

DOI: 10.20103/j.stxb.202301150100

王旭, 蒋浩, 谭香, 张全发, 王伟波. 青藏高原源头河流水体溶解性有机物组分及其关键调控因素. 生态学报, 2024, 44(3): 1040-1051.

Wang X, Jiang H, Tan X, Zhang Q F, Wang W B. Dissolved organic matter composition and key regulatory factors in headwater rivers on the Qinghai-Tibet Plateau. Acta Ecologica Sinica, 2024, 44(3): 1040-1051.

# 青藏高原源头河流水体溶解性有机物组分及其关键调控因素

王 旭<sup>1,2</sup>, 蒋 浩<sup>2</sup>, 谭 香<sup>2</sup>, 张全发<sup>2</sup>, 王伟波<sup>2,\*</sup>

1 西藏大学青藏高原生态与环境研究中心, 西藏大学理学院, 拉萨 850000

2 中国科学院水生植物与流域生态重点实验室, 中国科学院武汉植物园, 武汉 430074

**摘要:** 水体溶解性有机物 (Dissolved Organic Matter, DOM) 是河流生态系统的重要组成部分, 其含量及组分的变化与生态系统功能密切相关。以青藏高原东缘龙苍沟流域 27 条 Strahler 1 级源头河流为研究对象, 采用 DOM 荧光特性表示组分特征, 同时调查各河流地理特征、气候特征和水化学特征, 探究源头河流 DOM 含量和组分的关键调控因素。研究表明: 溶解性有机碳 (DOC) 浓度在 0.35—1.50 mg/L 之间, 平均值为 0.85 mg/L。荧光指数 (Fluorescence index, FI) 的均值分别为 0.91 和 1.11, 类色氨酸与类酪氨酸比值 (Trypto/Tyro) 的均值为 0.76, 新鲜度指数  $\beta/\alpha$  均值为 0.61, 表明蛋白质的生物可利用性较差、微生物活性较低。随着海拔的降低, 龙苍沟流域河流 DOC 浓度降低, DOM 组分外源性降低, 而微生物生物活性升高 ( $P < 0.05$ )。DOM 组分受地形、流域面积和气候因素影响不显著 ( $P > 0.05$ )。荧光指数 FI、新鲜度指数  $\beta/\alpha$  与  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度显著正相关 ( $P < 0.05$ )。逐步回归结果显示, 海拔、坡降、温度、pH、氧化还原电位、DOC 浓度、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度都对 DOM 组分起到了一定作用 ( $P < 0.05$ )。结构方程模型结果显示, 在 Strahler 1 级源头河流中  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度是驱动 DOM 组分海拔变异的主要环境因素。综合以上分析, 随着海拔降低, 岩石风化加剧, 同时人类活动的增加引起  $\text{NO}_3^-$  浓度的增加改变了水化学环境, 导致 DOM 组分品质改善。对源头河流 DOM 组分空间变异和调控因素进行了研究, 加深对源头河流有机物代谢过程的认识。

**关键词:** 源头河流; 溶解性有机物组分; 环境因素; 人类活动; 岩石风化

## Dissolved organic matter composition and key regulatory factors in headwater rivers on the Qinghai-Tibet Plateau

WANG Xu<sup>1,2</sup>, JIANG Hao<sup>2</sup>, TAN Xiang<sup>2</sup>, ZHANG Quanfa<sup>2</sup>, WANG Weibo<sup>2,\*</sup>

1 Research Center for Ecology and Environment of Qinghai-Tibetan Plateau, College of Science, Tibet University, Lhasa 850000, China

2 Key Laboratory of Aquatic Botany and Watershed Ecology, Wuhan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Dissolved organic matter (DOM) plays an important component in river ecosystems, and its concentration and composition changes are closely related to ecosystem functions. This study focuses on 27 Strahler 1st order headwater rivers in the Longcanggou Basin, located in the eastern edge of the Qinghai-Tibet Plateau. We utilizes DOM fluorescence characteristics to represent component features of DOM, and investigates the geographical characteristics, climate characteristics and water chemical characteristics of each river to explore the key factors controlling DOM concentration and composition in headwater rivers. The results indicated that the concentration of dissolved organic carbon (DOC) ranges from 0.35 to 1.50 mg/L, with an average value of 0.85 mg/L. In addition, the average values of fluorescence index (FI) demonstrated an average of 0.91 for agriculture group and 1.11 for forest group, while the average ratio of tryptophan to

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (31870452, 32171566); 国家自然科学基金青年基金项目 (42003005)

**收稿日期:** 2023-01-15; **网络出版日期:** 2023-11-08

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: wangweibo@wbgcas.cn

tyrosine (Trypto/Tyro) is 0.76, and the average value of the freshness index  $\beta/\alpha$  is 0.61. These specific measurements and indices collectively indicate a state of limited bioavailability for proteins and a correspondingly low level of microbial activity within the studied river ecosystems. The results showed that as altitude decreases, the DOC concentration of rivers decreases, along with a decrease in allochthonous components of DOM, while microbial activity increases (with statistical significance at  $P < 0.05$ ). The results further revealed significant positive correlations between FI,  $\beta/\alpha$ , as well as  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  and the concentrations of  $\text{NO}_3^-$  ( $P < 0.05$ ). The components of DOM exhibit a stability to alterations in topography, watershed area, and various climatic factors, with statistical analysis demonstrating a lack of significant influence ( $P > 0.05$ ). Stepwise regression analysis reveals that elevation, slope, temperature, pH, oxidation reduction potential, DOC concentration,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{NO}_3^-$  concentration all have a significant effect on DOM components ( $P < 0.05$ ). Furthermore, structural equation modeling results indicated that  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  and the concentration of  $\text{NO}_3^-$  are the primary environmental factor driving the altitude-related variation of DOM quality in the Strahler 1st order headwater rivers. Based on the above analysis, as the altitude decreases, intensified rock weathering and increased human activities lead to an increase in  $\text{NO}_3^-$  concentration, altering the water chemistry and improving the quality of DOM components. By elucidating the spatial variation and key environmental factors influencing river DOM, this study significantly contributes to our understanding of the organic matter metabolism processes in headwater rivers. It provides valuable insights into the ecological dynamics and environmental factors shaping DOM characteristics, thereby aiding in effective management and conservation strategies for river ecosystems.

