

东北地区典型湖沼沉积物溶解态有机质组成特征及来源解析: 以库里泡为例*

黄晏宇^{1,2}, 刘婷婷², 王桂燕^{1**}, 储昭升^{2**}, 高思佳², 潘云凤¹, 郑丙辉²

(1: 沈阳药科大学制药工程学院, 沈阳 110016)

(2: 中国环境科学研究院, 湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 北京 100012)

摘要: 溶解态有机质(DOM)是湖泊沉积物的重要组成部分,解析DOM的组成和来源对于深入理解湖泊有机质生物地球化学循环及控制水体富营养化具有重要意义。本研究于2021年5月和8月采集了大庆市库里泡表层及柱状沉积物、泡内水生物(浮游藻类、挺水植物和沉水植物)、岸边土壤、陆生C3和C4植物、禽畜粪便以及城镇污水等样品,分析了样品DOM的稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$)组成及三维荧光光谱特征,并利用IsoSource软件计算了不同来源样品对沉积物DOM的贡献率。结果显示:(1)库里泡内表层沉积物DOM的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 组成存在季节性差异,5月 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 均值分别为 -25.54‰ 和 9.02‰ ,8月分别为 -26.81‰ 和 8.40‰ 。(2)库里泡内柱状沉积物DOM的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 组成在垂直方向存在差异,表层(0~3 cm) $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 均值分别为 -26.58‰ 和 9.04‰ ,深层(3~30 cm)均值分别为 -25.40‰ 和 10.61‰ 。(3)表层沉积物DOM的三维荧光组分存在季节性差异。5月以类腐殖质荧光组分为主,占比为87.89%,HIX和BIX分别为6.27和0.67;8月蛋白质类荧光组分占比为49.58%,HIX和BIX指数均值分别为1.72和0.87。(4)5月表层沉积物DOM外源输入占比为61%,以土壤(21.40%)和城镇污水(18.08%)为主;而8月内源贡献占比稍高(55.10%),且以挺水植物为主(48.68%)。(5)柱状沉积物(0~30 cm)不同深度DOM来源组成相近,主要为城镇污水、沉水植物/藻和挺水植物,贡献率均值分别为42.13%、25.07%和18.53%。整体上,库里泡沉积物DOM来源主要受到流域内人类活动及气候特征的影响,本文研究结果有利于加深对我国东北地区湖泊沉积物有机质迁移转化及累积规律的认识。

关键词: 库里泡;沉积物;溶解态有机质;三维荧光光谱-平行因子分析;碳氮稳定同位素;来源解析

Composition characteristics and source tracing of dissolved organic matter of lacustrine sediment in northeastern China: A case study of Lake Kulipao*

Huang Yanyu^{1,2}, Liu Tingting², Wang Guiyan^{1**}, Chu Zhaosheng^{2**}, Gao Sijia², Pan Yunfeng¹ & Zheng Binghui²

(1: Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, P.R.China)

(2: National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, P.R.China)

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) is one of the important components in lake sediment. Identifying the composition and sources of sediment DOM exerts great significance on the understanding of carbon biogeochemical processes and the eutrophication control of lake. To trace the source of sediment DOM in Lake Kulipao, samples of sediment and potential sources were collected in May and August 2021, including surface and core sediment samples, phytoplankton, macrophytes, C3 and C4 plants, livestock manure and treated effluent. Stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) and fluorescence spectroscopy were applied to characterize the DOM composition of sediment and source samples. Furthermore, contribution rates of different sources to surface and core sediment DOM were calculated using IsoSource software. The calculation results showed that: (1) $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of DOM in surface sediment differed in May (average values of -25.54‰ and 9.02‰) and August (average values of -26.81‰ and 8.40‰). (2) $\delta^{13}\text{C}$ and

