

DOI: 10.5846/stxb202101090096

倪茂飞, 刘睿, 王志康, 张静, 苑浩达, 徐溶. 典型喀斯特河流汛期溶解性有机质空间变化及其光学参数的耦合关系. 生态学报, 2022, 42(7): 2822-2833.

Ni M F, Liu R, Wang Z K, Zhang J, Yuan H D, Xu R. Spatial pattern and interconnections of optical properties of dissolved organic matter during rainy season in a typical karst river. Acta Ecologica Sinica, 2022, 42(7): 2822-2833.

# 典型喀斯特河流汛期溶解性有机质空间变化及其光学参数的耦合关系

倪茂飞<sup>1</sup>, 刘睿<sup>2,3</sup>, 王志康<sup>1,4</sup>, 张静<sup>2,3,\*</sup>, 苑浩达<sup>1</sup>, 徐溶<sup>1</sup>

1 贵州民族大学生态环境工程学院, 贵阳 550025

2 重庆师范大学地理与旅游学院, 重庆 401331

3 重庆市地理信息系统应用研究重庆市高校重点实验室, 重庆 401331

4 贵州省工程地质灾害防治工程研究中心(贵州民族大学), 贵阳 550025

**摘要:**内陆水体溶解性有机质(DOM)在全球及区域碳循环中扮演至关重要的作用。然而,具有特殊生物地球化学过程的喀斯特河流 DOM 成分和来源空间格局却鲜有报道。以我国典型喀斯特河流—芙蓉江为对象,探索了光学参数(SUVA<sub>254</sub>、SUVA<sub>280</sub>、E2:E3、S<sub>290-350</sub>、BIX、FI、Frl 和 HIX)的空间变化及其相互耦合关系,并利用三维荧光矩阵平行因子分析(EEM-PARAFAC)解析了该河流 DOM 主要构成,同时分析了各光学参数之间的相关性。结果显示,芙蓉江标准化吸光系数(SUVA<sub>254</sub>和 SUVA<sub>280</sub>)较低而 E2:E3 和 S<sub>290-350</sub> 值较高,说明汛期 DOM 同时受生物和水文过程影响。EEM-PARAFAC 表明该喀斯特河流 DOM 包括 3 项主要成分,即 C1(陆源腐殖质)、C2(色氨酸)和 C3(络氨酸)。河流 BIX 和 FI 分别在(0.77—1.11)和(2.14—2.39)范围,表明生物内源是 DOM 的主要来源。Frl 值(0.75—0.94)显示河流水体以新生 DOM 主导,而 HIX 值(0.14—0.79)阐明其腐殖化程度较低。光学参数之间存在显著的相关关系,揭示了河流 DOM 成分、分子大小和来源具有一致的生态水文学意义。

**关键词:**喀斯特河流;溶解性有机质;光学参数;成分及来源;平行因子分析

## Spatial pattern and interconnections of optical properties of dissolved organic matter during rainy season in a typical karst river

NI Maofei<sup>1</sup>, LIU Rui<sup>2,3</sup>, WANG Zhikang<sup>1,4</sup>, ZHANG Jing<sup>2,3,\*</sup>, YUAN Haoda<sup>1</sup>, XU Rong<sup>1</sup>

1 College of Eco-Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China

2 College of Geography and Tourism, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

3 Key Laboratory of GIS Application, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

4 Guizhou Provincial Engineering Geological Disaster Prevention and Control Engineering Research Center of Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China

**Abstract:** Inland-water dissolved organic matter (DOM) plays a key role in global and regional carbon cycling. However, DOM component and source characteristics in karst rivers have yet to be reported. Here we explored aquatic DOM during rainy season in a typical karst river—Furong River. Three-dimensional matrix fluorescence with parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) was employed to reveal dominant components (C1, C2 and C3) of riverine DOM. Spatial variability and Spearman's correlation coefficients of optical parameters (SUVA<sub>254</sub>, SUVA<sub>280</sub>, E2:E3, S<sub>290-350</sub>, BIX, FI, Frl, HIX,

**基金项目:**国家自然科学基金项目(41801063);教育部人文社会科学研究基金项目(16YJCZH061);贵州省普通高等学校青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2021]109);重庆市自然科学基金面上项目(cstc2020jcyj-msxmX0549)

收稿日期:2021-01-09; 采用日期:2021-08-16

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zhangjing@cqnu.edu.cn

C1, C2 and C3) were analyzed. The results indicated that riverine DOC ranged between 1.08—3.89 mg/L. The DOC-normalized absorbance coefficients ( $SUVA_{254}$  and  $SUVA_{280}$ ) were lower than the other tributaries in the Yangtze River and varied between 1.89—6.63 and 1.64—5.14 L mg<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>, respectively. This could be explained by the know “dilution effect” during rainy season. Riverine E2:E3 and  $S_{290-350}$  served as proxies for DOM molecular size, which exhibited the similar tendency and were in the ranges of 0.85—3.25 and 0.002—0.012 nm<sup>-1</sup>, respectively. Indeed, the concentrated rainfall triggered soil flushing of high molecular weight (terrigenous) DOM, and appropriate ambient temperature caused the rapid consumption of low molecular weight (endogenous) DOM, which collectively led to the existence of high molecular weight compounds but low E2:E3 and  $S_{290-350}$  values. The PARAFAC deciphered 3 principal fluorescent components (i.e., humic-like, tryptophan-like and tyrosine-like DOM) in the Furong River, accounting for (35.3±13.8)%, (33.5±11.0)% and (31.2±21.7)% of the total  $F_{max}$  (% $F_{max}$ ), respectively. This was consistent with most tributaries of the Yangtze River, indicating that large contributions of biological processes were previously underestimated in karst rivers. Surface water BIX and Frl represented the recently produced DOM from autochthonous sources, which were high (0.91±0.07 for BIX and 0.75—0.94 for Frl) in the Furong River. Similarly, FI ranged from 2.14 to 2.39 and suggested a high potential in endogenous inputs. However, relatively low HIX values (0.54±0.16) underlined low humification in surface waters. Human activities greatly responded to DOM dynamics, and thus the highest  $F_{max}$  was observed in a densely populated town. Meanwhile, the  $F_{max}$  was also mediate by land use type, for instance,  $F_{max}$  values showed frequent fluctuations when rivers flowed through urban and farmland. Humic-like DOM (C1) abundance tightly linked to humification (HIX), while tryptophan-like DOM (C2) abundance was positively correlated with endogenous DOM production. This suggested that DOM components and origins exhibited the consistent variability. This study revealed the homogeneity of ecohydrological characteristics between DOM component, molecular size and origin in the karst river.

**Key Words:** karst rivers; dissolved organic matter; optical parameters; component and source; EEM-PARAFAC

溶解性有机质(DOM)广泛存在于自然水体,并在全球及区域碳循环中扮演着核心角色<sup>[1]</sup>。它是一类由不同生物化学成分(如:腐殖质、蛋白质和脂肪酸等)所组成的非均相混合物<sup>[2]</sup>。河流 DOM 由于区域生态环境过程影响,其成分一般具有显著的时空格局特征,且主要由陆生源(外源)及原位生物源(内源)构成,受区域季节性生态水文过程、人为活动、植物根系分泌、藻类和微生物新陈代谢所调控<sup>[3-4]</sup>。同时,DOM 作为自然水体中化学物质(如:营养物质和重金属等)的载体,兼具物质运输、反应和存储的功能<sup>[5]</sup>。因此,河流 DOM 成分特征及来源解析对进一步了解生物地球化学过程至关重要。

