DOI: 10.20103/j.stxb.202407031557

扈晓碟,邓雅文,王剑,肖海兵,闫峰陵,万立新,史志华.亚热带丘陵流域地表水可溶性有机质组分与来源变化特征.生态学报,2025,45(7): 3421-3430.

Hu X D, Deng Y W, Wang J, Xiao H B, Yan F L, Wan L X, Shi Z H.Component and source of dissolved organic matter of surface water in subtropical hilly watershed. Acta Ecologica Sinica, 2025, 45(7): 3421-3430.

亚热带丘陵流域地表水可溶性有机质组分与来源变化 特征

扈晓碟¹,邓雅文¹,王 剑¹,肖海兵^{1,2,*},闫峰陵³,万立新⁴,史志华^{1,2}

1 华中农业大学资源与环境学院,武汉 430070

2 江西省土壤侵蚀与防治重点实验室,南昌 330000

3长江水资源保护科学研究所,武汉 430070

4 武汉市新洲区公共检验检测中心,武汉 430070

摘要:可溶性有机质(DOM)是水生生态系统中最大的活性碳库之一,对全球碳循环、水环境质量和水生食物网具有重要影响。 为揭示不同水期流域 DOM 组分与来源的变化特征,以典型亚热带丘陵流域为研究对象,分别于枯水期、平水期和丰水期采集河 流(干流与一级支流、二级与三级支流)与小型水体的地表水样品,并结合 DOM 三维荧光光谱和平行因子分析,解析流域地表 水 DOM 组成和来源。结果表明:(1)流域地表水可溶性有机碳浓度表现为枯水期>平水期>丰水期,而不同水体类型间表现为 小型水体>干流与一级支流>二级与三级支流。(2)流域地表水 DOM 包括 3 个荧光组分,其中 2 个类腐殖质组分 C1 和 C2,1 个 类蛋白质组分 C3。在时间尺度上,类腐殖质组分 C1 和 C2 所占百分比表现为平水期>丰水期>枯水期,类蛋白质组分 C3 则表 现为枯水期>丰水期>平水期;不同水体类型间,干流与一级支流、二级与三级支流组分 C1 和 C2 含量显著高于小型水体,而组 分 C3 显著低于小型水体。(3)枯水期流域地表水可溶性有机质荧光指数(FI)的变化范围为 2.16—3.04,显著高于平水期和丰 水期,表明枯水期 DOM 大多来源于自生源物质。干流与一级支流、二级与三级支流的自生源指数(BIX)显著低于小型水体,而 HIX 显著高于小型水体,表明河流中输入的陆源 DOM 多于小型水体。研究结果可为流域水环境质量保护提供科学依据。 关键词:可溶性有机质;组分解析;流域地表水;三维荧光光谱;平行因子分析

Component and source of dissolved organic matter of surface water in subtropical hilly watershed

HU Xiaodie¹, DENG Yawen¹, WANG Jian¹, XIAO Haibing^{1,2,*}, YAN Fengling³, WAN Lixin⁴, SHI Zhihua^{1,2}

1 College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2 Jiangxi Provincial Key Laboratory of Soil Erosion and Prevention, Nanchang 330000, China

3 Changjiang Water Resources Protection Institute, Wuhan 430070, China

4 Wuhan Xinzhou District Public Inspection and Testing Center, Wuhan 430070, China

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) is a critical active carbon reservoir within aquatic ecosystems, influencing global carbon cycling, water quality regulation, and the dynamics of aquatic food webs significantly. The component and source of DOM in different water bodies significantly influence adsorption capabilities of environmental pollutants. Understanding the component and source of DOM in surface water is crucial for enhancing water quality. Rivers and smaller water bodies are important parts in watershed's surface water, and these water bodies exhibit substantial differences in flow

基金项目:国家自然科学基金项目(U22A20611);江西省"双千计划"(JXSQ2023102244);武汉市知识创新专项(2023020201010109)