* 2023-04-10 收稿;2023-05-25 收修改稿。

国家重大科技专项(2017ZX07401003)资助。

** 通信作者;E-mail: 921151572@qq.com;chuzs@craes.org.cn。

$\delta^{15}\text{N}$ of DOM in core sediment differed in depth, with average values of -26.58‰ and 9.04‰ in depth of 0–3 cm and -25.40‰ and 10.61‰ in depth of 3–30 cm. (3) Fluorescence components of surface sediment DOM were dominated by humic-like component (87.89%) in May, with HIX and BIX values of 6.27 and 0.67. In August, protein-like component increased to 49.58% with HIX and BIX values of 1.72 and 0.87. (4) Source analysis showed that allochthonous DOM (61%) dominated in surface sediment in May, with soil and treated effluent proportions of 21.40% and 18.08%, respectively. In August, proportion of autochthonous DOM increased to 55.10%, with a high contribution of emergent macrophyte (48.68%). (5) The DOM sources of core sediment showed no significant variation with depth, with treated effluent, submerged plant/algae and emergent macrophyte dominating the DOM with proportions of 42.13%, 25.07% and 18.53%, respectively. In a whole, sources of sediment DOM in Lake Kulipao were mainly related to the human activities and climate features. This study can potentially improve the understanding of DOM accumulation and transportation in northeast watersheds of China.

Keywords: Lake Kulipao; sediment; dissolved organic matter; EEM-PARAFAC; carbon and nitrogen stable isotope; source tracing

沉积物是湖泊水生态系统的重要组成部分,是湖泊流域范围内污染物的汇集地。沉积物中的溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)是水体微生物的重要物质能量来源,影响着水生系统的碳循环以及重金属等的生物地球化学过程^[1-2]。同时,沉积物中有机质会通过吸附解吸和微生物分解等过程进入水体,并促进沉积物中氮磷的释放,加剧水体富营养化^[3-5];另一方面,沉积物中有机质含量过高会大量消耗水体中的溶解氧,严重者会导致湖泊形成黑臭水体^[6-7]。因此,开展沉积物中的 DOM 组成特征及来源解析,对于深入理解水生态系统中的物质循环过程及水体富营养化控制具有重要意义。

沉积物中 DOM 的组成特征既受到内源影响,又受到外源输入影响。其中,内源主要来自藻类、细菌和水生植物等生长代谢产生的有机质;外源主要来自周边流域输入,包括陆生植物、土壤、有机化肥、城镇污水等携带的有机质^[8]。DOM 分子结构表征及溯源最常用的方法是稳定同位素技术和光谱技术。其中,稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$)被认为是目前开展有机质溯源及其生化过程研究的最有效工具^[9]。自然环境中的有机质由于物理、生物和化学过程产生碳氮同位素分馏,不同来源的有机质具有不同的同位素特征值,如陆生 C3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-33\text{‰} \sim -24\text{‰}$, C4 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 范围为 $-16\text{‰} \sim -9\text{‰}$, CAM 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 范围为 $-20\text{‰} \sim -10\text{‰}$ ^[10];陆生维管束植物 $\delta^{15}\text{N}$ 范围为 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ ^[11-12]。浮游藻类和水生植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与水体中的无机碳组成有关,如淡水浮游藻类的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围为 $-32\text{‰} \sim -29\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}$ 平均值约为 6.2‰ ^[13-15]。由于不同来源的有机质同位素特征值范围可能存在重叠,采用单一同位素对有机质进行溯源,可能会导致结果的不可靠。因此,常结合多指标进行有机质溯源,比如采用 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 双同位素和 C/N 比等^[18,13,15]。除此之外,紫外-可见光光谱和三维荧光光谱也常用于表征 DOM 的组成特征及来源解析^[16-17]。特别是三维荧光光谱因其高灵敏度,操作简便且对样品无损,已被广泛用于湖泊、河口、湿地、土壤等不同生态系统中 DOM 的结构表征及来源解析^[18-19]。

我国湖泊有机质的溯源研究多集中于东南部经济发达的地区,且以水体 DOM 溯源为主^[20-21],而针对东北地区湖泊沉积物 DOM 的溯源鲜有报道。东北湖区是我国五大湖区之一,特别是松嫩平原地区,水网密集,遍布沼泽湿地;该区域属于温带大陆性季风气候,冬季冰雪覆盖期长达 4~6 个月,3~5 月雪水融化形成径流是区域内湖泊春汛的主要水源之一;夏季湿热多雨,降水量占全年的 70% 以上;同时,松嫩平原又是东北重工业区、粮食生产基地和畜牧业区,土地利用类型多样^[22-24]。区域气候季节差异叠加土地利用类型的多样性,使东北地区流域有机质的迁移转化过程更加复杂。库里泡位于黑龙江省大庆市,是松嫩平原湖区的典型湖泊,其入湖河流——安肇新河是大庆市城镇生活工业纳污水体,流域周边则为沼泽、农业耕地和牧草场交错区,土地利用类型复杂多样。本研究利用碳氮稳定同位素及三维荧光光谱技术,对库里泡 5 月融雪期和 8 月降雨期沉积物中 DOM 的组成特征及来源进行了解析,并结合端元线性混合模型对不同来源样品的贡献率进行了定量分析。研究结果有助于加深对我国东北地区湖泊沉积物 DOM 组成、来源及迁移转化规律的理解。