世界范围内喀斯特流域分布广泛,且其特殊的地形地貌特征极大地调节了水体物理、化学和生物过程<sup>[6]</sup>。特别是汛期降雨影响流域径流、岩石风化和水土连接状况,因此周期性调节喀斯特河流 DOM 空间格局<sup>[7]</sup>。同时汛期喀斯特区域水土流失加重,导致大量陆源 DOM 输入河流<sup>[8]</sup>。先前研究显示<sup>[9]</sup>,碳酸盐溶解耦合光合作用强烈影响喀斯特水体碳循环过程,从而进一步响应 DOM 生物/非生物源转化。因此,特殊区域生物地球化学特征对 DOM 成分及来源具有重大影响。然而,当前喀斯特水体 DOM 的研究主要集中于岩石含水层和岩溶泉等<sup>[10-11]</sup>。特别地,国内研究报道了西南喀斯特地下河系统 DOM 特征,结果显示原位水体腐殖质和络氨酸成分大量累积<sup>[12]</sup>。因此,目前对于地表水喀斯特河流,特别是集中降雨作用下的 DOM 成分及来源信息却鲜有报道,急需相关研究的补充。

当前 DOM 的测量方法众多<sup>[13-15]</sup>,如傅里叶变换离子回旋共振质谱法(FT-ICR-MS)、傅里叶红外光谱法(FTIR)和高效液相色谱法(HPLC)等。其中,紫外-可见光谱和三维荧光光谱法以其高效的分子级检测特征被广泛使用<sup>[16-17]</sup>。例如,有机物官能团能吸收特定波长下的紫外-可见光,其标准化吸光系数( $SUVA_{\lambda}$ )用于半定量解释 DOM 成分的相对丰度<sup>[18]</sup>。大分子 DOM 的吸光范围相对较宽,因此其吸光度比值(如:E2:E3 和 E4:E6 等)和光谱斜率(如: $S_{275-295}$ 、 $S_{290-350}$  和  $S_{350-400}$  等)能够显示 DOM 的相对分子质量<sup>[19]</sup>。同样,三维荧光矩

阵甄别不同荧光基团的相对含量,同时其荧光参数能够显示 DOM 来源、可生物降解性、新鲜度和腐殖化程度,有力地揭示了 DOM 的特征信息<sup>[20]</sup>。当前,三维荧光矩阵平行因子分析(EEM-PARAFAC)作为一项后处理技术被广泛应用于荧光数据的深度解释,并在 DOM 成分分析领域具有卓越贡献<sup>[21]</sup>。

该研究以我国典型喀斯特河流——芙蓉江作为对象,它全流域处于岩溶地貌区域且大量覆盖碳酸盐岩结构,具有显著的研究代表性。同时研究利用紫外-可见光谱、荧光光谱和 EEM-PARAFAC 探索该河流汛期 DOM 光学特性及其空间格局特征,评估各光学参数的相关关系,进一步揭示喀斯特河流 DOM 与全球及区域内陆水体碳循环的响应机制,以期为我国生态水环境调控提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域

该研究野外调研及样品采集地点位于芙蓉江流域(28°0′57″—29°14′23″N, 107°10′3″—107°52′42″E),它是乌江水系左岸最大的一级支流(图 1)。该河流碳酸盐岩分布广泛且地质构造复杂,其出露地层均为沉积岩,有显著的喀斯特地形地貌特征。该流域发源于贵州省遵义市绥阳县,并于重庆市武隆县汇入乌江。河流全长 231 km,流域面积为 7406 km<sup>2</sup>,贵州省境内面积占总流域面积的 93%。芙蓉江水系发达,其中清溪河、三江和梅江是主要支流。据沿途雨量站数据显示,芙蓉江多年平均降雨量在 1037—1233 mm 范围,且主要集中在每年 5—9 月,占全年降雨量的 86%。芙蓉江多年径流量在 15—58 m<sup>3</sup>/s 之间,其平均值为 34 m<sup>3</sup>/s。流域土地利用以林地和草地为主,次之为农业用地、城镇用地和水域。同时,为达到发电与防洪的目的,该河流干流建有多个水电站(图 1),这可能造成区域水生态环境的改变。

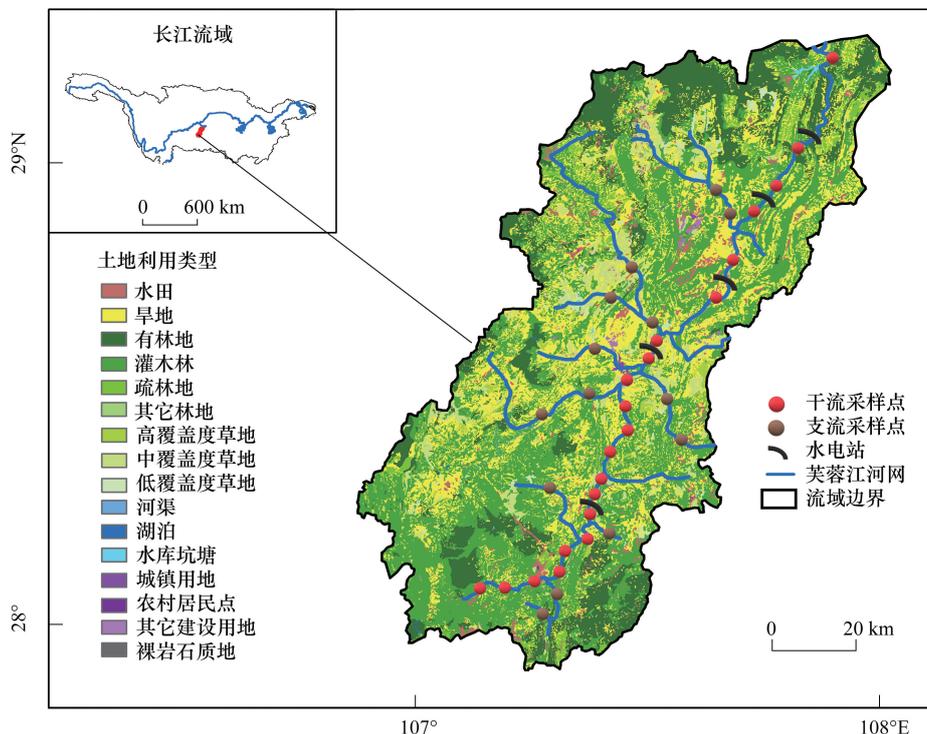


图 1 研究区域位置、土地利用及采样点分布图

Fig.1 Location, land use and distribution of sampling sites in the Furong River, China

### 1.2 野外工作及样品分析

野外工作:遵循《水质采样技术指导》(HJ494—2009)相关描述<sup>[22]</sup>,于 2020 年 7 月(汛期)对干流(21 个样点)和支流(11 个样点)开展了野外样品采集工作,采样点布设最大程度包含了河流空间信息,并符合河流

连续体概念<sup>[23]</sup>。为考虑人为活动对水质的影响,每日采样时间为早上(9:00—12:00)及下午(14:00—18:00),保障各样点样品具有科学代表性。水样于河流流水处采集,各样点类型覆盖:用水地、支流合流前后、城镇进出口、水电站和大坝前后,尽量保证 10 km 采样间隔。水样为河流表层水体(10—20 cm),保存于 50 mL 或 100 mL 高密度聚乙烯塑料瓶,采集时仔细检查瓶盖是否盖严同时避免出现顶空空气。用于溶解性有机碳(DOC)分析的样品事先用 2 mol/L 盐酸酸化。

样品预处理:采样当天利用玻璃纤维膜(GF/F 47 mm, 0.45  $\mu\text{m}$ , Whatman)对原水样进行抽滤处理,并将滤液移置超纯水润洗过的 50 mL 或 100 mL 高密度聚乙烯塑料瓶中,仔细检查瓶盖及顶空空气规范。后续将预处理后的样品存放于 4℃ 冰柜中冷藏并在一周以内运送至实验室进行测定。

实验室分析:样品 DOC 浓度利用 varioTOC cube select 总碳分析仪(Elementar, 德国)测定。紫外-可见光谱利用 UV-1500PC 紫外-可见分光光度计(Macy, 上海)在 200—700 nm(间隔 1 nm)波长下扫描。三维荧光激发-发射矩阵(EEMs)利用 F-7000 荧光光谱仪测定(Hicachi, 日本)测量,其激发(Ex.)和发射波长(Em.)扫描范围分别为 200—450 nm(间隔 5 nm)和 250—600 nm(间隔 1 nm)。