收稿日期:2024-07-03; 网络出版日期:2025-01-02

^{*} 通讯作者 Corresponding author.E-mail: xiaohaibing@ mail.hzau.edu.cn

velocity, water retention time, and microbial activity. Thus, this study collected water samples from primary and major secondary channels, minor secondary channels, and small water bodies across various hydrological periods-dry, normal, and flood-within a subtropical hilly watershed. Three-dimensional fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis were used to clarify the variations in DOM component and source in the watershed's surface water. The findings revealed the following: (1) Dissolved organic carbon (DOC) concentrations adhered to the sequence of dry period>normal period>flood period, and small water bodies > main and large secondary channels > minor secondary channels. (2) The DOM in the watershed's surface water was comprised of two humic-like components (C1 and C2) and a single protein-like component (C3). Temporally, the percentage of C1 or C2 was highest during the normal period, followed by flood and dry period. However, C3 proportion was highest in the dry period, followed by flood and normal period. Spatially, the proportions of C1 and C2 were higher in main and large secondary channels, minor secondary channels, whereas C3 was highest in small water bodies. (3) The fluorescence index (FI) was significantly higher during the dry period, indicating increased autochthonous material input. However, the biological index (BIX) was lower in main and large secondary channels and minor secondary channels, reflecting greater terrestrial material inputs. We further analyzed the relationship between DOM components and water quality. Both of C1 and C2 had significantly positive correlations with permanganate index ($COD_{M_{0}}$). However, C1 or C2 showed no significant correlation with nitrate nitrogen (NO_3^--N), ammonium nitrogen (NH_4^+-N), total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP). C3 had a significantly positive correlation with NH_4^+ -N, TN, TP and COD_{M_0} , suggesting that the increase of protein-like component C3 was accompanied by the production of these nutrients. This indicates that the autogenous DOM may be an important source of nitrogen and phosphorus in the watershed's surface water. These findings provide scientific basis for protecting aquatic environments within the watershed.

Key Words: dissolved organic matter; component analysis; watershed surface water; three-dimensional fluorescence spectra; parallel factor analysis

可溶性有机质(DOM)是一类具有复杂分子组成的有机混合物,主要由碳水化合物、类氨基酸、类腐殖质和类蛋白质组成^[1-2]。不同水体间 DOM 组分与来源的不同导致其对环境污染物的吸附与络合能力存在较大差异^[3]。因此,解析流域地表水 DOM 的组成与来源是提升流域水环境质量的重要前提。河流与小型水体(如池塘与小型水库)是流域地表水的重要组成部分,其在流速、水分停留时间、微生物活性等方面存在明显差异^[4-8]。河流作为最活跃的地表水体,与陆地生态系统物质交换强烈,其 DOM 主要来源于植物凋落物、土壤有机质等外源输入^[4-6]。与之相反,小型水体流动缓慢,水分停留时间长,微生物活动强烈,其 DOM 来源与组分可能明显区别于河流水体^[7-9]。

由于降雨、温度等的季节性变化,流域地表水 DOM 组分与来源也表现出明显的时间变化特征^[4-6,10-11]。 在雨热同期的亚热带地区,丰水期较高的温度促进了水生植物生长和微生物活性,地表水 DOM 主要来源于 自生源物质,类蛋白质含量较高;而枯水期由于降雨量和光照时间少,流域地表水中类腐殖质含量升高^[10]。 与之相反,部分研究指出丰水期充沛的降雨量,加速了河道周边土壤的流失,导致 DOM 中类腐殖质占比远高 于枯水期;而枯水期水流速度慢,水体停留时间长,利于微生物对有机质的矿化分解,因此自生源物质对地表 水 DOM 的贡献增加,其类蛋白质含量高于丰水期^[11]。以往研究虽针对不同水期流域地表水 DOM 组成与来 源开展了大量工作,但相关结论仍存在较大争议,有必要进一步系统研究不同水期与水体类型间 DOM 组分 与来源的动态变化。

有色可溶性有机质(CDOM)是流域地表水 DOM 的重要组成部分^[12-13],反映了 DOM 中的光学组分。 CDOM 含有不饱和脂肪链和芳香结构,存在低能量 π\π 跃迁,具有荧光性质,可以使用三维荧光光谱分 析^[14]。近年来,三维荧光光谱被广泛应用于水体中 DOM 特性的表征,具有操作简便、灵敏度高和成本低等优 点^[15]。该方法通过不同区域的荧光位置,可以推断出 DOM 组分;通过荧光强度,可以判断物质的相对含量; 通过荧光光谱的相关参数,可以表征 DOM 来源和结构等信息^[16]。中国亚热带地区降雨丰沛,拥有数量众多的河流和小型水体,其中小型水体面积约占全国的 90%^[7,17]。基于此,本研究以典型亚热带丘陵流域-架竹河流域为研究区,分别于枯水期、平水期和丰水期采集河流与小型水体的地表水样品,比较分析不同水期和水体 类型间可溶性有机碳浓度的差异,并结合 DOM 荧光光谱和平行因子分析,解析流域地表水 DOM 组分与来 源,以期为保护和恢复流域水环境质量提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

架竹河流域位于江西省泰和县(115°03′01″E—115°04′22″E,26°44′12″N—26°45′28″N),面积 121.61 km², 海拔范围 49—263 m,河道长 20.98 km(图 1)。流域属于亚热带季风气候,雨热同期,年均气温 17.5 ℃,年均 降雨量 1635.9 mm,降雨季节分布不均,4—6月降雨量约占全年的 50%,易出现间歇性溪流。流域内分布面积 最大的地带性土壤为红壤,地带性植被为亚热带常绿阔叶林,林地主要树种为湿地松、杉木和马尾松等。



