

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2021.0579

吴婧,张润宇,王立英,等.2022.喀斯特地区端元样品中溶解有机质的多维特征与源辨析研究[J].环境科学学报,42(8):425-437

WU Jing, ZHANG Runyu, WANG Liying, et al. 2022. Multidimensional features and sources apportionment of dissolved organic matter from End-member Samples in the Karst Area[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 42(8): 425-437

# 喀斯特地区端元样品中溶解有机质的多维特征与源辨析研究

吴婧<sup>1,2</sup>, 张润宇<sup>1,\*</sup>, 王立英<sup>1</sup>, 张志<sup>1,2</sup>, 袁海军<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 由于喀斯特地区水生生态系统中碳循环的复杂性, 给溶解有机质(Dissolved organic matter, DOM)的来源解析带来了巨大的挑战和困难. 本研究应用 C/N 比值、 $\delta^{13}\text{C}$  组成、紫外-可见吸收光谱与三维荧光光谱等表征技术, 综合对比了西南喀斯特地区典型土壤与水生植物样品 DOM 的多维特征, 探讨了示踪喀斯特地区 DOM 来源的可靠方法与指标. 结果表明: 水生植物的 C/N 比值波动范围较大, 石灰土的 C/N 比值偏低, 水生植物与土壤样品的 C/N 比值及  $\delta^{13}\text{C}$  组成有所重叠, 难以区分 DOM 的来源. 多种紫外吸收系数 ( $a_{254}$ 、 $a_{280}$ 、 $a_{300}$  与  $a_{350}$ ) 侧面反映了不同 DOM 样品中芳香族化合物的相对丰度,  $\text{SUVA}_{254}$ 、 $E2/E3$ 、 $E4/E6$  与腐殖化指数 (HIX、 $\text{HIX}_{\text{ohno}}$ ) 指示了样品之间腐殖化程度的差异, 特别是 HIX、荧光指数 (FI)、 $S_{\text{R}}$  较好地分离了浮游藻类与土壤 DOM. 修正荧光指数 (YFI) 还揭示了不同 DOM 样品的化学组成, 与三维荧光光谱的平行因子分析相吻合. 此外, 黄壤因较低的 pH 值会使土壤有机质酸解为含氮组分, 导致 HIX、FI 和  $S_{\text{R}}$  的匹配性不好. 除浮游藻类外, HIX 表明水生植物 DOM 均为内源,  $S_{\text{R}}$  却显示其主要为外源, 而 FI 指示兼有内源和外源. 因此, 在进行喀斯特地区 DOM 来源解析时, 光谱技术相比 C/N 比值和  $\delta^{13}\text{C}$  分析更加简便、有效, 同时应注意不同土壤类型的异质性与水生生态系统的复杂性.

**关键词:** 碳循环; 溶解有机质; 特征; 来源; 紫外-可见吸收光谱; 三维荧光光谱

文章编号: 0253-2468(2022)08-0425-13

中图分类号: X142, X524

文献标识码: A

## Multidimensional features and sources apportionment of dissolved organic matter from End-member Samples in the Karst Area

WU Jing<sup>1,2</sup>, ZHANG Runyu<sup>1,\*</sup>, WANG Liying<sup>1</sup>, ZHANG Zhi<sup>1,2</sup>, YUAN Haijun<sup>1,2</sup>

1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

**Abstract:** Due to the complexity of the carbon cycle in aquatic ecosystems in karst areas, it has brought huge challenges and difficulties to the source apportionment of dissolved organic matter (DOM). In this study, the C/N ratio,  $\delta^{13}\text{C}$  composition, ultraviolet-visible absorption and three-dimensional fluorescence spectroscopy techniques were comprehensively used to compare the multidimensional features of DOM from typical soils and aquatic plants in the Southwest China Karst Region, in order to explore reliable methods and effective indicators for tracing the source of DOM in karst areas. The results showed that the C/N ratio of limestone soil was low, and the C/N ratio of aquatic plants and soil samples overlapped as well as the  $\delta^{13}\text{C}$  values; thus, it is difficult to distinguish the sources of DOM. A variety of UV absorption coefficients ( $a_{254}$ 、 $a_{280}$ 、 $a_{300}$ 、 $a_{350}$ ) together with  $\text{SUVA}_{254}$ 、 $E2/E3$ 、 $E4/E6$  better reflected the relative abundance of aromatic compounds in different DOM samples. The humification index (HIX and  $\text{HIX}_{\text{ohno}}$ ) indicated different humification degree among various DOM samples. Particularly, HIX, the fluorescence index (FI), and  $S_{\text{R}}$  effectively distinguished DOM from algae and soil end-members. The modified fluorescence index YFI further revealed the main chemical composition of different DOM samples, in accordance with the parallel factor analysis of the three-dimensional fluorescence spectrum. However, the low pH value of yellow soil will promote the acid decomposition of soil organic matter into nitrogen-containing components, resulting in poor matching of HIX, FI, and  $S_{\text{R}}$ . Except for algae, the HIX indices indicated that the DOM of aquatic plants was endogenous,  $S_{\text{R}}$  indicated exogenous DOM, and the FI reflected both endogenous and exogenous DOM. Therefore, when determining the sources of organic matter in karst areas, the spectroscopy technique is more effective and reliable than the C/N ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  analysis. Meanwhile, more attention should be given to the heterogeneity of different soil types and the complexity of aquatic ecosystems.

收稿日期: 2021-10-25

修回日期: 2021-12-21

录用日期: 2021-12-22

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(No.XDB40020504); 国家自然科学基金项目(No.42177244, 41573133)

作者简介: 吴婧(1998—), 女, E-mail: wujing@mail.gyig.ac.cn; \* 责任作者, E-mail: zhangrunyu@vip.gyig.ac.cn

**Keywords:** carbon cycle; dissolved organic matter; characteristics; source; Ultraviolet-visible absorption spectroscopy; three-dimensional fluorescence spectroscopy

## 1 引言(Introduction)

溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)广泛存在于天然水体中,在全球碳循环、营养盐周转以及重金属和有机污染物归趋转化中均发挥着重要作用(吴丰昌等,2008).DOM通常指可通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 或 $0.70\ \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜的可溶解态部分,主要由单糖、氨基酸等小分子化合物及多糖、蛋白质、木质素和腐殖质等大分子化合物组成,是一类化学结构复杂的非均质有机混合物(何伟等,2016;Derrien *et al.*,2019).按照天然水体中DOM的来源大致划分为外源和内源,外源是指陆地土壤和动植物有机质的残体,经过地表径流及渗透等过程进入水体;而内源主要是水体藻类和水生生物体的分解代谢产物(Zhang *et al.*,2021).流域的自然地质特征、水体营养状态、水动力和寄宿时间等多种因素通常决定了这两种来源对天然水体DOM相对贡献大小(吴丰昌等,2008).不同水体环境中DOM的来源比例各有差异,而且不同来源有机质的环境行为与影响也有所迥异(Derrien *et al.*,2017;Zhang *et al.*,2021).因此,对水环境中DOM的来源的精准辨识有助于深入理解地球表生生态系统中的碳循环及其耦联的生态环境效应.

我国西南喀斯特地区形成了上部以表层岩溶带为主体与下部以溶蚀裂隙、岩溶管道为主体的二元水文地质结构,DOM有独特的产生、分解和保存方式(姚昕等,2014a).研究表明,耦合水生光合作用的碳酸盐岩风化碳汇是全球重要的固碳机制(陈崇瑛等,2017),该过程产生的DOM有相当一部分以惰性态沉积下来,成为遗失碳汇的重要组成部分(Liu *et al.*,2015).所以,了解喀斯特地区地表水体中DOM的来源、分布特征及循环过程对于阐释岩溶碳汇的稳定性及全球碳循环都具有重要意义.目前,已有学者对喀斯特地区岩溶洞穴、地表河及水库中DOM开展了不少研究.例如,Birdwell等(2010)发现岩溶洞穴水体中DOM具有强烈的内源微生物荧光特征;水生生物光合作用对我国金佛山碧潭河旱季DOM的形成起到重要作用(刘跃等,2018);受浮游植物的腐解影响,贵州思林水库夏秋季水体DOM中检测到很强的类蛋白荧光峰,而冬春季以类腐殖质荧光峰为主(劳心宇等,2019).前述研究表明喀斯特地区水生生态系统中DOM来源和组成特征的复杂性,但不同土壤与水生植物类型对喀斯特地区水体DOM来源解析的影响考虑较少(Ma *et al.*,2016;Chen *et al.*,2017;Bao *et al.*,2020).

