

溶解性有机质在岩溶水系统中的迁移转化及影响因素分析

张连凯^{1,2,3}, 刘朋雨¹, 覃小群¹, 单晓静^{2,4}, 刘文⁵, 赵振华⁵, 姚昕⁶, 邵明玉^{1,2}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 2. 国土资源部岩溶生态与石漠化治理重点实验室, 桂林 541004; 3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 4. 青岛大学环境科学与工程学院, 青岛 266071; 5. 山东省地矿工程勘察院, 济南 250014; 6. 聊城大学环境与规划学院, 聊城 252059)

摘要: 溶解性有机质(DOM)的荧光物质是一种较好的示踪剂,用于鉴别DOM的来源及其在水文系统中的地球化学行为。该物质在岩溶水系统中的研究较少,并且要作为潜在示踪剂,系统中有很多因素影响其光谱信息。实验选取一典型岩溶流域,通过三维荧光光谱技术(EEMs)和平行因子分析(PARAFAC),结合水化学数据分析,揭示DOM荧光物质在不同岩溶含水空间的组成和转化关系,刻画流域尺度DOM的来源,探讨水化学因素对DOM荧光物质转移的影响机制。结果表明,流域外源地表水和岩溶地表水中的DOM以类蛋白氨基酸为主,浅层岩溶水和深层岩溶水以类蛋白氨基酸和酪氨酸为主。荧光指数(FI)、生物指数(BIX)和腐殖化指数(HIX)的综合分析认为,浅层岩溶水和深层岩溶水的DOM主要来自于内源微生物分解,岩溶地表水和外源地表水的DOM既有陆源输入又有内源微生物分解,且内源贡献占有较大比例。受岩溶水化学参数的影响,3种荧光物质具有明显的分异特征:类酪氨酸物质对 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 具有较强的适应性,在岩溶水中存在的比例比较大。类色氨酸物质则相反,类富里酸物质则与TDS、浊度、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等呈现极显著正相关关系。流域上游浅层岩溶水中的DOM主要来自内源。出露地表以后,其有机质同时来自内源和外源输入。在流域下游渗入深层岩溶地下水以后,DOM逐渐向低芳香烃有机质化合物转化,大分子DOM逐渐减少,荧光强度减弱。主成分分析(PCA)提取出3个主成分,分别为反映岩溶水渗滤、转化、水流条件的水体矿化指标,反映土壤淋滤和自然渗滤关系的TOC、 NO_3^- 及类蛋白质指标,以及反映岩溶水系统水化学、生物化学过程的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、荧光指数和类富里酸指标。此外研究还认为,总荧光强度,类富里酸物质和类蛋白质物质可以分别作为岩溶水快速渗滤、转化及岩溶含水层脆弱性的示踪剂。研究结果有助于认识岩溶地下水DOM的生物地球化学循环,进行岩溶系统有机污染控制,为岩溶水系统中物质的地球化学过程表征提供一种新的工具。

关键词: 岩溶流域; 岩溶含水系统; 溶解有机质; 三维荧光光谱; 迁移转化

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)05-2104-13 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201709255

Migration and Transformation of Dissolved Organic Matter in Karst Water Systems and an Analysis of Their Influencing Factors

ZHANG Lian-kai^{1,2,3}, LIU Peng-yu¹, QIN Xiao-qun¹, SHAN Xiao-jing^{2,4}, LIU Wen⁵, ZHAO Zhen-hua⁵, YAO Xin⁶, SHAO Ming-yu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Karst Ecosystem and Treatment of Rocky Desertification, Guilin 541004, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 5. Shandong Provincial Geo-mineral Engineering Exploration Institute, Jinan 250014, China; 6. School of Environmental and Planning, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract: Fluorescent substances are used as good tracers in dissolved organic matter (DOM) to identify the source of DOM and its geochemical behavior in a hydrological system. However, there are few studies on the karst aquifer system. Many parameters in karst systems affect the DOM spectral information. A typical karst watershed in Northern China was selected in this research. Excitation-emission matrices (EEMs), parallel factor analysis (PARAFAC), and hydrochemical data were applied to reveal the relationship between the composition and transformation of DOM fluorescent substances in different karst water-bearing spaces. The source of DOM and the effect of water chemistry on DOM transfer were also discussed. The results showed that DOM in exogenous surface water and

收稿日期: 2017-09-28; 修订日期: 2017-11-04

基金项目: 山东省地下水资源与环境工程研究中心开放基金项目(201501007); 国家自然科学基金项目(41671213, 41402326); 国家重点研发计划项目(2017YFC0406104); 国家留学基金项目(201608455024); 中国地质调查局地质调查项目(DD20160305, DD20160301)

作者简介: 张连凯(1981-),男,硕士,副研究员,主要研究方向为岩溶环境, E-mail: zhangliankai@karst.ac.cn

karst surface water in the Yufu River watershed were mainly composed of tryptophan-like substances, while the DOM in shallow karst water and deep karst water consisted of tryptophan-like and tyrosine-like substances. A comprehensive analysis by fluorescence index (FI), biological index (BIX), and humification index (HIX) displayed that the DOM in shallow and deep karst water resulted from microbial decomposition. In contrast, the DOM in karst surface water and exogenous surface water resulted from land-based input and endogenous microbial decomposition, in which endogenous contributions occupy a large proportion. Due to the chemical parameters of karst water, these three kinds of fluorescent substances extracted by PARAFAC had obviously different characteristics, i. e., ① the tyrosine-like substances had a strong adaptability to Ca^{2+} and HCO_3^- , and the proportion of the tyrosine in karst water was relatively large; ② the tryptophan substance followed an opposite trend; and ③ there was a significant positive correlation between fulvic acid and TDS, turbidity, Cl^- , and SO_4^{2-} . Observations of the watershed runoff revealed that the DOM in shallow karst water in the upper reaches came mainly from the soil and microbial degradation. The organic matter underwent a large amount of microbial decomposition and exogenous input when the water was rejuvenated with springs. After infiltration to the deep karst water in the lower reaches, the DOM gradually were converted to low aromatic hydrocarbon organic compounds and decreased macromolecules of DOM. Subsequently, the fluorescence intensity was weakened. The principal component analysis (PCA) extracted three principal components. They were the water mineralization index, soil leaching index, and hydrochemical/biochemical process index. The water mineralization index consists of hydrochemical parameters reflecting the water infiltration, transformation, and flow conditions in the karst system. The soil leaching index contains TOC, NO_3^- , and protein-like indicators relating to the relationship between protein-like substances and soil and natural leaching. The hydrochemical/biochemical process index is composed of Ca^{2+} , HCO_3^- , FI, and fulvic acid indicators that illustrate the water chemistry and biochemical processes in the karst water system. In addition, the study also showed that total fluorescence intensity, fulvate-like substances, and protein-like substances can be used as a tracer for rapid seepage, transformation, and aquifer fragility for karst water, respectively. The results of the study are important in understanding the biogeochemical cycle of DOM in the karst water system and also helpful for controlling organic pollution. It also provides a new tool for characterizing the geochemical processes of organic matter in karst system.

Key words: karst catchment; karst aquifer system; dissolved organic matter (DOM); three-dimensional fluorescence spectroscopy; migration and transformation

水中的溶解有机质 (dissolved organic matter, DOM) 是一类有机物质的混合物^[1~4], 主要由一些具有芳香结构和脂肪链的碳氢化合物组成, 通常含有氨基、羧基、羟基和硫醇基等化学官能团^[5,6]. 它们是天然水体的重要化学组分, 对全球碳循环、生态系统营养盐平衡以及有机和重金属污染物的迁移转化研究有重要作用^[7].

有机质内的不同基团在获取激发波照射时会发射特征波长的荧光信息^[8~10], 从而可以揭示 DOM 的化学结构特征, 指示有机质来源及其在环境中的地球化学行为^[11]. 有研究表明, 大约 40% ~ 60% 的溶解有机质含有荧光物质^[11], 这种荧光物质并不随着有机质的降解而降解, 并且具有较宽的波长范围, 易于检测, 因此是一种较好的示踪剂^[12].