图 1 研究区位置及采样点分布 Fig.1 Location of study area and distribution of sampling sites

1.2 样品采集与分析

根据 Strahler 河流分级法将架竹河划分为干流、一级支流、二级支流和三级支流^[18]。结合流域的水文特 征、土地利用和地形地貌等因素,本研究将流域地表水划分为3种类型:干流与一级支流、二级与三级支流和 小型水体,其中干流与一级河流布设采样点13个,二级与三级支流采样点13个,小型水体采样点8个 (图1)^[19]。分别于2022年10月(枯水期)、2023年3月(平水期)和2023年6月(丰水期)进行3次采样活 动,共采集水样99个。采样方法为借助有机玻璃采水器人工采取河流及小型水体表层0.5 m处的水样于 500 mL聚乙烯塑料瓶中,同时记录河流采样点的水位数据。枯水期、平水期和丰水期的河流水位具有显著差 异(*P*<0.05),其水位均值分别为12.35、36.45 cm和48.65 cm(图2)。将采集的水样加浓硫酸酸化至 pH<2 以 防止水样变质^[20-21],取其中约20 mL 水样经0.45 µm 微孔滤膜过滤后密封保存于便携式保温箱,所有样品均 运回实验室后置于2—6℃冰柜中。进行化学分析前,使用碳酸氢钠溶液将水样 pH 调节至7 左右,以恢复现 场 pH 条件^[22]。 室内分析指标包括可溶性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)、硝态氮(Nitrate nitrogen, NO_3^-N)、铵态氮 (Ammonium nitrogen, NH_4^+-N)、总氮(Total nitrogen, TN) 和总磷(Total phosphorus, TP)浓度, 以及高锰酸盐指数 (Permanganate index, COD_{Mn})和 DOM 三维荧光光谱。 其中, DOC 使用总有机碳分析仪(Elementar vario TOC) 测定; NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N 通过 AA3 流动注射分析仪测 定; TN 采用《中华人民共和国国家环境保护标准》(HJ 636—2012)中的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法进 行测定; TP 根据国家标准(GB 11893—89)钼酸盐分光 光度法测定; 采用高锰酸盐指数法(GB 3838—2002)测定 COD_{Mn}。将 150 W 氙弧灯作为激发光源, 使用岛津 荧光光度计(RF-5301pc, Japan)测定 DOM 三维荧光光 谱。荧光光度计激发光和发射光的狭缝宽度均为 5 nm, 扫描速度均为 3000 nm/min, 其中激发波长(Ex) 扫







描范围设置为 220—450 nm,扫描间隔为 2 nm;发射波长(Em)为 250—600 nm,扫描间隔为 1 nm。测定水样 DOM 三维荧光光谱前,扫描超纯水作为空白对照,以消除样品中拉曼散射的影响^[12]。

1.3 数据处理

通过平行因子分析(PARAFAC)处理三维荧光光谱,识别架竹河流域地表水 DOM 荧光组分。使用 MATLAB 2023b 软件中的 DOMFour 工具包进行 PARAFAC 分析,确定 DOM 组分个数,然后通过对半检验、随 机初始化检验及残差分析验证该结果的可靠性。根据获得的组分荧光强度定量匹配 OpenFluor 光谱数据库, 以确定相应的 DOM 荧光组分类型。荧光强度进行归一化处理以拉曼单位表示,即 Ex 为 350 nm、Em 为 371— 428 nm 的荧光强度积分^[23],并采用最大荧光强度法得到各 DOM 荧光组分的相对含量。此外,DOM 荧光特征 参数包括荧光指数(FI)、自生源指数(BIX)和腐殖化指数(HIX),计算公式如表 1 所示。

	Table 1 Calculations and descriptions of DOM	nuorescence parameters
荧光光谱参数 Fluorescence parameter	计算公式 Calculation	描述 Description
荧光指数 FI	Ex = 370 nm, Em 为 450 nm 与 500 nm 的荧光强度比值	表征 DOM 的来源和芳香性。FI<1.4, DOM 主要为陆源 输入;FI>1.9,主要为自生源输入。
自生源指数 BIX	Ex = 370 nm, Em 为 380 nm 与 430 nm 的荧光强度比值	表征 DOM 自生源特征强弱。BIX 越大,DOM 降解程度 越高,自生源特征越明显。
腐质化指数 HIX	Ex=254 nm,Em为435—480 nm 与300—345 nm 荧光 强度均值的比值	反映 DOM 腐殖化程度。HIX 越大,腐殖化程度越高,陆 源输入越多。

表 1 DOM 荧光光谱特征参数计算公式及其含义^[10,24-25]

Ex:激发波长 Excitation wavelength;Em:发射波长 Emission wavelength;DOM:可溶性有机质 Dissolved organic matter;FI:荧光指数 Fluorescence index;BIX:自生源指数 Biological index;HIX:腐殖化指数 Humification index

