染
2016-11	6.81	4.31	5.56	劣 V	严重污染
2016-12	1.67	1.13	1.40	IV	重度污染
2017-01	2.50	0.90	1.70	劣 V	重度污染
2017-02	1.73	0.85	1.29	V	重度污染

## 2.3 大气湿沉降中总磷污染特征

### 2.3.1 总磷质量浓度特征

周村水库大气湿沉降中总磷的平均质量浓度变化情况如表 2 所示。氮素的月平均质量浓度差异显著,变化范围为 0.011 ~ 0.038 mg/L,最大值出现在 7 月。总磷的季平均质量浓度夏季最高,达到 0.033 mg/L,年平均质量浓度为 0.026 mg/L。基于 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》,周村水库大气湿沉降中总磷大多处于Ⅱ类和Ⅲ类水质水平。

与大气湿沉降中的氮素污染相比,总磷的污染负荷相对较轻。

表 2 周村水库大气湿沉降中总磷质量浓度和湿沉降通量

Table 2 Mass concentration of total phosphorus and wet deposition flux in atmospheric wet deposition of

Zhoucun Reservoir

时间	平均质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	湿沉降通量/(mg·m <sup>-2</sup> )
2016-03	0.030	0.075
2016-04	0.024	0.898
2016-05	0.025	2.057
2016-06	0.024	1.283
2016-07	0.038	10.446
2016-08	0.022	0.830
2016-09	0.011	0.830
2016-10	0.011	0.822
2016-11	0.026	0.194
2016-12	0.023	1.143
2017-01	0.016	0.715
2017-02	0.036	0.835
春季	0.025	3.030
夏季	0.033	12.558
秋季	0.012	1.846
冬季	0.023	2.693

### 2.3.2 总磷通量特征

调查期间,周村水库大气湿沉降中总磷的月、季湿沉降通量如表 2 所示,其中月湿沉降通量最大值为 7 月的 10.446 mg/m<sup>2</sup>,占全年的 51.90%;季湿沉降通量最大值为夏季的 12.558 mg/m<sup>2</sup>,占全年的 62.40%,低于大河口水库夏季的总磷湿沉降通量 15.8 mg/m<sup>2</sup>[2]和陕西延安羊圈沟高原坝流域的夏季总磷湿沉降通量 16 mg/m<sup>2</sup>[31]。基于皮尔逊双尾相关性检验得出,降水量和大气湿沉降中总磷的湿沉降通量呈显著的正相关关系( $P < 0.01$ ),相关系数达到 0.931。周村水库大气湿沉降中总磷的年湿沉降通量为 20.130 mg/m<sup>2</sup>。可见,周村水库的大气湿沉降中总磷的湿沉降通量较小,处于一个较低的水平,对周村水库的磷输入影响较小。

## 2.4 大气湿沉降中溶解性有机物污染特征

### 2.4.1 有机物质量浓度及沉降通量特征

周村水库大气湿沉降中有机物的平均质量浓度变化如表 3 所示。总有机碳和溶解性有机碳的月平均质量浓度变化范围为 0.90~4.97 mg/L 和 0.64~4.38 mg/L,最大值出现在 6 月。夏季的总有机碳和溶解性有机碳的平均质量浓度最高,达到 3.86 mg/L 和 3.22 mg/L,其年平均质量浓度分别为 2.99 mg/L 和 2.52 mg/L。

周村水库大气湿沉降中总有机碳和溶解性有机碳的月湿沉降通量最大值出现在 7 月,分别为 978.04 mg/m<sup>2</sup>和 837.03 mg/m<sup>2</sup>,并且与降水量呈显著正相关关系( $P < 0.01$ ),相关系数达到 0.960 和

表 3 周村水库大气湿沉降中有机物质量浓度和湿沉降通量

Table 3 Mass concentration of organic matter and wet deposition flux in atmospheric wet deposition of Zhoucun Reservoir