**Key Words:** headwater river; dissolved organic matter; environmental factors; human activities; rock weathering

溶解性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)作为河流生态系统水体内的重要溶解性成分,其组成会对生态系统的生态功能<sup>[1]</sup>、生物地球化学循环、水质和岩石风化<sup>[2]</sup>等方面造成影响。DOM 输运特征反映了流域内各种自然过程和人为活动对河流的影响,了解 DOM 组分对于维持河流生态系统健康和生态系统服务具有重要意义<sup>[3-4]</sup>。

河流中的 DOM 组分主要由外源性输入、内源性输入和内部转化决定。外源性输入指陆地上的 DOM 经过水文过程输入到河流中,其特点是腐殖质化程度高,生物可利用性低。内源性输入指浮游植物或大型水生植物光合作用产生的 DOM,其特点是腐殖质化程度低,生物可利用性高。内部转化过程主要包括微生物降解、光降解和絮凝过程等<sup>[5-7]</sup>。目前,对于河流 DOM 组分的研究主要集中在大型河流,而源头河流特别是 Strahler 分级 1 级河流的研究相对较少。源头河流占全球总河流长度的约 90%,全球源头河流碳通量大约占大型河流碳通量的 87.8%<sup>[8-9]</sup>,研究源头河流 DOM 浓度和组分空间变异及其关键调控因素将加深我们对河流碳循环的认识。

现有研究表明,源头河流的 DOM 主要受外源化合物输入的影响,内源输入和内部转化的作用则可以基本忽略不计<sup>[10]</sup>。外源输入受到多种环境因素的共同调节,而这些环境因素又可以分为直接作用或间接作用。间接环境因素(图 1,环境因素 A)主要包括流域的几何形状特征、自然地理特征和人类活动等要素<sup>[11-12]</sup>。流域的几何形状特征包括流域面积、流域长度、形状系数等;流域的自然地理特征包括地理位置(经纬度和海拔)、气候条件、岩石性质和地形特征(平均高程和平均坡度)等<sup>[13-16]</sup>。人类活动主要包括人类活动引起的土地利用类型变化和污染物排放等<sup>[17-19]</sup>。流域的流域面积和平均坡度可以通过影响 DOM 的滞留时间间接影响 DOM 的溶淋;海拔可以决定气候条件,气候条件通过影响 DOM 的合成和分解过程间接影响 DOM 组分特征。而直接因素(图 1,环境因素 B 和 C)主要指一些能直接对 DOM 组分特征造成影响的物理化学或者生物因素。这些因素包括温度、土壤含水量、光照和各种阴阳离子浓度、生物功能等,部分直接因素(图 1,环境因素 C)如各种阴阳离子浓度和有机物含量反过来可能受到 DOM 组分的影响<sup>[20-23]</sup>。

溶解性有机物的荧光特性作为一种强有力的指标,能用于探究水体 DOM 组分具体内容<sup>[24]</sup>,其组分间的区别能体现出不同流域的生态特征。因此有追溯污染来源、评价生态功能现状和修复效果的潜力<sup>[25-27]</sup>。

但是,在不同环境因素中,哪些环境因素和源头河流水体 DOM 组分紧密相关? 哪些环境因素决定了源头河流水体 DOM 组分? 它们又是如何通过相互作用调控源头河流水体 DOM 组分? 这些问题到目前为止仍然缺乏清晰的认识。随着人类活动的增加,人类活动因素直接或间接调控自然环境因素,使该方面的研究更加复杂。此外,岩石(母岩)性质的不同也增加了问题的复杂性,不同基岩性质的区域难以相互比较。本研究以青藏高原东缘龙苍沟小流域为研究区域,选择 27 条 Strahler 分级 1 级河流为研究对象,分析 DOM 组分在源头河流中的变化规律,评估地理、气候和水化学因素影响的贡献大小,旨在揭示源头河流 DOM 组分的关键控制因素及调控机理研究,为阐明源头河流有机物代谢过程提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 研究区概况

龙苍沟小流域位于青藏高原东缘(102.85°—102.90° E, 29.61°—29.66° N),其地势南高北低,最高海拔 2950 m,最低海拔 1460 m,总面积为 75.74 km<sup>2</sup>。该地区夏季受东南季风影响,年降雨量为 1700 mm,其中 5—10 月降雨量占总降雨量的 80%<sup>[28]</sup>。其流域内溪水呈中性,pH 平均值约在 6.8 左右,水体中的阳离子以 Ca<sup>2+</sup> 为主,约占阳离子总量的 56%;阴离子以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为主,约占阴离子总量 45%。其地质构造上属于峨眉山玄武岩省,溪水中阳离子由碳酸盐岩风化、硅酸盐岩风化、大气降水和人为活动的贡献分别为 50.2%、38.2%、10.5% 和 1.1%<sup>[29]</sup>。龙苍沟流域河流中 DOC 浓度均值为 0.85 mg/L,DOM 组分为外源性主导,生物活性较低。采样区主要植被类型为温带阔叶林(97.9%),年均温在 7.8—10 °C 间,其环境相对原始,低海拔地区有少量人类活动,随海拔升高有逐渐降低的趋势。该区域母岩类型均为玄武岩,植被类型一致,为该研究提供了理想的研究条件。

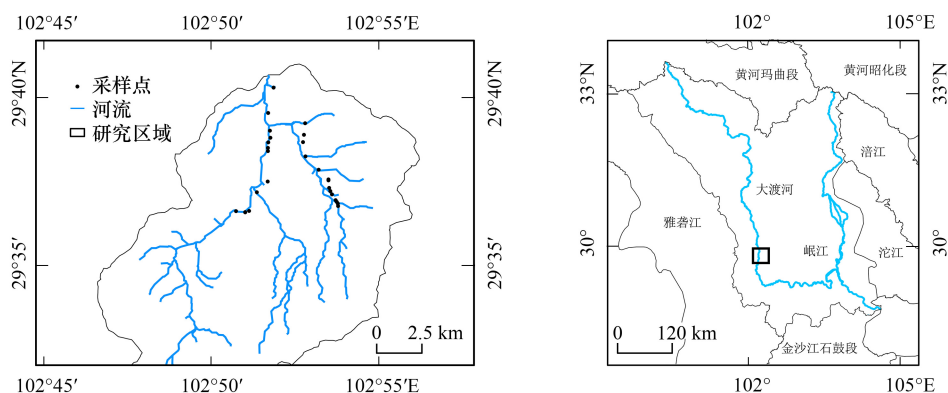


图 2 龙苍沟流域采样点分布图

Fig.2 Sampling site locations in the Longcanggou watershed

### 1.2 水样采集

2021 年 7 月,采集 27 条 Strahler 分级 1 级河流水体样本。采样点均位于各河流与龙苍沟干流交汇处以上,采集时用 1 L 采水器(MY-CY10000,中国)采集水体表面下 0.5 m 处表层水,从中取 500 mL 用 0.45 μm 的

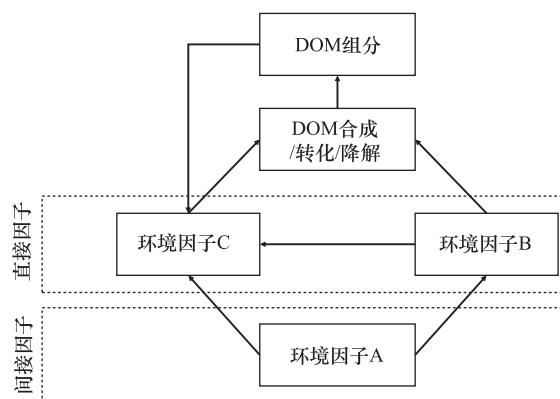


图 1 源头河流溶解性有机物组分调控关系

Fig.1 Regulatory relationship of dissolved organic matter in head water

DOM: Dissolved organic matter 溶解性有机物; A、B、C 分别表示与 DOM 组分调控关系不同的环境因子类型, A 表示间接环境因子, B 和 C 表示直接环境因子

滤膜(Whatman GF/F,英国)过滤分成三份,一份添加硝酸至 pH<2 后保存于样品瓶中用于阳离子分析,一份样品密封避光用于阴离子分析,另一份进行 DOC 浓度和荧光指数分析,所有水样 0 °C 保存。