### 1.3 光学参数分析

该研究共选取 8 项具有代表意义的光学参数(SUVA<sub>254</sub>、SUVA<sub>280</sub>、E2:E3、S<sub>290-350</sub>、BIX、FI、Frl 和 HIX),其描述及计算分析方法见表 1。

表 1 DOM 光学参数计算方法及相应描述

Table 1 DOM optical parameters and the corresponding calculation and description

参数 Parameters	计算 Calculations	描述 Descriptions
SUVA <sub><math>\lambda</math></sub>	$SUVA_{\lambda} = 2.303A_{(\lambda)} / (l * [DOC])$ , 该处 SUVA 为标准化吸光系数/L $\text{mg}^{-1} \text{m}^{-1}$ ; $A_{(\lambda)}$ 为吸收波长为 $\lambda$ 时的吸光度; $l$ 为吸光路径长度/m; $[DOC]$ 为 DOC 浓度/mg/L。	波长为 $\lambda$ 时的标准化吸光系数, $\lambda$ 取值为 254 nm 和 280 nm 时, 分别表示腐殖质和蛋白质类 DOM 相对丰度 <sup>[16]</sup>
E2:E3	$E2:E3 = A_{(250)} / A_{(365)}$ , 该处 E2:E3 为吸光度之比; $A_{(250)}$ 和 $A_{(365)}$ 分别表示吸收波长为 250 nm 和 365 nm 时的吸光度。	吸光度比值, 其值与 DOM 相对分子量呈反比 <sup>[24]</sup>
S <sub>(290-350)</sub>	$A_{350} = A_{290} e^{-S(350-290)}$ , 该处 $A_{290}$ 和 $A_{350}$ 分别为波长为 290 nm 和 350 nm 时的吸光度; $S$ 是波长范围内的波长斜率/ $\text{nm}^{-1}$ 。	光谱斜率, 对波长区间为 290—350 nm 内的指数拟合, 其值与 DOM 相对分子量呈反比 <sup>[25]</sup>
BIX	Ex. 为 310 nm 时, Em. 在 380 nm 和 430 nm 处的荧光强度比值。	自生源指数, 该值小于 0.7 为陆源输入, 大于 1 为自生源输入主导 <sup>[26]</sup>
FI	Ex. 为 370 nm 时, Em. 在 450 nm 和 500 nm 处的荧光强度比值。	荧光指数, 该值小于 1.4 为陆源输入, 大于 1.9 为内源输入主导 <sup>[27]</sup>
Frl	Ex. 为 310 nm 时, Em. 在 380 nm 和 420—435 nm 处的平均荧光强度比值。	新鲜度指数, 反映新生 DOM 在总体中的相对占比 <sup>[28]</sup>
HIX	Ex. 为 254 nm 时, Em. 在 435—480 nm 和 300—345 nm 处的平均荧光强度比值。	腐殖化指数, 该值小于 4 说明水生生物或细菌源为主导 <sup>[29]</sup>

DOM: 溶解性有机质 Dissolved organic matter; SUVA <sub>$\lambda$</sub> : 波长为  $\lambda$  时的标准化吸光系数 Normalized UV-visible absorption coefficient at wavelength of  $\lambda$ ; E2:E3: 吸光度比值 Absorbance ratio; S<sub>290-350</sub>: 光谱斜率 Spectral slope; BIX: 自生源指数 BFiological index; FI: 荧光指数 Fluorescence index; Frl: 新鲜度指数 Freshness index; HIX: 腐殖化指数 Humification index

EEM-PARAFAC 用于荧光数据的整体分析, 包括以下步骤: (1) EEMs 的瑞丽及拉曼散射切除; (2) 非负性条件约束; (3) 样品贡献荷载评估; (4) 离群值剔除; (5) 拆半分析选取适当的成分数量。最终, EEM-PARAFAC 输出各主要荧光成分结果及其相应的最大荧光强度( $F_{\text{max}}$ ), 用于表征样品 DOM 成分特征及其相对含量<sup>[30]</sup>。

### 1.4 统计方法

该研究数据的正态分布用 Kolmogorov-Smirnov test 检验, 连续性用 Levene's test 进行验证, 并将不符合正

态分布的数据进行自然对数转换。河流 DOC 浓度及光学参数 ( $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$ 、E2:E3、 $S_{290-350}$ 、Frl、FI、BIX 和 HIX) 的显著性差异分析利用 Mann-Whitney  $U$  test 检验。DOC 及光学参数的相关性利用 Spearman 相关系数验证。EEM-PARAFAC 利用 DOMFluorv1.71 工具箱在 Matlab 2018a 上进行分析。统计基于 SPSS 19.0 和 OriginLab OriginPro 2020b, 所有图形绘制利用 SigmaPlot 14.0 和 OriginLab OriginPro 2020b 完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 河流 DOC 及紫外-可见光学参数

典型喀斯特河流 DOC 及紫外-可见光学参数 ( $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$ 、E2:E3 和  $S_{290-350}$ ) 如表 2 所示, 各参数在干流与支流不具有显著的统计学差异 ( $P>0.05$ )。

表 2 芙蓉江汛期河流 DOC 及 DOM 紫外-可见光学参数空间变化特征

Table 2 Spatial variations of DOC concentrations and DOM UV-Vis parameters in the Furong River

位置 Positions	项目 Parameters	最小值 Min	最大值 Max	中位值 Median	平均值 Mean	标准偏差 Std. Dev
干流 Mainstem	DOC/(mg/L)	1.08	3.85	2.89	2.65	0.85
	$SUVA_{254}/(L\ mg^{-1}\ m^{-1})$	1.89	6.33	2.87	3.39	1.29
	$SUVA_{280}/(L\ mg^{-1}\ m^{-1})$	1.64	5.14	2.31	2.76	1.04
	E2:E3	0.85	3.23	1.36	1.87	0.90
	$S_{290-350}/(nm^{-1})$	0.002	0.012	0.010	0.009	0.003
支流 Tributaries	DOC/(mg/L)	1.48	3.89	2.58	2.54	0.85
	$SUVA_{254}/(L\ mg^{-1}\ m^{-1})$	2.20	5.17	3.12	3.51	1.16
	$SUVA_{280}/(L\ mg^{-1}\ m^{-1})$	1.83	4.05	2.53	2.85	0.92
	E2:E3	1.08	3.25	2.66	2.25	0.93
	$S_{290-350}/(nm^{-1})$	0.007	0.012	0.011	0.010	0.002

DOC: 溶解性有机碳 Dissolved organic carbon

河流 DOC 浓度在 (1.08—3.89) mg/L 范围, 干流与支流平均浓度分别为 (2.65±0.85) mg/L 和 (2.54±0.85) mg/L。  $SUVA_{254}$  显示了自然水体腐殖质类 (芳香类) DOM 的相对丰度, 芙蓉江  $SUVA_{254}$  值在 (1.89—6.63)  $L\ mg^{-1}\ m^{-1}$  范围, 低于其它长江支流河流<sup>[31]</sup>。同样地,  $SUVA_{280}$  显示了芙蓉江水体中蛋白质类 DOM 的相对丰度<sup>[32]</sup>, 其值较低且干流与支流分别为 (2.76±1.04)  $L\ mg^{-1}\ m^{-1}$  和 (2.85±0.92)  $L\ mg^{-1}\ m^{-1}$ 。E2:E3 反比于 DOM 相对分子质量 (表 1), 其值在 (0.85—3.25) 范围内变化。类似的,  $S_{290-350}$  同样表征了 DOM 相对分子质量且具有较高的灵敏度, 其值在 (0.002—0.012)  $nm^{-1}$  范围内, 干流与支流不具有显著变化 ( $P>0.05$ )。

