

DOI: 10.20103/j.stxb.202311082422

龙靖潇, 王志康, 王晗, 马永梅, 倪茂飞. 喀斯特湖泊-河流系统溶解性有机质光谱特征. 生态学报, 2024, 44(11): 4584-4596.

Long J X, Wang Z K, Wang H, Ma Y M, Ni M F. Unraveling spectral characteristics of dissolved organic matter in a karst lake-river system. Acta Ecologica Sinica, 2024, 44(11): 4584-4596.

喀斯特湖泊-河流系统溶解性有机质光谱特征

龙靖潇¹, 王志康¹, 王 晗¹, 马永梅², 倪茂飞^{1,3,*}

¹ 贵州民族大学生态环境工程学院, 贵阳 550025

² 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714

³ 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: 为探索喀斯特湖泊-河流系统溶解性有机质(DOM)光谱特征空间格局, 该研究以我国贵州红枫湖、百花湖和老马河为对象, 分析了表层水体 DOM 紫外参数(SUVA₂₅₄、SUVA₂₈₀、 $S_{275-295}$ 、 $S_{350-400}$ 、 S_R 和 $E2/E3$), 利用三维荧光-平行因子(EEM-PARAFAC)解析 DOM 主要成分, 同时基于荧光参数(HIX、FI、BIX 和 $\beta:\alpha$)揭示其来源信息。该研究运用 Spearman 相关性分析及主成分分析(PCA)方法, 揭示 DOM 参数的内在联系及重要组分贡献。结果显示, 红枫湖、百花湖和老马河 SUVA₂₅₄ 和 SUVA₂₈₀ 值较低, 而 $E2/E3$ 、 $S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$ 值较高, 说明芳香类成分占比较少且 DOM 整体分子量较小。水体 DOM 主要成分为: 红枫湖/百花湖(C1: 微生物代谢类腐殖质; C2: 可见光范围腐殖质; C3: 色氨酸), 老马河(C1: 色氨酸; C2: 富里酸; C3: 陆源类腐殖质)。水体 BIX 范围在 0.77—1.12 之间, 说明生物源和陆源输入共同贡献 DOM。红枫湖与百花湖 FI 值小于 1.4, 而老马河在 1.4—1.9 间, 说明河流内源 DOM 贡献率高于湖泊。水体 $\beta:\alpha$ 值范围在 0.73—1.10 之间, 说明新生 DOM 具有显著贡献。湖泊与河流 HIX 值低于 4, 表明水体腐殖化程度低。老马河 HIX 与 S_R 和 $S_{275-295}$ 呈正相关($P < 0.05$)且与 FI 呈负相关($P < 0.05$), 说明 DOM 腐殖化程度与分子大小和来源密切联系。芳香类 DOM 的同质性导致 SUVA₂₅₄ 和 SUVA₂₈₀ 相互耦合。研究发现新生 DOM 多具有生物降解性, 表现为 BIX 和 $\beta:\alpha$ 强相关。相对于激流系统, 湖泊具有更多的水力停留时间, 这可能进一步促进内源微生物的代谢, 导致生物驱动的有机质快速循环, 因此不同 DOM 生物讯号相互耦合。研究阐明了喀斯特湖泊-河流系统 DOM 成分与来源特征, 有望为研究全球碳循环过程提供数据支撑。

关键词: 喀斯特湖泊-河流; 空间格局; 溶解性有机质; 平行因子分析

Unraveling spectral characteristics of dissolved organic matter in a karst lake-river system

LONG Jinxiao¹, WANG Zhikang¹, WANG Han¹, MA Yongmei², NI Maofei^{1,3,*}

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

² Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China

³ Guizhou Provincial Engineering Geological Disaster Prevention and Control Engineering Research Center of Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) response to biogeochemical processes in terrestrial and aquatic ecosystems, serves as a critical component for global and regional carbon cycling. However, spectral characteristics of aqueous DOM in region-specific sites, particularly in widely distributed karst waters are not well known. Here, we examined Hongfeng Lake, Baihua Lake, and Laoma River in Guizhou Province, China, to explore the composition and source of DOM in karst lake-river systems. We analyzed UV-vis parameters (SUVA₂₅₄, SUVA₂₈₀, $S_{275-295}$, $S_{350-400}$, S_R , and $E2/E3$) and three-dimensional fluorescence combined with parallel factor (PARAFAC), as well as fluorescence parameters (HIX, FI, BIX, and $\beta:\alpha$) for DOM characterization. Spearman's correlation analysis and principal component analysis (PCA) methods were employed for revealing inherent relationships among DOM parameters and primary variable contributions. The results showed

基金项目: 国家自然科学基金项目(42107091, 42167050); 贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2024]重点 061); 重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2022NSCQ-MSX1046)

收稿日期: 2023-11-08; 采用日期: 2024-05-11

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: nimaofei000@163.com

that $SUVA_{254}$ and $SUVA_{280}$ values were low while $E2/E3$, $S_{275-295}$, and $S_{350-400}$ values were relatively high in the Hongfeng Lake, Baihua Lake, and Laomahe, indicating relatively limited proportion of aromatic components and low-molecular-size DOM. We found primary DOM components were: C1: microbially-derived humus, C2: visible-light humus and C3: tryptophan in the Hongfeng Lake and Baihua Lake, and yet C1: tryptophan, C2: fulvic acid, and C3: terrestrial humus in the Laoma River. The BIX ranged between 0.77 and 1.12, indicating that both biological and terrestrial inputs contributed to aquatic DOM. The FI values were lower than 1.4 in the lake Hongfeng and Baihua, while they varied from 1.4 to 1.9 in the Laoma River. This suggested the higher contributions of endogenous DOM in the river than that in the lakes. Aquatic $\beta:\alpha$ ranged between 0.73 and 1.10, indicating a significant contribution from newly produced DOM. The low HIX implied the limited humification in the studied karst waters. HIX was positively correlated with S_R and $S_{275-295}$ ($P < 0.05$) and negatively correlated with FI ($P < 0.05$), indicating that humification was constrained by DOM molecular size and sources. The homogeneity of aromatic DOM led to mutual couplings between $SUVA_{254}$ and $SUVA_{280}$. We highlighted that recently produced DOM was often biodegradable, which supported the strong correlations between BIX and $\beta:\alpha$. The karst river exhibited more significant characteristics regarding endogenous contributions in comparison to the lakes, which might be attributing to rapid biogeochemical cycling within turbulent systems. Our results clarify the significance of terrigenous and biogenic signals in karst waters, upscaling the role of autochthonous and allochthonous carbon inputs for DOM dynamics. The study uncovers spectral characteristics of DOM composition and source in a karst lake-river system, which is expected to supplement useful datasets for global carbon cycling.