### 1.3 水质参数测定

现场使用便携式水质分析仪(YSI6620,美国)测定样点水体的海拔(Altitude)、经纬度(Longitude and latitude)、温度(Temperature)、大气压(Pa)、叶绿素 a(Chl-a)、酸碱度(pH)、电导率(EC)、溶解氧(DO)和氧化还原电位(ORP)。在实验室,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(IRIS Intrepid II,美国)测定阳离子( $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ )浓度,用离子色谱仪(Dionex 120,美国)测定阴离子( $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ )浓度。DOC 浓度使用 TOC 分析仪(岛津 TOC-L,日本)测得,TOC 浓度使用总有机碳分析仪(Vario TOC,德国)测得。离子强度(Ionic Strength, IS)由摩尔含量计算,公式为:

$$IS = 1/2 \sum_i c_i Z_i^2$$

式中, $c$  为对应离子的含量, $Z$  为离子电荷数,离子强度由  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$  和  $SO_4^{2-}$  得到。

### 1.4 荧光溶解性有机物测定

使用三维荧光分光光度计(HITACHI F-4500,日本)对样品 DOM 组分进行检测。以 Milli-Q 超纯水做空白,450 W 氙弧灯为光源,PMT 电压 700 V。扫描速度为 1200 nm/min;激发和发射波长的狭缝宽度均设为 5 nm,扫描波长范围;激发波长(Excitation wavelengths,  $E_x$ ) 范围 200—450 nm,吸收波长(Emission wavelengths,  $E_m$ ) 范围 250—550 nm。所得三维荧光光谱扣除空白样品的光谱信号消除拉曼散射的影响;此外将瑞利散射上方数据置 0,以去除瑞利散射的影响。研究中采用了两种荧光指数(Fluorescence index, FI)作为参考, $E_x = 370$  nm,  $E_m = 470$  nm & 520 nm 处的荧光强度比值 FI-A,当 FI-A<1.4 时由陆源贡献的 DOM 比例较高,当 1.4< FI-A<1.9 时由微生物贡献的 DOM 比例较高<sup>[26]</sup>;以  $E_x = 370$  nm,  $E_m = 450$  nm & 500 nm 处的荧光强度比值 FI-F,当 FI-F=1.2—1.5 时 DOM 的主要来源为陆源输入,当 FI-F=1.7—2.0 时 DOM 主要来源于微生物活动<sup>[30]</sup>。类色氨酸/类酪氨酸比值(Trypto/Tyro)设定为  $E_x = 275$  nm &  $E_m = 340$  nm(Tryptophan)与  $E_x = 275$  nm &  $E_m = 310$  nm(Tyrosine)的荧光强度比值<sup>[24,30]</sup>。新鲜度指数  $\beta/\alpha$  通过  $E_x = 310$  nm,  $E_m = 380$  nm—410 nm 之间的最大荧光强度强度( $\beta$ )与  $E_m = 430$  nm—450 nm 之间的最大荧光强度强度( $\alpha$ )的比值得到<sup>[31]</sup>。腐殖质含量则分为两类测定,分别是腐殖质 A(Humic A),由  $E_x = 260$  nm,  $E_m = \max(380—460$  nm), 5 nm 间隔得到;和腐殖质 C(Humic C),由  $E_x = 350$  nm,  $E_m = \max(420—480$  nm), 5 nm 间隔得到<sup>[24,30]</sup>。腐殖化指数(Humification index, HIX)同 FI 一样分成两类,第一种为 HIX-A,是  $E_x = 254$  nm,  $E_m = 435—480$  nm 与  $E_m = 300—445$  nm 的面积(荧光强度积分值)的比值<sup>[32—33]</sup>;第二种为 HIX-F,是  $E_x = 254$  nm,  $E_m = \text{Sum}(300—345$  nm) 与  $E_x = \text{Sum}(300—345$  nm) +  $\text{Sum}(435—480$  nm) 的荧光强度比值<sup>[34]</sup>。

### 1.5 流域地理信息获取方法

流域面积信息、坡降、年平均气温和年平均光照由地理信息系统软件(ESRI ArcGIS 10.3)利用数字高程模型(DEM)和四川贡嘎山森林生态系统国家野外科学观测研究站的观测信息计算获得<sup>[35]</sup>。

### 1.6 统计分析

研究中的统计分析结果基于 R(version 4.1.0)和 IBM SPSS Statistics 21 环境得到。Pearson 相关性分析由 R 语言中的 Psych 包完成,逐步回归分析使用 SPSS 21 完成,结构方程模型使用 R 语言中的 lavaan 包完成,比较拟合指数(CFI)高于 0.95、近似误差均方根(RMSEA)小于 0.05、标准化均方根残差值(SRMR)小于 0.08 则结果较好,所有分析显著性均设置为  $P<0.05$ 。

## 2 结果

### 2.1 DOM 组分统计性描述

龙苍沟流域河流 DOM 所有参数中 HIX-A 的变异系数最大,为 2.05,其次为 HIX-F 的 1.43;变异系数最小的两项分别为 FI-F 的 0.15 和 FI-A 的 0.24(表 1)。荧光指数 FI-A 和 FI-F 的均值分别为 0.91 和 1.11,均低于



1.4, 表明在龙苍沟流域河流中 DOM 组分为外源性主导。Trypto/Tyro 均值为 0.76, 说明蛋白质降解程度较低 (>0.5 表明未被降解蛋白质比例较高), 新鲜度指数  $\beta/\alpha$  均值为 0.61, 表明生物活性较低。

表 1 溶解性有机物组分的统计性描述  
Table 1 The descriptive statistics of dissolved organic matter

参数 Indices	最大值 Maximum value	最小值 Minimum value	平均值 Mean value	标准差 Standard deviation	变异系数 Coefficient of variation
荧光指数 A Fluorescence index-A	1.53	0.53	0.91	0.22	0.24
荧光指数 F Fluorescence index-F	1.61	0.79	1.11	0.17	0.15
类色氨酸/类酪氨酸 Tryptophan/Tyrosine	1.37	0.44	0.76	0.22	0.29
腐殖质 A Humic A	12.85	1.97	6.32	2.72	0.43
腐殖质 C Humic C	12.86	2.31	6.46	2.52	0.39
腐殖化指数 A Humification index-A	15.19	0	1.47	3.00	2.05
腐殖化指数 F Humification index-F	3.27	0.01	0.44	0.62	1.43
新鲜度指数 Freshness index $\beta/\alpha$	1.29	0.1	0.61	0.36	0.59
溶解性有机碳 DOC Dissolved organic carbon/(mg/L)	1.5	0.35	0.85	0.36	0.42

## 2.2 DOM 组分与地理和气候因素间关系

不同地理因素中, 河口海拔与荧光参数 FI-A、FI-F、Trypto/Tyro、 $\beta/\alpha$ 、Humic A 间存在显著负相关(图 3), 而流域面积与各种 DOM 组分参数无显著相关性(图 4)。不同气候(或气象)因素中, 大气压与 FI-A、FI-F、Trypto/Tyro、 $\beta/\alpha$  间显著正相关, 水温与 Humic C 显著正相关, 年均气温、光照强度与各种 DOM 组分因子无显著相关性(图 4)。

## 2.3 DOM 组分与水化学因素间关系

不同水化学因素中, 水体内阴离子  $\text{NO}_3^-$  浓度与 FI-A、FI-F、Trypto/Tyro、 $\beta/\alpha$  间存在显著正相关,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  与 FI-A、FI-F、 $\beta/\alpha$  间显著正相关,  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{Ca}^{2+}$  与 FI-A、FI-F、 $\beta/\alpha$  间显著负相关。  $\text{Na}^+$  与 FI-A、FI-F 显著正相关,  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\beta/\alpha$  间存在相关性, 而  $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$  与各种 DOM 组分参数无显著相关性(图 4)。