采用 IBM SPSS Statistics 25 和 Excel 2016 软件进行数据分析,使用 Origin 9.1 和 Arcgis 10.2 软件进行图表制作。通过方差分析和最小显著性差异法确定流域地表水 DOM 在不同水期和不同水体类型间的差异,采用 皮尔逊相关性分析确定 DOM 与水质指标的关系,显著性水平均设置为 P<0.05。

2 结果

2.1 流域地表水可溶性有机碳浓度的变化

不同水期流域地表水 DOC 浓度存在显著差异(P<0.05,表2),整体表现为枯水期>平水期>丰水期,其平

均值分别为 7.91、5.00、3.85 mg/L(图 3)。在干流与一级支流、二级与三级支流和小型水体中,枯水期的 DOC 浓度均值高于平水期和丰水期。在干流与一级支流中,枯水期的 DOC 浓度均值高达 7.59 mg/L,丰水期的 DOC 浓度均值最低,为 3.30 mg/L;在二级与三级支流和小型水体中,DOC 浓度均值在丰水期达到最低,分别 为 3.65 mg/L 和 4.82 mg/L。不同水体类型间流域地表水 DOC 浓度整体表现为小型水体>干流与一级支流> 二级与三级支流(图 3)。在枯水期,小型水体的平均 DOC 浓度高达 10.49 mg/L,二级与三级支流的 DOC 浓度均值最低,为 6.79 mg/L;在平水期和丰水期,小型水体的 DOC 浓度均值分别达 6.92 mg/L 和 4.95 mg/L。

	Table 2	Differences of DOC	concentra	tion du	ing differen	t wate	r periods and v	vater body types	5
项目 Item		均方; Sum of so	们 Juares	Deg	自由度 rees of freed	om	均方(Mean sq	直 uare	显著性 Significance
水期 Water period		326.5	8		2		163.2	9	0.00
水体类型 Water body	type	88.8	9		2		44.4	4	0.00
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0		20 16 12 8 2 4 0 2 2 3 4 3 4 3 3 4 3 4 3 3 3 4 3 3 4 3 3 3 4 4 3 3 3 4 4 3 3 3 3 4 4 3 3 3 3 4 4 3 3 3 4 4 3 3 3 4 4 3 3 3 4 4 4 3 3 3 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	5级支流	与三级支流 ──────	小型水体	20 16 12 8 4 0	□ 二 二 二 数 与 □ 二 数 与	→级支流 三级支流 a · · · · · · · · · · ·	小型水体 a 正 正 ·
			^候 ↓ 水体类型	箭 1] Water bo	ody type				

± 2	プロ卡姆 도난住光 패션 자수이 冲 여성 운영	
衣 4	个回水期与水体尖空间 DOC 浓度的差异性	

图 3 不同水期与水体类型间 DOC 浓度的变化

Fig.3 Variations of DOC concentration during different water periods and water body types

DOC:可溶性有机碳 Dissolved organic carbon,不同小写字母表明差异显著(P<0.05)

2.2 流域地表水可溶性有机质的荧光光谱特征

应用平行因子分析,共识别出 3 个荧光组分(C1、C2 和 C3),包括 2 个类腐殖质组分和 1 个类蛋白质组分(图 4 和表 3)。组分 C1 和 C2 属于类腐殖质荧光组分,均具有 2 个激发峰和 1 个发射峰。其中 C1 最大激发/发射波长(256,326/412 nm)与伊比利亚半岛西南部识别出的组分 C1(270,320/425 nm)相似,它几乎存在于所有水生环境中,与微生物活动和陆源输入有关。C2 最大激发/发射波长(268,362/473 nm)均高于 C1,反映了长波类腐殖质的荧光特性,代表陆地来源的腐殖质组分,结构中存在高分子量和高芳香度基团。组分 C3 为类蛋白质荧光组分,其最大激发/发射波长(280/333 nm)大致位于色氨酸荧光峰(220—230 nm,270—280/340—350 nm),表明类色氨酸是 C3 的主要成分。这种荧光成分通常代表微生物可利用的有机物,其含量与微生物活性强弱有关,可以由微生物产生或消耗,属于自生源有机质。此外,不同 DOM 组分间荧光强度具有



显著差异(P<0.05),组分 C1、C2 和 C3 荧光强度均值分别为 0.28、0.20、0.16 拉曼单位(图 5)。

图 4 流域地表水 DOM 荧光组分及其激发/发射波长分布

Fig.4 DOM fluorescence components and its distribution of excitation and emission wavelength in watershed surface water

C1:荧光组分1 Fluorescence component1;C2:荧光组分2 Fluorescence component2;C3:荧光组分3 Fluorescence componen3

no DOM fluorescence components or

表 3	基于平行因子分析的三种荧光组分

ad by DADAFAC

	Table 5	Three DOWT Hubbese	nee components a		<u> </u>
荧光组分	激发波长	发射波长	类型	来源	参考文献中相似组分
Fluorescence component	Ex/nm	Em⁄nm	Type	Source	Similar component in references
荧光组分1(C1)	256,326	412	类腐殖质	自生源/陆源	$C1^{[26]}$; $C2^{[27]}$; $C2^{[28]}$
荧光组分 2(C2)	268,362	473	类腐殖质	陆源	C1 ^[28] ; C3 ^[29]
荧光组分 3(C3)	280	333	类蛋白质	自生源	C1 ^[30] ; C1 ^[31] ; C5 ^[32]