时间	平均质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )		湿沉降通量/(mg·m <sup>-2</sup> )	
	总有机碳	溶解性有机碳	总有机碳	溶解性有机碳
2016-03	1.71	1.05	4.28	2.63
2016-04	1.27	1.09	47.80	41.01
2016-05	2.14	1.59	177.31	132.36
2016-06	4.97	4.38	268.37	236.57
2016-07	3.56	3.04	978.04	837.03
2016-08	2.93	1.35	111.28	51.32
2016-09	3.81	3.54	283.78	263.61
2016-10	0.90	0.64	65.55	46.42
2016-11	2.21	2.04	16.58	15.30
2016-12	2.07	1.95	103.41	97.37
2017-01	2.35	1.96	103.49	86.36
2017-02	2.37	2.16	54.50	49.67
春季	1.87	1.43	229.39	176.00
夏季	3.86	3.22	1357.68	1124.91
秋季	2.36	2.10	365.90	325.33
冬季	2.24	2.00	261.40	233.39

0.955;夏季总有机碳和溶解性有机碳的湿沉降通量分别为 1357.68 mg/m<sup>2</sup>和 1124.91 mg/m<sup>2</sup>,占全年的 61.31%和 60.49%。总有机碳和溶解性有机碳年湿沉降通量分别为 2214.37 mg/m<sup>2</sup>和 1859.63 mg/m<sup>2</sup>,与厦门降水中溶解有机物通量相差不大(1940 mg/m<sup>2</sup>)<sup>[32]</sup>。可能由于监测年的冬季降水量较大(118 mm),明显高于往年(2012—2015 年)的冬季平均降水量(24.63 mm),虽然北方冬季大气污染较重,但由于降水的稀释作用导致大气湿沉降中的溶解性有机碳含量较低。

### 2.4.2 紫外-可见光谱与三维荧光光谱特征

$I_{E2/E3}$  是 250 nm 和 365 nm 处的紫外吸光度之比, $I_{E2/E3}$  值与相对分子质量大小成反比<sup>[33-34]</sup>, $I_{E2/E3}$  值越高,表明溶解性有机物分子量越小,如图 4(a)所示,周村水库大气湿沉降中夏季的  $I_{E2/E3}$  最小,表明夏季大气湿沉降中有机物分子量相对较大。 $I_{E3/E4}$  是 300 nm 和 400 nm 处的紫外吸光度之比,用来衡量腐殖质的腐殖化程度、芳香性以及分子量等,一般而言,随着  $I_{E3/E4}$  的减小,腐殖质的腐殖化程度、芳香性及分子量相对增大。当  $I_{E3/E4} < 3.5$  时腐殖质以富里酸为主, $I_{E3/E4} > 3.5$  时以富里酸为主<sup>[35]</sup>。由图 4(b)可见,各季节  $I_{E3/E4}$  值大多数大于 3.5,表明大气湿沉降中的溶解性有机物以富里酸为主,但是夏季的大气湿沉降中分子量相对较大,与  $I_{E2/E3}$  的结果一致。

Ohno 等<sup>[22]</sup>指出腐殖化指数  $I_{HIX} < 4$  表示以自生源为主。周村水库大气湿沉降中有机物的  $I_{HIX} < 4$ (图 4(c)),表明周村水库大气湿沉降中溶解性有机物腐殖化程度较弱;由春季到冬季  $I_{HIX}$  呈现大致