目前,对天然水体中DOM来源示踪的方法主要有C/N比值法、稳定碳/氮同位素法、荧光和紫外光谱法和生物标志物法等(吴丰昌等,2008;Derrien *et al.*,2019).其中,C/N比值法和碳同位素法因在水生环境中容易受到微生物降解作用的影响而存在指向性模糊、重叠的局限,难以准确表明内源与外源的差异(Perdue *et al.*,2007;Bouillon *et al.*,2008).生物标志物法前处理复杂、分析成本高,且正烷烃、脂肪酸、酮、醇、醛及甾、萜等生标物的产生机制、降解速率有所差异,以及某些化合物的特异性或非特异性,在有机质的来源解析时存在一定的缺陷(何伟等,2016;Derrien *et al.*,2017).相比之下,光谱技术具有样品处理快速、分析成本低、操作简便、灵敏度高且不破坏样品结构等优点,被广泛应用于地表水体中DOM的源解析研究(Yang *et al.*,2014;Lee *et al.*,2018).为此,本研究主要采集了喀斯特地区一些典型土壤与水生植物样品,综合利用紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱、C/N原子比及 $\delta^{13}\text{C}$ 分析,进行主要陆源与内源DOM特征的多维对比研究,确定适用于喀斯特地区DOM来源辨识的可靠方法与判别指标,以期为深刻认识喀斯特地区碳循环及碳汇评估提供重要的科学依据.

## 2 材料与方法(Materials and methods)

### 2.1 样品采集与制备

样品采集工作于2020年9月进行.在中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站( $105^{\circ}42'20''\sim 105^{\circ}46'11''\text{E}$ ;  $26^{\circ}15'41''\sim 26^{\circ}21'44''\text{N}$ )采集喀斯特地区典型土壤和水生植物样品.碳酸盐岩石灰土(简称石灰土)和黄壤是喀斯特地区主要的两种土壤类型,以贵州省为例,黄壤分布面积高达41.2%,石灰土为26.1%(邸欣月等,2015;杨青等,2019).大型水生植物样品选取了水葫芦、狐尾草和轮叶黑藻等3种常见漂浮植物

与沉水植物(Liu *et al.*, 2018; Bao *et al.*, 2020). 此外, 分别在滇池(102°42'36"E; 24°48'55"N)和红枫湖(106°26'03"E; 26°32'43"N)的上覆表层水体内采用25 $\mu$ 浮游生物网缓慢拖网收集浮游藻类. 土壤采集时以多点采样混合装入塑料密封袋中, 水生植物样品保存于冷藏箱中, 迅速带回实验室进行后续处理.

将土壤样品拣去砂石、树根等杂质碎屑后分成两份, 新鲜土样根据土壤含水率分析要求作水分校正后与超纯水1:2混合, 连续振荡5 h后, 在4000 r·min<sup>-1</sup>下离心10 min, 然后上清液过0.45  $\mu$ m的玻璃纤维滤膜(预先用马弗炉450  $^{\circ}$ C灼烧4 h)获得土壤DOM样品(张甲坤等, 2000), 在4  $^{\circ}$ C下冷藏保存备用. 另一份土壤样品待自然风干后, 研磨过100目筛备用.

狐尾草样品先将根与茎叶等分离, 水葫芦取茎叶部分、轮叶黑藻则保留整株样品, 分别用去离子水洗净, 风干4 h后, 经冷冻干燥、研磨. 藻浆液过0.45  $\mu$ m玻璃纤维滤膜后收集浮游藻类, 继续冻干后加以研磨. 水生植物DOM提取程序参考Liu等(2016), 取2~3 mg植物粉末放入250 mL锥形瓶, 加100 mL超纯水, 避光振荡24 h后转入离心管离心, 取上清液过0.45  $\mu$ m玻璃纤维滤膜后, 得到水生植物DOM样品, 同样冷藏备用.

为了增加陆源有机质的对比研究, 我们从国际腐殖物质协会(IHSS)购买了Suwannee河富里酸标样(SRFA, 2S101F), 称取0.4 mg固体粉末样品溶于40 mL超纯水中, 同上述处理进行避光振荡至完全溶解, 过滤后获得DOC浓度为5 mg·L<sup>-1</sup>的SRFA溶液, 该样品作为代表性陆源DOM.

## 2.2 样品分析与表征

**2.2.1 元素组成分析** 取2 g过筛后的土样于离心管中, 加入40 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> HCl溶液, 振荡24 h去除土壤中的无机碳, 然后在4000 r·min<sup>-1</sup>离心10 min, 弃掉上清液, 加入超纯水反复洗涤残留的HCl溶液3~5次, 直至溶液呈中性, 将去除了无机碳的剩余样品烘干后研磨. 称取处理后的土壤样品约30 mg, 植物粉末约20 mg, 包于锡舟中, 利用德国Elementar元素分析仪(Vario macro cube)经高温燃烧法测定样品中的总有机碳(TOC)、总氮(TN)含量, 并根据碳氮原子量计算得到C/N原子比值.

**2.2.2 稳定碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )分析** 在实验室内采用熔封石英管高温燃烧法测定样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值. 将一端封口的石英管( $\Phi$  9 mm×280 mm)和线状氧化铜、氧化钙在马弗炉中以850  $^{\circ}$ C下灼烧5 h. 根据元素分析结果中样品的碳含量, 称取植物样品约8 mg, 土壤样品约40 mg装入石英管中, 再加入1~2 g氧化铜, 在高真空线上抽真空熔封, 然后在马弗炉中于850  $^{\circ}$ C下反应5 h, 使样品中有机碳全部转化为CO<sub>2</sub>气体. 待到石英管完全冷却后连接在高真空线上, 掰断石英管, 将CO<sub>2</sub>气体导出, 经过酒精和液氮的逐级低温纯化, 将纯化后的CO<sub>2</sub>收集到集气管内, 利用德国MAT-252质谱仪(Thermo Fisher)测定 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 以PDB国际标准为参考标准, 其测量精度为0.2‰.

**2.2.3 紫外-可见吸收光谱测定** 根据有机元素分析仪测得每个样品的碳含量, 计算制备植物样品DOM溶液中DOC浓度约为10 mg·L<sup>-1</sup>, 土壤样品DOM溶液的DOC浓度稀释到5~15 mg·L<sup>-1</sup>. 使用UV-5500紫外-可见分光光度计进行紫外-可见吸收光谱测定. 以超纯水为参照, 用1 cm石英比色皿在200~800 nm区间对上述DOM溶液进行扫描, 间隔为1 nm. DOM溶液的吸收系数按式(1)进行计算.

$$a(\lambda) = 2.303 \times A(\lambda)/L \quad (1)$$

式中,  $a(\lambda)$ 为波长 $\lambda$ 处的光吸收系数(m<sup>-1</sup>);  $A(\lambda)$ 为波长 $\lambda$ 处的吸光值;  $L$ 为光程路径(m).

进一步结合已有天然水体DOM的紫外-可见吸收光谱的大量研究(何伟等, 2016; 李帅东等, 2017; 周石磊等, 2019; Zhang *et al.*, 2021), 对各种紫外-可见吸收光谱指标进行分类罗列, 主要包括吸光系数、单位有机碳含量吸光度、吸光系数比值、光谱斜率比值等4大类, 其定义及其有机质来源判别标准见表1.

**2.2.4 三维荧光光谱测定** 在进行样品三维荧光光谱扫描之前, 需先对吸光度进行测量, 确保样品在230~500 nm范围内的吸收系数低于0.02 cm<sup>-1</sup>以减小内滤效应的影响. 采用具有700W氙灯的日本岛津荧光分光光度计(RF-5301PC)进行三维荧光光谱测定, 配以1 cm的石英比色皿, 以Milli-Q超纯水为空白, 在室温下进行荧光扫描. 扫描速度设置为2400 nm·min<sup>-1</sup>, 激发波长( $E_x$ )范围设置为220~500 nm, 间隔5 nm; 发射波长( $E_m$ )设置为250~550 nm, 间隔1 nm, 狭缝带宽均为5 nm. 参考前人对天然水体中DOM的三维荧光光谱大量研究的基础上(Ohno *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2014; Heo *et al.*, 2016; 周石磊等, 2019), 主要对荧光指数、腐殖化指数和自生源指数进行分类归纳, 各荧光指数的含义及计算公式如表2所示.

表1 紫外-可见吸收光谱各指标的定义、计算方法及其指示意义

Table 1 Definition, calculation method and implication of each kind of ultraviolet-visible absorption spectrum index

指标	类别	定义	指示意义
$a_{254}$ $a_{280}$ $a_{300}$ $a_{350}$	吸收系数	特定波长下的吸收系数	DOM中的发色部分(CDOM)的浓度,反映DOM中含芳香基化合物的含量.
SUVA <sub>254</sub> SUVA <sub>260</sub> SUVA <sub>280</sub>	单位有机碳含量吸光度	特定波长下的吸收系数 除以有机碳含量	腐殖化程度,反映DOM中芳香族物质的组成. 数值越大表明疏水性组分越高. 可提供芳香度、腐殖化程度、分子量等信息.
$E_4/E_6$ $E_2/E_3$	吸光系数 比值	$a_{465}/a_{665}$ $a_{250}/a_{365}$	表征DOM腐殖化程度和芳香性. 有机质腐殖化程度的指示,数值低说明腐殖化程度低.
$S_R$	光谱斜率 比值	$S_R = S_{275-295} / S_{350-400}$	其大小与DOM相对分子质量负相关, $S_R < 1$ 是主要为外源输入.