C1:荧光组分 1 Fluorescence component1;C2:荧光组分 2 Fluorescence component2;C3:荧光组分 3 Fluorescence componen3

2.3 流域地表水可溶性有机质组分及其来源

Table 2 Th

流域地表水 DOM 中 C1、C2 和 C3 占比均值分别为 43.34%、31.54%、25.12%,不同水期间 DOM 组分占比 具有显著差异(P<0.05)(图 5)。其中,C1 所占百分比表现为平水期>丰水期>枯水期;与枯水期相比,平水期

和丰水期 C1 占比均值分别增加 23.71%和 11.54%。不同水期 C2 所占百分比与 C1 表现一致,与枯水期相比, 平水期和丰水期 C2 占比均值分别增加 36.39%和 11.07%;而 C3 在枯水期的贡献百分比最高,为 34.22%,在 平水期最低,为 15.19%。此外,不同水体类型间 DOM 组分也存在一定差异(图 5)。小型水体中组分 C1 和 C2 的贡献百分比显著低于干流与一级支流、二级与三级支流,而组分 C3 的贡献百分比显著高于干流与一级 支流、二级与三级支流。组分 C1 和 C2 占比均值分别在平水期的干流与一级支流和二级与三级支流最高,分 别为 49.49%和 40.33%;而组分 C3 的贡献百分比在枯水期的小型水体中达到最大,为 47.01%(表 4)。



图 5 DOM 组分荧光强度及不同水期和不同水体类型中流域地表水 DOM 组分贡献百分比的变化特征 Fig.5 Variation characteristics of DOM component contribution during different water periods and water body types DOM:可溶性有机质 Dissolved organic matter,不同小写字母表明差异显著(P<0.05)

Table 4 Fluorescence intensity and contribution of DOM components, and fluorescence parameters in different water body typ
--

荧光特征	枯水期 Dry period			平水期 Normal period			丰水期 Flood period		
Fluorescence characteristic	干流与 一级支流	二级与 三级支流	小型水体	干流与 一级支流	二级与 三级支流	小型水体	干流与 一级支流	二级与 三级支流	小型水体
组分1荧光强度 C1 fluorescence intensity	0.17±0.08	0.16±0.08	0.30±0.28	0.29±0.07	0.26±0.11	0.14±0.07	0.41±0.07	0.43±0.25	0.28±0.11
组分2荧光强度 C2 fluorescence intensity	0.12±0.05	0.10 ± 0.04	0.23±0.19	0.22±0.05	0.21±0.08	0.10±0.0.6	0.29 ± 0.03	0.31±0.18	0.17±0.07
组分 3 荧光强度 C3 fluorescence intensity	0.10 ± 0.05	0.12±0.03	0.42±0.25	0.08±0.03	0.06±0.02	0.09±0.06	0.20 ± 0.04	0.20 ± 0.05	0.26±0.07
荧光组分 1 贡献 C1/%	43.73±6.26	39.75±9.60	29.36±10.04	49.49±1.92	48.18±3.35	44.51±3.67	45.43±2.62	43.80±4.90	38.24±5.23
荧光组分 2 贡献 C2/%	29.78±4.00	26.21±3.20	23.62±5.06	37.22±1.64	40.33±3.63	31.21±5.10	32.52±1.32	31.94±2.78	23.28±3.59
荧光组分 3 贡献 C3/%	27.49±9.75	34.04±10.84	47.01±13.80	13.29±3.15	11.48±3.69	24.28±7.04	22.05±3.31	24.26±7.37	38.48±8.47
荧光指数 Fluorescence index	2.32±0.05	2.40±0.12	2.67±0.29	2.30±0.03	2.32±0.05	2.40±0.17	2.31±0.03	2.32±0.06	2.35±0.10
自生源指数 Biological index	0.70 ± 0.04	0.76±0.09	0.76±0.06	0.69 ± 0.05	0.65±0.06	0.79 ± 0.08	0.66±0.03	0.66±0.02	0.83±0.08
腐殖化指数 Humification index	0.81±0.06	0.73±0.11	0.69±0.09	0.91±0.01	0.92±0.02	0.88±0.05	0.87±0.01	0.86±0.03	0.79±0.05