Key Words: karst lakes rivers; spatial pattern; dissolved organic matter; parallel factor analysis

溶解性有机质(DOM)广泛分布于自然水体,在区域及全球生物地球化学过程中扮演着至关重要的角色^[1]。它作为一类异质混合物,主要由共轭的芳香族和脂肪族组分构成。其中,溶解性有机碳(DOC)比例约占 50%^[2]。自然水体 DOM 具有复杂的成分、分子大小和来源^[3],对河流物质运输、转化和循环发挥重要作用^[4]。河流与湖泊 DOM 由于区域生态环境的影响,成分一般具有空间格局特征,其来源主要由外源(如:陆源和人为源)和内源(如:微生物新陈代谢和胞外分泌物)构成^[5]。自然水体 DOM 动态变化不仅与生态水文过程密切相关,而且与重金属、营养元素等相互耦合,因此它对水生系统的环境监测具有显著的科学意义^[6-7]。

作为敏感的生态环境系统,喀斯特区域以其独特的“二元”结构受到广泛关注^[8]。其地下水与地表水的相互连通,伴随着大量碳酸盐与光合作用的耦联机制,为喀斯特水体 DOM 的演变与周转提供了独特的平台,从而进一步影响水生碳的生物/非生物源转化。尤其,喀斯特区域是水体与陆地生态系统物质循环和能量转化的活跃地带,对外界变化的响应相当敏感。我国喀斯特区域分布广泛,呈现出独特的生物地球化学过程。尤其是显著的生态脆弱性、敏感性和土壤贫瘠等区域特征,不仅调控了物质的运输格局,而且构建了特殊的水生生态环境。因此,水体 DOM 的成分及来源对湖泊与河流系统的生物化学过程具有重要影响^[9]。湖泊是内陆水体的重要组成部分,虽然它仅占内陆面积的 3%,但贡献了 38%的水生碳排放量,因此被视作有机碳迁移和转化的环境“漏斗”^[10]。河流是海洋和陆地物质能量交换的主要通道,对全球的碳循环具有显著贡献。喀斯特区域独特的生态水文特征,例如,水土流失与沟壑侵蚀促使陆源 DOM 输入显著,进而改变水体有机质构成^[11]。总的来说,自然水体 DOM 的成分与来源状况对区域生态环境具有积极响应^[12],因此相关研究具有显著的重要性。

当前自然水体 DOM 检测方法众多,其中紫外-可见光谱和三维荧光光谱能够解析 DOM 的相对丰度、组成及来源信息。例如,光学参数 $SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{280}$ 分别表征了芳香类和蛋白质类 DOM 的丰度^[13],波长斜率比(S_R)反映了 DOM 的来源^[14]。吸光度之比($E2/E3$)和光谱斜率($S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$)与 DOM 的相对分子大小呈反比^[15]。荧光参数(BIX、 FI 、HIX 和 $\beta:\alpha$)能够反映有机质生物可利用性、来源、腐殖化程度和新鲜度等信息^[16]。其中,三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC)能够确定不同荧光团的共有/主要成分。

本研究以典型的喀斯特湖泊-河流系统(百花湖、红枫湖和老马河)为对象,利用紫外-可见光谱、荧光指数和三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC)等技术手段,揭示喀斯特湖泊-河流系统 DOM 空间格局特征,以

及 DOM 光学参数的环境耦合关系等科学问题。研究结果进一步阐明喀斯特水体 DOM 动态与碳循环的响应机制,以期为我国特殊区域生态水环境保护补充有用信息。

1 材料与方法

1.1 研究区域

该研究区域喀斯特湖泊—河流系统位于我国西南地区,属于亚热带季风气候区(图 1)。年平均降水量为 1637.0—1879.6 mm,多年平均气温 15.3℃。区域大量覆盖碳酸盐岩且以白云岩和石灰岩为主。研究水域属于同一流域上下游,是贵州最大的人工湖泊—河流系统之一,具有显著的研究意义及代表性。其中,百花湖(106°27′—106°32′E,26°35′—26°41′N)源于乌江猫跳河,流域面积 1895 km²。地貌为以山地、丘陵为主,其原生植被以常绿栎林为主^[17]。红枫湖(106°19′—106°28′E,26°26′—26°35′N)流域面积 1596 km²,属于峡谷断

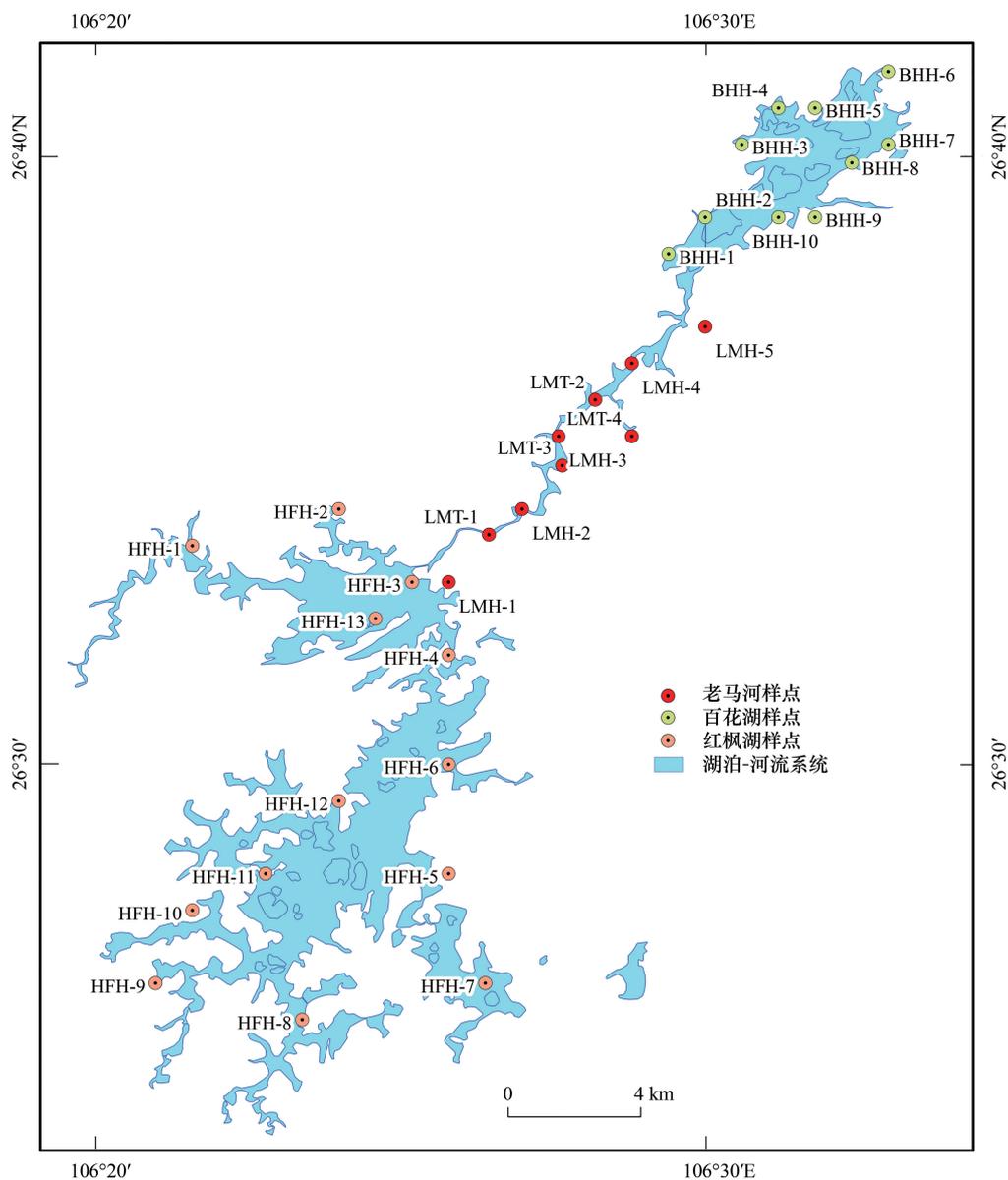


图 1 研究区域位置及采样点分布图

Fig.1 Map of sampling locations in the Baihua lake, Hongfeng lake and Laoma river