表2 各荧光指标的含义、计算方法及其指示意义

Table 2 Definition, calculation method and implication of each fluorescence index

指标	类别	定义	指示意义
FI YFI	荧光指数	激发波长为370 nm,发射波长分别为450 nm处的荧光强度与500 nm处的荧光强度的比值. 激发波长为280 nm,发射波长在350~400 nm范围与400~450 nm范围内荧光强度平均值之比.	指示DOM的来源,>1.9主要由水体微生物产生,<1.4以陆源有机质贡献为主. 土壤YFI较低,藻类YFI较高.
HIX HIX <sub>ohno</sub>	腐殖质化指数	激发波长为255 nm,发射波长在435~480 nm与300~345 nm荧光峰面积的比值. 激发波长为255 nm,发射波长在435~480 nm与300~345 nm加上435~480 nm荧光峰面积之和的比值.	表征腐殖化程度与成熟度.土壤样品HIX通常较高(>6),藻类HIX较低(<4). 同HIX,土壤HIX <sub>ohno</sub> 通常较高,藻类HIX <sub>ohno</sub> 较低.
BIX	自生源指数	激发波长为310 nm,发射波长为380 nm和430 nm处的荧光强度比值.	衡量自生源有机物的贡献率,BIX>1表示DOM的新生自生源占主要贡献,0.6~0.7表示自生源较少.

**2.2.5 数据分析** 平行因子分析(PARAFAC)通过数学统计的方法把样品DOM中复杂的荧光数据矩阵分离出不同的组分,将所有点位的整个三维荧光数据组分解成3个线性项和一个残留数组,它是基于三线性理论的一种方法.PARAFAC法计算过程可以称为交替最小二乘(ALS)算法(式(2)).

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \quad (2)$$

式中, $i = 1, 2, \dots, I; j = 1, 2, \dots, J; k = 1, 2, \dots, K$ ,  $x_{ijk}$ 为第*i*个样点在激发波长为*k*、发射波长为*j*处的荧光强度; $a_{if}$ 为第*i*个样点的第*f*次分析的含量; $b_{jf}$ 和 $c_{kf}$ 分别与第*f*次分析后激发波长为*j*、发射波长为*k*光谱线性相关. $e_{ijk}$ 为系统残差,是不受模型控制的变量. $F$ 为模型中选择的组分因子数量.

用Matlab R2014b软件(美国Mathworks公司)进行平行因子分析模型分析.同时,通过折半分析法(split-half analysis)和残差分析来验证PARAFAC模型的可靠性,并最终确定组分的个数.

主成分分析(PCA)通过R语言V3.6.3中的ggbiplot包进行主成分分析(PCA)进一步反映C/N、 $\delta^{13}C$ 与各光谱指标对端元DOM的识别效果.

### 3 结果与讨论(Results and discussion)

#### 3.1 $\delta^{13}C$ 与C/N比值分析

C/N值已被广泛用于区分地表水环境中有机质的来源(Perdue *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2015).藻类由于蛋白质含量较高,往往具有较低的C/N比,一般为4~10,而陆生高等植物由于含有纤维素、木质素和单宁而具有较高的C/N比,往往高于20(Meyers *et al.*, 1994).一般正在分解动植物残体的土壤C/N值较高,主要成分为

单糖、多糖、半木质素等,分解程度更深的土壤 C/N 值相对较低(Di *et al.*, 2019).由表 3 可见,喀斯特地区藻类的 C/N 值为 6.10 与 7.65,沉水植物样品的 C/N 值为 10.35~35.86,而漂浮植物的 C/N 比值高达 47.59. Qu 等(2013)发现滇池 8 种优势大型水生植物, C/N 值变幅为 10.5~17.3,其中漂浮植物与沉水植物中的 C/N 值更高. Liu 等(2018)进一步研究发现大型水生植物的不同部位的 C/N 值差异也较大,叶的 C/N 值为 10.42~22.55,而茎远高于叶为 29.32~54.77,主要由于茎中富含不稳定的碳水化合物. 相比而言,石灰土与黄壤的 C/N 比值为 10.73 与 14.5. Ma 等(2016)研究表明从表层到底层黄壤 C/N 变化较大(16.58~10.65),而石灰土则相对稳定(9.67~9.40),这是由于石灰土分解程度更深,且其表层以大分子组分为主. 土壤与藻类的 C/N 值因受到土壤性质或季节变化等影响导致有机质端元 C/N 值有所重叠(Ma *et al.*, 2016; Bao *et al.*, 2020),而沉水植物与漂浮植物的 C/N 值跨度较大,且容易受到植物不同部位降解程度的影响(Liu *et al.*, 2018),因此单凭 C/N 比值来判断喀斯特地区水环境中有机质的来源并不可靠. 前人研究发现,陆源 DOM 中 N 往往会耗尽,当利用 C/N 值对陆源输入比重较大(>50%)的样品内外源贡献进行估算时,导致陆源输入的比例偏低,进而提出了用 N/C 比值对 C/N 线性混合模型进行校正(Perdue *et al.*, 2007; 江韬等, 2019).

植物的  $\delta^{13}\text{C}$  组成通常取决于植物在光合作用过程中同化二氧化碳途径的生化特征,从这一观点出发,陆生植物可分为 3 种主要的光合作用类型,每种类型都有其独特的碳同位素特性. 不同光化学途径(C3、C4 和 CAM)因光合羧化酶(RuBP 酶、PEP 酶)对 C 的分馏程度不同,导致  $\delta^{13}\text{C}$  存在差异,如 C3 (-22‰~-32‰)、C4 (-9‰~-17‰)(张玉龙和冉勇, 2014). 由表 3 与图 1 可知,本研究选取的沉水植物与漂浮植物的  $\delta^{13}\text{C}$  值介于 -31.40‰~-28.90‰,其值偏轻,为 C3 植物. 大型水生植物  $\delta^{13}\text{C}$  范围较广,为 -50‰~-11‰,大部分水生植物可以直接利用大气中的  $\text{CO}_2$ ,属于 C3 植物,如漂浮植物、挺水植物(刘金亮等, 2020). 红枫湖藻  $\delta^{13}\text{C}$  值为 -25.23‰,滇池藻的  $\delta^{13}\text{C}$  值为 -14.50‰,当藻类利用水中溶解  $\text{HCO}_3^-$  进行光合作用时,其  $\delta^{13}\text{C}$  值偏重,当利用水中溶解的  $\text{CO}_2$  进行光合作用时,其值偏轻(刘金亮等, 2020). 土壤  $\delta^{13}\text{C}$  为 -19.95‰~-25.29‰,石灰土有机质主要来自 C3 植物源,而黄壤有机质则是 C4 植物源. 植物的碳同位素组成的差异会导致产生的地面腐殖质和根际沉积物不同,所以土壤的同位素组成差异主要取决于植被. 但自然植被覆盖下植被类型较为单一,且不同植物有机物归还量和分解转化的时间均有要求,从而使得  $^{13}\text{C}$  在植物体和土壤中分布的不均匀而导致存在误差(Derrien *et al.*, 2019). 由表 3 可知,石灰土与红枫湖藻的  $\delta^{13}\text{C}$  值接近,藻类由于光合作用的多样性而导致  $\delta^{13}\text{C}$  的差异较大,土壤由于介质的复杂性和分布的不均匀性也使得  $\delta^{13}\text{C}$  的结果不准确,所以用  $\delta^{13}\text{C}$  来示踪有机质来源的结果也不理想.