近年来, 利用这种荧光物质作为示踪剂鉴定 DOM 来源, 检测它们在大陆和海洋水文系统中的行为已经做了大量的工作^[11~13]. 但是, 荧光强度在表征岩溶水有机质方面的研究还较少. 岩溶含水系统通常表现出较高的异质性、快速的流动性和较强的交换性^[3,14]. 有水文地质学家已经注意到总有机碳在快速渗滤的岩溶水文系统中的重要作用^[12], 但是, 要作为潜在的示踪剂, 有很多因素影响其荧光光谱信息^[11]. 例如, 流经岩溶区的水不可避免地经过地表、地下空间并且在地下进行分布, 这种不同环境的交互作用使得 DOM 具有不同的质量分数

和荧光强度^[2]. 此外, 岩溶水化学特征如高钙、高碳酸氢根、高 pH^[2,15] 及水化学过程如离子运移、沉积、碳钙平衡等^[16] 均会对 DOM 的形态特征产生影响, 进而影响其示踪效果.

本文选取中国北方典型的岩溶流域——玉符河流域, 通过荧光光谱分析和 PARAFAC 方法描述, 结合水化学特征研究和因子分析, 揭示 DOM 荧光物质在岩溶系统不同含水空间的有机质组成及相互转化关系, 刻画流域尺度不同水动力条件下 DOM 的来源, 探讨水化学对 DOM 荧光物质转移的内在影响机制. 本研究结果可为认识岩溶流域补、径、排中 DOM 的生物地球化学循环, 进行脆弱岩溶水的有机污染控制提供依据, 并为岩溶含水系统中物质的地球化学过程表征提供一种新的工具.

1 材料与方法

1.1 研究区概况及样品采集

玉符河流域位于山东省济南市南部山区 ($36^{\circ}20' \sim 36^{\circ}40' \text{N}$, $116^{\circ}45' \sim 117^{\circ}22' \text{E}$), 是济南市泉域的主要补给区. 玉符河全长 95.7 km, 流域面积 764.2 km^2 ^[17]. 卧虎山水库以上由锦绣川、锦阳川和锦云川三条地表河流组成, 卧虎山水库以下为玉符河干流, 最终注入黄河 (图 1). 流域上游主要为泰山群变质岩, 出露大面积寒武系和奥陶系灰岩、白云岩及灰岩夹页岩地层, 河道中有经常性水

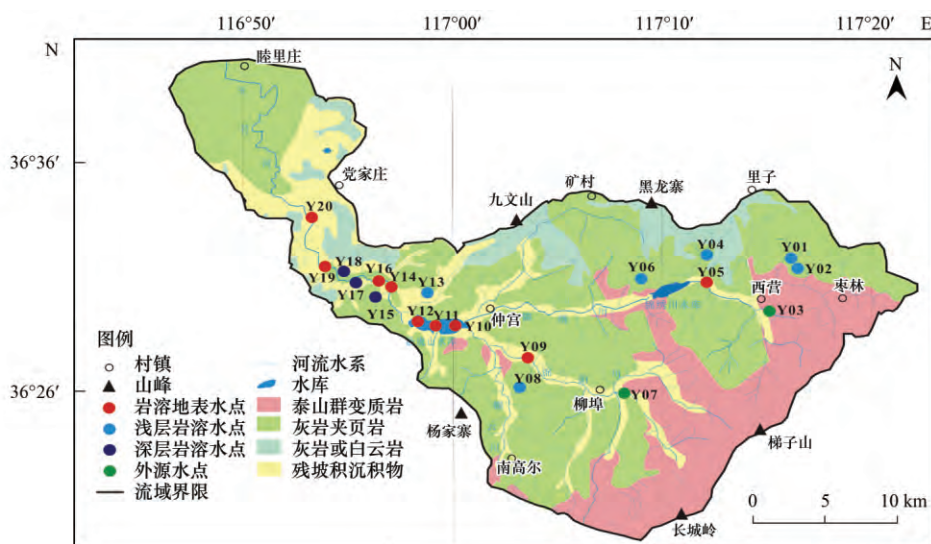


图1 玉符河流域水文地质及取样点位置

Fig. 1 Lithology and sampling points of the Yufu River

流. 中下游河床分布大面积的山前的残坡积层和冲洪积平原, 以砂、卵砾石为主, 渗漏能力很强^[18], 且与下伏灰岩直接接触, 地表水可入渗补给岩溶地下水. 研究区地处中纬度地带, 属暖温带大陆性季风气候, 年平均降雨量 650 ~ 700 mm, 年平均气温 13 ~ 14°C. 流域内农业活动强烈, 在山前平原地区主要种植粮食和蔬菜, 在低山丘陵区主要以蔬菜、果木为主^[17].

水体温度 (T)、pH 和电导率 (EC) 均在野外现场测定 (WTW 340i, 德国). 总碱度 (Alkalinity) 用 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸滴定, 主量元素分析采用滤膜过滤 (0.22 μm) 后用离子色谱分析 (DIONEX ICS-1000, 美国). 总有机碳 (TOC) 利用碳分析仪 (SHIMADZU TOC-VCSH, 日本) 分析.

2016 年 5 月在玉符河流域上中下游采集岩溶地表水、浅层岩溶水、深层岩溶水和外源水点共计 20 组, 其中岩溶地表水是指流经碳酸盐岩地层的地下水, 共采集 9 组, 主要位于流域上中下游的地表河流和水库; 浅层岩溶水是指碳酸盐岩地层的表层岩溶带水, 共采集 6 组, 主要位于流域上游岩溶区; 深层岩溶水是岩溶区的深部承压水, 共采集 3 组, 主要位于流域下游覆盖性岩溶区; 外源水点是流域内发源于变质岩的水, 共采集 2 组, 主要位于流域上游变质岩区 (图 1). 样品用 500 mL 纯净的塑料瓶盛装, 不留气泡, 封装后立即放入冰箱中 4°C 保存, 并尽快运回实验室分析, 同时采集三瓶样品用于样品的水化学测定 (1 瓶加入 10% HNO₃ 0.5 mL), 测定方法参照文献 [19].

1.2 DOM 荧光光谱测定

DOM 光学性质的测定工作在中国科学院南京地理与湖泊研究所光学实验室进行. 三维荧光光谱采用日立分光光度计 (F-7000 FL Spectrophotometer, 日本) 测定, 激发和发射夹缝宽度为 5 nm, 激发波长为 200 ~ 450 nm, 间隔为 5 nm, 发射波长 250 ~ 600 nm, 以 1 nm 间隔得到荧光光谱, 减去 Milli-Q 超纯水三维荧光光谱以校正水的拉曼散射, 同时利用 0.01 mg·L⁻¹ 硫酸奎宁进行荧光定标.

PARAFAC 法是通过数学统计的方法把 DOM 复杂的荧光数据矩阵分离出不同的组分, 将所有点位的三维荧光数据组分解成 3 个线性项和一个残留数组, 进行基于三线理论进行分析. PARAFAC 法计算过程采用交替最小二乘 (ALS) 算法:

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

$$(i = 1, 2, \dots, I; j = 1, 2, \dots, J; k = 1, 2, \dots, K)$$

(1)

式中, x_{ijk} 是第 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} 是第 i 个样点的第 f 次分析的含量; b_{jf} 和 c_{kf} 分别是与第 f 次分析后激发波长为 j 、发射波长为 k 光谱的线性相关. 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. 在 MATLAB 中使用 DOMFluor 工具箱运行 PARAFAC 法模型对样点的三维荧光数据进行分析.

1.3 数据分析

数据分析采用 Origin 8.5 和 SPSS 16.0 完成.

2 结果与分析

2.1 玉符河流域水化学特征

所采集浅层岩溶水、外源水、岩溶地表水及深层岩溶水的化学类型如图 2 所示. 从中可知, 浅层岩溶水、深层岩溶水及外源水主要化学类型为 Ca-HCO_3 型, 地表水大部分也为 Ca-HCO_3 型, 但少数点为 $\text{K} + \text{Na-SO}_4$. 不同的水化学类型, 反映离子不同来源: 流域上游分布大面积的碳酸盐岩和变质岩 (图 1), 岩溶地下水来自碳酸盐岩溶蚀作用, 含有高浓度的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- . 虽然泰山群变质岩主要以长石和石英为主, 但是由于变质岩裂隙水的流动性较差, 水岩作用时间长, 造成水中易溶性离子成分较高. 卧虎山水库位于流域中游, 接受来自上游锦绣川、锦阳川和锦云川的河水, 但水化学类型呈现 $\text{K} + \text{Na-SO}_4$ 型, 这与上游补给水的类型不同, 说明卧虎山水库受周围人类活动的影响明显. 下游的地表水主要为 $\text{K} + \text{Na-SO}_4$ 为主, 地下水为 Ca-SO_4 型, 指示农业活动对水化学的影响.