### 2.2 河流 DOM 成分的 EEM-PARAFAC 结果

由于 DOM 成分不具有空间差异 ( $P>0.05$ , 表 2), EEM-PARAFAC 对全流域样本进行统计分析。典型喀斯特河流 DOM 共解析了 3 项主要荧光成分, 其荧光峰位置及对应 Ex. 和 Em. 处的荧光强度如图 2 所示。

成分 1 (C1) 的荧光峰出现在 Ex./Em. = 255/432 处, 为典型的陆源腐殖质特征峰<sup>[21]</sup>, 其平均  $F_{max}$  为 (96.6±24.3) a.u. 且占各成分  $F_{max}$  的比例 (% $F_{max}$ ) 为 (35.3±13.8)%。成分 2 (C2) 具有 2 个荧光峰, 位于 Ex./Em. = 230 (275)/338 处, 其平均  $F_{max}$  和 % $F_{max}$  分别为 (97.8±24.3) a.u. 和 (33.5±11.0)%。该成分在色氨酸特征峰范围内, 与微生物和藻类代谢有关<sup>[33]</sup>。成分 3 (C3) 的荧光峰在 Ex./Em. = 254/306 处, 其平均  $F_{max}$  较大为 (127.3±162.1) a.u. 但 % $F_{max}$  较小为 (31.2±21.7)%, 说明各样品丰度极差大且分布不均匀。先前研究显示, 该特征峰主要由 DOM 中的络氨酸基团所决定<sup>[34]</sup>。总的来说, 芙蓉江汛期水体 DOM 主要包含 1 类陆源腐殖质和 2 类氨基酸 (色氨酸和络氨酸) 化合物。

### 2.3 河流荧光参数

典型喀斯特河流 DOM 荧光参数 (BIX、FI、Frl 和 HIX) 如图 3 所示, 各参数不具有显著的空间 (干流与支

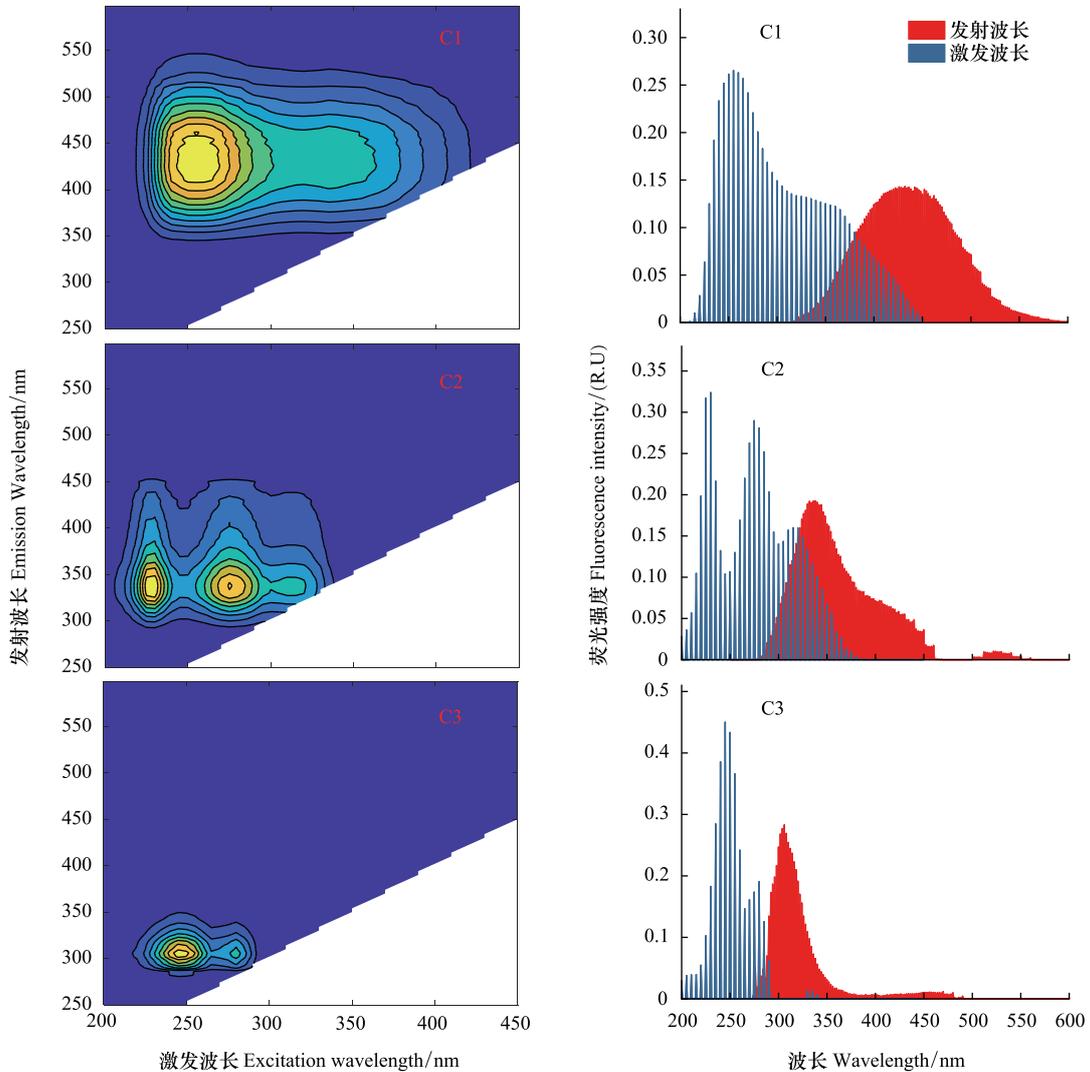


图2 芙蓉江汛期河流 DOM 的 EEM-PARAFAC 分离组分图

Fig.2 Spectral characteristics of three components identified by EEM-PARAFAC modeling in the Furong River

DOM:溶解性有机质 Dissolved organic matter; EEM-PARAFAC:三维荧光矩阵平行因子分析 The combined excitation-emission matrix with parallel factor analysis; R.U.:拉曼单位 Raman units; C1:成分1 Component 1; C2:成分2 Component 2; C3:成分3 Component 3

流)差异( $P>0.05$ )。

荧光参数 BIX 显示了自然水体 DOM 的自生源程度(表 1),芙蓉江 BIX 值在(0.77—1.11)范围,其平均值为(0.91±0.07),说明陆源及自生源均对 DOM 均有贡献。FI 同样表征了水体来源信息,芙蓉江 FI 值变化范围较小(2.14—2.39),该结果暗示了内源 DOM 所占比例较大。FI 可以表征新生 DOM 的相对量级大小,它与原位微生物和藻类的新陈代谢有关,芙蓉江 FI 值在(0.75—0.94)范围,其中位数为 0.86。HIX 展示了水体 DOM 的腐殖化程度,其值与  $SUVA_{254}$  具有显著相关关系<sup>[3]</sup>,芙蓉江 HIX 值在(0.14—0.79)范围,其平均值为(0.54±0.16),说明其腐殖化程度较低,水体 DOM 可能大量来源于水生生物新陈代谢。

### 3 讨论

#### 3.1 典型喀斯特河流汛期 DOM 成分特征

自然河流 DOM 成分复杂且变化迅速,其组成以腐殖质、蛋白质和木质素类等有机物为主<sup>[31]</sup>。由于降雨引发的“稀释作用”和径流的混合<sup>[35]</sup>,芙蓉江汛期腐殖质和蛋白质的相对丰度( $SUVA_{254}$ 和  $SUVA_{280}$ 值)较低且