图中数据为平均值±标准差

流域 DOM 荧光指数(FI)均大于 1.9,表明流域 DOM 主要来源于自生源物质(表 4 和图 6)。枯水期的 FI 显著高于平水期和丰水期(P<0.05),说明枯水期自生源物质的输入多于平水期和丰水期(图 6)。枯水期、平 水期和丰水期的自生源指数(BIX)均值分别为 0.73,0.70 和 0.70,不同水期间并无显著差异(P>0.05)。不同 水期的腐殖化指数(HIX)表现为平水期>丰水期>枯水期,表明枯水期 DOM 的腐殖化程度最低,陆源输入最 少。与枯水期相比,平水期和丰水期的 HIX 分别增加 19.83%和 11.92%。此外,不同水体类型间 DOM 荧光光 谱特征参数也存在一定差异(图 6)。干流与一级支流、二级与三级支流中的 FI 和 BIX 显著低于小型水体,而 HIX 高于小型水体。这表明河流中输入的自生源物质低于小型水体,而腐殖化程度相对较高。





3 讨论

流域地表水 DOC 浓度具有较高的时空异质性(图 3)。丰水期雨量充沛,受纳水体接收大量低 DOC 浓度 雨水,稀释了流域地表水的 DOC 浓度,故丰水期 DOC 浓度较低^[33];而枯水期水位低,水流速度慢,有机质在 局部积累,导致流域地表水 DOC 浓度升高。不同水体类型中,小型水体 DOC 浓度显著高于河流(干流与一级 支流、二级与三级支流)。出现该现象的原因可能是小型水体的水分停留时间较长,不断累积周围环境中的 土壤和植物凋落物,导致有机质大量富集,增加了水体 DOC 浓度^[34—35]。

流域地表水 DOM 组分的时空分布也存在较大差异。比较不同水期发现,枯水期陆源类腐殖质组分 C2 贡献显著低于平水期和丰水期,类蛋白质组分 C3 贡献显著高于平水期和丰水期。这是因为枯水期流量小,水流流速慢,地表径流的冲刷能力减弱,导致水体中陆源类腐殖质组分减少。比较不同水体类型 DOM 组分 发现,小型水体中类蛋白质组分 C3 含量最高,这是因为小型水体作为相对稳定的生态系统,养分供应充足,一方面提高了浮游植物、藻类的初级生产力,促进了小型水体中类蛋白质组分的产生;另一方面,小型水体内 微生物群落丰富,微生物活动强烈,导致类蛋白质组分含量增加^[35-36]。进一步分析 DOM 组分与水质指标的 关系,发现 DOM 组分 C1 和 C2 与 NO₃⁻-N、NH⁴₄-N、TN 和 TP 不相关,而与 COD_{Mn}呈显著正相关关系。类蛋白质 组分 C3 与 NH⁴₄-N、TN 入TP 和 COD_{Mn}呈显著正相关,这说明类蛋白质组分 C3 含量的提高伴随着这些营养物质 的输入和产生,同时也表明自生源 DOM 的输入可能是流域地表水中氮磷的重要来源(表 5)。

荧光光谱特征参数(FI、BIX、HIX)对 DOM 来源具有指示作用,研究区地表水 DOM 的 FI 均大于 1.9,表明 流域 DOM 主要来源于自生源物质,但由于超过 80%的 BIX 值处于 0.6—0.8 间,意味着新近自生源物质较少,

说明 DOM 可能来源于较早期的生物降解(如旧的植物源或人类活动输入)而非近期生物活动所产生的新鲜 有机质^[24]。就 HIX 而言,流域内干流与一级支流、二级与三级支流的 HIX 显著高于小型水体,表明河流中 DOM 腐殖化程度较高,输入的陆源有机质高于小型水体。此外,与 DOM 组分变化特征一致,流域地表水中的 自生源 DOM 在枯水期输入最高,陆源 DOM 在枯水期输入最低。

	Table 5	Relationships bety	ween DOM components and	water quality para	meters in watershed surface	e water
荧光组分		硝态氮	铵态氮	总氮	总磷	高锰酸盐指数
Fluorescence		NO ₃ -N	NH_4^+ -N	TN	TP	COD _{Mn}
component		-	- -			
荧光组分 1(C1)	-0.18	-0.04	0.12	-0.05	0.30 **
荧光组分 2(C2)	-0.17	-0.05	0.11	-0.07	0.31 **
荧光组分 3(C3)	-0.39 **	0.28 **	0.23 *	0.29 **	0.51 **

表 5 流域地表水 DOM 组分与水质指标相关关系

NO₃-N:硝态氮 Nitrate nitrogen;NH₄⁺-N:铵态氮 Ammonium nitrogen;TN:总氮 Total nitrogen;TP:总磷 Total phosphorus;COD_{Mn}:高锰酸盐指数 Permanganate index,**和*分别表示在 P<0.01 和 P<0.05 水平上呈显著相关

4 结论

(1)受季节性水位波动的影响,不同水期的 DOC 浓度整体表现为枯水期>平水期>丰水期;不同水体类型间 DOC 浓度整体表现为小型水体>二级与三级支流>干流与一级支流。