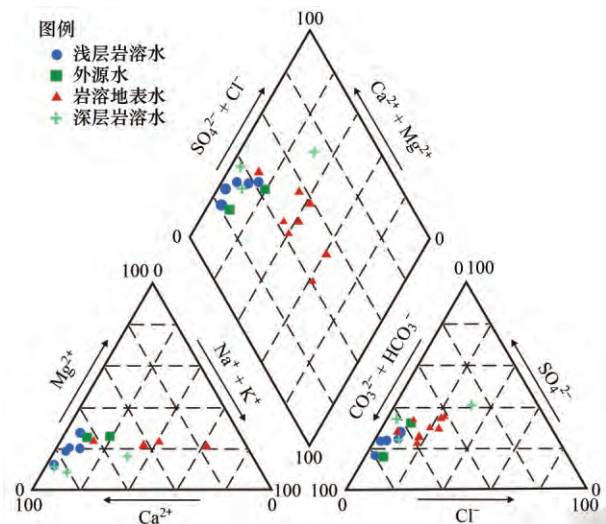


图 2 水化学类型 Piper 三线图

Fig. 2 Piper plots of the major ions in the Yufu Basin

表 1 为玉符河流域主要化学指标. 流域水体的 pH 平均值 7.13 ~ 7.88 之间, 呈弱碱性. 总溶解固体 (total dissolved solids, TDS), 介于 191 ~ 701 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均为 357 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 高于世界平均值 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [20]. 其总阳离子当量浓度 (TZ^+) 和总阴离子当量浓度 (TZ^-) 分别为 9.32 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 9.29 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$, 明显高于世界 61 条大河的平均水平 (1.125 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$) [21, 22], 也高于中国南方岩溶地下水 TZ^+ 平均值 (4.27 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$) [23]. 略高于我国的贵阳地区 (7.40 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$)、遵义地区 (7.01

$\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$). 分析认为, 在降雨量相差悬殊的情况下 (贵阳地区年平均降雨量 1 178.3 mm [24], 而济南地区年平均降雨量 400 ~ 600 mm [25]), 两者 TZ^+ 离子含量仍然相当, 除了北方岩溶含水层系统相对封闭, 水岩相互作用时间长以外, 人类活动的污染, 特别是酸性物质的排放加速离子溶解也是不容忽视的因素. 野外调查也表明, 玉符河流域人口密度大, 农业活动强烈, 该区是济南市主要的果蔬和粮食基地, 大量的农业化肥使用已经使当地的水体受到污染 [26 ~ 28].

对比发现, 浅层岩溶水、深层岩溶水及岩溶地表水的 pH 平均为 7.52, 略高于外源水 (pH 为 7.22). EC、TDS 在浅层岩溶水和外源水中明显高于深层岩溶水和岩溶地表水. 这是由于浅层岩溶水和外源水处于流域上游, 受人类活动影响较小, 而地表水和下游的深层岩溶水受人类活动特别是周围的农业活动影响明显, EC 和 TOC 浓度较高. 这也导致对应的离子浓度 TZ^+ 和 TZ^- 浓度出现相似的规律. 溶解氧以及 TOC 在浅层岩溶水和深层岩溶水中明显低于地表水 (外源地表水和岩溶地表水).

2.2 DOM 荧光光谱特征

EEM 图谱和相关荧光参数信息的提取能够反映 DOM 荧光大类的信息及变化趋势. 同时也体现了 DOM 组分的复杂性, 平行因子分析可以分解出特定的荧光组分, 有助于进一步了解 DOM 的组成信息, 准确分析 DOM 的来源和性质 [29]. 通过对水样的 DOM 荧光光谱分析, 识别出玉符河流域 DOM 的 3 个荧光组分及各组分的最大激发发射波长. 其荧光峰类型与其他文献的对比结果见表 2.

组分 C1 有两个最大激发波长, 分别在 300 nm 和 245 nm, 最大发射波长在 345 nm, 其峰值与文献中的高激发类蛋白质中的酪氨酸荧光峰 B 的激发/发射波长位置相似. 类酪氨酸荧光峰与酪氨酸及其代谢产物有关 [35].

组分 C2 具有两个激发峰 (< 225 nm 和 275 nm) 和 1 个发射峰 (340 nm), 对应传统组分的高激发类色氨酸荧光峰 T 峰 (275 nm/340 nm), 主要是类蛋白质中的类色氨酸的荧光峰. 峰位 < 225 nm/340 nm 对应于传统的低激发类色氨酸荧光峰 S (230 ~ 235 nm/330 ~ 350 nm) 区域 (类蛋白色氨酸荧光峰), 且激发波长发生蓝移.

组分 C3 具有单一的激发峰和发射峰 (235/414 nm), 主要体现的是紫外短波类腐殖类物质, 主要以富里酸物质为代表. 该峰位于传统的 M 峰区域

表 1 玉符河流域主要物理化学参数数据¹⁾

Table 1 Physical and chemical parameters of the Yuyu River Basin

类型	编号	pH	EC / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	DO / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TDS / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	K^+ / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	Na^+ / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	Ca^{2+} / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	Mg^{2+} / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	Cl^- / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	HCO_3^- / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_3^- / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	TZ^+ / $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$	TZ^- / $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$
浅层岩溶水	Y01	7.38	566	7.15	245	1.37	0.02	0.27	2.46	0.60	0.75	0.32	4.03	0.30	6.42	6.16
	Y02	7.42	543	9.27	272	2.11	0.07	0.35	2.73	0.76	0.85	0.52	4.34	0.60	7.39	7.18
	Y04	7.20	755	8.36	334	1.25	0.09	0.56	2.92	1.21	1.01	0.83	4.91	0.81	8.92	8.58
	Y06	7.30	693	7.73	290	1.34	0.04	0.54	2.85	0.80	1.10	0.64	4.32	0.50	7.88	7.66
	Y08	7.32	697	5.75	302	1.45	0.07	0.76	2.74	0.78	1.14	0.71	4.53	0.27	7.88	7.77
	Y13	7.88	557	9.90	241	1.45	0.01	0.18	2.64	0.37	0.83	0.22	3.93	0.30	6.21	6.12
	平均	7.41	635	8.03	281	1.49	0.05	0.44	2.72	0.75	0.95	0.54	4.34	0.46	7.45	7.24
	Y03	7.13	422	8.97	191	2.19	0.07	0.91	1.32	0.63	0.98	0.68	1.99	0.02	4.89	4.65
	Y07	7.31	506	10.70	221	1.45	0.04	0.56	1.82	0.73	0.57	0.55	3.52	0.27	5.71	5.48
	平均	7.22	464	9.84	206	1.82	0.05	0.73	1.57	0.68	0.78	0.61	2.75	0.14	5.30	5.06
外源水	Y05	7.48	653	8.60	280	1.45	0.06	0.71	2.60	0.73	1.12	0.63	3.88	0.34	7.43	7.09
	Y09	7.42	513	14.63	250	1.52	0.04	0.72	1.79	0.68	1.03	0.70	2.59	0.26	5.69	5.60
	Y10	7.54	1035	11.77	455	2.11	0.11	4.35	1.96	1.32	2.30	3.16	3.05	0.21	11.04	11.01
	Y11	7.61	1044	10.27	450	1.89	0.11	4.53	1.99	1.32	2.44	3.33	3.10	0.19	11.28	11.50
	Y12	7.59	1056	8.77	455	1.91	0.12	4.55	2.01	1.31	2.52	3.33	3.21	0.18	11.28	11.77
	Y14	7.67	971	12.16	418	2.37	0.11	3.70	2.31	1.17	2.22	2.93	3.28	0.12	10.78	10.79
	Y16	7.52	992	10.20	256	2.00	0.13	3.68	2.39	1.18	2.28	3.02	3.41	0.12	10.94	11.10
	Y19	7.55	1647	10.80	701	2.60	0.10	10.55	1.49	1.84	4.40	7.15	1.91	0.02	17.30	17.88
	Y20	7.68	1635	10.63	696	2.60	0.11	10.33	1.54	1.83	4.34	7.05	2.07	0.07	17.18	17.86
	平均	7.56	1061	10.87	440	2.05	0.10	4.79	2.01	1.26	2.52	3.48	2.95	0.17	11.44	11.62
深层岩溶水	Y15	7.65	8.60	8.60	288	1.45	0.02	0.30	3.28	0.43	1.33	0.33	3.98	0.52	7.72	7.49
	Y17	7.66	8.15	8.95	550	1.63	0.10	4.35	3.65	1.16	3.10	4.91	3.10	0.15	14.07	14.35
	Y18	7.47	7.01	7.01	347	1.52	0.06	0.92	3.73	0.38	0.98	0.83	4.86	1.17	9.20	8.81
	平均	7.59	917	7.92	395	1.53	0.06	1.85	3.55	0.65	1.80	2.02	3.98	0.61	10.33	10.21