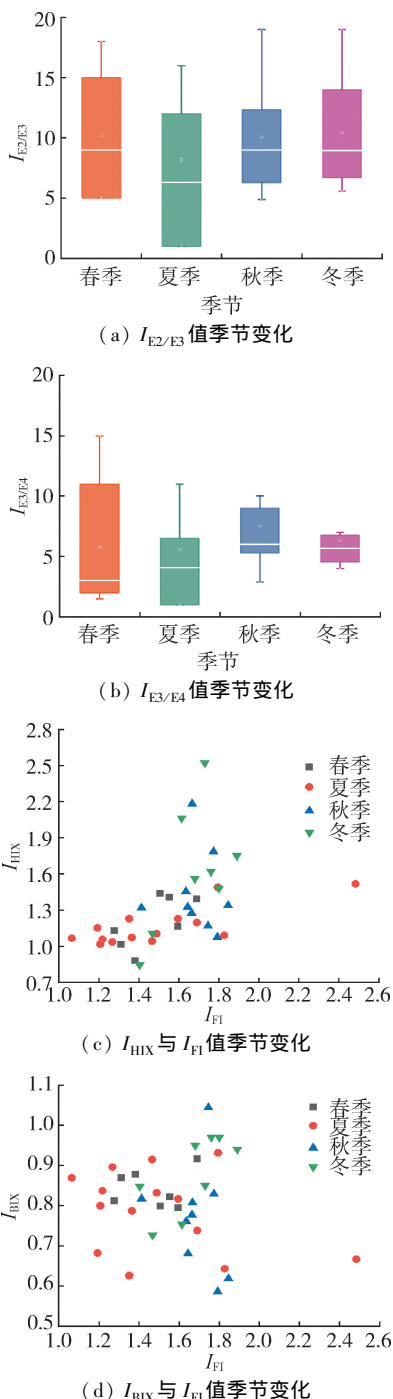


图4 周村水库大气湿沉降中溶解性有机物光谱特征  
Fig.4 Spectral characteristics of dissolved organic matter in atmospheric wet deposition of Zhoucun Reservoir

增加的变化趋势,表明腐殖化程度逐渐增强。McKnight 等<sup>[36]</sup>提出荧光指数  $I_{FI}$  可以作为物质的来源以及溶解性有机物降解程度的指示指标,  $I_{FI} > 1.9$  以自生源为主,  $I_{FI} < 1.4$  以陆源输入为主。如图 4(c) 所示,周村水库大气湿沉降中溶解性有机物的  $I_{FI}$  大多介于 1.4 ~ 1.9 之间,说明大气湿沉降中的有机物为混合型,春夏季的大气湿沉降有一部分有机物来自陆源输入,与该时期土地的微生物活动有关。Huguet 等<sup>[23,37]</sup>指出  $0.6 \leq I_{BIX} < 0.7$  时,溶解性有机

物具有较少的自生组分;  $0.7 \leq I_{BIX} < 0.8$  时,具有中度新近自生源特征;在  $0.8 \leq I_{BIX} < 1.0$  之间时,具有较强的自生源特征;  $I_{BIX} \geq 1.0$  时,为生物活动产生。由图 4(d) 可知,周村水库大气湿沉降中溶解性有机物的  $I_{BIX}$  大多介于 0.7 ~ 1.0 之间,说明大气湿沉降中溶解性有机物的自生源特征较强;夏季的  $I_{BIX}$  变化较分散,与夏季周村水库降水较多以及降水类型多变有关。

### 3 结论

- 周村水库的降水主要集中在夏秋季,占全年的 68.50%。
- 大气湿沉降中氮素污染物以氨氮和硝氮为主,其湿沉降通量与降水量显著正相关。
- 大气湿沉降中的降水多为劣 V 类的重度污染水体。
- 大气湿沉降中的溶解性有机物通量最大值出现在夏季,以富里酸为主,表现出较强的自生源特征。