BHH: 百花湖; HFH: 红枫湖; LMH: 老马河干流; LMT: 老马河支流

陷盆地的河流型水库,土地利用类型以农作物耕地为主^[18]。老马河(106°43′—106°50′E,26°55′—26°62′N)上接红枫湖,下连百花湖,全长 370 m,河宽 30—120 m,有两条主要支流比牛河和东门桥河^[19]。

1.2 样品采集及测定

野外采样:研究区域在 2022 年间经历了极端干旱事件,此期间湖泊-河流生态环境状况的季节变化较小,因此仅于 11 月开展了野外样品采集工作。为保证样品的空间代表性,分别对老马河(9 个样点)、红枫湖(13 个样点)、百花湖(10 个样点)进行采样,并利用 500 mL 高密度聚乙烯瓶保存。野外工作期间仔细检查瓶盖是否盖严,并检查容器气密性避免顶空空气。

样品预处理:水样于采集当天通过玻璃纤维膜(GF/F47 mm,0.7 μm,Whatman)过滤,并保存于 50 mL 高密度聚乙烯塑料容器中。在 4℃ 冰柜冷藏下保存预处理样品,并在 1 周内进行实验室相关指标的测定。

实验室分析:冷藏样品取出后,紫外可见光谱采用 UV-1500PC 紫外-可见分光光度计,以 Milli-Q 超纯水作为空白,用 10 mm 石英比色皿在 200—700 nm 波长范围内,间隔 1 nm 进行扫描测量。三维荧光光谱采用 RF-6000 荧光光谱仪测定;扫描范围:激发波长(λ_{Ex})为 200—450 nm,发射波长(λ_{Em})为 250—600 nm;扫描间隔:激发波长为 5 nm,发射波长为 1 nm;以 Milli-Q 超纯水作为空白对照,扣除瑞利散射和拉曼散射。

1.3 光学参数分析

紫外光学参数选取 $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$ 、 S_R 、 $S_{350-400}$ 、 $E2/E3$ 和 $S_{275-295}$ 来判断样品 DOM 成分和分子大小信息;其中 $SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{280}$ 分别表示 DOM 中芳香性和类蛋白质成分的相对丰度^[13]。 $E2/E3$ 、 $S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$ 与 DOM 的相对分子大小成反比^[15]。当 $S_R > 1$ 时为自养源, $S_R < 1$ 时为陆生源^[14]。各指标计算方法如下:

$$a_\lambda = 2.303 \times A_\lambda / L \quad (1)$$

$$E2/E3 = A_{250} / A_{365} \quad (2)$$

$$a_{295} = a_{275} e^{-s(295-275)} \quad (3)$$

$$a_{400} = a_{350} e^{-s(400-350)} \quad (4)$$

$$S_R = S_{275-295} / S_{350-400} \quad (5)$$

$$SUVA_{254} = a_{254} / DOC \quad (6)$$

式中, A_λ 为吸光度值, λ 为波长(nm), L 为比色皿长度(m), a_λ 为波长为 λ 时的吸光系数。 $S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$ 为波长区间 275—295 nm 和 350—400 nm 内吸光系数的指数拟合,式中用缩写 S 表示(nm^{-1})。 S_R 为光谱斜率 $S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$ 的比值。

选取荧光参数 FI 、 BIX 、 HIX 、 $\beta:\alpha$ 判断 DOM 的来源、腐殖化程度和新鲜度信息, FI 为 $\lambda_{Ex} = 370\text{nm}$ 时, λ_{Em} 在 450 nm 与 500 nm 处的荧光强度比值,当 $FI < 1.4$ 时为陆源输入, $FI > 1.9$ 时为内源^[20]; BIX 为 $\lambda_{Ex} = 310\text{nm}$ 时, λ_{Em} 在 380 nm 与 430 nm 处的荧光强度比值,该值表示自生源 DOM 的相对贡献,当 $BIX < 0.7$ 时为外源,当 $BIX > 1$ 时为自生源主导^[21]; HIX 为 $\lambda_{Ex} = 254\text{nm}$ 时, λ_{Em} 在 435—480 nm 与 300—345 nm 处的荧光强度面积比值,该值表示腐殖化程度,当 $HIX < 4$ 时表示腐殖化程度低,水生微生物活动显著^[22];新鲜度指数 $\beta:\alpha$ 为 $\lambda_{Ex} = 310\text{nm}$ 时, λ_{Em} 在 380 nm 和 420—435 nm 处的荧光强度面积比值, $\beta:\alpha$ 与新生 DOM 丰度呈正比^[23]。

1.4 EEM-PARAFAC 分析

本研究对百花湖、红枫湖和老马河水体的 DOM 分别进行 EEM-PARAFAC 分析。EEM-PARAFAC 本质上是一种因子分析,作为一项荧光数据的后处理技术,包括以下步骤:(1) EEMs 散射波的切除;(2) 非负性条件约束;(3) 样品贡献荷载评估;(4) 离群值剔除;(5) 拆半分析确定平行因子数量。该方法可输出总体 EEM 数据的主要荧光成分,及各成分所对应的最大荧光强(F_{max}),据此判断体系的 DOM 组分信息。

1.5 统计方法

本研究以 Kolmogorov-Smirnov test 验证数据的正态分布性,Levene's test 验证数据的方差齐次性,并将非正态分布的数据进行自然对数转换。喀斯特湖泊-河流的紫外参数($SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$ 、 S_R 、 $S_{275-295}$ 、 $S_{350-400}$ 、 $E2/E3$)和荧光参数(FI 、 BIX 、 HIX 、 $\beta:\alpha$)的显著性变化用单因素方差分析(ANOVA)检验。由于并非所有数据

均服从正态分布,因此紫外和荧光参数之间的耦合关系利用 Spearman 相关性分析。该研究运用主成分分析 (PCA) 聚类湖泊与河流 DOM 参数及对应贡献率。EEM-PARAFAC 基于 DOMFluorv1.71 工具箱在 Matlab R2018a 上运行,各统计分析基于 SPSS 19.0 和 Origin 2021,所有图形绘制利用 Origin 2021 和 Matlab R2018a 完成。