### 3.2 紫外-可见吸收光谱分析

紫外光谱法可以快速简便地评价水体 DOM 的芳香性、疏水性、分子量大小及其来源等信息. 由图 2 可

表 3 喀斯特地区不同 DOM 样品的 C、N 元素含量分析及 C/N 与  $\delta^{13}\text{C}$  比值

Table 3 Elemental compositions, the C/N ratios, and  $\delta^{13}\text{C}$  values of different DOM samples in the karst area

样品名	C	N	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	
藻类	红枫湖藻	45.03%	6.83%	7.65	-25.23‰
	滇池藻	43.27%	8.28%	6.10	-14.50‰
沉水植物	狐尾草根	44.32%	1.44%	35.86	-30.60‰
	狐尾草茎叶	44.14%	1.88%	27.33	-31.40‰
	轮叶黑藻	38.89%	4.38%	10.35	-31.02‰
漂浮植物	水葫芦	39.24%	0.96%	47.59	-28.90‰
土壤	石灰土	7.68%	0.62%	14.50	-25.29‰
	黄壤	1.30%	0.14%	10.73	-19.95‰
陆源标样	SRFA	-	-	56.25	-27.7‰

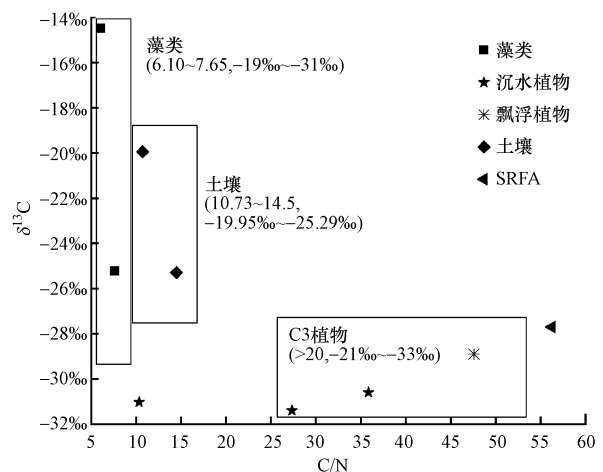


图 1 不同样品的 C/N 与  $\delta^{13}\text{C}$  关系图

Fig. 1  $\delta^{13}\text{C}$  values plotted against the atomic C/N ratios of the DOM samples

知,喀斯特地区各DOM样品的紫外-吸收光谱总体上表现为吸光度随波长的增加逐渐降低的趋势.在波长达到600 nm后,各样品的吸光度接近为0.其中,水生植物在400 nm处吸光度降低至0,而除黄壤外土壤DOM样品在400 nm处仍有明显吸收,这可能是由于土壤DOM中共轭结构较多,其吸光能力会随之增强而导致其吸收曲线向长波方向移动(李帅东等,2017).黄壤与石灰土的吸收光谱曲线明显不同,黄壤在280 nm有一个较弱的吸收峰,可能表明这些样品中含有氨基酸或其它酚类化合物(He *et al.*, 2009).狐尾草根和茎叶DOM在275 nm处有明显的特征峰,暗示了这种植物的芳香结构含量相对较高(Xu *et al.*, 2019).相比而言,轮叶黑藻和浮游藻类在250~275 nm处有较弱的类肩峰,表明其DOM组分中存在少量的共轭双键或离域键,如共轭烯烃、不饱和羰基化合物或芳香族物质;而水葫芦在290~310 nm有较弱的吸收,可能是由于共轭体系的延长或苯环上的取代生色团引起的红移,这与前人对滇池不同水生植物DOM的紫外-吸收光谱分析结果相一致(Qu *et al.*, 2013; 谢理等, 2013).SRFA的吸收光谱曲线同碳酸盐岩石灰土非常相类似,在200~500 nm有明显的吸收,其中250 nm处有类肩峰是由于木质素或者木质素的衍生物所致.

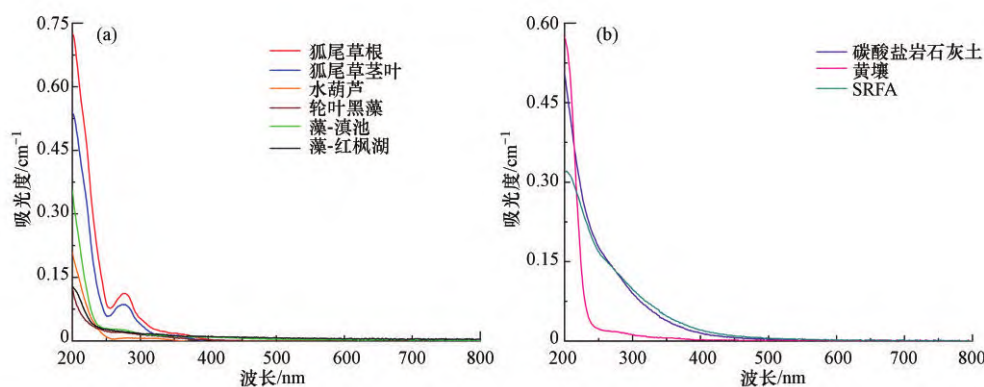


图2 紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 Ultraviolet-visible absorption spectrum

$a_{254}$ 、 $a_{280}$ 、 $a_{300}$ 与 $a_{350}$ 均为特定波长下的吸收系数,通常反映DOM中CDOM即芳香基化合物的浓度或丰度.由表4可以看出各DOM样品吸收系数的变幅很大.其中 $a_{254}$ 为 $1.61\sim 38.14\text{ m}^{-1}$ 、 $a_{280}$ 为 $1.61\sim 29.02\text{ m}^{-1}$ 、 $a_{300}$ 为 $1.38\sim 22.57\text{ m}^{-1}$ 、 $a_{350}$ 为 $0.23\sim 10.13\text{ m}^{-1}$ , $a_{350}$ 的变化范围相对较小.进一步发现,各波长下的吸收系数具有显著的正相关性(表5),表明这些指标相似的指示意义.最近由研究指出,不同研究中使用这些不同波长吸收系数给内陆水域DOM全球比较的准确性带来了一定的困难和不确定性(Zhang *et al.*, 2021).由于 $a_{254}$ 主要反映DOM的芳香结构, $a_{280}$ 与 $a_{300}$ 容易受到紫外辐射衰减的影响,故有学者建议采用 $a_{350}$ 来表征湖泊河流中DOM的生物地球化学循环(Massicotte *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2021).早前,Zhang等(2013)利用 $a_{350}$ 说明浮游植物与大型水生植物产生溶解有机质的差异,前者该值为 $5.5\text{ m}^{-1}$ ,后者该值达 $28\text{ m}^{-1}$ .此外,石灰土和SRFA的吸收系数接近,明显高于黄壤,表明了钙质丰富的碳酸盐石灰土上更有利于微生物将有机物分解成腐殖酸(朱书法等,2007).对于水生植物,这些特征吸收系数值呈现狐尾草>浮游藻类>轮叶黑藻>水葫芦的排序,与紫外-可见吸收光谱分析结果相吻合.前人研究表明,沉水植物的CDOM浓度一般大于浮游植物,而陆生植物CDOM的浓度大于水生植物(Zhang *et al.*, 2013; 谢理等, 2013).

SUVA<sub>254</sub>、SUVA<sub>260</sub>与SUVA<sub>280</sub>等均表示特定波长下的单位有机碳含量吸光度.SUVA<sub>254</sub>可以表征腐殖化程度,一般SUVA<sub>254</sub>的值越大,表明腐殖化程度越高.SUVA<sub>260</sub>指示疏水性组分,SUVA<sub>260</sub>值越大,疏水性组分相对越多.SUVA<sub>280</sub>可反映CDOM的相对含量.由表5可知,不仅SUVA<sub>254</sub>、SUVA<sub>260</sub>、SUVA<sub>280</sub>之间具有强相关性,且这3个指数与吸收系数之间也具有强烈的相关性,表明了CDOM浓度与DOC具有强关联性,且在大多数情况下,SUVA<sub>254</sub>浓度特征能作为样品DOC水平的替代指标(Spencer *et al.*, 2012; Kutser *et al.*, 2015).进一步,石灰土和SRFA的SUVA<sub>254</sub>、SUVA<sub>260</sub>、SUVA<sub>280</sub>值明显高于黄壤、藻类和大型水生植物,表明其CDOM的相对含量、腐殖化程度、疏水性组分比例均较高.狐尾草的根与茎DOM的单位有机碳含量吸光度略高,也印证了前述在紫外-

吸收光谱中 250~300 nm 处有明显的特征峰。

$E2/E3$ 、 $E4/E6$  与  $SUVA_{254}$  均反映了样品的腐殖化程度,大型水生植物的腐殖质化程度大小一般为:漂浮植物>沉水植物>挺水植物,且沉水植物通常要高于浮游植物(Liu *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2019),很显然  $SUVA_{254}$  比  $E2/E3$  与  $E4/E6$  更好地遵从这一规律(表 4)。因此,表明  $SUVA_{254}$  能更好地反映 DOM 样品的腐殖化程度。

$S_R$  数值常用来反映 DOM 的组成特征,包括分子量大小、自生源与陆源特征以及光化学反应活性等,较低的  $S_R$  说明高分子量、芳香性强及维管束植物类有机质的输入(何伟等, 2016)。 $S_R < 1$  时, DOM 主要为外源;  $S_R > 1$  时, DOM 主要为生物源(何伟等, 2016; 周石磊等, 2019)。红枫湖与滇池藻  $S_R$  值均大于 1, 以生物源为主, 与上述判断相一致, 其它样品的  $S_R$  值均小于 1, 可能受外源有机质输入的影响较大。Zhang 等(2013)对太湖藻类与草型湖区 DOM 的研究结果显示, 浮游植物的  $S_R$  为  $1.79 \pm 0.52$ , 而大型沉水植物的  $S_R$  为  $0.35 \pm 0.58$ 。藻类中不含纤维素, 而大型沉水植物属于维管植物则富含纤维素, 故沉水植物中  $S_R$  远低于藻类(Liu *et al.*, 2018)。本研究结果表明, 沉水植物与碳酸盐石灰土、黄壤的  $S_R$  值很接近, 表明  $S_R$  能准确反映区分藻源与土壤源的有机质特征, 但难以直接反映其它水生植物的复杂性。