1 材料与方法

1.1 样品采集与前处理

库里泡主要位于大庆市内,面积约 81 km²,平均水深约 1 m,年平均气温 2.2~4.4℃,11 月到翌年 4 月为冰封期。库里泡周边土地利用类型以耕地为主(图 1),其次是草场和沼泽湿地,周边零散分布着一些村落民居。大庆市内的城镇生活工业区聚集在安肇新河上游,城镇污水通过安肇新河汇入库里泡。

2021 年 5 月和 8 月,采集了库里泡内沉积物样品及周边可能来源有机质样品,包括浮游藻类、水生植物、陆生植物、土壤、城镇污水、禽畜粪便等。其中,沉积物采样点位选取库里泡入口(S1)、中心(S2)和出口(S3)作为代表点位,使用抓斗采泥器分别采集了 3 个点位的表层(0~3 cm)沉积物样品(图 1),并用柱状采泥器采集了 S1 和 S2 点位的柱状沉积物样品,取表层到 30 cm 深度的样品,以 1 cm 厚度进行切分,样品冷藏运回实验室,冷冻干燥处理后,研磨并过筛(孔径 150 μm)备用。采用浮游生物网在 3 个点位(S1、S2、S3)分别富集表层水体中的浮游藻类,样品于-20℃冷冻保存。采集库里泡内优势水生植物,其中挺水植物主要为芦苇、香蒲和水稗草,分别在泡内和岸边多个点位进行采样;沉水植物主要为篦齿眼子菜,分别在 3 个点位(S1、S2、S3)进行采集,样品剪取枝叶,用去离子水洗净后烘干备用。采集库里泡岸边植物,包括碱草、香茅、蒿子等湿生草本植物(C3 植物)以及玉米茎叶(C4 植物),去离子水洗净后烘干剪碎备用。针对植物样品,每个采样点的同种植物采集 3~10 株混合在一起作为单一样品。采集库里泡沿岸 500 m 范围内多处表层土壤样品(包括农田土、草甸土和盐碱地土等),同一点位的土壤样品采集约 5 m² 范围内(0~20 cm 深度)的多点混合样作为该点位样品,样品剔除杂物后 60℃ 烘干,研磨并过筛(孔径 150 μm)备用。采集城镇生活污水和典型工业企业(包括石化、粮食加工和肉质品加工等类型)污水处理后的排水,采样点主要位于安肇新河上游城镇生活及工业区,水样经 GF/F 玻璃纤维滤膜(Whatman,提前 400℃ 灼烧 2 h 去除有机碳,下同)过滤后于-20℃冷冻保存。禽畜养殖业是大庆市的重要产业,研究针对主要禽畜种类(牛、鸡)在养殖场内采集新鲜粪便样品,冷冻干燥后保存备用。