2 结果与分析

2.1 河流紫外-可见光参数

百花湖、红枫湖和老马河 DOM 的紫外-可见光参数($SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$ 、 S_R 、 $S_{350-400}$ 、 $S_{275-295}$ 和 $E2/E3$)如图 2 所示。

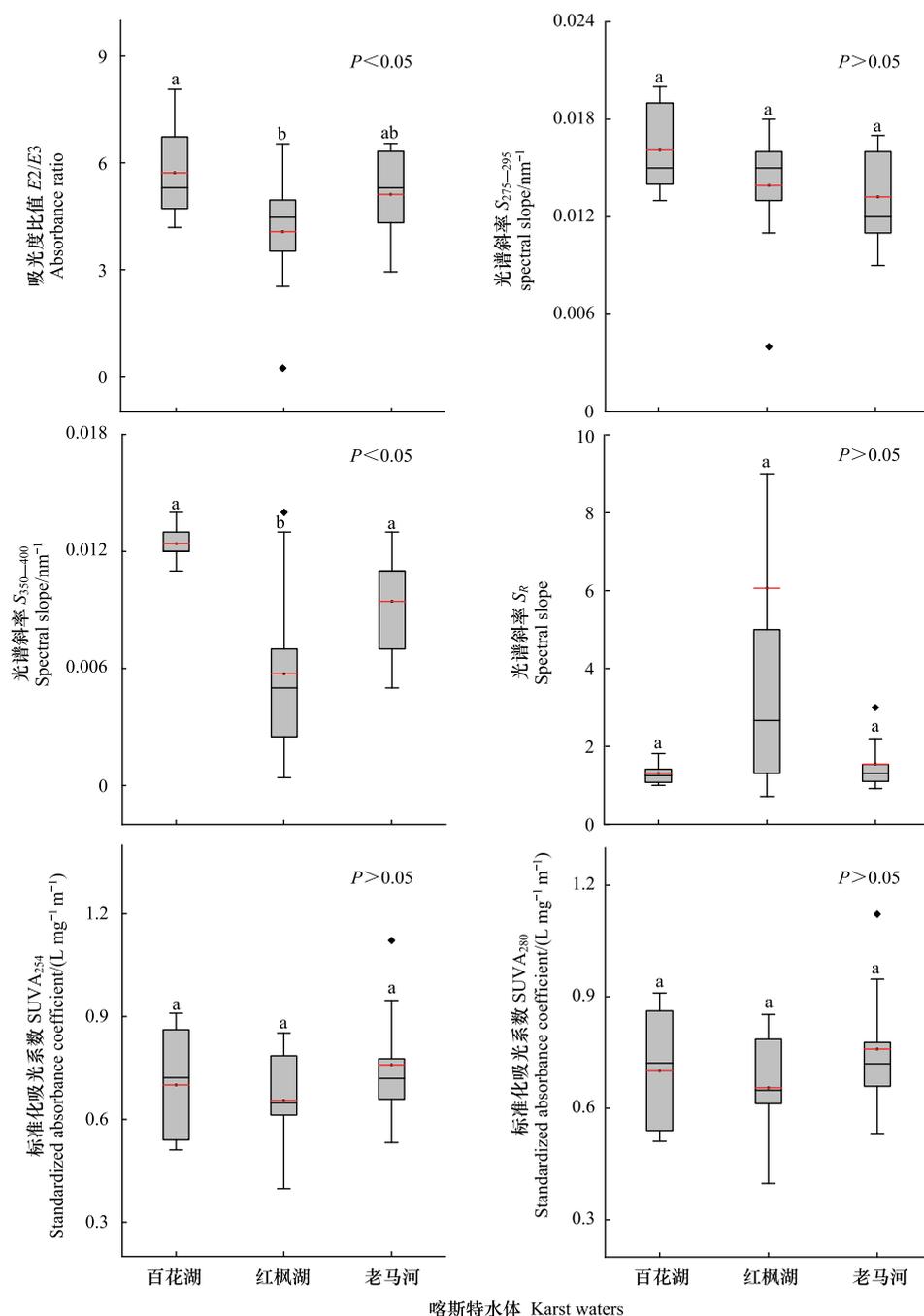


图 2 喀斯特湖库-河流系统溶解性有机质 (DOM) 紫外-可见光学参数空间特征

Fig.2 Spatial patterns of DOM UV Visible Optical Parameters in the karst lake-river system

红色线代表平均值,黑色线代表中位数,菱形点代表离群值; $E2/E3$:吸光度比值; $S_{275-295}$:波长 275—295nm 间的光谱斜率; $S_{350-400}$:波长 350—400nm 间的光谱斜率; S_R :光谱斜率; $SUVA_{254}$:波长为 254nm 时的标准化吸光系数; $SUVA_{280}$:波长为 280nm 时的标准化吸光系数

百花湖、红枫湖和老马河 $E2/E3$ 值分别为 5.72 ± 1.37 , 4.07 ± 1.54 和 5.11 ± 1.23 , 其中百花湖高于红枫湖 ($P < 0.05$)。湖泊与河流 $S_{275-295}$ 值不具有显著性差异 ($P > 0.05$), 分别为百花湖 (0.016 ± 0.0027) nm^{-1} , 红枫湖 (0.014 ± 0.0036) nm^{-1} , 老马河 (0.0013 ± 0.003) nm^{-1} 。水体 $S_{350-400}$ 值在 ($0.002-0.014$) nm^{-1} 范围内变化 ($P < 0.05$), 其中红枫湖 (0.006 ± 0.004) nm^{-1} 低于百花湖 (0.012 ± 0.001) nm^{-1} 和老马河 (0.009 ± 0.003) nm^{-1} ($P < 0.05$)。参数 S_R 值不具有显著性差异 ($P > 0.05$), 分别为百花湖 (1.31 ± 0.26), 红枫湖 (6.06 ± 9.78), 老马河 (1.54 ± 0.66)。表层水体 $SUVA_{254}$ ($P > 0.05$) 和 $SUVA_{280}$ ($P > 0.05$) 值分别在 ($0.44-1.17$) $\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$ 和 ($0.40-1.12$) $\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$ 范围内变化。

2.2 河流荧光参数

百花湖、红枫湖和老马河 DOM 的荧光参数 (FI 、 HIX 、 BIX 、 $\beta:\alpha$) 如图 3 所示。其中, FI 和 HIX 具有显著的统计性差异 ($P < 0.05$)。