表 4 喀斯特地区不同 DOM 样品的紫外-可见吸收光谱特征参数

Table 4 Characteristic parameters of UV-vis spectra from different DOM samples in the karst area

样品	$a_{254}$ /m <sup>-1</sup>	$a_{280}$ /m <sup>-1</sup>	$a_{300}$ /m <sup>-1</sup>	$a_{350}$ /m <sup>-1</sup>	$SUVA_{254}$ /(L·mg <sup>-1</sup> ·L <sup>-1</sup> )	$SUVA_{260}$ /(L·mg <sup>-1</sup> ·L <sup>-1</sup> )	$SUVA_{280}$ /(L·mg <sup>-1</sup> ·L <sup>-1</sup> )	$E2/E3$	$E4/E6$	$S_R$	
藻类	藻-红枫湖	5.99	4.61	4.15	2.53	0.26	0.24	0.20	2.70	2.00	3.06
	藻-滇池	6.45	5.69	3.92	2.53	0.28	0.28	0.25	2.68	2.32	2.35
沉水植物	狐尾草-根	17.96	25.31	12.21	3.92	0.78	0.82	1.10	6.09	4.00	0.70
	狐尾草-茎叶	13.59	19.37	9.21	2.99	0.59	0.67	0.84	5.78	2.93	0.40
	轮叶黑藻	5.07	4.51	3.45	1.61	0.22	0.20	0.20	3.50	1.41	0.32
漂浮植物	水葫芦	1.61	1.66	1.38	0.23	0.80	0.72	0.72	6.25	2.25	0.20
土壤	黄壤	4.84	4.02	2.76	1.38	0.40	0.36	0.32	4.29	0.86	0.49
	石灰土	38.14	28.47	20.57	8.87	2.07	1.88	1.48	6.04	12.67	0.59
标样	SRFA	37.08	28.97	22.57	10.13	3.22	3.06	2.52	4.54	9.01	0.54

表 5 喀斯特地区不同 DOM 样品各紫外吸收光谱特征参数之间的相关性分析

Table 5 Correlation analysis of UV-vis spectra indices from different DOM samples in the karst area

	$a_{254}$	$a_{280}$	$a_{300}$	$a_{350}$	$SUVA_{254}$	$SUVA_{260}$	$SUVA_{280}$	$E2/E3$	$E4/E6$	$S_R$
$a_{254}$	1	0.924**	0.993**	0.982**	0.899**	0.902**	0.890**	0.371	0.954**	-0.240
$a_{280}$		1	0.950**	0.869**	0.763*	0.785*	0.849**	0.517	0.820**	-0.303
$a_{300}$			1	0.977**	0.901*	0.910**	0.915**	0.382	0.920**	-0.246
$a_{350}$				1	0.915**	0.917**	0.883**	0.208	0.924**	-0.119
$SUVA_{254}$					1	0.998**	0.968**	0.346	0.853**	-0.321
$SUVA_{260}$						1	0.979**	0.356	0.842**	-0.326
$SUVA_{280}$							1	0.470	0.801**	-0.388
$E2/E3$								1	0.404	-0.728*
$E4/E6$									1	-0.209
$S_R$										1

注:\*\*, 在 0.01 级别(双尾), 相关性显著; \*, 在 0.05 级别(双尾), 相关性显著。

### 3.3 三维荧光光谱分析

三维荧光光谱是指同时扫描激发光和发射光波长而得到的三维光谱的技术, 不仅集合了常规荧光分析方法灵敏度高和选择性较好的优点, 而且克服了常规荧光光谱只能给出宽而无特征的荧光峰及同步荧光光谱易受拉曼散射影响的缺点, 提供了更为完整的曲面光谱信息, 可作为一种指纹技术, 对不同荧光物质进行

定性和定量的分析(谢理等, 2013; Zhang *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2018; Derrien *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021). 参考已有的大量研究成果, DOM 的三维荧光峰位置一般可划分为 6 类. 其中, 荧光峰 A ( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$  为 310~360 nm/370~450 nm) 和 B ( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$  为 240~270 nm/370~440 nm) 都属于类富里酸荧光峰, 峰 A 为可见光区类富里酸荧光峰, 峰 B 为紫外区类富里酸荧光峰, 与腐殖质结构中的羰基和羧基密切相关. 荧光峰 C ( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$  为 350~440 nm/430~510 nm) 和荧光峰 D ( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$  为 280~288 nm/420~455 nm) 都属于类腐殖酸荧光峰. 荧光峰 E ( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$  为 270~290 nm/300~350 nm) 和荧光峰 F ( $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$  为 270~290 nm/300~320 nm) 均为类蛋白荧光峰, 峰 E 主要为类色氨酸荧光峰, 峰 F 为类酪氨酸荧光峰, 这些荧光峰与 DOM 中的芳环氨基酸结构相关.

喀斯特地区不同 DOM 样品的三维荧光光谱图见图 3. 可以看出, 水生植物与黄壤中兼有类富里酸和类蛋白荧光峰, 而石灰土与 SRFA 主要包含类富里酸和类腐殖酸荧光峰, 且两类荧光峰的荧光强度相近. 一般认为, 类胡敏酸和类富里酸主要源于陆源性植物代谢或生物残体, 而类蛋白或类氨基酸源自水生生物的代谢产物. 因此, 碳酸盐石灰土与 SRFA 主要体现了陆源有机质特征, 而水生植物显示了内源有机质或内外混合源的特征. 黄壤样品 DOM 的三维荧光光谱有所特殊, 除含有类富里酸荧光峰外, 还检测到明显的类蛋白荧光峰信号, 这是由于黄壤 pH 值一般较低, 为 4.3, 有助于促进土壤有机质酸解成一些含氮成分, 如蛋白质、核酸和多糖等 (Di *et al.*, 2019). 前人对黔中喀斯特地区红枫湖流域黄壤的研究中, 也检测到较强的类蛋白荧光峰 (Zhang *et al.*, 2021). 从表 6 可以看出, 沉水植物中类蛋白荧光峰的荧光强度高于类富里酸峰. 漂浮植物中两类荧光峰的强度差异不大, 而藻类中类富里酸峰的荧光强度略高于类蛋白峰, 黄壤中类蛋白荧光峰强度则最大.

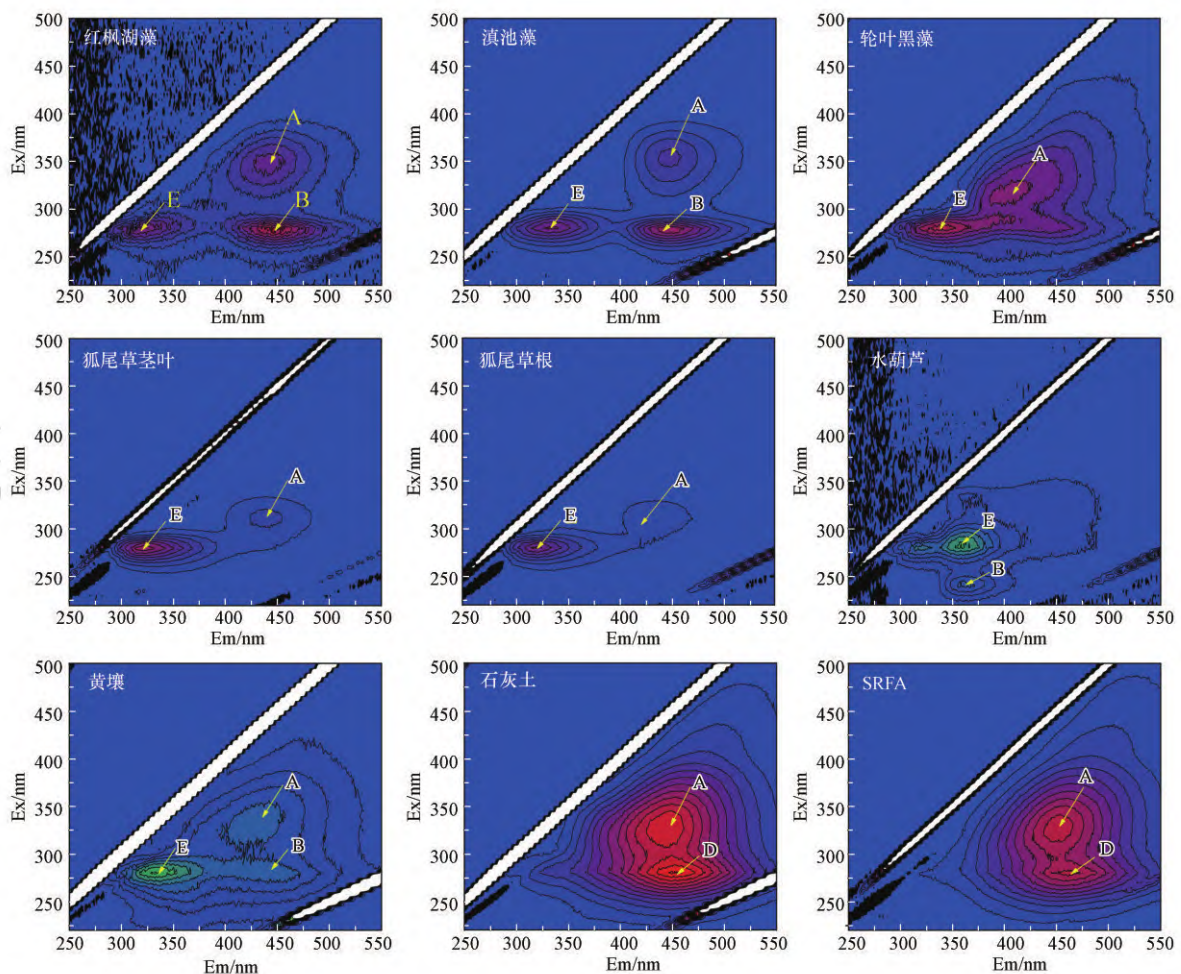


图 3 喀斯特地区不同 DOM 样品的三维荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of different sample DOM samples in the karst area