1) $\text{TZ}^+ = \text{K}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+}$; $\text{TZ}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^-$

表 2 PARAFAC 法提取的水体中 3 个主要荧光组分特征

Table 2 Fluorescence characteristics of the three fluorophores in water indentified by the PARAFAC model

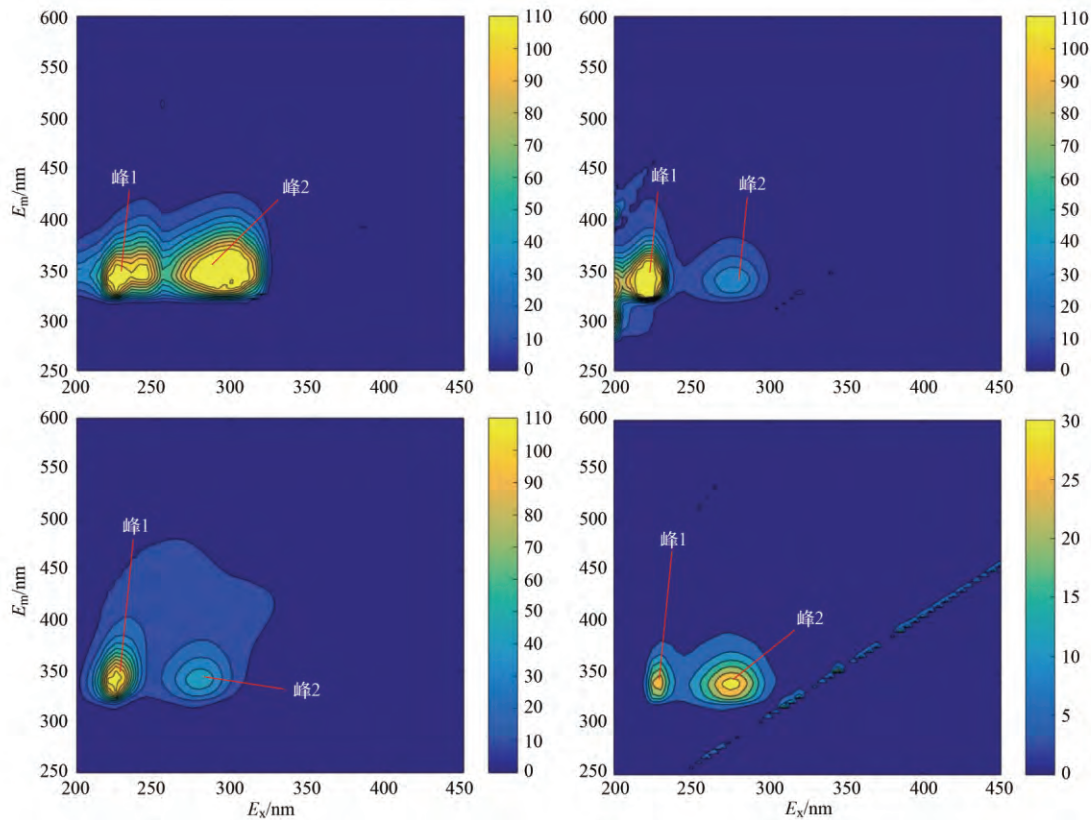
荧光组分	类型	E_x 激发波长/ E_m 发射波长	
		本研究	文献值
C1	类蛋白酪氨酸 Tyrosine-like, protein-like	300(245)/345	275/310 ^[13]
			275(220)/315 ^[30] 270~290/300~320 ^[31,32]
C2	类蛋白色氨酸 Protein-like (tryptophan-like)	<225(275)/340	275/340 ^[13,33,34] 270~290/300~350 ^[31,32]
			240~270/370~440 ^[32] 235~255/410~450 ^[31] 235~255/410~450 ^[31] 230/430 ^[34] 260/380~460 ^[34]
C3	紫外区富里酸 UV-Fulvic acid	235/414	

(290~310 nm/370~420 nm), 被认为陆生来源的腐殖质组分^[36]。但是其激发波长相对于传统的腐殖酸峰也发生了蓝移。

影响 DOM 谱峰的蓝移主要因素包括芳香性的降低, 共轭键的减少, 功能团如羰基、羧基、羟基以及胺等的消除^[37]。因此, 对于荧光强度降低伴随的峰位蓝移, 可能主要反映的是芳香性官能团减少的过程。对于 C2 在 <225 nm/340 nm 峰处, C3 在 235 nm/414 nm 峰处发生蓝移, 说明其对应的物质

成分逐渐减少, 并且分子结构趋于简单化^[38]。

对比 4 种不同的水类型, 其 DOM 荧光特征差异较大。外源地表水和岩溶地表水直接接受地表污染物, 有机物以类蛋白色氨酸为主(大于 80%), 酪氨酸和富里酸含量小于 10%。而浅层岩溶水和深层岩溶水 DOM 虽然也以色氨酸为主(60%), 但酪氨酸占有一定比例(大于 10%), 特别是浅层地表水中酪氨酸的含量达到 32%, 是其他水体所没有的。图 3 为代表性水点的 DOM 激发发射波长三维光谱



(a) 浅层岩溶水; (b) 外源水; (c) 岩溶地表水; (d) 深层岩溶水

图 3 代表性水点的 DOM 激发发射波长三维光谱图

Fig. 3 The 3D-spectrum of fluorescence components of DOM in representative samples

谱图.

3 讨论

3.1 DOM 三维荧光光谱特征

荧光指数 (fluorescence index, FI) 常用来表征 DOM 的来源, 是识别水生系统中陆生 (低值) 和微生物来源 (高值) 的有效指标. FI 为激发波长为 370 nm 时, 发射波长 450 nm/500 nm 荧光强度比值 (F_{450}/F_{500})^[39]. Mcknight 等认为^[40], 当 F_{450}/F_{500} 为 1.4 时, DOM 的荧光组分主要是陆源产生, 而当 F_{450}/F_{500} 为 1.9 时, DOM 的荧光发射基团主要来源于水体生物. 生物指标 (biological index, BIX) 指示 DOM 水生系统中微生物来源 (内源), BIX 为激发波长为 310 nm 处, 发射波长为 380 nm 和 430 nm 处的荧光强度比值. $BIX > 0.8$ 指示较强的内源来源^[41]. 腐殖化指标 (humification index, HIX) 指示 DOM 的腐殖化程度, 是激发波长为 254 nm 时, 发射波长 435 ~ 480 nm 荧光强度之和与 300 ~ 345 nm 荧光强度之和的比值, 即 $HIX = \sum I(435 \rightarrow 480 \text{ nm}) / \sum I(300 \rightarrow 345 \text{ nm})$ ^[2]. 流域内不同类型水中 DOM 荧光特征参数如图 4 所示.

FI 在浅层岩溶水中为 1.84 ~ 2.15, 平均 1.95,

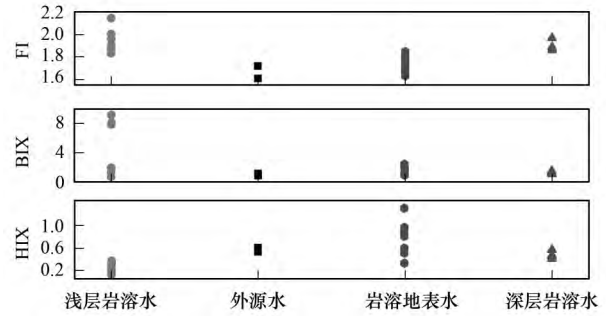


图 4 不同类型水中 DOM 荧光物质特征参数

Fig. 4 Characteristics of DOM fluorescent substances for different types of water

外源水为 1.60 ~ 1.72, 平均 1.66, 岩溶地表水 1.65 ~ 1.85, 平均 1.71, 深层岩溶水 1.86 ~ 1.97, 平均 1.90. 可以看出, 浅层岩溶水和深层岩溶水的 FI 值较高, 说明这两类水体中的 DOM 主要来自于水体微生物. 岩溶地表水和外源水均为地表水, 受地表人类活动影响较大, FI 值位于 1.4 和 1.9 之间, 说明 DOM 既有外在陆源输入又有内源微生物分解产生. 4 种类型水样 BIX 指标均大于 0.8, 说明内源来源有机质占有较大比例, 且内源贡献大小依次为: 浅层岩溶水 > 深层岩溶水 > 岩溶地表水 > 外源地表水. HIX 位于 0.70 ~ 0.84 之间, 处于弱腐殖化程度区间, 同样反映内源有机质的贡献^[2].