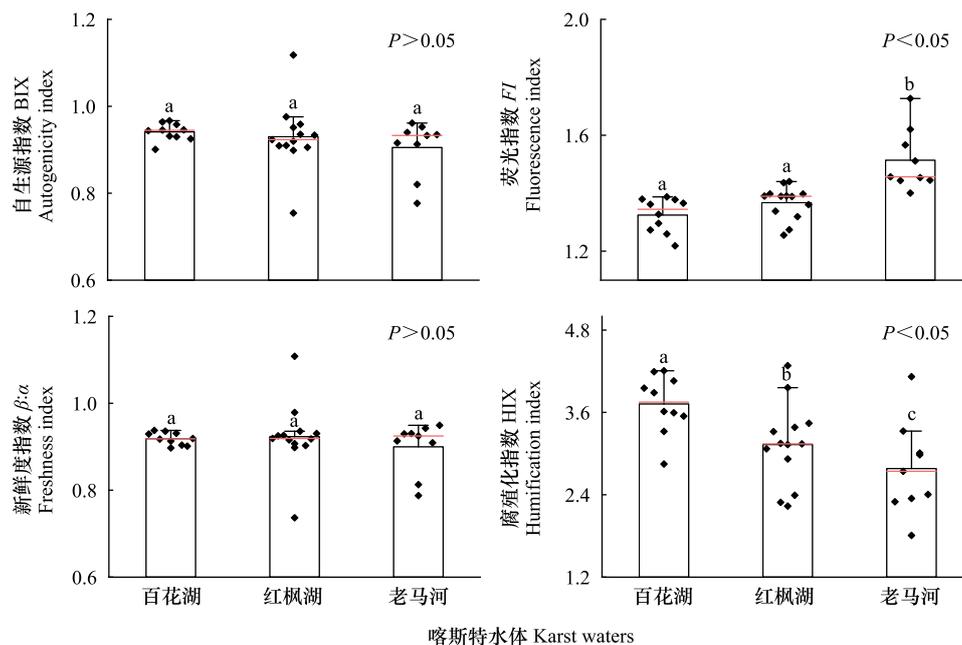


图 3 喀斯特湖泊-河流 DOM 荧光参数空间变化特征

Fig.3 Spatial patterns of DOM fluorescence parameters in the karst lake-river system

红色线代表中位数,黑色线代表误差棒值,菱形图标代表每条河流、湖泊里每个样点的值

荧光参数 BIX 值分别为百花湖 (0.94 ± 0.02), 红枫湖 (0.93 ± 0.08), 老马河 (0.90 ± 0.06), 无显著空间差异 ($P > 0.05$)。表层水体 FI 在 1.21—1.73 范围内变化 ($P < 0.05$), 表现为老马河 (1.51 ± 0.11) 高于红枫湖 (1.37 ± 0.06) 和百花湖 (1.32 ± 0.06)。水体新鲜度指数 $\beta:\alpha$ 范围在 0.73—1.10 之间, 无显著空间差异 ($P > 0.05$)。不同水体间的 HIX 差异较大 ($P < 0.05$), 其中百花湖 HIX 值最高为 (3.72 ± 0.43), 次之为红枫湖 (3.13 ± 0.60), 老马河最低 (2.78 ± 0.68)。

2.3 河流 DOM 的 EEM-PARAFAC 分析

老马河、红枫湖和百花湖 EEM-PARAFAC 结果及其荧光峰位置对应 λ_{Ex} 和 λ_{Em} 处的荧光强度如图 4 所示。

老马河 DOM 共解析了三项主要荧光成分。成分 1 (C1) 的荧光峰位于 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 225(280)/358 \text{ nm}$ 处, 属于类色氨酸^[24]。成分 2 (C2) 的荧光峰位于 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 250(335)/424 \text{ nm}$ 处, 代表类富里酸^[25]。成分 3 (C3) 荧光峰出现在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 275(360)/472 \text{ nm}$ 处, 属于典型陆源类腐殖质^[26-28]。

红枫湖 DOM 共解析了三项主要荧光成分。成分 1 (C1) 的荧光峰出现在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 240(315)/390 \text{ nm}$ 处,

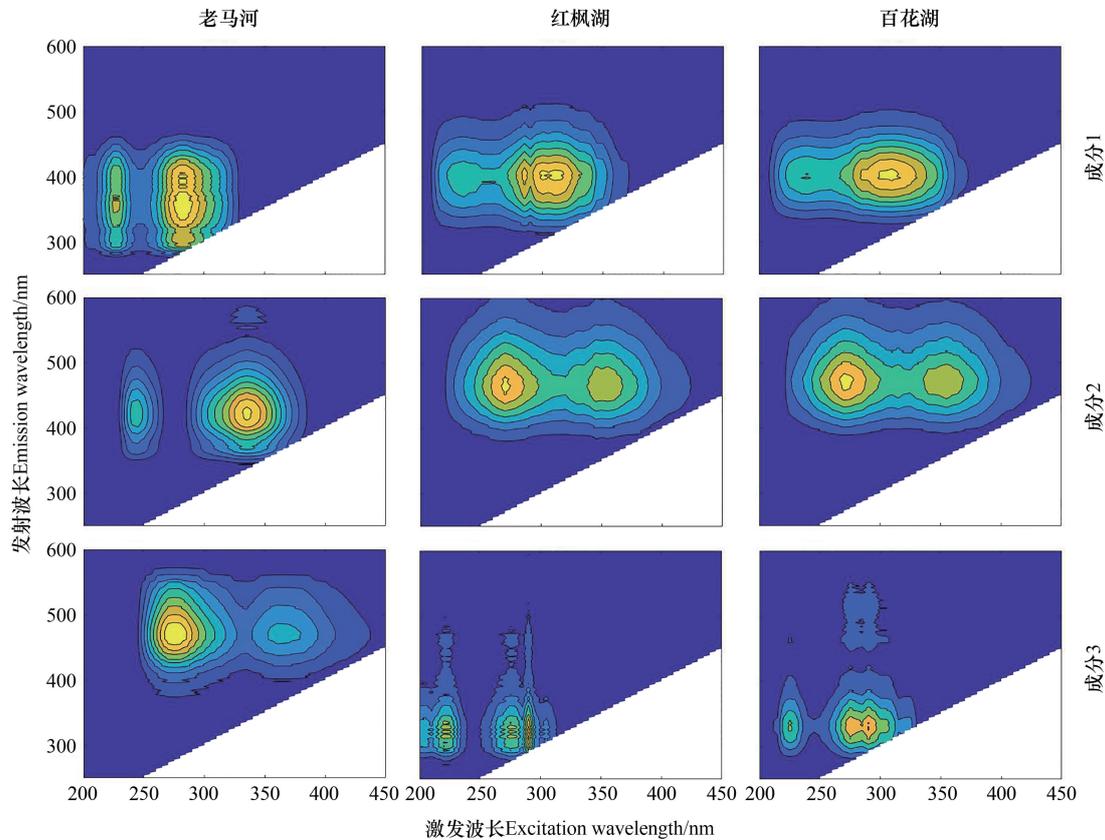


图4 喀斯特湖泊-河流 DOM 的 EEM-PARAFAC 分离组分图

Fig.4 Spectral characteristics of DOM components identified by EEM-PARAFAC modeling in the karst lake-river system