表6 喀斯特地区不同 DOM 样品的荧光峰的位置与荧光强度

Table 6 Fluorescence peaks and maximum intensities from the DOM samples in the karst area

样品名	峰 A		峰 B		峰 D		峰 E	
	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$	强度	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$	强度	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$	强度	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$	强度
藻类	滇池藻	340/445	65	270/440	132		275/330	105
	红枫湖藻	349/445	10	270/440	18		275/325	15
沉水植物	狐尾草根	310/430	25	230/320	10		275/320	105
	狐尾草茎叶	310/440	35	230/320	10		275/328	132
	轮叶黑藻	310/410	32				275/340	48
漂浮植物	水葫芦			235/360	20		275/320	25
							275/355	35
土壤	石灰土	325/446	170			275/455	190	
	黄壤	325/425	20	270/440	25		280/335	42
陆源标样	SRFA	330/450	159			275/460	155	

进一步利用平行因子分析对不同 DOM 样品的三维荧光光谱矩阵加以解析,共得到 4 类荧光组分 C1~C4,如图 4 所示.C1(Ex/Em 为 315 nm/422 nm)是陆源可见区类富里酸荧光组分(Bai *et al.*, 2017),土壤中的 C1 组分占比最大.C2(Ex/Em 为 280 nm/486 nm)是陆源类腐殖酸组分(Stedmon *et al.*, 2003).C3(Ex/Em 为 280 nm/323 nm),为典型类蛋白荧光组分,一般视为内源有机质(姚昕等,2014).C4(Ex/Em 为 280 nm/446 nm)为类腐殖酸组分,在藻类中占主导,土壤中比例较低,因此主要为水体微生物的降解产物(Zhang *et al.*, 2013; 姚昕等,2014).沉水植物与漂浮植物中 C3 组分比例最高,暗示内源有机质贡献较大,因为水生植物 DOM 通常比土壤中的芳香成分少(Liu *et al.*, 2018),SUVA<sub>254</sub>的数据也支撑这一点(表 4).

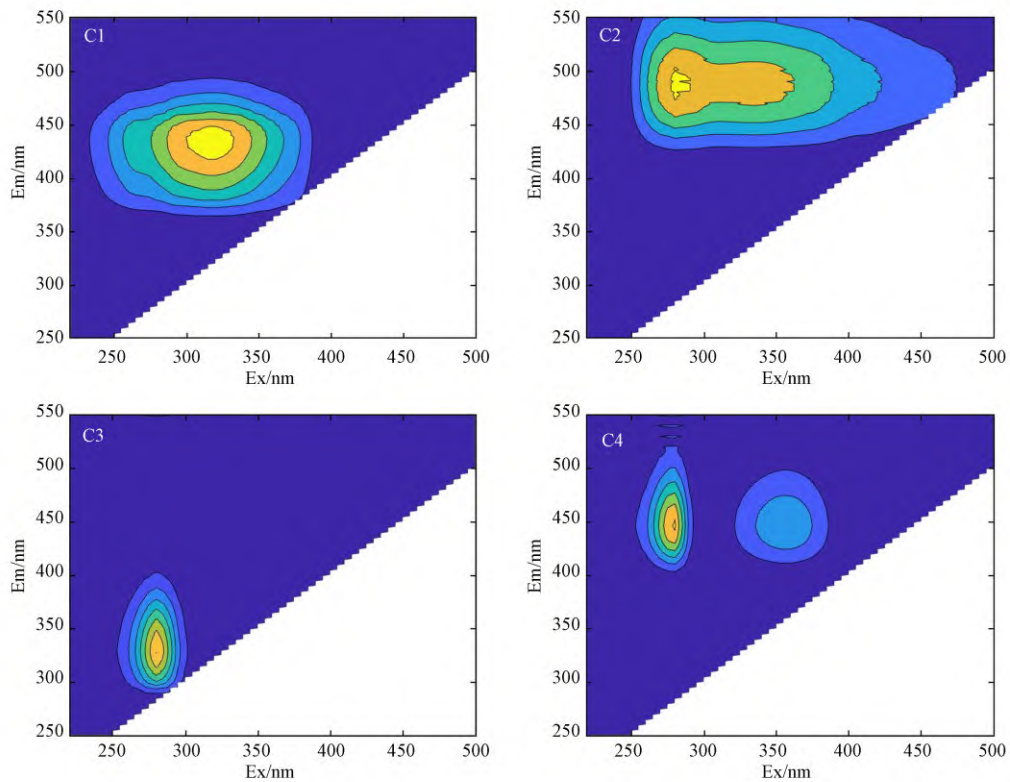


图4 三维荧光-平行因子分析识别的4类荧光组分

Fig. 4 Four fluorescence components identified by 3D-EEM-PARAFAC model in different DOM samples in the karst area

本研究还从样品的三维荧光光谱计算出5种特征参数.其中,荧光指数FI反映样品中芳环氨基酸与非芳环氨基酸组分对DOM荧光强度的相对贡献率,可作为DOM来源的评价指标.一般情况下,当 $FI > 1.9$ ,表示DOM主要源于微生物活动,以内源输入为主;  $FI < 1.4$ ,则以陆源有机质输入为主(Yang *et al.*, 2014).由表7可知,红枫湖和滇池的藻类、轮叶黑藻及狐尾草的茎叶有机质,体现了典型的内源有机质特征;而石灰土以陆源有机质来源为主.由于黄壤中类蛋白组分较高,导致FI偏高,与陆源有机质的FI范围不一致.Qin等(2020)研究也发现了贵州黄壤的类蛋白组分比例较高.狐尾草根、水葫芦FI值表明以外源有机质为主,与 $S_r$ 的结果一致.谢理等的研究中,植物叶片中的芳香性及分子量都大于茎,我们的研究显示大型水生植物根的腐殖化程度与CDOM浓度大于茎叶,且不同水生植物的各紫外指标与荧光峰的类型及比例之间也存在差异(表4、7),表明了不同大型水生植物类型及不同组织之间有机质来源的复杂性.

YFI指数是对于FI的校正,其有助于区分类蛋白质样物质和其它非蛋白成分,通常腐殖酸和富里酸的YFI最低,一般为0.36~0.84;类氨基糖为0.84~2.14,类蛋白物质的YFI值最高,高达6.41(Heo *et al.*, 2016).本研究中,沉水植物中YFI值较高,更趋向类蛋白质,而藻类和土壤YFI值相对较低,更趋向腐殖酸和富里酸物质.这与表7中不同DOM样品中各类荧光峰的强度差异非常一致,表明YFI值可以用来揭示喀斯特地区不同样品DOM的主要化学成分.

HIX指数用来表征有机质腐殖化程度或成熟度,DOM的腐殖化程度越高,其稳定性越好,在环境中的滞留时间越久.土壤样品HIX值通常较高( $>6$ ),藻类HIX值一般 $<4$ .由表8可知,土壤与SRFA(黄壤除外)表现出典型的陆源有机质信号,而水生植物则表现出内源信号.HIX<sub>ohno</sub>是对当Ex在254 nm处的吸光度大于 $0.3 \text{ cm}^{-1}$ 时对HIX进行的校正以便减小内滤效应的影响,其值均小于1(Ohno *et al.*, 2002).本研究中所有DOM样品Ex在254 nm处的吸光度均 $<0.3$ ,所以HIX与HIX<sub>ohno</sub>有非常强的一致性(表8).