### 参考文献:

- [1] 刘贵荣,汪伟峰,周军,等.宁波市“十二五”与“十一五”期间酸雨污染特征变化趋势分析[J].中国环境监测,2018,34(3):39-44. (LIU Guirong, WANG Weifeng, ZHOU Jun, et al. Analysis on the trend of acid rain characteristics during “Eleventh Five-Year” and “Twelfth Five-Year” period in Ningbo[J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(3): 39-44. (in Chinese))
- [2] 张晓晶,卢俊平,马太玲,等.大气氮磷湿沉降特征及对沙源区水库水环境的影响[J].生态环境学报,2017,26(12):2093-2101. (ZHANG Xiaojing, LU Junping, MA Tailing, et al. Wet deposition of atmospheric nitrogen and phosphorus and its impact on water environment of reservoir in sand source area [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, 26(12): 2093-2101. (in Chinese))
- [3] 曾远,张永春,范学平.太湖流域典型平原河网区降雨径流氮磷流失特征分析[J].水资源保护,2007,23(1):25-27. (ZENG Yuan, ZHANG Yongchun, FAN Xueping. Characteristics of nitrogen and phosphorus loss of rainfall runoff in typical plain river-net area of Taihu Lake Basin[J]. Water Resources Protection, 2007, 23(1): 25-27. (in Chinese))
- [4] 刘慧,于海宽,王为木.长江常熟段水溶解性有机物分子质量分布特性[J].水利水电科技进展,2013,33(1):41-44. (LIU Hui, YU Haikuan, WANG Weimu. Distribution characteristics of DOM molecular mass in Changshu section of the Yangze River[J]. Advances in

- Science and Technology of Water Resources, 2013, 33 (1):41-44. (in Chinese))
- [ 5 ] 王体健,刘倩,赵恒,等. 江西红壤地区农田生态系统大气氮沉降通量的研究[J]. 土壤学报,2008,45(2):280-287. (WANG Tijian, LIU Qian, ZHAO Heng, et al. Atmospheric nitrogen deposition in agroecosystem in red soil region of Jiangxi Province [J]. Acta Pedologica Sinica,2008,45(2):280-287. (in Chinese))
- [ 6 ] 周旺明,郭焱,朱保坤,等. 长白山森林生态系统大气氮素湿沉降通量和组成的季节变化特征[J]. 生态学报,2015,35(1):158-164. (ZHOU Wangming, GUO Yan, ZHU Baokun, et al. Seasonal variations of nitrogen flux and composition in a wet deposition forest ecosystem on Changbai Mountain [J]. Acta Ecologica Sinica, 2015, 35 (1):158-164. (in Chinese))
- [ 7 ] 白莹,阮晓红,李荣富,等. 南京市典型区域城市湿沉降污染成分特征分析[J]. 水资源保护,2013,29(5):10-14. (BAI Ying, RUAN Xiaohong, LI Rongfu, et al. Contaminant properties analysis of wet precipitation in typical urban areas in Nanjing City [J]. Water Resources Protection,2013,29(5):10-14. (in Chinese))
- [ 8 ] 林久人,祁建华,谢丹丹,等. 海洋降水中无机离子浓度及湿沉降通量:中国海及西北太平洋降水的研究[J]. 中国环境科学,2017,37(5):1706-1715. (LIN Jiuren, QI Jianhua, XIE Dandan, et al. The concentrations and wet depositions fluxes of inorganic ions in oceanic precipitation; study on precipitation over the China Sea and Northwest Pacific Ocean [J]. China Environmental Science,2017,37(5):1706-1715. (in Chinese))
- [ 9 ] 王玉莹,张六一,杨复沫,等. 三峡库区腹地秋末冬初大气干湿沉降化学组成特征[J]. 环境科学导刊,2018,37(4):34-39. (WANG Yuying, ZHANG Liuyi, YANG Fumo, et al. Characteristics of chemical composition in wet and dry deposition in late autumn and early winter in the hinterland of the Three Gorges Reservoir region [J]. Environmental Science Survey, 2018, 37 (4): 34-39. (in Chinese))