代表物质归属于微生物代谢类腐殖质^[29-31]。成分 2 (C2) 的荧光峰出现在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 270(345)/466$ nm 处, 对应可见光区域腐殖质^[32]。成分 3 (C3) 的荧光峰出现在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 225(290)/330$ nm 处, 属于类色氨酸^[33]。

百花湖 DOM 共解析了三项主要荧光成分。成分 1 (C1) 的荧光峰出现在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 240(310)/404$ nm 处。成分 2 (C2) 的荧光峰出现在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 275(355)/474$ nm 处。成分 3 (C3) 的荧光峰位于 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 225(290)/335$ nm 处。即成分 1 (C1) 属于微生物代谢类腐殖质, 成分 2 (C2) 属于可见光区域腐殖质^[32], 成分 3 (C3) 属于类色氨酸^[34]。

2.4 水体 DOM 的主成分分析

利用 PCA 对喀斯特湖泊-河流系统 DOM 指标进行降维, 结果如图 5 所示。百花湖共解析出三项主成分 (PCs), 其中 PC1 由 $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$ 、 $S_{350-400}$ 、 S_R 、 $E2/E3$ 、BIX 和 C3 组成, 共解释了 42.2% 的变量信息, 该主成分为内源的芳香类物质^[35]。PC2 由 FI 、C1 和 C2 构成, 共解释了 25.2% 的变量信息, 该主成分为腐殖质^[36]。PC3 由新生 DOM 参数 $\beta:\alpha$ 单独构成^[37], 解释了 14.1% 的变量信息。红枫湖 PC1 由 $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$ 、 $S_{275-295}$ 、 FI 、C1 和 C2 组成, 共解释了 30.6% 的变量信息, 该主成分为内源输入^[35]。PC2 由 BIX、HIX 和 $\beta:\alpha$ 构成, 共解释了 23.2% 的变量信息, 该成分为内源输入^[37]。PC3 由 $S_{350-400}$ 、 S_R 、 $E2/E3$ 、C3 组成, 共解释了 17.0% 的变量信息, 该主成分为小分子 DOM 做主导^[6, 38]。老马河 PC1 由 $S_{275-295}$ 、HIX、C1 和 C3 组成, 共解释了 34.2% 的变量信息, 该主成分为内源大分子 DOM 做主导^[6]。PC2 由 $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$ 、 $S_{350-400}$ 、 S_R 、 $E2/E3$ 、BIX 和 $\beta:\alpha$ 构成, 共解释了 23.8% 的变量信息, 该主成分为内源的芳香类物质^[39]。PC3 解释了 20.0% 的变量信息且由 FI 与 C2 组成, 该主成分为腐殖质^[40]。

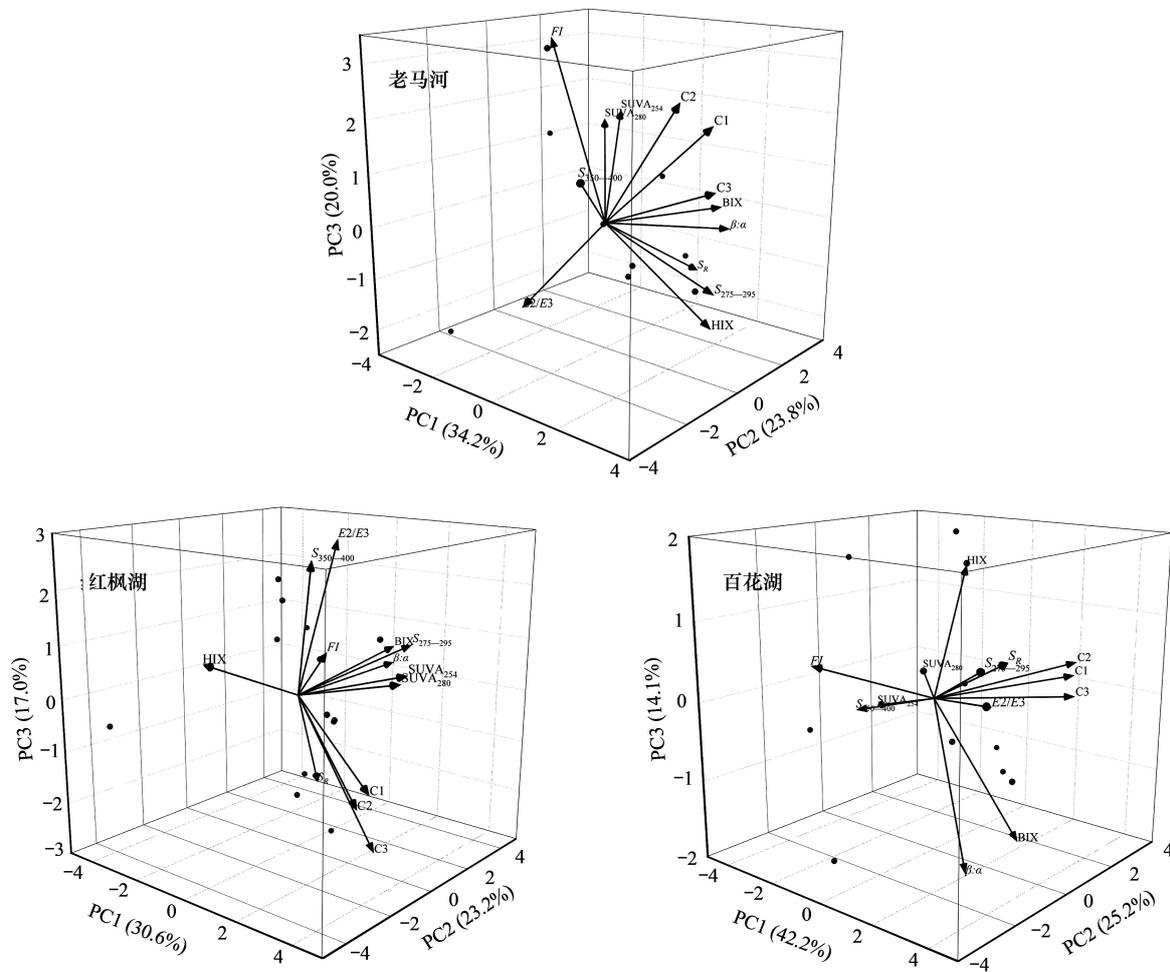


图5 喀斯特湖泊-河流系统 DOM 相关参数主成分分析

Fig.5 Principal component analysis of DOM-related parameters in the karst lake-river system

$E2/E3$:吸光度比值; $S_{275-295}$:波长 275—295nm 间的光谱斜率; $S_{350-400}$:波长 350—400nm 间的光谱斜率; S_R :光谱斜率; $SUVA_{254}$:波长为 254nm 时的标准化吸光系数; $SUVA_{280}$:波长为 280nm 时的标准化吸光系数; BIX:自生源指数; FI:荧光指数; $\beta:\alpha$:新鲜度指数; HIX:腐殖化指数; C1:成分 1; C2:成分 2; C3:成分 3