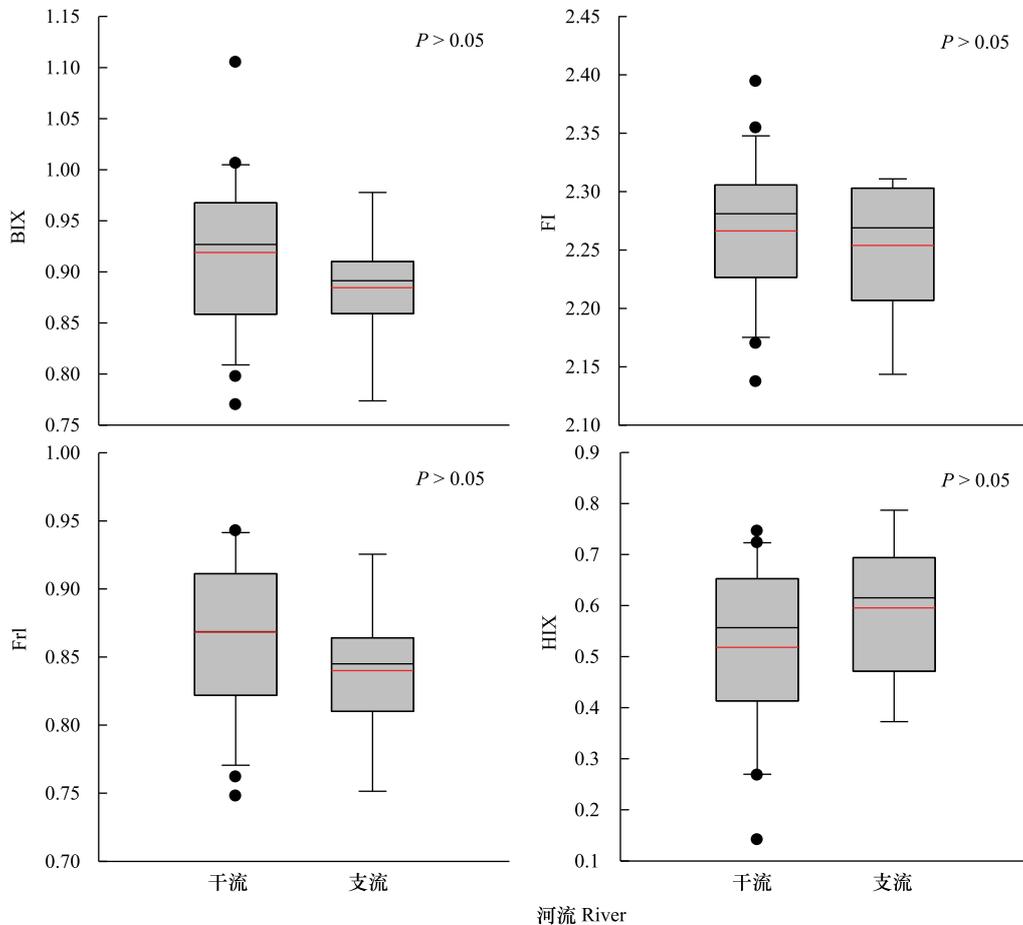


图3 芙蓉江汛期河流 DOM 荧光参数空间变化特征

Fig.3 Spatial patterns of DOM fluorescent parameters in the Furong River

黑线、红线、箱体下沿、箱体上沿、上误差棒、下误差棒和散点分别表示中位数、平均值、25%分位、75%分位、5%分位、95%分位数和离群值；DOM:溶解性有机质 Dissolved organic matter; BIX:自生源指数 Biological index; FI:荧光指数 fluorescence index; Frl:新鲜度指数 Freshness index; HIX:腐殖化指数 Humification index

不具有显著的空间变化( $P < 0.05$ , 表 2)。这与先前在长江上游的研究结果相似<sup>[36]</sup>, 同时与河流 DOC 浓度大小及变化一致。芙蓉江 DOM 相对分子质量( $E2:E3$  和  $S_{290-350}$  值) 高于一些亚热带河流<sup>[37-38]</sup>, 该结果具有以下两种可能:(1) 汛期降雨加强了喀斯特流域水土流失, 进而致使陆源大分子 DOM(如腐殖质) 被冲刷进入河流;(2) 汛期(夏季) 适宜的温度和光照促使小分子 DOM(如氨基酸) 在水文输运过程中被迅速生物降解。芙蓉江 DOM 光学参数均不具有显著空间变化( $P > 0.05$ ), 说明水文输运、扩散和稀释作用剧烈<sup>[39]</sup>, 从而掩盖了 DOM 内源生产和外源输入的区域性差异, 同时也进一步支撑了该河流 DOM 丰度较低的结果。

同时, EEM-PARAFAC 可以表征河流 DOM 存在及变化情况, 进一步精确显示区域范围内的主要 DOM 构成。芙蓉江 DOM 共解析出 3 项主要成分(图 2), 即 1 类陆源腐殖质和 2 类氨基酸(色氨酸和络氨酸)。这与我国其它长江支流的观测结果相似<sup>[40-41]</sup>, 说明了河流 DOM 转化、反应和存储具有流域特征。通常认为腐殖质是类顽固难降解的 DOM, 光化学过程可在河流输运中少量消耗腐殖质, 将其不完全降解为小分子 DOM<sup>[42]</sup>。色氨酸和络氨酸是水生生命体所需的有机质来源, 因此在输运过程中易被生物降解甚至彻底生物矿化为无机碳<sup>[43-44]</sup>。该研究观察到喀斯特河流大分子与小分子 DOM 同时存在(图 2), 说明其水生生物过程显著, 这与喀斯特区域“生物炭泵”作用主导的研究观点吻合<sup>[9]</sup>。结果同样暗示了该河流低 DOC 浓度是由于区域内强烈的生物碳循环, 导致其在有机相和无机相中快速转化, 从而难以长时间大量存储于自然河流中<sup>[45-46]</sup>。

### 3.2 典型喀斯特河流汛期 DOM 来源解析

内源和外源输入通常是自然水体 DOM 的主要来源<sup>[37]</sup>。其中内源 DOM 是由于浮游动植物或藻类的新陈代谢所生产<sup>[47]</sup>,另一方面水生生物的死亡细胞或脱落有机物与周围环境长期反应也可成为一项重要的 DOM 内源<sup>[48]</sup>。外源则是通过水利冲刷或沟壑侵蚀将水—土连接带的陆生 DOM 携带入河流,由于土壤层具有高丰度的腐殖质类 DOM,导致外源 DOM 多是一些大分子有机物<sup>[49]</sup>。芙蓉江 BIX 值(图 3)说明内/外源 DOM 同时存在于水体且内源更显著(表 1)。这与以往“喀斯特流域以物理化学作用主导”的认知冲突<sup>[50]</sup>,说明该区域生物过程在一定程度上被低估,FI 值显示出强烈的生物源 DOM 讯号(FI>1.9)也同样支撑了这一推测(图 3)。FrI 值表征该河流具有较大的新生内源 DOM 比重,先前研究表明新生 DOM 会优先被生物矿化为无机碳<sup>[51]</sup>,导致喀斯特水体 DOC 浓度因快速的生物转化而低于其它河流。芙蓉江腐殖化程度较低(HIX<4),但相对分子质量较高(反比于 E2:E3 和 S<sub>290-350</sub>,表 2)。该结果看似冲突,实际上捕获了大分子 DOM 不完全降解的初期阶段(芳香性降低但未完全转化为小分子 DOM)。

进一步分析芙蓉江干流各 DOM 荧光成分的输运、反应和消耗等过程。结果显示,腐殖质类 DOM 的  $F_{\max}$  随河流上游至下游具有显著的上升趋势,而氨基酸(色氨酸和络氨酸)类组分  $F_{\max}$  具有下降趋势(图 4)。这说明小分子氨基酸被不断反应消耗,大分子陆源腐殖质相对增加。事实上,先前的研究显示生物过程会优先利用易降解的小分子 DOM,从而促使大分子 DOM 随水流方向相对累积<sup>[52]</sup>。因此,芙蓉江汛期河流小分子 DOM 的生产和消耗主要由生物过程驱动,同时陆源 DOM 在水利冲刷作用下也持续输入河流水体。