DOC 浓度与海拔之间呈显著正相关, 与  $\beta/\alpha$ 、FI-A、FI-F 显著负相关, 与 Humic A、Humic C 显著正相关。而叶绿素 Chl-a 与各种 DOM 组分因子无显著相关性。pH 与  $\beta/\alpha$  显著正相关, 与 Humic A、Humic C 间存在显著负相关。EC 与 FI-A、FI-F 间存在显著正相关, 而 DO 和 ORP、IS 与各种 DOM 组分因子无显著相关性(图 4)。

## 2.4 DOM 组分影响因素分析

根据逐步回归结果(表 2), Trypto/Tyro 受海拔影响, FI-A 和 FI-F 受  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度影响, Humic A 受 pH 和氧化还原电位影响, Humic C 受 DOC 浓度、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 、pH 影响,  $\beta/\alpha$  受  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  影响。

基于逐步回归结果进行结构方程模型分析, 结果表明, DOM 组分参数 FI-A、FI-F、和  $\beta/\alpha$  受  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  直接调控, 而受海拔间接调控, 海拔主要通过调节  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NO}_3^-$  调节 FI-A、FI-F、和  $\beta/\alpha$ (图 5)。

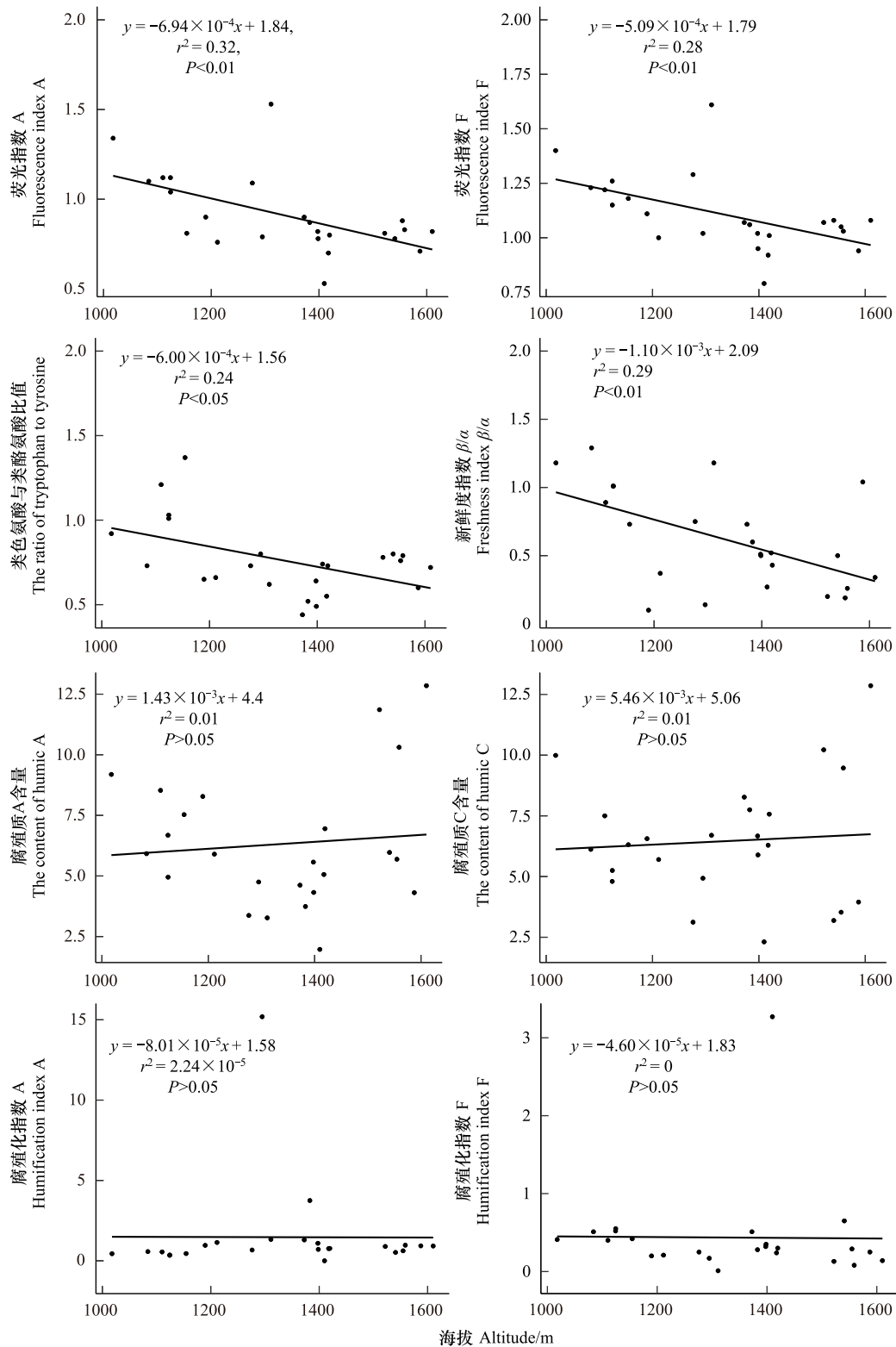


图3 DOM组分和海拔间线性相关关系

Fig.3 Linear relationships between DOM and altitude

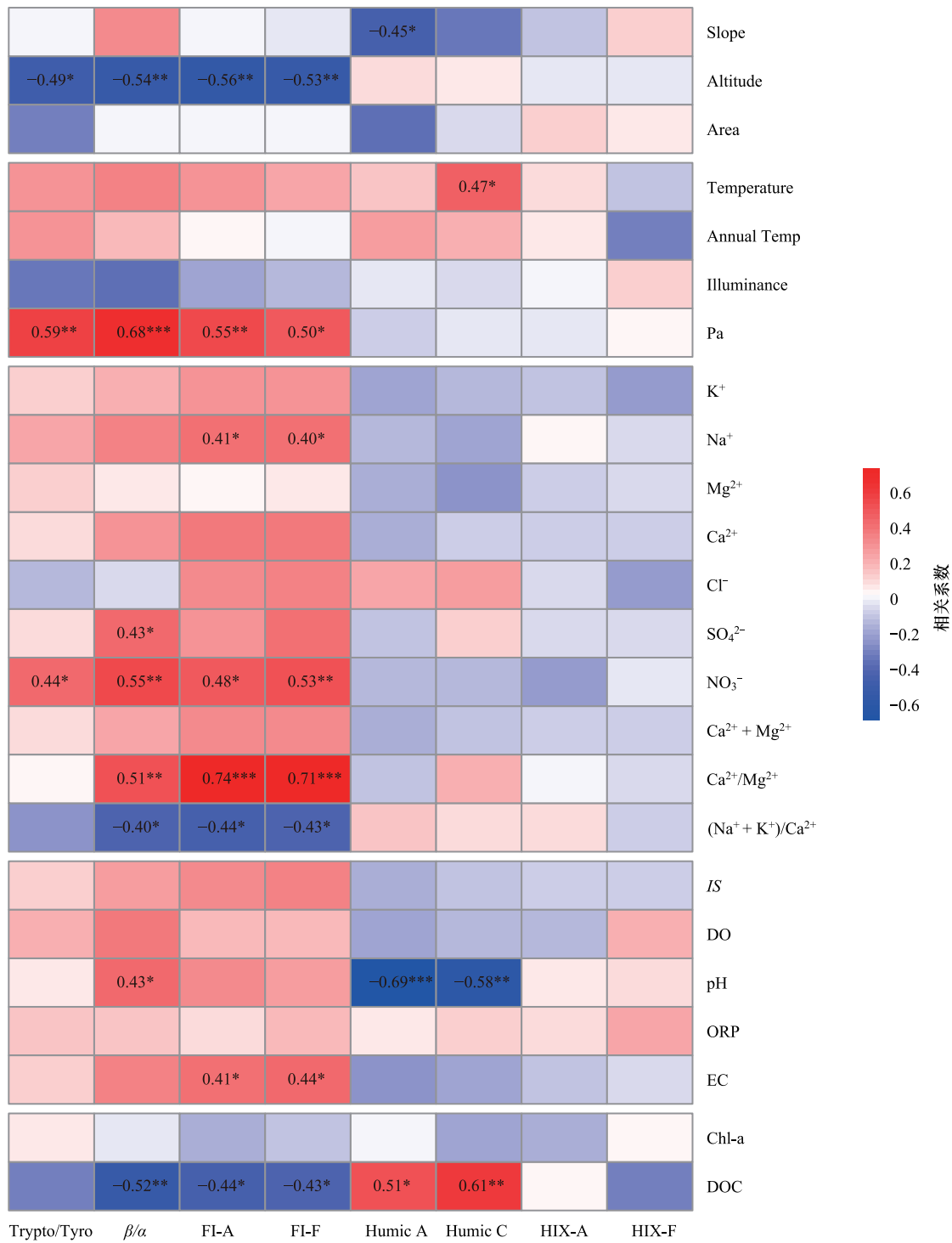


图 4 DOM 组分与环境参数 Pearson 相关性热图

Fig.4 The heat map of correlation between DOM quality and environmental index

Slope: 坡降; Altitude: 海拔高度; Area: 流域面积; Temperature: 气温; Annual Temp: 年均温; Illuminance: 光照度; Pa: 大气压; K<sup>+</sup>: 钾离子浓度; Na<sup>+</sup>: 钠离子浓度; Mg<sup>2+</sup>: 镁离子浓度; Ca<sup>2+</sup>: 钙离子浓度; Cl<sup>-</sup>: 氯离子浓度; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 硫酸根浓度; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 硝酸根浓度; Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>: 钙镁离子浓度之和; Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>: 钙镁离子浓度之比; (Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)/Ca<sup>2+</sup>: 钠钾离子之比合钙离子浓度; IS: 离子强度; DO: 溶解氧浓度; pH: 酸碱度; ORP: 氧化还原电位; EC: 电导率; Chl-a: 叶绿素 a 浓度; DOC: 溶解性有机碳浓度; 数字表示 Pearson 相关系数; \* 表示显著性程度, \* P<0.05; \*\* P<0.01; \*\*\* P<0.001