3 讨论

3.1 喀斯特湖泊-河流系统 DOM 空间格局

自然水体 DOM 主要由腐殖质和蛋白质等成分组成^[41]。百花湖、红枫湖和老马河 S_R 值均大于 1, 表明河流与湖泊 DOM 大多为自养源。光谱斜率 $S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$ 变化趋势一致, 且 $E2/E3$ 总体大于 3.5 (图 2), 反映了 DOM 整体分子量较小^[42-43]。同时, 水体 $SUVA_{254}$ 与汛期喀斯特河流相比值较低^[5], 这可能由于旱季陆源输入有限, 芳香性相对降低所导致。水体 $S_{350-400}$ 与三峡库区河流相比较为高^[44], 进一步映证了 DOM 分子量较小的猜想。先前关于喀斯特湖泊 DOM 的研究突出了腐殖质成分的主导地位^[45]。然而该研究结果显示, 极端干旱条件下类色氨酸和类富里酸也是喀斯特湖泊-河流系统的主要 DOM 成分(图 4)。通常, 腐殖质是一种难降解类 DOM, 在水体中通过光化学过程将其不完全降解^[46]。其中, 老马河的部分腐殖质为陆源贡献, 这可能是由于喀斯特地区水土流失严重致使大分子类 DOM 流入河流^[47]。同时, 较高的类蛋白质丰度可能与水体周边农业源的输入促进微生物代谢相关^[48]。色氨酸是水生生物重要有机质来源, 在迁移过程中易被微生物降

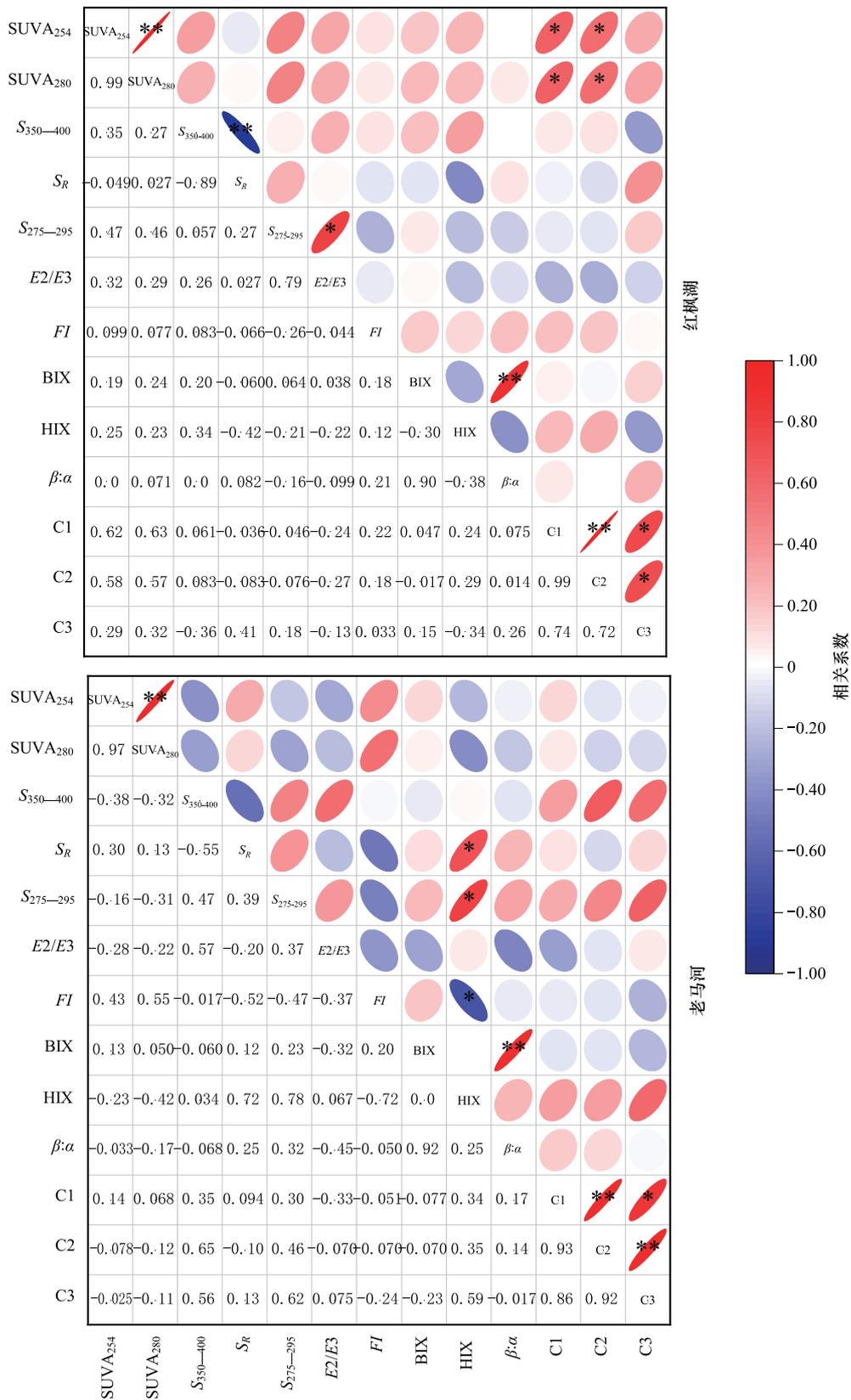


图 6 喀斯特湖泊-河流 DOM 参数的 Spearman 相关性分析

Fig.6 Spearman's correlation coefficients of riverine DOM optical properties in the karst lake-river system

喀斯特湖泊-河流 DOM 以生物内源与大分子陆源输入为主(图 5),说明生态水文过程极大地调节了有机组分的周转。同时,在干旱条件下易生物降解 DOM 被快速代谢,芳香类等难降解成分大量累积,这解释了各主成分强烈的芳香类 DOM 特征(图 5)。与之相比,红枫湖以小分子内源输入主导(图 5),说明该湖泊生物代谢相对强烈。这一方面源于藻源有机物生产,另一方面可能是微生物的不完全降解,将大分子组分分解成为相对小分子的氨基酸类 DOM。相对于激流系统,湖泊具有更多的水力停留时间,这可能进一步促进内源微生物的代谢,导致生物驱动的有机质快速循环,因此不同 DOM 生物讯号相互耦合。

4 结论

(1) 喀斯特湖泊-河流系统的 DOM 分子量整体较小。其中,湖泊 DOM 主要包括 3 项主要成分,即微生物代谢类腐殖质、可见光区域腐殖质和类色氨酸,而河流 DOM 则主要由类色氨酸、类富里酸和陆源类腐殖质构成。

(2) 喀斯特湖泊和河流的内/外源输入共同贡献 DOM,其中水体腐殖化程度较低且新生 DOM 占比较高。

(3) 喀斯特湖泊-河流系统内源生物讯号强烈,DOM 的成分、来源和相对分子大小之间具有显著相关关系。

参考文献(References):