- [ 10 ] 段世辉,蒋勇军,张远瞩. 等. 重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析[J]. 环境科学,2018,39(10):4479-4489. (DUAN Shihui, JIANG Yongjun, ZHANG Yuanzhu, et al. Characteristics and sources of atmospheric inorganic nitrogen wet deposition in Xueyu Cave watershed outer suburbs of Chongqing City [J]. Environmental Science, 2018, 39 (10): 4479-4489. (in Chinese))
- [ 11 ] 芮翠杰,马继平,刘玉华. 等. 青岛棘洪滩水库氮磷营养盐分析[J]. 水资源保护,2012,28(3):51-54. (RUI Cuijie, MA Jiping, LIU Yuhua, et al. Analysis of nitrogen and phosphorus nutrients in Jihongtan Reservoir [J]. Water Resources Protection, 2012, 28 (3): 51-54. (in Chinese))
- [ 12 ] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [ 13 ] 徐彬,林灿尧,毛新伟. 内梅罗水污染指数法在太湖水质评价中的适用性分析[J]. 水资源保护,2014,30(2):38-40. (XU Bin, LIN Canyao, MAO Xinwei. Analysis of applicability of Nemerow pollution index to evaluation of water quality of Taihu Lake [J]. Water Resources Protection,2014,30(2):38-40. (in Chinese))
- [ 14 ] 刘振宇,唐洪武,肖洋,等. 淮河沉积物总磷和重金属沿程变化及污染评价[J]. 河海大学学报(自然科学版),2018,46(1):16-22. (LIU Zhenyu, TANG Hongwu, XIAO Yang, et al. Variation and pollution evaluation of the total phosphorus and heavy metals in sediments of Huaihe River [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2018,46(1):16-22. (in Chinese))
- [ 15 ] 者萌,张雪芹,孙瑞,等. 西藏羊卓雍错流域水体水质评价及主要污染因子[J]. 湖泊科学,2016,28(2):287-94. (ZHE Meng, ZHANG Xueqin, SUN Rui, et al. Assessment of water quality and the pollution factors of waters in Yamzhog Yumco Basin, Tibet [J]. Journal of Lake Sciences,2016,28(2):287-294. (in Chinese))
- [ 16 ] BRICAUD A, MOREL A, PRIEUR L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains [J]. Limnology and Oceanography,1981,26(1):43-53.
- [ 17 ] KEITH D J, YODER J A, FREEMAN S A. Spatial and temporal distribution of coloured dissolved organic matter (CDOM) in Narragansett Bay, Rhode Island; implications for phytoplankton in coastal waters [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science,2002,55(5):705-717.
- [ 18 ] 黄廷林,方开凯,张春华,等. 利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性 [J]. 环境科学,2016,37(12):4577-4785. (HUANG Tinglin, FANG Kaikai, ZHANG Chunhua, et al. Optical characteristics of dissolved organic matter from two different full mixed reservoirs in winter based on UV-vis and EEMs [J]. Environmental Science, 2016, 37 (12): 4577-4785. (in Chinese))
- [ 19 ] ZEPP R G, SHELDON W M, MORAN M A. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices [J]. Marine Chemistry,2004,89(1):15-36.
- [ 20 ] CORY R M, MCKNIGHT D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter [J]. Environmental Science and Technology,2005,39(21):8142-8149.
- [ 21 ] LAVONEN E, KOTHAWALA D, TRANVIK L, et al. Tracking changes in the optical properties and molecular composition of dissolved organic matter during drinking