表 2 河流水体 DOM 组分与水质变量之间的逐步回归分析  
Table 2 Stepwise regression analysis between DOM and water quality in river

因变量 Dependent variable	方程 Model	调整 R 方 Adjust R-squared	P
荧光指数 A Fluorescence index-A	$y = 0.39 + 0.15 \times a(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}) + 0.01 \times a(\text{NO}_3^-)$	0.641	0.000
荧光指数 F Fluorescence index-F	$y = 0.69 + 0.11 \times a(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}) + 0.09 \times a(\text{NO}_3^-)$	0.643	0.000
类色氨酸/类酪氨酸 Tryptophan/Tyrosine	$y = 1.56 - 0.001 \times a(\text{ALT})$	0.202	0.016
新鲜度指数 Freshness index $\beta/\alpha$	$y = -0.11 + 0.02 \times a(\text{NO}_3^-) + 0.16 \times a(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$	0.435	0.001
腐殖质 A Humic A	$y = 51.43 - 4.54 \times a(\text{pH}) - 0.01 \times a(\text{ALT}) + 0.043 \times a(\text{Ca}^{2+}) - 0.11 \times a(\text{EC})$	0.746	0.000
腐殖质 C Humic C	$y = 24.63 + 4.47 \times a(\text{DOC}) + 1.33 \times a(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}) - 2.33 \times a(\text{pH}) - 0.01 \times a(\text{ALT})$	0.798	0.000
腐殖化指数 A Humification index-A	NA		
腐殖化指数 F Humification index-F	NA		

$a(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ : 钙镁离子浓度之比;  $a(\text{NO}_3^-)$ : 硝酸根浓度;  $a(\text{ALT})$ : 海拔高度;  $a(\text{pH})$ : 酸碱度;  $a(\text{Ca}^{2+})$ : 钙离子浓度;  $a(\text{EC})$ : 电导率;  $a(\text{DOC})$ : 溶解性有机碳浓度; NA: Not available, 表明因变量无法产生具有可信结果的逐步回归方程

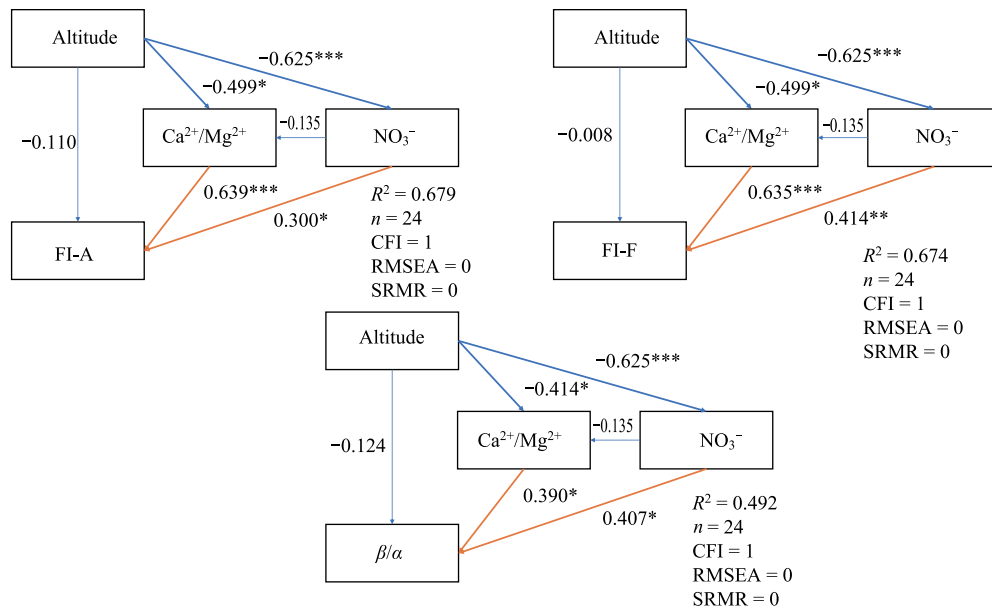


图 5 DOM 组分结构方程模型

Fig.5 Structural equation model of DOM quality

图中单向实线箭头代表路径系数,箭头的粗细表示相关程度的大小,橙色代表正相关性,蓝色代表负相关性,数字代表总作用效应;R-Square: 变量方差被解释比例;n: 样本数;CFI: 比较拟合指数;RMSEA: 近似误差均方根;SRMR: 标准化均方根残差值; \* 表示显著性程度, \*  $P < 0.05$ ; \*\*  $P < 0.01$ ; \*\*\*  $P < 0.001$