- [1] 吕伟伟,姚昕,张保华. 太湖北部湖区春、冬季节天然有机质的荧光特征及环境意义. 环境科学, 2018, 39(8): 3601-3613.
- [2] 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.
- [3] Rochelle-Newall E, Fisher T. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay. *Marine Chemistry*, 2002, 77(1): 23-41.
- [4] Battin T J, Luysaert S, Kaplan L A, Aufdenkampe A K, Richter A, Tranvik L J. The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience*, 2009, 2: 598-600.
- [5] 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.
- [6] 苑浩达,刘睿,倪茂飞,王志康,吴昌妮. 典型喀斯特河流溶解性有机质生物降解特性及其温度敏感性研究. 环境科学学报, 2022, 42(3): 218-226.
- [7] 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.
- [8] 李锦宏. 喀斯特地区乡村旅游可持续发展研究[D]. 北京:北京林业大学, 2009.
- [9] 陈雪霜. 三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊——长寿湖水体溶解性有机质(DOM)的光谱学特征[D]. 重庆:西南大学, 2017.
- [10] Li S Y, Bush R T, Ward N J, Sullivan L A, Dong F Y. Air-water CO₂ outgassing in the Lower Lakes (*Alexandrina* and *Albert*, Australia) following a millennium drought. *The Science of the Total Environment*, 2016, 542(Pt A): 453-468.
- [11] Kellerman A M, Guillemette F, Podgorski D C, Aiken G R, Butler K D, Spencer R G M. Unifying concepts linking dissolved organic matter composition to persistence in aquatic ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2538-2548.
- [12] 李俊辉. 磷酸根对富里酸在水铁矿上分馏前后与重金属络合特性的影响[D]. 广州:华南理工大学, 2021.
- [13] 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. *The Science of the Total Environment*, 2014, 485/486: 518-527.
- [14] 程庆霖,郑丙辉,王圣瑞,焦立新,黄民生. 滇池水体有色溶解性有机质(CDOM)三维荧光光谱特征. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(3): 698-703.
- [15] Ficht 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.
- [16] Huguet A, Vacher L, Relexans S, Saubusse S, Froidefond J, Parlanti E. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706-719.
- [17] 吕迎春,刘丛强,王仕禄,徐刚,刘芳. 贵州喀斯特水库红枫湖、百花湖 p(CO₂) 季节变化研究. 环境科学, 2007, 28(12): 2674-2681.
- [18] 黄国佳. 贵州高原红枫湖水库和百花湖水库浮游植物功能群时空演替特征[D]. 贵阳:贵州师范大学, 2015.

- [19] 陈健. 批判性地域主义视域下的乡村景观设计研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 陈丙法, 冯慕华, 尚丽霞, 柯凡, 吴晓东, 李勇. 秋季聚积蓝藻打捞对蓝藻生长及水质影响的原位实验. *湖泊科学*, 2016, 28(2): 253-262.
- [23] 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.
- [24] 张晓亮, 王洪波, 杨芳, 王思宇, 郭晓妮, 冯慧娟. 山东省平度市农村黑臭水体 DOM 三维荧光光谱的平行因子分析. *环境工程技术学报*, 2022, 12(3): 651-659.
- [25] 黄勇, 庞小峰, 曹郁, 和从军, 杨野乔. 三维荧光光谱用于成都沙河溶解性有机物来源的研究. *生命科学仪器*, 2010, 8(2): 52-54.
- [26] 刘永九. 湖北省洪湖沉积物物化特征空间格局及污染源解析研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2021.
- [27] 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.
- [28] Chen M L, Kim J H, Nam S I, Niessen F, Hong W L, Kang M H, Hur J. Production of fluorescent dissolved organic matter in Arctic Ocean sediments. *Scientific Reports*, 2016, 6: 39213.
- [29] Osburn C L, Wigdahl C R, Fritz S C, Saros J E. Dissolved organic matter composition and photoreactivity in prairie lakes of the U.S. Great Plains. *Limnology and Oceanography*, 2011, 56(6): 2371-2390.
- [30] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346.
- [31] Lapiere J F, del Giorgio P A. Partial coupling and differential regulation of biologically and photochemically labile dissolved organic carbon across boreal aquatic networks. *Biogeosciences*, 2014, 11(20): 5969-5985.
- [32] Tfaily M M, Corbett J E, Wilson R, Chanton J P, Glaser P H, Cawley K M, Jaffé R, Cooper W T. Utilization of PARAFAC-modeled excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy to identify biogeochemical processing of dissolved organic matter in a northern peatland. *Photochemistry and Photobiology*, 2015, 91(3): 684-695.
- [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: 5163-5171.
- [34] 黄廷林, 方开凯, 张春华, 周石磊, 曾明正, 刘飞, 夏超, 丛海兵. 荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源. *环境科学*, 2016, 37(9): 3394-3401.
- [35] 谢秀凤, 郝敏, 孔范龙, 李悦. 木质素作为湿地陆源性溶解有机质 (DOM) 示踪剂的研究进展. *海洋湖沼通报*, 2015(3): 125-130.
- [36] Kida M, Fujitake N, Suchewaboripont V, Pongpan S, Tomotsune M, Kondo M, Yoshitake S, Iimura Y, Kinjo K, Maknual C, Ohtsuka T. Contribution of humic substances to dissolved organic matter optical properties and iron mobilization. *Aquatic Sciences*, 2018, 80(3): 26.
- [37] 杨承虎. 光谱法研究藻类内源性 DOM 特性及其与多环芳烃结合行为的影响[D]. 厦门: 厦门大学, 2016.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 方开凯. 周村水库溶解性有机物的时空变化规律研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- [41] 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.
- [42] 何杰, 李学艳, 林欣, 周飞, 汤如涛, 许法标. 光谱特征法辨识不同污染景观河道中溶解性有机物的组分与来源. *环境科学学报*, 2021, 41(3): 1000-1010.
- [43] 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. *The Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135353.
- [44] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化. *环境科学*, 2021, 42(1): 195-203.
- [45] 倪茂飞, 周慧, 马永梅, 苏印, 王晓丹, 王志康. 典型喀斯特城市湖库溶解性有机质成分特征及来源解析. *环境科学*, 2022, 43(7): 3552-3561.

- [46] 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.
- [47] Gao J B, Wang H. Temporal analysis on quantitative attribution of Karst soil erosion: a case study of a peak-cluster depression basin in Southwest China. *Catena*, 2019, 172: 369-377.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] Li L, Jeon Y, Ryu H, Santo Domingo J W, 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.
- [53] 李中乔. 不同典型体系中陆源有机质的分布及影响因素[D]. 上海: 华东师范大学, 2015.
- [54] 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.
- [55] Williams C J, Frost P C, Morales-Williams A M, Larson J H, Richardson W B, Chiandret A S, Xenopoulos M A. Human activities cause distinct dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems. *Global Change Biology*, 2016, 22(2): 613-626.
- [56] 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.
- [57] 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.