BIX可用来反映自生源DOM的生物可利用性的高低.高的BIX值代表着有新鲜DOM的输入,且其生物利用性较高(Huguet *et al.*, 2009).当 $BIX > 1$ ,表明新生自生源占主要贡献,BIX介于0.6~0.7表示自生源比例较少.由表6可知,几种水生植物的新生自生源比例大小为水葫芦 $>$ 轮叶黑藻 $>$ 藻类 $>$ 狐尾草,可能由于样品在采样运输和预处理过程中受到不同程度的生物降解.例如,滇池藻类采样后经过3~5 d带回实验室进行分离表征,狐尾草由于根系发育,生物量较大,比其他水生植物冻干时间较长.张运林等研究表明,大型水生植物样品在5 d内的BIX略有下降,随后持续下降,而藻类BIX在5 d内下降较大,随后在不同时间段内波动很大(Zhang *et al.*, 2013).

值得一提的是,本研究以狐尾草为例,探讨了其不同部位DOM的特征差异,发现:YFI与C3的百分含量显示,茎叶中的类蛋白物质的含量高于根;从BIX可以看出根的自生源略高于茎叶.而狐尾草茎叶与根的HIX值差异很小,说明根与茎叶的腐殖化程度差异不大,与SUVA<sub>254</sub>的结果不同,说明HIX对于腐殖化程度的具体反映没有SUVA<sub>254</sub>灵敏(表4、8).Liu等(2018)研究表明,叶片中SUVA<sub>254</sub>与SUVA<sub>280</sub>的值高于茎,大型水生

表7 喀斯特地区不同DOM样品中4种平行因子分析组分的所占比例  
Table 7 Proportions of four fluorescence components identified by 3D-EEM-PARAFAC model

样品名	C1	C2	C3	C4	
藻类	红枫湖藻	15.42%	5.17%	37.97%	41.44%
	滇池藻	5.57%	4.58%	43.61%	46.24%
沉水植物	狐尾草根	15.65%	4.41%	79.93%	0.00%
	狐尾草茎叶	12.77%	2.86%	84.37%	0.00%
漂浮植物	轮叶黑藻	34.54%	12.02%	49.23%	4.20%
	水葫芦	23.25%	3.99%	72.76%	0.00%
土壤	石灰土	42.46%	26.12%	15.16%	16.26%
	黄壤	27.55%	9.91%	53.59%	8.95%
陆源标样	SRFA	41.66%	37.47%	5.54%	15.33%

表8 喀斯特地区不同DOM样品的荧光光谱特征参数

Table 8 Characteristic values of fluorescence spectra from different DOM samples in the karst area

样品名	FI	YFI	HIX	HIX <sub>ohno</sub>	BIX	
藻类	红枫湖藻	2.19	0.46	1.29	0.56	0.70
	滇池藻	2.35	0.62	1.72	0.63	0.39
沉水植物	狐尾草根	1.11	2.57	0.20	0.17	0.37
	狐尾草茎叶	2.01	2.87	0.21	0.18	0.23
漂浮植物	轮叶黑藻	1.66	1.17	1.39	0.58	0.98
	水葫芦	0.82	2.87	0.60	0.37	1.19
土壤	石灰土	1.42	0.53	6.85	0.87	-
	黄壤	1.80	1.18	1.01	0.50	-
陆源标样	SRFA	1.22	0.42	14.51	0.94	-

植物叶片中含有较高比例的芳香族化合物,茎中富含不稳定碳水化合物,且叶片中只有单一的一类富里酸荧光峰,而茎中出现了类蛋白荧光峰.我们将狐尾草茎叶整合在一起,对比茎叶与根的差异,反映了根中芳香族化合物比例略高于茎,类蛋白质含量略低于茎.

事实上,水生植物在水体中会发生腐解过程,水体中的 CDOM 含量随之升高,而残体中的 DOC 逐渐降低.其中,纤维素的去除率最高,其次是半纤维素和木质素(刘新等,2020).降解导致了有机质的释放,且类蛋白质易降解,而类腐殖质类物质较难降解,这会导致荧光指数会随之发生改变(姚欣等,2014b).已有研究表明,生物降解会导致 DOM 内源与陆源混合物的 SUVA<sub>254</sub>、HIX、HIX<sub>ohno</sub> 和 FI 值整体上升,而 BIX 可作为 DOM 源解析的可靠指标(Lee *et al.*, 2018).西南喀斯特地区由于土壤的成土母质和来源的多样性,土壤有机质分布与演化与其它地区相比更为复杂,不同土壤类型间的物性特征、化学组成有所迥异(Di *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021).此外,喀斯特地表水化学特征如高钙、高碳酸氢根、高 pH 以及水化学过程如离子运移、沉积、碳酸钙平衡等均会对 DOM 的形态特征产生一定的影响,进而影响其示踪效果(姚昕等,2014a; 陈崇瑛等,2017).本研究结果初步显现了光谱技术对于内源与陆源的辨识度,但对水生生态系统中多源混合发生的复杂生物地球化学过程仍需进一步检验.

### 3.4 DOM 特性的 PCA 分析

为了进一步分析各类指数对不同样品 DOM 组成和结构的贡献,采用主成分分析(PCA)来识别 DOM 的主要来源.提取了特征值>1 的两个主成分(PC),解释了总方差约 82.9%(图 5).图中展示了对样品组成和结构具有强负载的几种指数.S<sub>r</sub>、FI、C4(%)均指向藻类区域,且与 PC1 呈正相关,代表着 3 个指数值越高,其藻类特征越明显.两类土壤与陆源标样 DOM 样品之间的差异较大,C/N、SUVA<sub>254</sub>、SUVA<sub>280</sub>、HIX、HIX<sub>ohno</sub> 主要是陆源指向,基本与 PC2 呈正相关,代表其值越大,其陆源指向越明显.YFI 与 C3(%)指向漂浮植物与沉水植物,主要反映水生植物中类蛋白物质的含量较高.PCA 结果进一步表明各类指标对内源与陆源的反映,符合上述研究的预期.

## 4 结论(Conclusions)

从喀斯特地区典型端元样品 DOM 的特征来看,水生植物以及陆源土壤间的 C/N 值跨度较大、重叠较多,且指向性模糊,辨析有机质来源的结果并不可靠.藻类和土壤的  $\delta^{13}\text{C}$  值范围也有重叠部分,且土壤  $\delta^{13}\text{C}$  值主要取决于植被类型,故采用  $\delta^{13}\text{C}$  值区分有机质的来源也不稳定.相较而言,紫外指数不同波长下的吸收系数能很好地反映 DOM 样品中芳香族化合物的浓度, SUVA<sub>254</sub>、E2/E3、E4/E6、HIX、HIX<sub>ohno</sub> 等指标显示了不同 DOM 样品的腐殖化程度.其中, SUVA<sub>254</sub> 对不同样品 DOM 间腐殖化程度差异的反映最好. HIX 能有效区分藻源与土壤 DOM, 且 YFI 能有效揭示不同 DOM 样品的主要化学成分,与平行因子分析结果完全符合.

需要指出的是,黄壤因较低 pH 值会促使土壤有机质酸解成一些含氮成分,如蛋白质、核酸和多糖,导致 HIX、FI、S<sub>r</sub> 的指示性较差.此外,除藻类外,这些指标对于水生植物的解析结果有所迥异, HIX 表明其它水生植物 DOM 都来自内源, S<sub>r</sub> 指示其以陆源为主, FI 却反映这些 DOM 样品为混合源.

综上所述,在对喀斯特地区有机质来源解析时,光谱技术相对 C/N 比值和  $\delta^{13}\text{C}$  分析更加有效、可靠,但应注意不同土壤类型的异质性与水生生态系统的复杂性.