### 3 讨论

#### 3.1 地理气候因素对 DOM 组分影响的探究

总的来说,本研究区中河流 DOM 组分受海拔显著影响,但受地形、流域面积和各种气候因素影响大多数



情况下不显著。

在本研究中,荧光参数 FI-A、FI-F、Trypto/Tyro、Humic A 和  $\beta/\alpha$  均与海拔显著负相关,说明随着海拔升高,DOM 的生物可利用性降低(图 3),这不同于 Zhang 等在高原湖泊的研究中发现的 DOM 与海拔高度间与陆源有机物含量存在的相关性<sup>[36]</sup>。在本研究中,海拔越高 DOM 陆源性越强,其原因可能是本研究区域中微生物效应弱( $\beta/\alpha$  均值 0.61,表 1)且 Chl-a 没有表现出与 DOM 的相关性(图 4),这不同于 Zhang 等的研究中出现的 Chl-a 浓度的变化并且其研究区域内 FI 主要表现出微生物源有机物的比例变化。

本研究中海拔因素和其决定的大气压和类色氨酸与类酪氨酸比值间存在相关性,海拔高度越高未分解蛋白质的比例越低,这与海拔升高时微生物活性减弱的结果存在悖论,其原因可能是类似于 Banaitis 等在地表径流中发现的色氨酸流经土壤的吸附率比酪氨酸高(52%>29%)<sup>[37]</sup>,导致外源输入的 DOM 量越大,存在于水体中的色氨酸相对酪氨酸比例越低。因为在本研究中海拔越大 DOC 浓度也越大,这两种因素耦合导致了海拔与色氨酸酪氨酸比值间的相关。

由于以往研究表明,蛋白质样物质可能来源于浮游植物、植物和微生物的分解;而腐殖质样成分可能取决于外部陆地输入<sup>[36,38]</sup>,外源性有机物中腐殖质占据主导地位<sup>[39]</sup>,并且其中绝大部分的腐殖质都是无法被微生物利用的<sup>[40]</sup>。而这些对 DOM 组分造成影响的因素都受到来自地理因素海拔的负相关调控,因此海拔的升高间接导致了 DOM 组分外源性的升高。

### 3.2 水营养及化学因素对 DOM 组分影响的探究

龙苍沟中 DOC 浓度表现出了对 DOM 组分的普遍影响,这与现有的其他 DOM 组分研究相同,如 Tóth 等在匈牙利 Balaton 湖的研究中也发现 DOC 浓度和腐殖质含量与 DOC 生物可利用性之间的强烈相关性<sup>[41]</sup>。Xu 等发现南苕溪河在风暴的影响下同时出现了 DOC 浓度、腐殖质荧光强度、酪氨酸样与色氨酸样荧光强度比值的变化<sup>[42]</sup>。Humic A 和 Humic C 所受的来自 DOC 浓度的正效应(图 4)来自于与外源有机物输入量增加同步增加的腐殖质输入量增加,因而使腐殖质含量上升,这种由外源特性所决定的腐殖质性质也可能是 HIX 表现出的高变异系数(表 1)的原因。

由于玄武岩基质的矿物组分风化会导致较高的  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  比值<sup>[29]</sup>,因此在本研究中用  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  表示龙苍沟中由岩石风化强度(范围 1.18—3.16,平均值 2.10,与世界玄武岩比值范围 0.9—3.0 近似)<sup>[43]</sup>,其对 FI-A、FI-F、Humic C、 $\beta/\alpha$  都表现出了显著的调控关系。在龙苍沟中,岩石风化(由  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  摩尔比值表示)使 DOM 组分腐殖质比例和有机物外源性受到显著影响。其原因类似于其他研究中发现  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的存在抑制了较高分子量腐殖质的溶解度, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  能在流域河流和土壤中通过抑制聚合有机物阴离子的产生来降低腐殖质中较高分子量组分的溶解度<sup>[29,44]</sup>。

本研究中的结果类似于 Kaal 在森林流域中的研究结果, $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  这些金属离子都表现出了与外源 DOM 组成的负相关关系(无论是否显著)<sup>[45]</sup>,但在本研究中龙苍沟流域属于源头河流玄武岩母岩性质在营养条件上要贫瘠的多且河流内金属离子由岩石风化所主导,这不同于 Ecker 流域富含腐殖质的森林凋落物和泥炭地环境。因为在营养丰富环境中的河流内,金属元素有很大可能来自于土壤和植被腐烂的地表径流输入(在 Ecker 流域中是大量坏死的云杉木)。

在结构方程模型结果中 FI-A、FI-F、Humic C、 $\beta/\alpha$  都受到来自  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  所代表的岩石风化影响的显著正效应(图 5)。这意味着随岩石风化程度的增加,DOM 组分的外源性降低、新鲜度上升,其原因可能是岩性离子比例的升高抑制了外源有机物的溶解,使内源产物的相对含量上升。也可能是由微生物活性上升增加内源产物比例的同时强化了岩石风化,因为  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  这类阳离子风化通量的变化一般不与气候因素相关<sup>[46]</sup>。

本研究中发现 DOM 组分类色氨酸与类酪氨酸比值与  $\text{NO}_3^-$  间存在相关性的结果相似,这类于 Fellman 等在阿拉斯加州朱诺市沿海雨林流域的研究中发现生物可利用性碳(BDOC)与蛋白样荧光显著相关,认为 DOM 是异养微生物 C、N 的主要来源<sup>[47]</sup>。但与之不同的是在 Fellman 等的研究中 DOM 更多体现的是有机氮的效用,因为在其研究中认为在环境中的可用溶解性无机碳(DIN)在溶解性有机氮(DON)参与前都已消耗

完,而在本研究中的情况更类似于 Hood 等在 McGinnis Creek 河谷源头流域中发现的 DIN 占径流 N 流量的显著部分<sup>[48]</sup>,因而在河水中表现出了类似于在土壤环境中出现的 DIN 与类蛋白荧光间的相关性<sup>[49]</sup>。

FI-A、FI-F、 $\beta/\alpha$  受到来自  $\text{NO}_3^-$  的正效应(图 5),也来自于与内源产物比例上升耦合的水体内微生物含量上升,即氮源对微生物效应的促进作用和 DOM 组分变化对微生物本身的复杂影响<sup>[50-51]</sup>。考虑到在氮调控方面 DOC 的主要作用是刺激细菌生长,导致高呼吸和对氮的同化需求相应增加<sup>[52]</sup>。氮对 DOM 组分的调控可能是因为在源头河流环境中极轻微人为干扰带来的氮水平波动就能对氮限制环境产生显著的影响。由人为污水和养分输入引起的富营养化一直是影响天然水中 DOM 化学和成分的主要因素<sup>[53]</sup>,研究发现相较于内源有机物碳氮比值约为 12:1,外源有机物内碳氮比值约为 50:1<sup>[54]</sup>,并且极低含量的人为营养物质输入就会对流域生态系统生物活动产生极显著的影响<sup>[55]</sup>,因此即使是极微弱的人为氮源干扰在源头河流这种氮贫瘠环境中也有可能成为研究结果显示的主导因素。