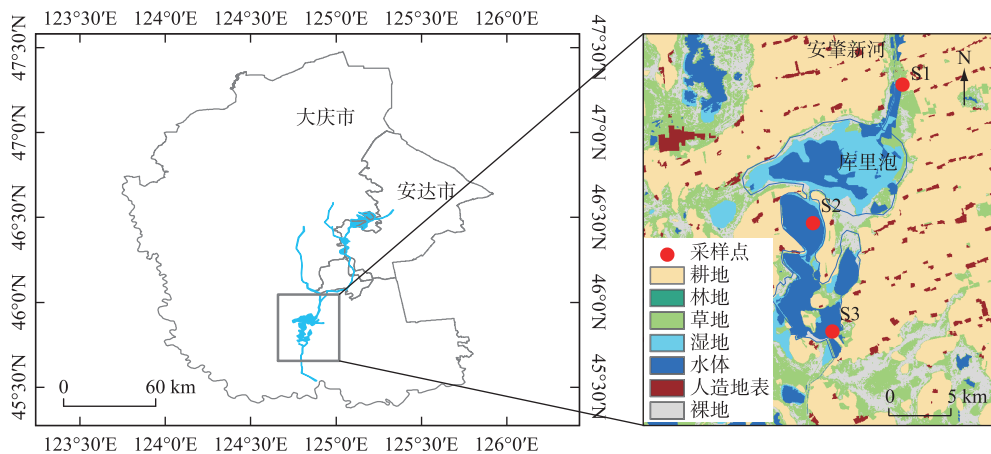


图 1 库里泡流域土地利用类型及沉积物采样点位

Fig.1 Land-use types and sampling sites in Lake Kulipao watershed

1.2 样品测定与分析

1.2.1 DOM 提取 固体样品(沉积物、土壤、植物和禽畜粪便)按 1:10 体积比加入纯水,以 1 mol/L 的 NaOH 调节其 pH 到 8.5(参考库里泡水体 pH 值范围),25℃ 避光震荡 48 h,以 5000 转/min 转速离心 10 min 后,取上清液用 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤,收集滤液用于 DOM 指标测定。液体样品(城镇污水)直接用 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤,收集滤液用于 DOM 指标测定。藻类样品冻融破碎后并过滤,用 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤,收集滤液用于 DOM 指标测定。

1.2.2 沉积物 DOM 碳氮含量测定 取上述沉积物 DOM 提取液测定有机碳(OC)、总氮(TN)和有机氮(ON)含量,其中 OC 使用 TOC 测定仪(SHIMADZU, 日本)进行检测,TN 和 ON 采用连续流动注射仪(SKALAR San++, 荷兰)进行检测。检测结果进一步根据沉积物取样量进行换算,最终含量以%表示。

1.2.3 稳定同位素测定与分析 取沉积物和各端元样品的 DOM 提取液,加入过量 0.5 mol/L 的盐酸酸化 24 h 去除无机碳后,冷冻干燥。冷干后的样品采用同位素质谱仪(Mat 253, Thermo Fisher Scientific)测定碳氮同位素比值。 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 计算方法见附录。

1.2.4 三维荧光光谱测定与分析 取沉积物和各端元样品的 DOM 提取液,测定 DOM 的三维荧光光谱特征,以超纯水作为空白对照。测定仪器为荧光分光光度计(F-7000,HITACHI 日本),仪器光源为 450 W 氙弧灯,PMT 电压为 700 V;激发和发射波长的扫描间隔为 5 nm,扫描速度为 12000 nm/min,扫描波长范围:激发波长(λ_{E_x})为 200~450 nm,发射波长(λ_{E_m})为 250~550 nm。利用 EFC1.2 软件(https://nomresearch.cn/efc/Content_6CN.html) 内置工具包对三维荧光数据进行拉曼归一化处理,获取荧光图谱,开展平行因子分析(PARAFAC)获取荧光组分信息;同时计算荧光光谱指数来判断 DOM 的来源和性质,包括腐殖化指数(humification index, HIX)和自生源指数(biological index, BIX)^[25]。光谱指标具体计算方法及表征意义^[26-27]见附录。

1.2.5 端元样品 DOM 贡献率定量分析 利用软件 IsoSource

1.3.1 (<https://www.epa.gov/eco-research/stable-isotope-mixing-models-estimating-source-proportions>) 定量分析不同端元样品对沉积物 DOM 的贡献率,该软件是基于端元线性混合模型分析来计算不同端元的比例。分析过程中,软件 Increment 和 Tolerance 参数分别设定为 1% 和 0.01%^[28]。

1.3 数据处理与分析

上述指标均做 3 次平行测定,结果分析以平均值表示(误差在 5% 以内)。运用 ArcGIS 10.7、Excel 2013、Origin 8.5 等软件进行数据处理及图表绘制。

2 结果

2.1 沉积物及端元样品 DOM 碳氮同位素组成特征

2.1.1 表层沉积物碳氮含量及同位素组成 库里泡表层沉积物 DOM 有机碳含量的时空分布差异明显(图 2)。5 月有机碳范围为 1.20%~4.93%,均值为 2.47%;8 月沉积物有机碳含量略高于 5 月,范围为 1.74%~5.45%,均值为 3.67%。空间分布上,库里泡沉积物有机碳含量为中心(S2) > 出口(S3) > 入口前(S1),S2 点位有机碳含量约是 S1 点位的 3 倍。总氮和有机氮含量季节变化不明显,但空间差异较大,S2 点位是 S1 点位的 2~3 倍。有机氮含量占总氮的 63.6%~97.3%,均值为 87.4%,说明库里泡沉积物氮素以有机氮为主。