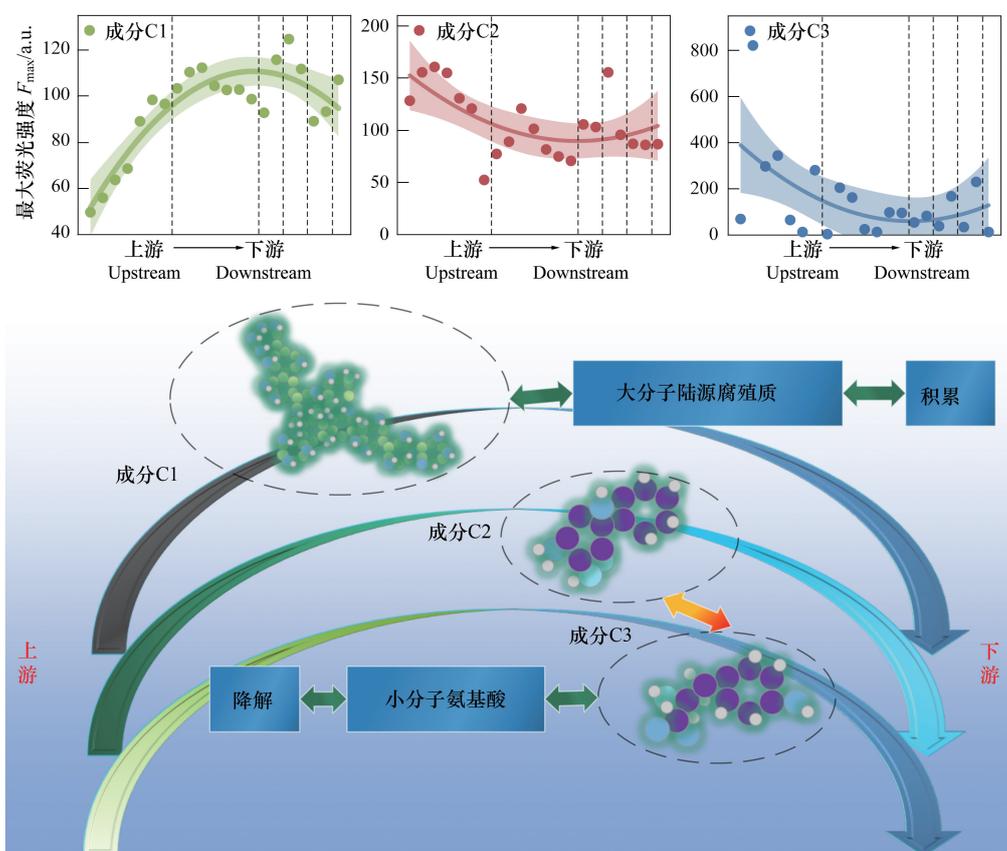


图 4 芙蓉江汛期河流 DOM 动态过程概念图(虚线表示该处为水电站)

Fig.4 The conceptual framework of DOM dynamics in the Furong River (the dotted line indicates a hydropower station)

除此之外,人类活动也是河流 DOM 的重要来源。例如,该研究中腐殖质、色氨酸和络氨酸类  $F_{\max}$  的最大值均出现在城镇河流(正安县石梁河和旺草镇芙蓉江干流),说明人为源 DOM 输入具有强度高及类别不确定

等特点<sup>[53]</sup>。土地利用信息极大地表征了人为扰动状况;芙蓉江上游土地利用以林地和草地为主,是典型的自然状态河流;中游具有大量的农业和城镇用地,人为扰动急剧增强(图 1)。河流 DOM 的  $F_{max}$  在上游显示了连续性变化,然而中游区域出现强烈波动(图 4),这表明人为干扰破坏了河流连续体动态,从而造成 DOM 的不规则空间变化<sup>[49]</sup>。水电站的修建会对水生系统产生剧烈影响,先前研究认为筑坝改变了水力停留时间并强化了原位生物过程,因此进一步调节河流碳循环状态<sup>[54-55]</sup>。对比该研究 DOM 在经过水电站前、后差异,水体 C2(色氨酸)和 C3(络氨酸)DOM 分别呈现升高和降低趋势(图 4),这一方面支撑了水力停留对 DOM 累积和消耗具有显著作用观点<sup>[56]</sup>,另一方面说明不同氨基酸组成对生物活动的响应具有选择性<sup>[57]</sup>。然而,腐殖质类 DOM 并未出现明显的一致性变化,这可能是由于该组分化学性质稳定且难以被生物利用所造成<sup>[58]</sup>。

### 3.3 喀斯特河流 DOM 光学参数关联性

光学参数表征 DOM 的成分、分子大小和来源等信息,其存在普遍的关联性<sup>[59-60]</sup>。该研究紫外-可见光学参数  $SUVA_{254}$  和  $SUVA_{280}$  显著正相关( $P<0.01$ ,图 5),说明河流 DOM 成分具有同质性变化,且它们都是由 DOC 浓度标准化的吸光系数,因此与 DOC 呈显著负相关( $P<0.01$ )。与先前研究一致,相对分子质量参数 E2:E3 和  $S_{290-350}$  具有相似的判别结果<sup>[49]</sup>。由于强烈的“生物碳泵”作用导致新生内源 DOM 产量较高,因此 FrI 与 BIX 呈显著正相关( $P<0.05$ )。同时,腐殖化程度(HIX)正比于腐殖质丰度(C1)并反比于络氨酸丰度(C3),以及新生生物源(FrI 和 BIX)正比于色氨酸丰度(C2)等现象,共同说明了水生环境 DOM 成分及来源具有一致性变化,同时暗示氨基酸组分主要源自内源输入。

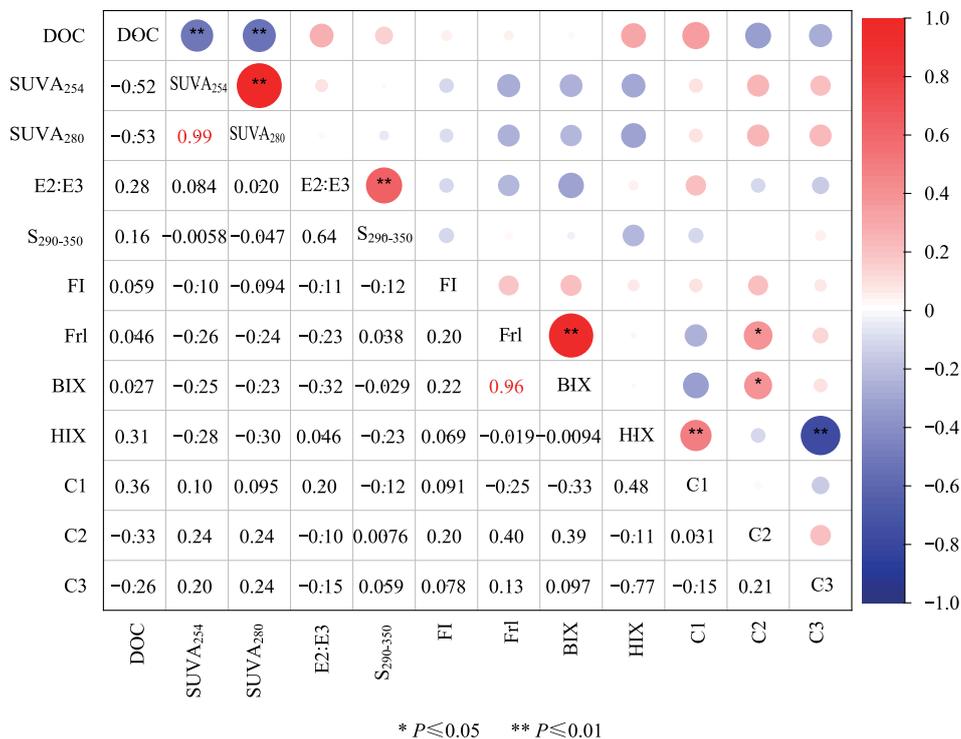


图 5 芙蓉江汛期河流 DOM 参数的 Spearman 相关系数

Fig.5 Spearman's correlation coefficients between DOM optical parameters in the Furong River