表 3 不同类型采样点 DOM 荧光物质的荧光强度

Table 3 Fluorescence intensity of DOM fluorescent at different sampling points

水点类型	样点编号	绝对值 (a. u)				相对值 / %		
		C1	C2	C3	加和	C1	C2	C3
浅层岩溶水	Y01	0.00	107.31	1.79	109.09	0.00	98.36	1.64
	Y02	9.20	48.38	3.19	60.77	15.14	79.61	5.24
	Y04	116.84	40.31	2.07	159.21	73.38	25.32	1.30
	Y06	72.20	75.23	1.12	148.55	48.60	50.64	0.75
	Y08	128.00	105.30	4.32	237.61	53.87	44.32	1.82
	Y13	0.00	94.78	3.82	98.60	0.00	96.13	3.87
	平均	54.37	78.55	2.72	135.64	31.83	65.73	2.44
外源水	Y03	0.00	129.20	9.58	138.79	0.00	93.09	6.91
	Y07	2.33	59.93	4.50	66.77	3.50	89.76	6.75
	平均	1.17	94.56	7.04	102.78	1.75	91.43	6.83
岩溶地表水	Y05	8.62	52.95	4.07	65.64	13.13	80.67	6.20
	Y09	1.79	101.34	4.19	107.32	1.67	94.43	3.91
	Y10	2.39	93.10	11.70	107.19	2.23	86.85	10.92
	Y12	6.10	133.08	12.24	151.42	4.03	87.89	8.08
	Y14	1.39	123.25	13.52	138.16	1.00	89.21	9.79
	Y16	0.86	123.74	13.31	137.92	0.63	89.72	9.65
	Y19	11.38	123.55	19.71	154.64	7.36	79.89	12.74
	Y20	10.55	146.06	20.65	177.27	5.95	82.40	11.65
平均	5.39	112.13	12.42	129.94	4.50	86.38	9.12	
深层岩溶水	Y15	3.26	61.81	3.99	69.05	4.72	89.51	5.77
	Y17	6.45	92.07	7.14	105.67	6.11	87.13	6.76
	Y18	9.49	34.56	3.68	47.73	19.88	72.41	7.71
	平均	6.40	62.81	4.94	74.15	10.24	83.02	6.75

由表 3 中 3 种荧光组分在 4 种水类型中的荧光强度贡献率大小可知,在外源地表水和岩溶地表水中, C1 类蛋白酪氨酸和 C2 类蛋白色氨酸的贡献率较小, C3 紫外富里酸的比例相对较大,而浅层岩溶水和深层岩溶水中 C1 和 C2 的比例有所升高,对应富里酸比例有所降低。

流域上游浅层岩溶水主要接受大气降雨的补给,土壤中的 DOM 在水冲刷作用下进入表层岩溶带,并被微生物利用吸收,最终以内源有机质的形式释放到表层岩溶水中。表层岩溶带地下水通过排泄与外源地表水一同进入地表水,在下游岩溶地表水下渗,补给浅层岩溶水,并进一步下渗进入深层岩溶含水层。

岩溶地下水通常具有较大裂隙、管道等含水空间^[42],有利于微生物的活动,并且地表地下转化迅速,地表微生物很容易进入地下,促进了有机质的降解。而地表水阳光充足,各类藻类、浮游植物和微生物种类繁多^[43],生物作用强烈,外源 DOM 在生物活动下降解,成为内源 DOM^[44]。但是地表水受外界环境影响明显,水土流失,地表侵蚀,人类污染物排放等都直接进入地表水体,造成地表水 TOC 浓度较高(表 1)及其内源外源两个端源的特征。

沿着浅层岩溶水-地表水-深层岩溶水的方向, C1、C2 增加, C3 降低,有机质逐渐向低芳香烃有机质化合物转化,腐殖酸、富里酸和大分子 DOM 逐渐减少。这种变化是由于土壤中的 DOM 被吸附在颗粒和胶体上,并且随着水流沿着浅层岩溶水-地表水-深层岩溶水的方向移动^[44]。DOM 总量的变化受微生物活动的影响显著^[45]。浅层岩溶水中 DOM 荧光强度为 135.64 (a. u),岩溶地表水中 DOM 荧光强度 129.94 (a. u),深层岩溶水为 74.15 (a. u),TOC 遵循同样的变化规律(表 1)。说明沿着水流方向 DOM 在微生物作用下逐渐发生降解,荧光强度减弱。对比已有的研究数据,玉符河流域中 HIX 处于弱腐殖化水平^[2]。且自上游到下游的变化不大,从浅层岩溶水中的 0.65 和外源地表水中的 0.56,到岩溶地表水中的 0.78,再到下游浅层岩溶水中的 0.52 和深层岩溶水中的 0.47,说明这些难降解的腐殖化物质会随着水流在岩溶水系统中迁移较长的距离而较少发生变化^[40]。

3.2 影响有机物质迁移转化的因素分析

有机质的迁移转化除受生物化学作用外,还受到岩溶区特殊的水文地质作用影响。为了阐明有机质在岩溶水系统中的迁移的影响因素,本研究对岩

溶水理化特征等进行测定,并利用多元统计分析方法,找出影响岩溶含水系统中影响 DOM 迁移的主要水文地质因素。根据岩溶含水层特殊的空间结构和水化学特点,实验选取 EC、TDS、浊度、TOC、pH 及主要离子成分等共计 13 个指标,对 DOM 荧光强度(F)、荧光物质 C1、C2 和 C3 的相关性进行分析,结果列于表 4。

表 4 的数据显示, TDS、EC、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、和 Mg^{2+} 有较强的地球化学关系,归因于硅酸盐岩的溶解(K^+ 、 Na^+ 与 Mg^{2+} 的相关性),同时与人类活动的来源有关(TDS、TOC、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 与 Mg^{2+} 的相关性)^[46]。 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 指示碳酸盐岩方解石的化学风化来源^[47]。其与以上因子的负相关关系,说明它们具有不同的来源途径。此外, NO_3^- 对 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 的相关性表明地质及岩石风化也是 NO_3^- 另一重要来源^[48]。在岩溶水系统中,TOC 和 EC 通常显示快速的渗流过程^[11],因此总荧光强度信号(F)与之呈显著相关性,说明其可以作为示踪剂,指示岩溶水的转化过程。荧光强度值(F)与 TOC、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 呈现显著正相关关系,与 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 呈现显著负相关关系,说明它们具有相同的来源,但并非来自碳酸盐岩风化。

PARAFAC 所提取出的 3 种荧光物质出现明显的分异特征。C1 类酪氨酸物质和 C2 类蛋白物质虽都是类蛋白物质的一种,来自微生物 DOM 的降解和人类污染来源^[49],但是两者对碳酸盐岩风化水体的存在机制不同,C1 酪氨酸物质无论在浅层岩溶水还是深层岩溶水中均存比较大的比例(表 3),这与其对 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 具有较强的适应性有关^[16]。且两者受 pH 控制机制也明显相反。Patel-Sorrentino 等^[50]及 Spencer 等^[51]的研究也发现了地下水中 pH 对类腐殖质荧光峰的影响。C3 类富里酸物质与 TDS、浊度、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等呈现极显著正相关关系,显示外源输入的特征。C3 对 TOC 的相关系数比 C1 和 C2 都要高(C3、C1 和 C2 对 TOC 的相关系数分别为 0.865、0.449 和 0.328)。这些类富里酸物质一般产自土壤中未完全分解的有机质,这些有机质可能来自微生物活动的内源,或者是外来的生物残体^[16]。因此,可以用 C3 类富里酸物质作为示踪岩溶水快速流动的示踪剂。此外,由于类蛋白质荧光信号(C1 和 C2)提供了重要的信息,特别是有机质迁移转化方面的信息^[11],因此可以用来表征岩溶含水层的脆弱性。