沉积物 C/N 值在一定程度上可以指示有机质的来源,根据文献经验值,C/N 小于 8 时湖泊有机质主要以自生源为主,大于 8 时表明有机质同时受到内外源影响,且 C/N 值越大受到陆源输入的影响越大^[29]。库里泡 5 月表层沉积物有机质 C/N 范围为 3.33~24.65,均值为 15.41(附表 I),且 S1 和 S2 点位的 C/N 远高于 S3 点,显示出明显的外源输入特征,S3 点的 C/N 值则更接近藻类的有机质特征,可能与该点

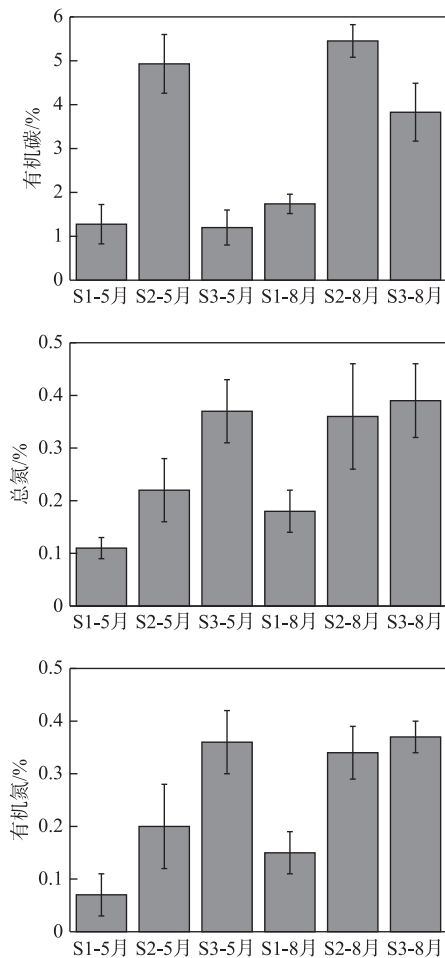


图 2 库里泡表层沉积物的有机碳、总氮和有机氮含量时空差异

Fig.2 Temporal and spatial variation of organic carbon, total nitrogen and organic nitrogen content in Lake Kulipao surface sediment

位水体透明度相对较高导致一些耐低温底栖藻类的生长有关^[30];8月 C/N 范围 10.35~16.04, 均值 12.66, 低于5月。整体上,库里泡表层沉积物有机质同时受外源和内源的影响,且5月外源输入的特征更明显。

库里泡表层沉积物 DOM 的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 组成时空差异较小(附表 I)。5月 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 -25.79‰ ~ -25.21‰ , 均值为 -25.54‰ ; $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 8.87‰ ~ 9.30‰ , 均值为 9.02‰ 。8月 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 -27.27‰ ~ -26.29‰ , 均值为 -26.81‰ ; $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 8.27‰ ~ 8.50‰ , 均值为 8.40‰ 。各端元样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值,整体上位于文献记录值范围内^[31-33],但仍存在区域性差异,如本研究中浮游藻类的 $\delta^{15}\text{N}$ 值高于我国东江藻类 $\delta^{15}\text{N}$ 值(3.7‰ ~ 13.6‰)^[34],土壤有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值高于我国鄱阳湖流域的土壤值($3.79\text{‰} \pm 0.37\text{‰}$)^[35]。这表明,直接引用文献同位素值进行有机质来源解析,可能会导致结果误差较大。不同端元样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围存在一定程度的重叠,但结合 $\delta^{15}\text{N}$ 进行比较,整体上可进行区分(图3)。表层沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值处于端元样品的同位素值范围内,且5月沉积物的同位素值与土壤和城镇污水均值较为相似,表明外源输入对沉积物 DOM 的影响较大;8月则与水生植物最为接近,显示内源有机质可能为主要来源。

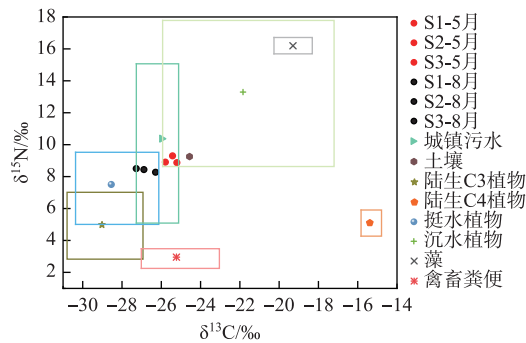


图3 表层沉积物及端元 DOM 的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 均值分布(边框代表各端元同位素值范围)