DOC:溶解性有机碳 Dissolved organic carbon;SUVA<sub>254</sub>:波长为 254 nm 时的标准化吸光系数 Normalized UV-visible absorption coefficient at wavelength of 254 nm;SUVA<sub>280</sub>:波长为 280 nm 时的标准化吸光系数 Normalized UV-visible absorption coefficient at wavelength of 280 nm;E2:E3:吸光度比值 Absorbance ratio;S<sub>290-350</sub>:光谱斜率 Spectral slope;BIX:自生源指数 Biological index;FI:荧光指数 fluorescence index;FrI:新鲜度指数 Freshness index;HIX:腐殖化指数 Humification index;C1:成分 1 Component 1;C2:成分 2 Component 2;C3:成分 3 Component 3

总的来说,光学参数之间的关联性揭示了河流 DOM 成分、分子大小和来源具有一致性生态水文学意义。

陆源输入以大分子腐殖质类 DOM 为主,自生内源则贡献了大量可生物降解小分子 DOM,它们在运输过程中不断转化、反应和存储,保持河流水生系统处于一个稳定的状态。未来的研究可进一步定量监测喀斯特河流 DOM 的生物/光降解过程及相应量级大小。

#### 4 结论

(1)喀斯特河流汛期 DOM 成分以大分子陆源腐殖质、小分子色氨酸和络氨酸为主。在河流运输过程中,小分子 DOM 经生物降解由上游至下游不断减少,导致大分子 DOM 相对累积。

(2)喀斯特河流汛期水体 DOM 以生物内源为主且腐殖化程度较低,说明其生物碳循环作用显著,河流碳在有机相和无机相中快速转化。同时,陆生输入、城镇化过程和水电站修筑也显著地改变了河流 DOM 成分。

(3)光学参数之间具有显著的相关关系,且 DOM 成分、分子大小和来源具有一致的生态水文学意义。

#### 参考文献 (References):

- [ 1 ] Räsänen N, Kankaala P, Tahvanainen T, Akkanen J, Saarnio S. Changes in dissolved organic matter and microbial activity in runoff waters of boreal mires after restoration. *Aquatic Sciences*, 2018, 80(2): 20.
- [ 2 ] Hansen A M, Kraus T E C, Pellerin B A, Fleck J A, Downing B D, Bergamaschi B A. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): effects of biological and photolytic degradation. *Limnology and Oceanography*, 2016, 61(3): 1015-1032.
- [ 3 ] Lee M H, Osburn C L, Shin K H, Hur J. New insight into the applicability of spectroscopic indices for dissolved organic matter (DOM) source discrimination in aquatic systems affected by biogeochemical processes. *Water Research*, 2018, 147: 164-176.
- [ 4 ] Ni M F, Li S Y. Optical properties as tracers of riverine dissolved organic matter biodegradation in a headwater tributary of the Yangtze. *Journal of Hydrology*, 2020, 582: 124497.
- [ 5 ] 袁冬海, 王家元, 王昊天. 径流雨水中溶解性有机质特征演化及其对典型污染物迁移和生物有效性的影响. *生态学报*, 2019, 39(22): 8404-8415.
- [ 6 ] Yang P H, Wang Y Y, Wu X Y, Chang L R, Ham B, Song L S, Groves C. Nitrate sources and biogeochemical processes in karst underground rivers impacted by different anthropogenic input characteristics. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 114835.
- [ 7 ] 靳丽, 戴全厚, 李昌兰, 彭旭东, 严友进. 喀斯特裸露坡耕地径流养分流失试验研究. *水土保持学报*, 2016, 30(5): 46-51, 57-57.
- [ 8 ] 凡非得, 王克林, 熊鹰, 宣勇, 张伟, 岳跃民. 西南喀斯特区域水土流失敏感性评价及其空间分异特征. *生态学报*, 2011, 31(21): 6353-6362.
- [ 9 ] Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO<sub>2</sub> budget: considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. *Earth-Science Reviews*, 2010, 99(3/4): 162-172.
- [ 10 ] Shabarova T, Villiger J, Morenkov O, Niggemann J, Dittmar T, Perenthaler J. Bacterial community structure and dissolved organic matter in repeatedly flooded subsurface karst water pools. *FEMS Microbiology Ecology*, 2014, 89(1): 111-126.
- [ 11 ] Blondel T, Emblanch C, Batiot-Guilhe C, Dudal Y, Boyer D. Punctual and continuous estimation of transit time from dissolved organic matter fluorescence properties in karst aquifers, application to groundwaters of 'Fontaine de Vaucluse' experimental basin (SE France). *Environmental Earth Sciences*, 2012, 65(8): 2299-2309.
- [ 12 ] 姚昕, 邹胜章, 夏日元, 许丹丹, 姚敏. 典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征. *环境科学*, 2014, 35(5): 1766-1772.
- [ 13 ] 李鸿毅. 中国典型区域水稻土微生物生态多样性及其与溶解性有机质化学多样性的生态关联[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [ 14 ] 王志康, 韩月, 苟攀, 尹海晓, 王铭, 周国永, 兰彬彬. 阿哈水库 DOM 的分离及其对消毒副产物的贡献. *环境科学研究*, 2018, 31(6): 1088-1095.
- [ 15 ] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 刘文秀, 何圯霜, 杨晨, 杨斌, 孔祥臻, 徐福留. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 359-372.
- [ 16 ] Kolic P E, Roy E D, White J R, Cook R L. Spectroscopic measurements of estuarine dissolved organic matter dynamics during a large-scale Mississippi River flood diversion. *Science of the Total Environment*, 2014, 485-486: 518-527.
- [ 17 ] Wang K, Pang Y, He C, Li P H, Xiao S B, Sun Y G, Pan Q, Zhang Y H, Shi Q, He D. Optical and molecular signatures of dissolved organic matter in Xiangxi Bay and mainstream of Three Gorges Reservoir, China: spatial variations and environmental implications. *Science of the Total Environment*, 2019, 657: 1274-1284.
- [ 18 ] Santos L, Santos E B H, Dias J M, Cunha A, Almeida A. Photochemical and microbial alterations of DOM spectroscopic properties in the estuarine