本研究中 DOM 组分与 pH 的关系存在显著性,这不同于 Shao 等在黄土高原对长江和黄河源头的研究中发现 DOM 与 pH 值的相关性较弱的结果<sup>[56]</sup>。其原因可能是相较黄土高原流域,龙苍沟流域的植被环境要更优秀,这会导致了同为陆源有机质占主导的情况下 DOM 组成与 pH 关系上的差异。

本研究中  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\beta/\alpha$  间表现出的正相关关系,其原因可能类似于 Luo 等在对中国全国范围内 45 个湖泊的研究中自然环境主要以含 S 化合物的形式影响 DOM 的化学多样性<sup>[12]</sup>,和 Miller 等通过分析美国各地五条河流流域,认为大气中 S 的沉降是导致土壤酸化进而影响河流中 DOM 组成的重要因素,S 的降低会提高土壤水 DOM 的芳香性和疏水性,使 DOM 变得更“顽固”<sup>[57]</sup>。

#### 4 结论

(1) Strahler 1 级源头河流中 DOM 组分表现为外源性主导,不同河流中 DOM 组分都表现出类色氨酸与类酪氨酸比值代表的蛋白质生物可利用性较低, $\beta/\alpha$  表示的微生物活性较低。且随海拔升高,溶解性有机物外源性增强、微生物活性下降。

(2) 在 DOM 组分的控制因素中,坡降、温度、pH、氧化还原电位、DOC 浓度都起到一定的调控作用,但  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  表示的岩石风化和受人类活动影响的  $\text{NO}_3^-$  浓度是最重要的调控因素,海拔高度则是重要的间接调控因素。按源头河流调控关系(图 1)来看,水体 DOM 组分特征的调控主要来源于由地理因素海拔(环境因素 A)决定的岩石风化影响的环境因素 B( $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ )和人类活动影响的环境因素 C( $\text{NO}_3^-$ )造成的河流 DOM 来源特征变化。

#### 参考文献(References):

- [1] Buffam I, Galloway J N, Blum L K, McGlathery K J. A stormflow/baseflow comparison of dissolved organic matter concentrations and bioavailability in an Appalachian stream. *Biogeochemistry*, 2001, 53(3): 269-306.
- [2] Heyes A, Moore T R. The influence of dissolved organic carbon and anaerobic conditions on mineral weathering. *Soil Science*, 1992, 154(3): 226-236.
- [3] Ludwig W, Probst J L, Kempe S. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles*, 1996, 10(1): 23-41.
- [4] 高全洲, 陶贞. 河流有机碳的输出通量及性质研究进展. *应用生态学报*, 2003, 14(6): 1000-1002.
- [5] Zheng L, Xing Y Z, Ding A Z, Sun S Q, Cheng H G, Bian Z Y, Yang K, Wang S R, Zhu G B. Brownification of freshwater promotes nitrogen-cycling microorganism growth following terrestrial material increase and ultraviolet radiation reduction. *Science of the Total Environment*, 2022, 853: 158556.
- [6] Wen Z D, Shang Y X, Song K S, Liu G, Hou J B, Lyu L L, Tao H, Li S J, He C, Shi Q, He D. Composition of dissolved organic matter (DOM) in lakes responds to the trophic state and phytoplankton community succession. *Water Research*, 2022, 224: 119073.
- [7] Helms J R, Mao J D, Schmidt-Rohr K, Abdulla H, Mopper K. Photochemical flocculation of terrestrial dissolved organic matter and iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 121: 398-413.
- [8] Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, McDowell W H, Tranvik L J, Striegl R G, Duarte C M, Kortelainen P, Downing J A, Middelburg J J, Melack J. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 2007, 10(1): 172-185.

- [ 9 ] Argerich A, Haggerty R, Johnson S L, Wondzell S M, Dosch N, Corson-Rikert H, Ashkenas L R, Pennington R, Thomas C K. Comprehensive multiyear carbon budget of a temperate headwater stream. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2016, 121(5): 1306-1315.
- [ 10 ] Li S Y, Luo J C, Xu Y J, Zhang L Q, Ye C. Hydrological seasonality and nutrient stoichiometry control dissolved organic matter characterization in a headwater stream. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 150843.
- [ 11 ] Connolly C T, Khosh M S, Burkart G A, Douglas T A, Holmes R M, Jacobson A D, Tank S E, McClelland J W. Watershed slope as a predictor of fluvial dissolved organic matter and nitrate concentrations across geographical space and catchment size in the Arctic. *Environmental Research Letters*, 2018, 13(10): 104015.
- [ 12 ] Luo J W, Zhou Q X, Hu X G, Zeng H, Deng P, He C, Shi Q A. Lake chemodiversity driven by natural and anthropogenic factors. *Environmental Science & Technology*, 56(9): 5910-5919.
- [ 13 ] Crocker D R, Kaluarachchi C P, Cao R C, Dinasquet J, Franklin E B, Morris C K, Amiri S, Petras D, Nguyen T, Torres R R, Martz T R, Malfatti F, Goldstein A H, Tivanski A V, Prather K A, Thiemens M H. Isotopic insights into organic composition differences between supermicron and submicron sea spray aerosol. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(14): 9947-9958.
- [ 14 ] Horan K, Hilton R G, Dellinger M, Tipper E, Galy V, Calmels D, Selby D, Gaillardet J, Ottley C J, Parsons D R, Burton K W. Carbon dioxide emissions by rock organic carbon oxidation and the net geochemical carbon budget of the Mackenzie River Basin. *American Journal of Science*, 2019, 319(6): 473-499.
- [ 15 ] Klaes B, Wörner G, Thiele-Bruhn S, Arz H W, Struck J, Dellwig O, Groschopf N, Lorenz M, Wagner J F, Urrea O B, Lamy F, Kilian R. Element mobility related to rock weathering and soil formation at the westward side of the southernmost Patagonian *Andes*. *Science of the Total Environment*, 2022, 817: 152977.
- [ 16 ] Zhang Y L, Heal K V, Shi M J, Chen W X, Zhou C F. Decreasing molecular diversity of soil dissolved organic matter related to microbial community along an alpine elevation gradient. *Science of the Total Environment*, 2022, 818: 151823.
- [ 17 ] Gidstedt S, Betsholtz A, Falås P, Cimbritz M, Davidsson Å, Micolucci F, Svahn O. A comparison of adsorption of organic micropollutants onto activated carbon following chemically enhanced primary treatment with microsieving, direct membrane filtration and tertiary treatment of municipal wastewater. *Science of the Total Environment*, 2022, 811: 152225.
- [ 18 ] 毛战坡, 尹澄清, 王雨春, 付强, 方杨, 汪海波, 白颖. 污染物在农田溪流生态系统中的动态变化. *生态学报*, 2003, 23(12): 2614-2623.
- [ 19 ] 李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪. 溶解性有机物(DOM)与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC). *环境科学*, 2019, 40(4): 1751-1759.
- [ 20 ] Helms J, Mopper K, Stubbins A, Chen N, Minor E, Dalzell B. Effect of pH and ionic strength on terrestrial DOM photoreactivity: Implications in estuarine DOM transformations. *Ocean Sciences Meeting*, 2006.
- [ 21 ] Liu M Y, Zhu J, Yang X, Fu Q L, Hu H Q, Huang Q Y. Mineralization of organic matter during the immobilization of heavy metals in polluted soil treated with minerals. *Chemosphere*, 2022, 301: 134794.
- [ 22 ] Feng L K, Zhang J, Fan J L, Wei L L, He S F, Wu H M. Tracing dissolved organic matter in inflowing rivers of Nansi Lake as a storage reservoir: implications for water-quality control. *Chemosphere*, 2022, 286: 131624.
- [ 23 ] Harir M, Cawley K M, Hertkorn N, Schmitt-Kopplin P, Jaffé R. Molecular and spectroscopic changes of peat-derived organic matter following photo-exposure: effects on heteroatom composition of DOM. *Science of the Total Environment*, 2022, 838: 155790.
- [ 24 ] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346.
- [ 25 ] Liu E F, Shen J, Liu X Q, Zhu Y X, Wang S M. Variation characteristics of heavy metals and nutrients in the core sediments of Taihu Lake and their pollution history. *Science in China(Series D:Earth Sciences)*, 2006, 49: 82-91.
- [ 26 ] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, Doran P T, Kulbe T, Andersen D T. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38-48.
- [ 27 ] Singh S, D'Sa E J, Swenson E M. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) variability in Barataria Basin using excitation-emission matrix (EEM) fluorescence and parallel factor analysis (PARAFAC). *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3211-3222.
- [ 28 ] 李媛. 四川雅安市雨城区降雨诱发滑坡临界值初步研究. *水文地质工程地质*, 2005, 32(1): 26-29.
- [ 29 ] 周利, 刘文景, 周晓得, 赵童, 蒋浩, 刘强, 周建伟, 徐志方. 峨眉山玄武岩化学风化研究——以龙苍沟小流域为例. *地质科学*, 2019, 54(1): 289-303.
- [ 30 ] Vidon P, Carleton W, Mitchell M J. Spatial and temporal variability in stream dissolved organic carbon quantity and quality in an Adirondack forested catchment. *Applied Geochemistry*, 2014, 46: 10-18.
- [ 31 ] Parlanti E, Würz K, Geoffroy L, Lamotte M. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(12): 1765-1781.
- [ 32 ] Wilson H F, Xenopoulos M A. Ecosystem and seasonal control of stream dissolved organic carbon along a gradient of land use. *Ecosystems*, 2008, 11(4): 555-568.
- [ 33 ] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, Steinweg B, Saccomandi F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 1999, 38(1): 45-50.
- [ 34 ] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(4): 742-746.
- [ 35 ] Zhou J, Bing H J, Wu Y H, Yang Z J, Wang J P, Sun H Y, Luo J, Liang J H. Rapid weathering processes of a 120-year-old chronosequence in