- water production[J]. *Water Research*, 2015, 85: 286-294.
- [22] OHNO T, FERNANDEZ I J, HIRADATE S, et al. Effect of soil acidification and forest type on water soluble soil organic matter properties [J]. *Geoderma*, 2007, 140 (1/2): 176-187.
- [23] 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.
- [24] 陈法锦, 陈淳青, 周凤霞, 等. 湛江湾大气湿沉降中营养盐的研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(6): 2055-2063. (CHEN Fajin, CHEN Chunqing, ZHOU Fengxia, et al. Nutrients in atmospheric wet deposition in the Zhanjiang Bay [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37 (6): 2055-2063. (in Chinese))
- [25] 杨开军, 杨万勤, 庄丽燕, 等. 四川盆地西缘都江堰大气氮素湿沉降特征[J]. *应用与环境生物学报*, 2018, 24(1): 107-111. (YANG Kaijun, YANG Wanqin, ZHUANG Liyan, et al. Characteristics of atmospheric wet nitrogen deposition in Dujiangyan western edge of Sichuan Basin [J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2018, 24(1): 107-111. (in Chinese))
- [26] 陈法锦, 劳齐斌, 李志阳, 等. 近 15 年北部湾西部近岸大气湿沉降中无机氮的研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2018, 37(1): 69-74. (CHEN Fajin, LAO Qibin, LI Zhiyang, et al. Inorganic nitrogen of the atmospheric wet deposition in the western coast of the Beibu Gulf in recent 15 years [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2018, 37(1): 69-74. (in Chinese))
- [27] 王江飞, 周柯锦, 汪小泉, 等. 杭嘉湖地区大气氮、磷沉降特征研究[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(9): 2754-2763. (WANG Jiangfei, ZHOU Kejin, WANG Xiaoquan, et al. Atmospheric nitrogen and phosphorous deposition in Hangjiahu area [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(9): 2754-2763. (in Chinese))
- [28] 付敏, 赵卫红, 王江涛, 等. 大气湿沉降对长江口水域营养盐的贡献[J]. *环境科学*, 2008, 29(10): 2703-2709. (FU Min, ZHAO Weihong, WANG Jiangtao, et al. Contribution of atmospheric wet deposition to nutrients in the Yangtze Estuary [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(10): 2703-2709. (in Chinese))
- [29] 王金杰, 张克荣, 吴川, 等. 汉江上游金水河流域氮湿沉降[J]. *环境科学*, 2014, 35(1): 66-72. (WANG Jinjie, ZHANG Kerong, WU Chuan, et al. Wet deposition of atmospheric nitrogen of the Jinshui watershed in the upper Hanjiang River [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(1): 66-72. (in Chinese))
- [30] LU Chaoqun, TIAN Hanqin. Spatial and temporal patterns of nitrogen deposition in China: synthesis of observational data [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112 (D22S05): 1-10.
- [31] 陈世博, 汪亚峰, 高扬, 等. 黄土高原磷湿沉降特征及其对坝系流域磷输出影响: 以羊圈沟为例[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(2): 721-728. (CHEN Shibo, WANG Yafeng, GAO Yang, et al. Characteristics of phosphorus wet deposition in the loess plateau and its effect on the phosphorus export in the dam watershed: a case study of Yangjuangou watershed [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(2): 721-728. (in Chinese))
- [32] 易月圆. 厦门大气干湿沉降中溶解有机物的光谱特征及生物可利用性探究[D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
- [33] 牛城, 张运林, 朱广伟, 等. 天目湖流域 DOM 和 CDOM 光学特性的对比[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(9): 998-1007. (NIU Cheng, ZHANG Yunlin, ZHU Guangwei, et al. Comparison of optical properties of DOM and CDOM in Lake Tianmuhu catchment [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(9): 998-1007. (in Chinese))
- [34] 李璐璐, 江韬, 闫金龙, 等. 三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质 (DOM) 的紫外-可见光谱特征[J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 933-941. (LI Lulu, JIANG Tao, YAN Jinlong, et al. Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils and sediments of typical water-level fluctuation zones of Three Gorges Reservoir areas [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3): 933-941. (in Chinese))
- [35] 周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 等. 周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征[J]. *环境科学*, 2018, 39(12): 5451-5463. (ZHOU Shilei, ZHANG Yiran, HUANG Tinglin, et al. Spectral evolution characteristics of DOM in sediment interstitial water during the formation stage of thermal stratification in the main reservoir area of the Zhoucun Reservoir [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(12): 5451-5463. (in Chinese))
- [36] MCKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38-48.
- [37] 肖隆庚, 陈文松, 陈国丰, 等. 中国南海 CDOM 三维荧光光谱特征研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(1): 160-167. (XIAO Longgeng, CHEN Wensong, CHEN Guofeng, et al. Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy of chromophoric dissolved organic matter in the South China Sea [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(1): 160-167. (in Chinese))

(收稿日期: 2019-01-03 编辑: 熊水斌)