- system Ria de Aveiro. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2014, 13(8): 1146-1159.
- [19] 王晓江, 黄廷林, 李楠, 周石磊, 李扬, 张海涵, 任梦甜. 峡谷分层型水源水库表层沉积物溶解性有机物光谱特征. *湖泊科学*, 2018, 30(6): 1625-1635.
- [20] Zhang Y L, Yin Y, Liu X H, Shi Z Q, Feng L Q, Liu M L, Zhu G W, Gong Z J, Qin B Q. Spatial-seasonal dynamics of chromophoric dissolved organic matter in Lake Taihu, a large eutrophic, shallow lake in China. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(5): 510-519.
- [21] Yamashita Y, Panton A, Mahaffey C, Jaffé R. Assessing the spatial and temporal variability of dissolved organic matter in Liverpool Bay using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Ocean Dynamics*, 2011, 61(5): 569-579.
- [22] 喻颖. 地下水微扰动代表性样品采集影响因子分析与采样器设计[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2016.
- [23] Vannote R L, Minshall G W, Cummins K W, Sedell J R, Cushing C E. The river continuum concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1980, 37(1): 130-137.
- [24] Peuravuori J, Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 337(2): 133-149.
- [25] Fichot C G, Benner R. The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter ( $S_{275-295}$ ) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(5): 1453-1466.
- [26] Kida M, Kojima T, Tanabe Y, Hayashi K, Kudoh S, Maie N, Fujitake N. Origin, distributions, and environmental significance of ubiquitous humic-like fluorophores in Antarctic lakes and streams. *Water Research*, 2019, 163: 114901.
- [27] 肖隆庚, 陈文松, 陈国丰, 宾丽英, 王玉洁. 中国南海 CDOM 三维荧光光谱特征研究. *环境科学学报*, 2014, 34(1): 160-167.
- [28] 卢松, 江韬, 张进忠, 闫金龙, 王定勇, 魏世强, 梁俭, 高洁. 两个水库型湖泊中溶解性有机质三维荧光特征差异. *中国环境科学*, 2015, 35(2): 516-523.
- [29] Wang X P, Zhang F, Kung H T, Ghulam A, Trumbo A L, Yang J Y, Ren Y, Jing Y Q. Evaluation and estimation of surface water quality in an arid region based on EEM-PARAFAC and 3D fluorescence spectral index: a case study of the Ebinur Lake Watershed, China. *CATENA*, 2017, 155: 62-74.
- [30] Maqbool T, Cho J, Hur J. Spectroscopic descriptors for dynamic changes of soluble microbial products from activated sludge at different biomass growth phases under prolonged starvation. *Water Research*, 2017, 123: 751-760.
- [31] Ni M F, Li S Y, Santos I, Zhang J, Luo J C. Linking riverine partial pressure of carbon dioxide to dissolved organic matter optical properties in a Dry-hot Valley Region. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135353.
- [32] 陈定南, 刘布鸣, 樊亦军. 蛋白质紫外测定数据的微机分析. *生物化学与生物物理进展*, 1988, 15(4): 293-295.
- [33] Yu H B, Song Y H, Gao H J, Liu L, Yao L L, Peng J F. Applying fluorescence spectroscopy and multivariable analysis to characterize structural composition of dissolved organic matter and its correlation with water quality in an urban river. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(9): 5163-5171.
- [34] Knapik H G, Fernandes C V S, De Azevedo J C R, Dos Santos M M, Dall'agnol P, Fontane D G. Biodegradability of anthropogenic organic matter in polluted rivers using fluorescence, UV, and BDOC measurements. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(3): 104.
- [35] 刘睿, 张静, 陈祖胜, 倪茂飞, 刘文胜. 典型喀斯特河流水-气界面二氧化碳交换特性及其营养调控因素. *环境科学*, 2021, 42(2): 740-748.
- [36] Ma Y M, Li S Y. Spatial and temporal comparisons of dissolved organic matter in river systems of the Three Gorges Reservoir region using fluorescence and UV-Visible spectroscopy. *Environmental Research*, 2020, 189: 109925.
- [37] Xu B B, Li J H, Huang Q H, Gong Q W, Li L H. Impacts of land use patterns and typhoon-induced heavy rainfall event on dissolved organic matter properties in the South Tiaoxi River, China. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(8): 632.
- [38] Chen H, Zheng B H, Song Y H, Qin Y W. Correlation between molecular absorption spectral slope ratios and fluorescence humification indices in characterizing CDOM. *Aquatic Sciences*, 2011, 73(1): 103-112.
- [39] Kubo A, Hashihama F, Kanda J, Horimoto-Miyazaki N, Ishimaru T. Long-term variability of nutrient and dissolved organic matter concentrations in Tokyo Bay between 1989 and 2015. *Limnology and Oceanography*, 2019, 64(S1): S209-S222.
- [40] 蔡文良, 许晓毅, 杜娴, 朱虹, 罗固源. 嘉陵江重庆段 DOM 三维荧光光谱的平行因子分析. *环境科学研究*, 2012, 25(3): 276-281.
- [41] 刘堰杨, 秦纪洪, 刘琛, 孙辉, 唐翔宇, 范诗雨. 基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体 CDOM 特征. *环境科学*, 2018, 39(2): 720-728.
- [42] De Lange H J, Morris D P, Williamson C E. Solar ultraviolet photodegradation of DOC may stimulate freshwater food webs. *Journal of Plankton Research*, 2003, 25(1): 111-117.
- [43] Louvet J N, Homeky B, Casellas M, Pons M N, Dagot C. Monitoring of slaughterhouse wastewater biodegradation in a SBR using fluorescence and UV-Visible absorbance. *Chemosphere*, 2013, 91(5): 648-655.

- [44] 罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦. 重庆西部山区典型湖泊水-气界面 CO<sub>2</sub> 交换通量及其影响因素. 环境科学, 2019, 40(1): 192-199.
- [45] Ni M F, Li S Y, Luo J C, Lu X X. CO<sub>2</sub> partial pressure and CO<sub>2</sub> degassing in the Daning River of the upper Yangtze River, China. *Journal of Hydrology*, 2019, 569: 483-494.
- [46] Pu J B, Li J H, Khadka M B, Martin J B, Zhang T, Yu S, Yuan D X. In-stream metabolism and atmospheric carbon sequestration in a groundwater-fed karst stream. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1343-1355.
- [47] Yamada E, Ohara S, Uehara T, Hirota T, Hatori N, Fuse Y, Aoki S. Biodegradation of dissolved organic matter (DOM) released from phytoplankton in Lake Biwa. *Analytical Sciences*, 2012, 28(7): 675-681.
- [48] Li L, Jeon Y, Ryu H, Domingo J W S, Seo Y. Assessing the chemical compositions and disinfection byproduct formation of biofilms: application of fluorescence excitation-emission spectroscopy coupled with parallel factor analysis. *Chemosphere*, 2020, 246: 125745.
- [49] Ni M F, Jiang S H, Li S Y. Spectroscopic indices trace spatiotemporal variability of dissolved organic matter in a river system with Karst characteristic. *Journal of Hydrology*, 2020, 590: 125570.
- [50] 陈银波. 喀斯特小流域水-气界面二氧化碳释放及其影响因素研究——以阿哈湖入湖河流为例[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- [51] Mayorga E, Aufdenkampe A K, Masiello C A, Krusche A V, Hedges J I, Quay P D, Richey J E, Brown T A. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. *Nature*, 2005, 436(7050): 538-541.
- [52] Ni M F, Li S Y. Biodegradability of riverine dissolved organic carbon in a Dry-hot Valley Region: initial trophic controls and variations in chemical composition. *Journal of Hydrology*, 2019, 574: 430-435.
- [53] Du Y X, Lu Y H, Roebuck Jr J A, Liu D, Chen F Z, Zeng Q F, Xiao K, He H, Liu Z W, Zhang Y L, Jaffé R. Direct versus indirect effects of human activities on dissolved organic matter in highly impacted lakes. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141839.
- [54] Ollivier Q R, Maher D T, Pitfield C, Macreadie P I. Punching above their weight: large release of greenhouse gases from small agricultural dams. *Global Change Biology*, 2019, 25(2): 721-732.
- [55] Yang M L, Shi J, Wang B L, Xiao J, Li W Z, Liu C Q. Control of hydraulic load on bacterioplankton diversity in cascade hydropower reservoirs, Southwest China. *Microbial Ecology*, 2020, 80(3): 537-545.
- [56] Sun Q Y, Jiang J, Zheng Y Y, Wang F F, Wu C S, Xie R R. Effect of a dam on the optical properties of different-sized fractions of dissolved organic matter in a mid-subtropical drinking water source reservoir. *The Science of the Total Environment*, 2017, 598: 704-712.
- [57] Maie N, Parish K J, Watanabe A, Knicker H, Benner R, Abe T, Kaiser K, Jaffé R. Chemical characteristics of dissolved organic nitrogen in an oligotrophic subtropical coastal ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(17): 4491-4506.
- [58] 刘堰杨, 孙辉, 刘琛, 王小沁. 川西高原河流水体 CDOM 的光化学降解特性. 环境科学, 2019, 40(12): 5318-5329.
- [59] Piirsoo K, Viik M, Kõiv T, Käiro K, Laas A, Nõges T, Pall P, Selberg A, Toomsalu L, Vilbaste S. Characteristics of dissolved organic matter in the inflows and in the outflow of Lake Võrtsjärv, Estonia. *Journal of Hydrology*, 2012, 475: 306-313.
- [60] Walker S A, Amon R M W, Stedmon C A. Variations in high-latitude riverine fluorescent dissolved organic matter: a comparison of large Arctic rivers. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2013, 118(4): 1689-1702.