表 4 水的理化性质及 DOM 荧光物质相关性分析¹⁾

Table 4 Correlation analysis among content factors

	EC	TDS	浊度	TOC	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	F	C1	C2	C3
EC	1																
TDS	0.958**	1															
浊度	0.747**	0.740**	1														
TOC	0.758**	0.730**	0.813**	1													
pH	0.345	0.327	0.225	0.402	1												
K ⁺	0.701**	0.600*	0.665**	0.668**	0.051	1											
Na ⁺	0.969**	0.935**	0.822**	0.846**	0.364	0.664**	1										
Ca ²⁺	-0.411	-0.405	-0.721**	-0.637**	-0.12	-0.34	-0.607**	1									
Mg ²⁺	0.883**	0.845**	0.840**	0.765**	0.086	0.813**	0.901**	-0.627**	1								
SO ₄ ²⁻	0.982**	0.939**	0.765**	0.802**	0.410	0.682**	0.981**	-0.506*	0.887**	1							
Cl ⁻	0.985**	0.946**	0.759**	0.805**	0.376	0.704**	0.981**	-0.500*	0.899**	0.993**	1						
HCO ₃ ⁻	-0.723**	-0.708**	-0.694**	-0.728**	-0.478	-0.428	-0.825**	0.743**	-0.697**	-0.823**	-0.811**	1					
NO ₃ ⁻	-0.493*	-0.427	-0.444	-0.534*	-0.429	-0.375	-0.584*	0.671**	-0.567*	-0.616**	-0.592*	0.783**	1				
F	0.537*	0.384	0.387	0.516*	0.244	0.429	0.499*	-0.552*	0.518*	0.495*	0.474	-0.521*	-0.705**	1			
C1	-0.217	-0.176	-0.246	-0.449	-0.733**	-0.049	-0.312	0.321	-0.048	-0.323	-0.307	0.606**	0.489*	-0.206	1		
C2	0.090	0.057	0.127	0.328	0.702**	-0.074	0.189	-0.267	-0.071	0.202	0.187	-0.531*	-0.457	0.153	-0.988**	1	
C3	0.779**	0.714**	0.754**	0.865**	0.543*	0.672**	0.813**	-0.452	0.655**	0.800**	0.790**	-0.711**	-0.425	0.386	-0.584*	0.452	1

1) **表示通过 0.01 的置信度检验 (P < 0.01), *表示通过 0.05 的置信度检验 (P < 0.05), n = 17

3.3 水化学特征与 DOM 的关系分析

利用主成分分析方法, 根据未经最大方差旋转的总方差解释, 选择旋转特征根大于 1 的主成分作为解释变量, 对平行因子分析法解译出的 3 种荧光组分对总荧光强度的贡献率进行 PCA 分析, 提取出 3 个主成分. 但是 17 个变量在 3 个因子上的载荷系数不显著, 使得每个因子所代表的实际含义比较模糊. 为了更加明显地区分各个因子之间的相关

关系, 对初始因子载荷矩阵进行旋转, 因子旋转后积累方差并没有改变, 但重新分配了各个因子解释原有变量的方差, 改变了各个因子的方差贡献, 使得因子更易于解释. 旋转后各变量在 3 个因子轴上的载荷见图 5 (a). 这 3 个主成分的累计方差贡献率达 86%, 即 3 个因子解释了原有变量总方差的 86%, 说明这 3 个因子反映了原有变量的大部分信息, 因子分析效果较理想.

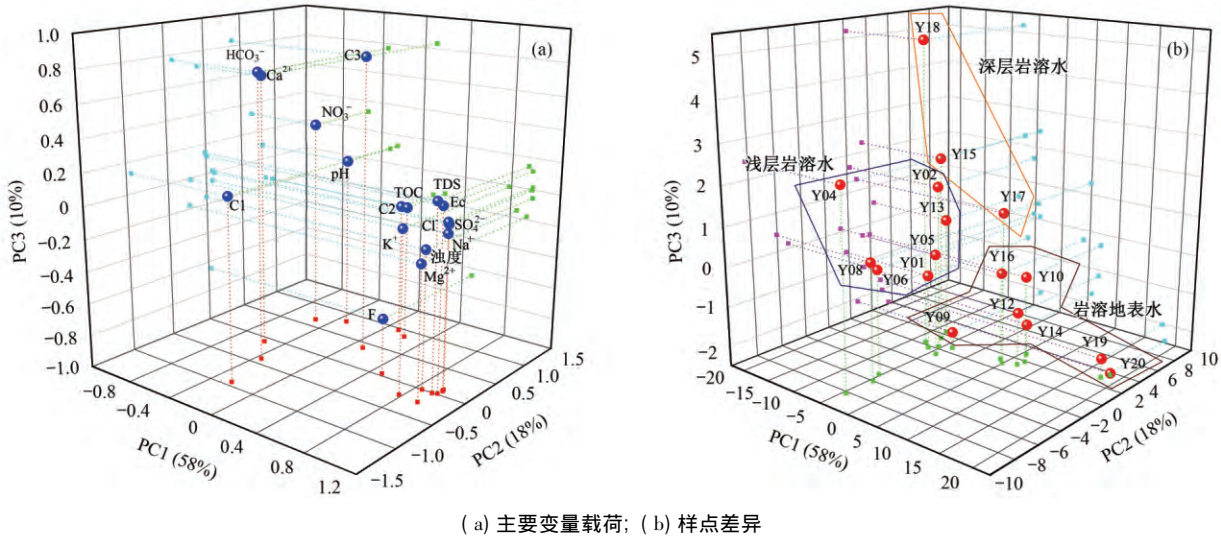


图 5 水化学及 DOM 载荷图

Fig. 5 Principal component analysis for the hydrochemical data and DOM

第一主成分轴 (PC1) 因子贡献率为 58%. 变量 EC、TDS、浊度、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、pH 落在该轴, 这些参数代表水体矿化 (mineralization) 指标, 提供了水文地质特征以及岩溶含水层功能的信息, 可以反映岩溶含水层的渗滤过程、水转化时间、水流条件. 其中 pH 位于第二卦限, 说明水体的矿化参数与 pH 呈现负相关关系.

第二主成分轴 (PC2) 贡献 18%. 变量 TOC、 NO_3^- 及类色酪氨酸 C1 和类色氨酸 C2 位于第二主成分轴. TOC 和 NO_3^- 是与土壤淋滤和自然渗滤有关的变量, 可以提供补给水的信息. 经土壤和人为来源的, 具有较高的 TOC 和 NO_3^- [16]. TOC 和 NO_3^- 来自土壤或地表水. 低的 NO_3^- 质量浓度是由于大气自然固碳和生物活动的影响, 然而当 NO_3^- 高于 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时表明污染的存在 [16]. 研究中除少数外源地表水浓度低于 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以外, 大部分采样点均高于 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明该岩溶系统受到外在污染的影响. 类蛋白荧光质 C2 与 C1 负相关, 在岩溶地下水 (浅层地下水和深层地下水), 类蛋白酪氨酸物质 C1 明显高于地表水 (表 3), 表明 C1 类物质可能与

土壤有机质物质有关. 其他地区的研究也表明, 土壤与下伏岩溶水体中的 DOM 具有很好的相关性 [52].

第三主成分轴 (PC3) 贡献 10%. Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、荧光指数 (F) 和类富里酸物质 (C3) 位于该轴. Ca^{2+} 、 HCO_3^- 具有较高的极显著正相关性 (表 4), 是代表方解石溶解有关的参数. 荧光指数和 C3 指示外源有机物质的输入和腐殖化程度, 这些参数联合使用可以表征岩溶水系统水动力条件及水化学、生物化学反应过程 [53]. 并且 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 与 F 和 C3 表现出负相关关系 [如图 5 (a)], 指示碳酸盐岩溶蚀过程与溶解有机质分解为富里酸等难降解有机质的过程. 这也与 Mudarra 等 [16] 认为的富里酸是岩溶水中占绝大多数的结果一致.