(2) 在流域地表水中识别出 2 个类腐殖质组分(C1、C2) 和 1 个类蛋白质组分(C3)。其中,C1 与微生物 活动和陆源输入有关,C2 代表陆地来源的腐殖质组分,C3 的主要成分是类色氨酸。

(3)不同水期间流域地表水 DOM 组分和来源存在显著差异。C1 和 C2 含量表现为平水期>丰水期>枯水期,C3 表现为枯水期>丰水期>平水期;荧光光谱参数 FI 在枯水期最高且大于 1.9,而 HIX 在枯水期最低,说明枯水期流域地表水 DOM 主要来源于自生源物质,腐殖化程度低。

(4)不同水体类型间,干流与一级支流、二级与三级支流中 C1 和 C2 含量显著高于小型水体,C3 含量低于小型水体;河流中的 HIX 也显著高于小型水体,表明河流中 DOM 的腐殖化程度较高,输入的陆源有机质较多。

参考文献(References):

- [1] Hu X D, Deng Y W, Zhou C, Shu H J, Wang J, Wang Z, Wang Y B, Zhao J S, Huang W Y, Xiao H B, Shi Z H. Chemodiversity of dissolved organic matter exports from subtropical humid catchment driven by hydrological connectivity. Water Research, 2024, 260: 121902.
- [2] 赖先强,高博,徐东昱. 长江流域水体溶解性有机质组分特征及其影响因素研究进展. 环境科学, 2024, 49, DOI: 10.13227/j. hjkx.202402128.
- [3] 何伟,白泽琳,李一龙,孔祥臻,刘文秀,杨晨,杨斌,徐福留.水生生态系统中溶解性有机质表生行为与环境效应研究.中国科学:地球科学,2016,46(3):341-355.
- [4] Cui Y F, Wen S L, Stegen J C, Hu A, Wang J J. Chemodiversity of riverine dissolved organic matter: effects of local environments and watershed characteristics. Water Research, 2024, 250: 121054.
- [5] 闫晓寒,韩璐,刘勇丽,刘利,段晓虎. 基于 UV-Vis 辽河保护区地表水 DOM 的时空分布特征. 环境科学研究,2022,35(1): 51-59.
- [6] 马卓妮,郭纯子,张浩,宋爽,弓耀奇,寿晨阳,岳甫均. 潮河流域水体溶解性有机质的时空分布特征及来源解析. 环境科学,2024,49,DOI: 10.13227/j.hjkx.202404106.
- [7] 吕明权,吴胜军,马茂华,黄平,温兆飞,陈吉龙.中国小型水体空间分布特征及影响因素.中国科学:地球科学,2022,52 (8):1443-1461.
- [8] 黄婷,王晓锋,刘婷婷,庞吉丽,陈彦蓉,吴文洁,赵舒宁,吴胜男,王继龙. 城市小型景观水体 CO₂与 CH₄排放特征及影响因素. 生态学报, 2021,41 (15): 6024-6037.
- [9] 陈嘉宁,肖启涛,刘臻婧,肖薇,谢晖,罗菊花,邱银国,胡正华,段洪涛.典型农业流域不同类型池塘水体 CO₂排放特征. 湖泊科学,2024,36 (1):88-98.
- [10] Li S D, Meng L Z, Zhao C, Gu Y, Spencer R G M, Álvarez-Salgado X A, Kellerman A M, McKenna A M, Huang T, Yang H, Huang C C. Spatiotemporal response of dissolved organic matter diversity to natural and anthropogenic forces along the whole mainstream of the Yangtze River.

Water Research, 2023, 234: 119812.