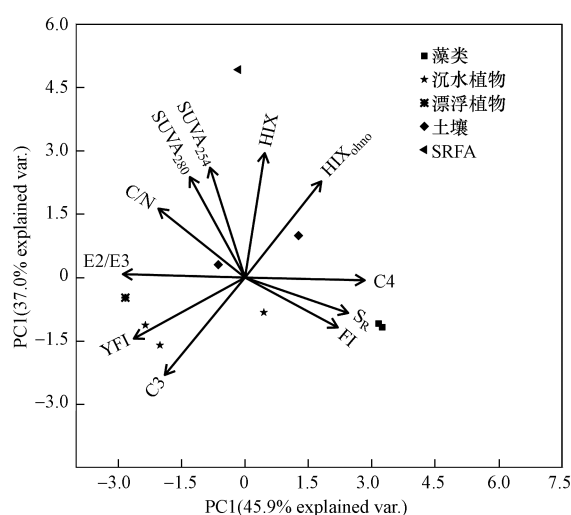


图 5 各类 DOM 指标的主成分分析

Fig. 5 PCA analysis of various DOM indices

## 参考文献(References):

- Bai L L, Cao C C, Wang C L, *et al.* 2017. Roles of phytoplankton-and macrophyte-derived dissolved organic matter in sulfamethazine adsorption on goethite[J]. *Environmental Pollution*, 230:87-95
- Bao Q, Liu Z H, Zhao M, *et al.* 2020. Primary productivity and seasonal dynamics of planktonic algae species composition in karst surface waters under different land uses[J]. *Journal of Hydrology*, 591:125295
- Birdwell J E, Engel A S. 2010. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy[J]. *Organic Geochemistry*, 41(3):270-280
- Bouillon S, Connolly R M, Lee S Y. 2008. Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: Recent insights from stable isotope studies[J]. *Journal of Sea Research*, 59(1/2):44-58
- Chen B, Yang R, Liu Z H, *et al.* 2017. Coupled control of land uses and aquatic biological processes on the diurnal hydrochemical variations in the five ponds at the Shawan Karst Test Site, China; Implications for the carbonate weathering-related carbon sink[J]. *Chemical Geology*, 456:58-71
- 陈崇瑛, 刘再华. 2017. 喀斯特地表水生生态系统生物碳泵的碳汇和水环境改善效应[J]. *科学通报*, 62(30):3440-3450
- Derrien M, Brogi S R, Goncalves-Araujo R. 2019. Characterization of aquatic organic matter: Assessment, perspectives and research priorities[J]. *Water Research*, 163:114908
- Derrien M, Lee Y K, Park J E, *et al.* 2017. Spectroscopic and molecular characterization of humic substances (HS) from soils and sediments in a watershed: comparative study of HS chemical fractions and the origins[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(20):16933-16945
- Di X, Xiao B, Dong H, *et al.* 2019. Implication of different humic acid fractions in soils under karst rocky desertification[J]. *Catena*, 174:308-315
- 邸欣月, 安显金, 董慧, 等. 2013. 贵州喀斯特区域土壤有机质的分布与演化特征[J]. *地球与环境*, 43(6):697-708
- Heo J, Yoon Y, Kim D H, *et al.* 2016. A new fluorescence index with a fluorescence excitation-emission matrix for dissolved organic matter (DOM) characterization[J]. *Desalination and Water Treatment*, 57(43):20270-20282
- 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 2016. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[J]. *环境科学学报*, 36(02):359-372
- He Z, Mao J, Honeycutt C W, *et al.* 2009. Characterization of plant-derived water extractable organic matter by multiple spectroscopic techniques[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 45(6):609-616
- Huguet A, Balmann H R D, Parlanti E. 2009. Fluorescence spectroscopy applied to the optimisation of a desalting step by electrodialysis for the characterisation of marine organic matter[J]. *Journal of Membrane Science*, 326(1):186-196
- 江韬, Joeri Kaal, 梁俭, 等. 2019. 三峡库区消落带土壤溶解性有机质溯源: 基于氮/碳比值的线性双端元源负荷分析[J]. *环境科学*, 40(6):2647-2656
- Kutser T, Verpoorter C, Paavel B, *et al.* 2015. Estimating lake carbon fractions from remote sensing data[J]. *Remote Sensing of Environment*, 157:138-146
- 劳心宇, 原杰, 刘瑜, 等. 2019. 思林水库荧光溶解性有机质的特征、来源及其转化动力学[J]. *环境科学*, 40(3):1209-1216
- Lee M H, Osburn C L, Shin K H, *et al.* 2018. New insight into the applicability of spectroscopic indices for dissolved organic matter (DOM) source discrimination in aquatic systems affected by biogeochemical processes [J]. *Water Research*, 147:164-176
- 刘新, 刘浩, 江和龙, 等. 2020. 不同水生植物腐解过程中有色可溶有机物(CDOM)的产生过程及微生物群落变化分析[J]. *长江流域资源与环境*, 29(5):140-149
- 李帅东, 姜泉良, 黎焯, 等. 2017. 环滇池土壤溶解性有机质(DOM)的光谱特征及来源分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 37(5):1448-1454
- 刘金亮, 薛滨, 姚书春, 等. 2020. 湖泊水生植物稳定碳同位素分馏机制与应用研究进展[J]. *生态学报*, 40(8):2533-2544
- 刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 等. 2018. 岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例[J]. *环境科学*, 39(6):2651-2660
- Liu S S, Zhao T H, Zhu Y R, *et al.* 2018. Molecular characterization of macrophyte-derived dissolved organic matters and their implications for lakes[J]. *Science of the Total Environment*, 616:602-613
- Liu S, Zhu Y, Meng W, *et al.* 2016. Characteristics and degradation of carbon and phosphorus from aquatic macrophytes in lakes: Insights from solid-state C-13 NMR and solution P-31 NMR spectroscopy[J]. *Science of the Total Environment*, 543:746-756
- Liu Z H, Dreybrodt W. 2015. Significance of the carbon sink produced by H<sub>2</sub>O-carbonate-CO<sub>2</sub>-aquatic phototroph interaction on land[J]. *Science Bulletin*, 60(2):182-191
- Ma L, Xiao B, Di X, *et al.* 2016. Characteristics and distributions of humic acids in two soil profiles of the southwest China Karst area[J]. *Acta Geochimica*, 35(1):85-94
- Massicotte P, Asmla E, Stedmon C, *et al.* 2017. Global distribution of dissolved organic matter along the aquatic continuum: Across rivers, lakes and oceans[J]. *Science of the Total Environment*, 609:180-191
- Meyers P A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter[J]. *Chemical Geology*, 114(3/4):289-302
- Ohno T. 2002. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 36(4):742-746
- Perdue E M, Koprivnjak J F. 2007. Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments[J]. *Estuarine Coastal and*

- Shelf Science, 73(1/2):65-72
- Qin X, Yao B, Jin L, *et al.* 2020. Characterizing soil dissolved organic matter in typical soils from China using fluorescence EEM-PARAFAC and UV-Visible absorption[J]. *Aquatic Geochemistry*, 26(1):71-88
- Qu X X, Xie L, Lin Y, *et al.* 2013. Quantitative and qualitative characteristics of dissolved organic matter from eight dominant aquatic macrophytes in Lake Dianchi, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(10):7413-7423
- Spencer R G M, Butler K D, Aiken G R. 2012. Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA[J]. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 117(G3):G03001
- Stedmon C A, Markager S, Bro R. 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 82(3/4):239-254
- 吴丰昌, 王立英, 黎文, 等. 2008. 天然有机质及其在地表环境中的重要性[J]. *湖泊科学*, 20(1):1-12
- 谢理, 杨浩, 渠晓霞, 等. 2013. 滇池典型陆生和水生植物溶解性有机质组分的光谱分析[J]. *环境科学研究*, 26(1):72-79
- Xu L, Guo F, Wang G, *et al.* 2019. Correlations between slow pyrolysis characteristics and organic carbon structure of aquatic plant biomass[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(17):17555-17566
- Yang L, Hur J. 2014. Critical evaluation of spectroscopic indices for organic matter source tracing via end member mixing analysis based on two contrasting sources[J]. *Water Research*, 59:80-89
- 杨青, 杨广斌, 戴丽, 等. 2019. 喀斯特地区石漠化与土壤类型的空间相关分析—以贵州省为例[J]. *中国岩溶*, 38(1):80-87
- 姚昕, 邹胜章, 夏日元, 等. 2014a. 典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征[J]. *环境科学*, 35(5):1766-1772
- 姚昕, 张运林, 朱广伟, 等. 2014b. 湖泊草、藻来源溶解性有机质及其微生物降解的差异[J]. *环境科学学报*, 34(3):688-694
- 张甲坤, 陶澍, 曹军. 2000. 土壤中水溶性有机碳测定中的样品保存与前处理方法[J]. *土壤通报*, 31(4):174-176
- Zhang R Y, Wang L Y, Chen J G. 2020. Sources and selective preservation of organic matter in the karst watershed: evidence from sediment records in a plateau deep lake Southwestern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(4):4762-4777
- Zhang Y L, Zhou L, Zhou Y, *et al.* 2021. Chromophoric dissolved organic matter in inland waters: Present knowledge and future challenges[J]. *Science of the Total Environment*, 759:143550
- Zhang Y L, Liu X H, Wang M Z, *et al.* 2013. Compositional differences of chromophoric dissolved organic matter derived from phytoplankton and macrophytes[J]. *Organic Geochemistry*, 55:26-37
- 张玉龙, 冉勇. 2014. 珠江中下游颗粒有机质的碳氮稳定同位素、氨基酸和木质素组成及其地球化学意义[J]. *地球化学*, 43(2):114-121
- Zhao Y, Wu F L, Fang X M, *et al.* 2015. Topsoil C/N ratios in the Qilian Mountains area: Implications for the use of subaqueous sediment C/N ratios in paleo-environmental reconstructions to indicate organic sources[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology, palaeoecology*, 426:1-9
- 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 等. 2019. 周村水库四季变化过程中水体溶解性有机物的分布与光谱特征[J]. *环境科学学报*, 39(10):3492-3502
- 朱书法, 刘丛强, 陶发祥, 等. 2007. 贵州喀斯特地区棕色石灰土与黄壤有机质剖面分布及稳定碳同位素组成差异[J]. *土壤学报*, 44(1):169-173
- Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, *et al.* 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying[J]. *Chemosphere*, 38(1):45-50