图 5 (b) 为各样点的差异分布图, 从中可以清楚地看到不同类型样点沿着 3 个轴的分布关系. 岩溶地表水具有较高的 EC、TDS、浊度、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等矿化度指标及较低的 pH, 因此样点沿着第一坐标轴分布, 反映地表水的快速转化和较强的水流条件. 浅层岩溶水受地表有机质渗滤及微生物作用影响, 其 TOC、 NO_3^- 及类色酪氨酸

C1 和类色氨酸 C2 紧密相关,其样点主要沿着第二主成分轴分布,反映岩溶土壤淋滤所携带大量的有机质、硝酸盐物质. 深层岩溶水有机质被降解,荧光强度减弱,复杂的难降解的 DOM 类富里酸物质占有较大比例,并且与深层岩溶水中的高浓度 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 共存,因此样点沿着第三主成分轴分布,反映深层岩溶水较高的离子浓度和较慢的生物化学反应过程.

4 结论

(1) 通过对玉符河流域水样进行 DOM 荧光光谱分析,识别出 3 个主要荧光组分: 类蛋白质酪氨酸(C1)、蛋白质色氨酸(C2)和紫外类富里酸物质(C3). 但是,相对于传统的荧光峰,类色氨酸荧光峰和类富里酸荧光峰都发生了蓝移,说明其对应的物质成分相对较少,并且分子结构趋于简单. 在流域 4 种不同类型的水体中,外源地表水和岩溶地表水以类蛋白质酪氨酸为主,而浅层岩溶水和深层岩溶水虽也以色氨酸为主,但酪氨酸也占有一定比例. 研究还表明,酪氨酸物质对 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 具有较强的适应性,在岩溶水中存在的比例比较大,类富里酸物质与 TDS、浊度、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等呈现极显著正相关关系.

(2) 根据流域的补径排关系,流域上游浅层岩溶水中的 DOM 来自土壤,并在微生物作用下变为内源有机质. 出露地表以后,生物贡献和外源输入同时存在. 下游再次渗入岩溶地下水以后,有机质逐渐向低芳香烃有机质化合物转化,腐殖酸、富里酸和大分子 DOM 逐渐减少,荧光强度减弱. 但是,对于难降解的腐殖化的物质可以随着水流在岩溶水系统中迁移较长的距离而较少发生变化.

(3) DOM 三维荧光物质具有较好的指示意义. 首先,总荧光强度与 TOC 和 EC 呈显著相关性,可以作为示踪剂,指示岩溶水的快速的渗流过程. 其次,类富里酸物质产自土壤中未完全分解的有机质,可以作为示踪岩溶水快速流动的示踪剂. 此外,由于类蛋白质荧光信号提供了有机质迁移转化方面的信息,可以用来表征岩溶含水层的脆弱性.

(4) 利用荧光组分对总荧光强度的贡献率进行 PCA 分析,提取出 3 个主成分: EC、TDS、浊度、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、pH 落在第一主成分,代表水体矿化指标,反映岩溶含水层的渗滤过程、水转化时间、水流条件; TOC、 NO_3^- 及类色氨酸和类酪氨酸属第二主成分,是与土壤淋滤和自然的渗

滤有关的变量,反映类蛋白质对土壤淋滤和自然渗滤的反馈关系; Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、荧光指数和类富里酸物质位于第三主成分,可以表征岩溶水系统水力条件及水化学、生物化学反应过程.

参考文献:

- [1] Candler R, Zech W, Alt H G. Characterization of water-soluble organic substances from a typical dystrochrept under spruce using GPC, IR, ^1H NMR, and ^{13}C NMR spectroscopy [J]. Soil Science, 1988, **146**(6): 445-452.
- [2] Simon K S, Pipan T, Ohno T, *et al.* Spatial and temporal patterns in abundance and character of dissolved organic matter in two karst aquifers [J]. Fundamental and Applied Limnology, 2010, **177**(2): 81-92.
- [3] 王齐磊,江韬,赵铮,等. 三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2082-2092.
Wang Q L, Jiang T, Zhao Z, *et al.* Spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in waters of typical agricultural watershed of three gorges reservoir areas [J]. Environmental Science, 2016, **37**(6): 2082-2092.
- [4] 何伟,白泽琳,李一龙,等. 水生生态系统中溶解性有机质表生行为与环境效应研究[J]. 中国科学: 地球科学, 2016, **46**(3): 341-355.
He W, Bai Z L, Li Y L, *et al.* Advances in environmental behaviors and effects of dissolved organic matter in aquatic ecosystems [J]. Science China Earth Sciences, 2016, **59**(4): 746-759.
- [5] Kang K H, Shin H S, Park H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications [J]. Water Research, 2002, **36**(16): 4023-4032.
- [6] Fooker U, Liebezeit G. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy [J]. Marine Geology, 2000, **164**(3-4): 173-181.
- [7] 吴丰昌,王立英,黎文,等. 天然有机质及其在地表环境中的重要性 [J]. 湖泊科学, 2008, **20**(1): 1-12.
Wu F C, Wang L Y, Li W, *et al.* Natural organic matter and its significance in terrestrial surface environment [J]. Journal of Lake Sciences, 2008, **20**(1): 1-12.
- [8] Rochelle-Newall E J, Fisher T R. Production of chromophoric dissolved organic matter fluorescence in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton [J]. Marine Chemistry, 2002, **77**(1): 7-21.
- [9] Kowalczyk P, Durako M J, Young H, *et al.* Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic bight with use of PARAFAC model: interannual variability [J]. Marine Chemistry, 2009, **113**(3-4): 182-196.
- [10] Coble P G, Green S A, Blough N V, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy [J]. Nature, 1990, **348**(6300): 432-435.
- [11] Quiers M, Batiot-Guilhe C, Seidel J, *et al.* The fluorescence spectroscopy of Dissolved Organic Matter: a tool to characterize rapid infiltration flows and vulnerability in karst systems. Application to the lez hydrosystem (Hérault, France) [A].