- [11] 张博,高建文,范绍锦,王书航,郑朔方,姜霞.. 南湖水系溶解性有机质来源及时空分布特征. 环境工程技术学报,2020,10(6): 912-919.
- [12] 张楠楠,胡斌,程伟. 洪泽湖沉积物间隙水有色可溶性有机质组成及分布特征. 环境科技,2023,36(6): 1-7.
- [13] 王安月,张凯,何丁,范代读,孙永革. 夏季长江口水体可溶性有机质组成的空间分布特征及其控制因素. 地球化学,2021,50 (03): 317-328.
- [14] 郭卫东,程远月,吴芳.海洋荧光溶解有机物研究进展.海洋通报,2007,(01):98-106.
- [15] Chen H, Ersan M S, Tolić N, Chu R K, Karanfil T, Chow A T. Chemical characterization of dissolved organic matter as disinfection byproduct precursors by UV/fluorescence and ESI FT-ICR MS after smoldering combustion of leaf needles and woody trunks of pine (*Pinus jeffreyi*). Water Research, 2022, 209: 117962.
- [16] 李利杰. 天然水体可溶性有机质分子组成与分子结构分析方法与应用[D]. 北京: 中国石油大学,2019.
- [17] 吴立新,孙根云,苗则朗,张爱竹,冯徽徽,胡俊,杨泽发,王威,陈必焰,汤玉奇. 浅论中国亚热带遥感现状、任务与创新发展途径. 遥感学报,2022,26(8):1483-1503.
- [18] 吴雷,许有鹏,徐羽,袁甲,项捷,徐兴,徐勇. 平原水网地区快速城市化对河流水系的影响. 地理学报,2018,73(1): 104-114.
- [19] Huber P, Metz S, Unrein F, Mayora G, Sarmento H, Devercelli M. Environmental heterogeneity determines the ecological processes that govern bacterial metacommunity assembly in a floodplain river system. The ISME Journal, 2020, 14(12): 2951-2966.
- [20] Hao R, Yin W, Jia H Y, Xu J F, Li N X, Chen Q Z, Zhong Z M, Wang J, Shi Z H. Dynamics of dissolved heavy metals in reservoir bays under different hydrological regulation. Journal of Hydrology, 2021, 595: 126042.
- [21] Yang L Y, Chang S W, Shin H S, Hur J. Tracking the evolution of stream DOM source during storm events using end member mixing analysis based on DOM quality. Journal of Hydrology, 2015, 523: 333-341.
- [22] Lee M H, Lee Y K, Derrien M, Choi K, Shin K H, Jang K S, Hur J. Evaluating the contributions of different organic matter sources to urban river water during a storm event *via* optical indices and molecular composition. Water Research ,2019, 165: 115006.
- [23] 姜德刚,李建华,徐金燕,张琳婷. 崇明岛富营养化河道溶解有机质的三维荧光光谱特征. 水生态学杂志,2019,40(3): 33-40.
- [24] 敖静,王涛,常瑞英.三维荧光光谱法在土壤溶解性有机质组分解析中的应用.土壤通报,2022,53(3):738-746.
- [25] Wilson H F, Xenopoulos M A. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter. Nature Geoscience, 2009, 2 (1): 37-41.
- [26] Amaral V, Romera-Castillo C, Forja J. Dissolved organic matter in the gulf of Cádiz: distribution and drivers of chromophoric and fluorescent properties. Frontiers in Marine Science, 2020, 7: 126.
- [27] Kida M, Kojima T, Tanabe Y, Hayashi K, Kudoh S, Maie N, Fujitake N. Origin, distributions, and environmental significance of ubiquitous humiclike fluorophores in Antarctic lakes and streams. Water Research, 2019, 163: 114901.
- [28] Sharma P, Laor Y, Raviv M, Medina S, Saadi I, Krasnovsky A, Vager M, Levy G J, Bar-Tal A, Borisover M. Green manure as part of organic management cycle: effects on changes in organic matter characteristics across the soil profile. Geoderma, 2017, 305: 197-207.
- [29] Peleato N M, Sidhu B S, Legge R L, Andrews R C. Investigation of ozone and peroxone impacts on natural organic matter character and biofiltration performance using fluorescence spectroscopy. Chemosphere, 2017, 172: 225-233.
- [30] Wünsch U J, Murphy K R, Stedmon C A. The one-sample PARAFAC approach reveals molecular size distributions of fluorescent components in dissolved organic matter. Environmental Science & Technology, 2017, 51(20): 11900-11908.
- [31] Wünsch U J, Murphy K. A simple method to isolate fluorescence spectra from small dissolved organic matter datasets. Water Research, 2021, 190: 116730.
- [32] Wang S R, Matt M, Murphy B L, Perkins M, Matthews D A, Moran S D, Zeng T. Organic micropollutants in New York Lakes: a statewide citizen science occurrence study. Environmental Science & Technology, 2020, 54(21): 13759-13770.
- [33] Zhou Y Q, Liu M, Zhou L, Jang K S, Xu H, Shi K, Zhu G W, Liu M L, Deng J M, Zhang Y L, Spencer R G M, Kothawala D N, Jeppesen E, Wu F C. Rainstorm events shift the molecular composition and export of dissolved organic matter in a large drinking water reservoir in China: high frequency buoys and field observations. Water Research, 2020, 187: 116471.
- [34] Evans C D, Futter M N, Moldan F, Valinia S, Frogbrook Z, Kothawala D N. Variability in organic carbon reactivity across lake residence time and trophic gradients. Nature Geoscience, 2017, 10: 832-835.
- [35] Johnston S E, Striegl R G, Bogard M J, Dornblaser M M, Butman D E, Kellerman A M, Wickland K P, Podgorski D C, Spencer R G M. Hydrologic connectivity determines dissolved organic matter biogeochemistry in northern high-latitude lakes. Limnology and Oceanography, 2020, 65 (8): 1764-1780.
- [36] Lynch L M, Sutfin N A, Fegel T S, Boot C M, Covino T P, Wallenstein M D. River channel connectivity shifts metabolite composition and dissolved organic matter chemistry. Nature Communications, 2019, 10(1): 459.