Fig.3 Plot of $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{15}\text{N}$ for DOM of sediment and end-members samples

(the colored rectangles represent the standard deviations of the average value of each end-member)

2.1.2 沉积物 DOM 碳氮同位素组成的垂直分布特征 本研究分析了8月库里泡入口前(S1)和中心(S2)点位沉积物有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的垂直分布特征(图4)。在0~30 cm 深度范围内,S1 点位 $\delta^{13}\text{C}$ 的范围为 -21.34‰ ~ -26.19‰ , 均值 -24.92‰ ; S2 点位 $\delta^{13}\text{C}$ 的范围为 -24.50‰ ~ -26.88‰ , 均值 -25.15‰ 。S1 和 S2 点位的 $\delta^{13}\text{C}$ 差异较小,且在垂直方向分布规律一致。在表层0~2 cm 左右的 $\delta^{13}\text{C}$ 均值约为 -26.58‰ ,3 cm 左右 $\delta^{13}\text{C}$ 升高至 -25.40‰ 左右,且随着深度继续增加, $\delta^{13}\text{C}$ 整体上没有较大波动。S1 和 S2 点位的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在垂直方向分布差异明显。S1 点位的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在0~25 cm 深度范围为 7.22‰ ~ 9.70‰ , 均值为 8.30‰ ; 25~30 cm 深度 $\delta^{15}\text{N}$ 值上升明显,均值达到 10.55‰ 。S2 点位的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在表层3 cm 内的范围为 8.50‰ ~ 9.42‰ , 均值为 9.04‰ ; 3 cm 深度以下, $\delta^{15}\text{N}$ 值整体高于表层,波动范围为 9.13‰ ~ 11.80‰ , 均值为 10.61‰ 。S1 和 S2 柱状沉积物在不同深度 $\delta^{15}\text{N}$ 的差异,可能与其有机质来源变化有关^[36]。

2.2 表层沉积物及端元样品 DOM 光谱特征

2.2.1 DOM 三维荧光组分解析 采用平行因子法(PARAFAC)对沉积物 and 不同来源样品 DOM 进行解析,提取出3种荧光组分(附图 I)。其中,组分1 荧光峰为 $E_x = 250\text{ nm}$, $E_m = 415\text{ nm}$,表示类富里酸组分,与传统荧光图谱中的 A 峰相近,广泛存在于湖泊河流、湿地和农业环境中^[37-38];组分2 荧光峰为 $E_x = 225/275\text{ nm}$, $E_m = 335\text{ nm}$,表示类色氨酸组分,对应传统的 T 峰,主要来自于微生物的代谢产物^[39];组分3 荧光峰为 $E_x = 375\text{ nm}$, $E_m = 460\text{ nm}$,表示类腐殖酸组分,对应传统的 C 峰,主要为陆源腐殖质^[40]。

2.2.2 沉积物及端元样品 DOM 荧光组成及光谱指数 库里泡表层沉积物 DOM 荧光组分比例及光谱指数无明显空间差异,但季节差异明显(附表 II)。其中,5月 S1~S3 点位的组分1 比例均值范围为 76.40% ~ 80.64% ,组分2 比例均值范围为 10.47% ~ 13.48% ,组分3 比例均值范围为 8.19% ~ 11.23% ;荧光组分中类腐殖质组分(组分1+组分3)均值为 87.89% ,表明沉积物 DOM 可能主要来自外源输入。HIX 和 BIX 均值分别

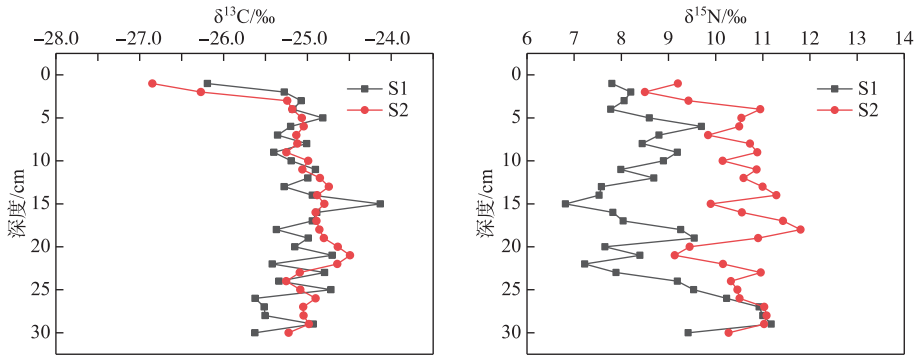


图4 库里泡入口(S1)和中心(S2)沉积物有机质 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 的垂直分布