- the Hailuoguo Glacier foreland, Mt. Gongga, SW China. *Geoderma*, 2016, 267: 78-91.
- [36] Zhang Y L, Zhang E L, Yin Y, van Dijk M A, Feng L Q, Shi Z Q, Liu M L, Qina B Q. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(6): 2645-2659.
- [37] Banaitis M R, Waldrip-Dail H, Diehl M S, Holmes B C, Hunt J F, Lynch R P, Ohno T. Investigating sorption-driven dissolved organic matter fractionation by multidimensional fluorescence spectroscopy and PARAFAC. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 304(1): 271-276.
- [38] Song K S, Shang Y X, Wen Z D, Jacinthe P A, Liu G, Lyu L L, Fang C. Characterization of CDOM in saline and freshwater lakes across China using spectroscopic analysis. *Water Research*, 2019, 150: 403-417.
- [39] Ma M R, Hodson R E. Support of bacterioplankton production by dissolved humic substances from three marine environments. *Marine Ecology Progress Series*, 1994, 110: 241-247.
- [40] TOLONEN T. Role of allochthonous and autochthonous dissolved organic matter (DOM) as a carbon source for bacterioplankton in boreal humic lakes [D]. Finland: University of Helsinki, 2004.
- [41] Tóth N, Vörös L, Mózes A, Balogh K V. Biological availability and humic properties of dissolved organic carbon in Lake Balaton (Hungary). *Hydrobiologia*, 2007, 592(1): 281-290.
- [42] 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.
- [43] Dessert C, Dupré B, Gaillardet J, François L M, Allègre C J. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 2003, 202(3): 257-273.
- [44] Zhong J, Li S L, Tao F X, Yue F J, Liu C Q. Sensitivity of chemical weathering and dissolved carbon dynamics to hydrological conditions in a typical karst river. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 42944.
- [45] Kaal J, Pérez-Rodríguez M, Biester H. Molecular probing of DOM indicates a key role of spruce-derived lignin in the DOM and metal cycles of a headwater catchment: can spruce forest dieback exacerbate future trends in the browning of central European surface waters? *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(4): 2747-2759.
- [46] White A F, Blum A E. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(9): 1729-1747.
- [47] Fellman J B, Hood E, D'Amore D V, Edwards R T, White D. Seasonal changes in the chemical quality and biodegradability of dissolved organic matter exported from soils to streams in coastal temperate rainforest watersheds. *Biogeochemistry*, 2009, 95(2): 277-293.
- [48] Hood E W, Williams M W, Caine N. Landscape controls on organic and inorganic nitrogen leaching across an alpine/subalpine ecotone, green lakes valley, Colorado front range. *Ecosystems*, 2003, 6(1): 31-45.
- [49] Wickland K P, Aiken G R, Butler K, Dornblaser M M, Spencer R G M, Striegl R G. Biodegradability of dissolved organic carbon in the Yukon River and its tributaries: Seasonality and importance of inorganic nitrogen. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(4): GB0E03.
- [50] Tanentzap A J, Fitch A, Orland C, Emilson E J S, Yakimovich K M, Osterholz H, Dittmar T. Chemical and microbial diversity covary in fresh water to influence ecosystem functioning. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(49): 24689-24695.
- [51] Amaral V, Graeber D, Calliari D, Alonso C. Strong linkages between DOM optical properties and main clades of aquatic bacteria. *Limnology and Oceanography*, 2016, 61(3): 906-918.
- [52] Bernhardt E S, Likens G E. Dissolved organic carbon enrichment alters nitrogen dynamics in a forest stream. *Ecology*, 2002, 83(6): 1689-1700.
- [53] He D, Li P H, He C, Wang Y T, Shi Q. Eutrophication and watershed characteristics shape changes in dissolved organic matter chemistry along two river-estuarine transects. *Water Research*, 2022, 214: 118196.
- [54] Wetzel R. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. 3rd ed. San Diego: Academic Press, 2001: 207-211.
- [55] Sheridan E A, Fonvielle J A, Cottingham S, Zhang Y, Dittmar T, Aldridge D C, Tanentzap A J. Plastic pollution fosters more microbial growth in lakes than natural organic matter. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4175.
- [56] Shao T T, Wang T, Liang X W, Xu H L, Li L Y. Characterization of DOC and CDOM and their relationship in turbid waters of a high-altitude area on the western Loess Plateau, China. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2019, 80(9): 1796-1806.
- [57] Miller M P, Boyer E W, McKnight D M, Brown M G, Gabor R S, Hunsaker C T, Iavorivska L, Inamdar S, Johnson D W, Kaplan L A, Lin H, McDowell W H, Perdrial J N. Variation of organic matter quantity and quality in streams at Critical Zone Observatory watersheds. *Water Resources Research*, 2016, 52(10): 8202-8216.