- Proceedings of the Fall Meeting 2011 [C]. Washington, DC: American Geophysical Union, 2011. 411-414.
- [12] Blondel T, Emblanch C, Batiot-Guilhe C, *et al.* Punctual and continuous estimation of transit time from dissolved organic matter fluorescence properties in karst aquifers, application to groundwaters of 'Fontaine de Vaucluse' experimental basin (SE France) [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, **65**(8): 2299-2309.
- [13] 陈俊伊, 王书航, 姜霞, 等. 蠡湖表层沉积物荧光溶解性有机质(FDOM) 荧光光谱特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 70-77.
- Chen J Y, Wang S H, Jiang X, *et al.* Fluorescence spectral characteristics of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) in the surface sediments from Lihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 70-77.
- [14] Ford D, Williams P. *Karst hydrogeology and geomorphology* [M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2013.
- [15] Yang H, Zhang L K. Adsorptive behaviour of arsenic in a karst subterranean stream and principal components analysis of its influencing variables: a case study at the Lihu subterranean stream, Guangxi Province, China [J]. *Acta Carsologica*, 2014, **43**(2-3): 287-296.
- [16] Mudarra M, Andreo B, Baker A. Characterisation of dissolved organic matter in karst spring waters using intrinsic fluorescence: relationship with infiltration processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(18): 3448-3462.
- [17] 王斌. 山东玉符河流域地貌基本特征及其地貌景观开发利用[D]. 济南: 山东师范大学, 2009. 1-8.
- Wang B. The characteristics of landforms and the exploitation and utilization of landscapes in the drainage basin of Yufu River in Shandong Province [D]. Ji'nan: Shandong Normal University, 2009. 1-8.
- [18] 李波. 卧虎山水库对济南泉域岩溶水补给的影响[D]. 济南: 济南大学, 2011.
- Li B. The influence of Wohushan reservoir to Ji'nan karst spring basin [D]. Ji'nan: University of Ji'nan, 2011.
- [19] Zhang L K, Qin X Q, Liu P Y, *et al.* Estimation of carbon sink fluxes in the Pearl River basin (China) based on a water-rock-gas-organism interaction model [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **74**(2): 945-952.
- [20] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, *et al.* Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1-4): 3-30.
- [21] 张连凯, 覃小群, 刘朋雨, 等. 硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气 CO₂ 消耗[J]. *地质学报*, 2016, **90**(8): 1933-1944.
- Zhang L K, Qin X Q, Liu P Y, *et al.* Chemical denudation rate and atmospheric CO₂ consumption by H₂CO₃ and H₂SO₄ in the Yangtze River catchment [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, **90**(8): 1933-1944.
- [22] Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, **5**: 207-223.
- [23] 蒲俊兵, 袁道先, 蒋勇军, 等. 重庆岩溶地下水水文地球化学特征及环境意义[J]. *水科学进展*, 2010, **21**(5): 628-636.
- Pu J B, Yuan D X, Jiang Y J, *et al.* Hydrogeochemistry and environmental meaning of Chongqing Subterranean karst streams in China [J]. *Advances in Water Science*, 2010, **21**(5): 628-636.
- [24] 颜蒙蒙, 周洲, 王济, 等. 喀斯特地区土壤水分随降雨的动态变化研究——以贵阳市花溪区为例[J]. *中国岩溶*, 2016, **35**(4): 446-452.
- Yan M M, Zhou Z, Wang J, *et al.* Study on the dynamic change of soil moisture in karst area: a case of Huaxi district in Guiyang City [J]. *Carsologica Sinica*, 2016, **35**(4): 446-452.
- [25] 迟光耀, 邢立亭, 主恒祥, 等. 大气降水与济南泉水动态变化的定量关系研究[J]. *地下水*, 2017, **39**(1): 8-11.
- Chi G Y, Xing L T, Zhu H X, *et al.* The study of quantitative relationship between the spring water and the dynamic change of the atmospheric precipitation in Ji'nan [J]. *Ground Water*, 2017, **39**(1): 8-11.
- [26] 石建, 遼光明, 姜山, 等. 济南泉域地下水污染现状及对策研究[J]. *山东国土资源*, 2012, **28**(9): 21-24.
- Shi J, Lu G M, Jiang S, *et al.* Study on present condition and countermeasures of groundwater pollution in Ji'nan Spring areas [J]. *Land and Resources in Shandong Province*, 2012, **28**(9): 21-24.
- [27] 戚爱萍, 侯继梅. 济南地区岩溶地下水有机物污染状况调查[J]. *预防医学文献信息*, 2001, **7**(6): 637-700.
- [28] 孙宗光, 傅德黔, 章安安, 等. 气相色谱法分析挥发性卤代烃的柱优选[J]. *中国环境监测*, 1998, **14**(4): 6-8.
- Sun Z G, Fu D Q, Zhang A A, *et al.* Optimum seeking research of column in analysing volatile halide hydrocarbon by GC [J]. *Environmental Monitoring in China*, 1998, **14**(4): 6-8.
- [29] Stedmon C A, Markager S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, **50**(2): 686-697.
- [30] 何小松, 席北斗, 魏自民, 等. 堆放垃圾渗滤液水溶性有机物的荧光特性[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(6): 752-757.
- He X S, Xi B D, Wei Z M, *et al.* Fluorescence characteristics of dissolved organic matter from dumped waste leachate [J]. *China Environmental Science*, 2010, **30**(6): 752-757.
- [31] 李晔, 魏自民, 席北斗, 等. 多阶段生活垃圾接种堆肥水溶性有机物荧光特性表征研究[J]. *农业环境与发展*, 2012, **29**(1): 79-85, 88.
- [32] 谢理, 杨浩, 渠晓霞, 等. 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*, 2013, **26**(1): 72-79.
- Xie L, Yang H, Qu X X, *et al.* Characterization of water extractable organic matters from the dominant plants in Lake Dianchi by multiple spectroscopic techniques [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, **26**(1): 72-79.
- [33] 郝瑞露, 曹可心, 邓亦文. 城市污水处理过程中有机污染物三维荧光特性的变化规律[J]. *分析测试学报*, 2007, **26**(6): 789-792.
- Hao R X, Cao K X, Deng Y W. The variation trend of three-dimensional characteristic fluorescence of dissolved organic matter in the wastewater treatment process [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2007, **26**(6): 789-792.
- [34] 冯伟莹, 朱元荣, 吴丰昌, 等. 太湖水体溶解性有机质荧光特征及其来源解析[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(2): 475-482.

- Feng W Y, Zhu Y R, Wu F C, *et al.* The fluorescent characteristics and sources of dissolved organic matter in water of Tai Lake, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36** (2): 475-482.
- [35] 姚昕, 邹胜章, 夏日元, 等. 典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1166-1172.
Yao X, Zou S Z, Xia R Y, *et al.* Dissolved organic matter (DOM) dynamics in karst aquifer systems [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1166-1172.
- [36] Yamashita Y, Jaffé R, Maie N, *et al.* Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(5): 1900-1908.
- [37] Senesi N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals: Part II. The fluorescence spectroscopy approach [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1990, **232**: 77-106.
- [38] 黄爽兵, 王焰新, 曹菱, 等. 包气带土壤 DOM 三维荧光表征及对砷污染的指示意义 [J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2012, **37**(3): 605-611.
Huang S B, Wang Y X, Cao L, *et al.* Characterization of DOM from soil in unsaturated zone and its implications on arsenic mobilization into groundwater [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2012, **37**(3): 605-611.
- [39] Wolfe A P, Kaushal S S, Fulton J R, *et al.* Spectrofluorescence of sediment humic substances and historical changes of lacustrine organic matter provenance in response to atmospheric nutrient enrichment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36** (15): 3217-3223.
- [40] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, **46**(1): 38-48.
- [41] Huguet A, Vacher L, Relexans S, *et al.* Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(6): 706-719.
- [42] Nguyet V T M, Goldscheider N. A simplified methodology for mapping groundwater vulnerability and contamination risk, and its first application in a tropical karst area, Vietnam [J]. *Hydrogeology Journal*, 2006, **14**(8): 1666-1675.
- [43] 蔡文良, 许晓毅, 杜嫻, 等. 嘉陵江重庆段 DOM 三维荧光光谱的平行因子分析 [J]. *环境科学研究*, 2012, **25**(3): 276-281.
Cai W L, Xu X Y, Du X, *et al.* Parallel factor analysis with EEM on dissolved organic matter in Chongqing section of Jialing River [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25**(3): 276-281.
- [44] 何小松, 张慧, 黄彩红, 等. 地下水中溶解性有机物的垂直分布特征及成因 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3813-3820.
He X S, Zhang H, Huang C H, *et al.* Vertical distribution characteristics of dissolved organic matter in groundwater and its cause [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3813-3820.
- [45] Cooney T J, Simon K S. Influence of dissolved organic matter and invertebrates on the function of microbial films in groundwater [J]. *Microbial Ecology*, 2009, **58**(3): 599-610.
- [46] 李思悦, 谭香, 徐志方, 等. 湖北丹江口水库主要离子化学季节变化及离子来源分析 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(12): 3353-3359.
Li S Y, Tang X, Xu Z F, *et al.* Seasonal variation in the major ion chemistry and their sources in the Hubei Danjiangkou reservoir, China [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(12): 3353-3359.
- [47] Singh A K, Mondal G C, Kumar S, *et al.* Major ion chemistry, weathering processes and water quality assessment in upper catchment of Damodar River basin, India [J]. *Environmental Geology*, 2008, **54**(4): 745-758.
- [48] Holloway J M, Dahlgren R A, Hansen B, *et al.* Contribution of bedrock nitrogen to high nitrate concentrations in stream water [J]. *Nature*, 1998, **395**(6704): 785-788.
- [49] Baker A, Inverarity R, Charlton M, *et al.* Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: case studies from the ouseburn, ne England [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **124**(1): 57-70.
- [50] Patel-Sorrentino N, Mounier S, Benaim J Y. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers [J]. *Water Research*, 2002, **36**(10): 2571-2581.
- [51] Spencer R G M, Bolton L, Baker A. Freeze/thaw and pH effects on freshwater dissolved organic matter fluorescence and absorbance properties from a number of UK locations [J]. *Water Research*, 2007, **41**(13): 2941-2950.
- [52] Blondel T, Emblanch C, Dudal Y, *et al.* Transit time environmental tracing from dissolved organic matter fluorescence properties in karstic aquifers. Application to different flows of fontaine de vaucluse experimental basin (SE France) [A]. In: Andreo B, Carrasco F, Durán J J, *et al.* (Eds.). *Advances in Research in Karst Media* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. 143-149.
- [53] Baker A, Barnes W L, Smart P L. Variations in the discharge and organic matter content of stalagmite drip waters in Lower Cave, Bristol [J]. *Hydrological Processes*, 1997, **11**(11): 1541-1555.