Fig.4 Vertical distribution of $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ in Lake Kulipao sediment (S1 and S2 sites)

为 6.27 和 0.67,表明 5 月表层沉积物 DOM 来源为内外源混合,但以外源输入为主^[27,41]。8 月 S1~S3 的组分 1 比例均值范围为 37.93%~41.61%,组分 2 比例均值范围为 47.83%~51.95%,组分 3 比例均值范围为 10.12%~11.56%;8 月表层沉积物 DOM 的蛋白质荧光组分(组分 2)比例相对于 5 月明显上升,这与其 HIX 和 BIX 指数特征相一致,表明沉积物中新鲜有机质的比例增加,DOM 主要由内源产生。

不同来源有机质样品中,土壤和农作物秸秆的 DOM 腐殖化程度最高(附表 II),其腐殖类荧光组分(组分 1+组分 3)比例高于 90%,与其 HIX 和 BIX 特征一致,其中土壤 DOM 的 HIX 和 BIX 值与文献记录较为相近,分别为 6.56~8.26 和 0.61~0.67^[42]。岸边湿生植物(C3 植物)和城镇污水的腐殖化程度进一步降低,其 HIX 和 BIX 值显示具有一定的可生化性,城镇污水的 HIX 和 BIX 值与文献记录值较为相近(HIX 值=1.13, BIX 值=1.27)^[43]。腐殖化程度最低的为挺水植物、沉水植物、藻类和禽畜粪便,文献记录的藻类和禽畜粪便的 HIX 值范围分别为 0.4~2.46 和 0.62~2.42, BIX 值范围分别为 0.65~1.00 和 0.79~0.94^[42-43],本文结果与其较为相近。

本研究通过比较沉积物和各端元样品有机质的荧光特征值,定性了评估沉积物 DOM 的可能来源。根据表层沉积物和各端元 DOM 的 HIX 和 BIX 分布特征(图 5),库里泡 5 月表层沉积物 DOM 的光谱指数与土壤最为接近,表明枯水期表层沉积物有机质来源较为单一,主要为陆源输入。8 月表层沉积物 DOM 的光谱指数与水生植物、藻类和禽畜粪便较为相近,表明丰水期表层沉积物有机质来源较为多元化,且以内源为主。基于三维荧光的有机质来源定性解析结果与同位素较为一致。

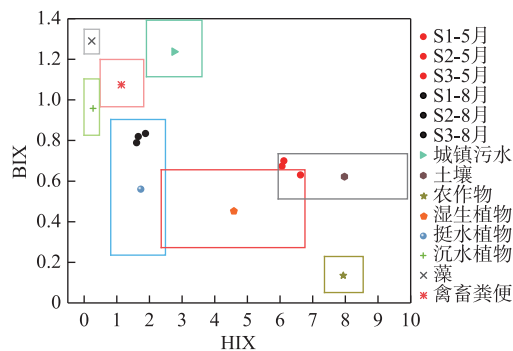


图5 表层沉积物和端元样品 DOM 的 BIX 和 HIX 均值分布(边框代表各端元值范围)

Fig.5 Plot of HIX versus BIX for DOM of sediment and end-members samples (the colored rectangles represent the standard deviations of the average value of each end-member)

2.3 沉积物 DOM 来源定量解析

2.3.1 基于同位素指标的沉积物 DOM 来源解析 端元样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 分布特征显示(图 3),陆生 C4 植物(玉米秸秆)与沉积物 DOM 的同位素值特征相差较大,不是沉积物有机质的主要来源;另外,藻类的同位素值位于沉水植物特征值范围内。根据端元线性混合模型的端元设置规则^[44],本研究在 DOM 来源解析时去除陆生 C4 植物,并将藻类与沉水植物合并为同一端元。因此,共设置城镇污水、土壤、禽畜粪便、陆生 C3 植物、挺水植物和沉水植物/藻 6 个端元,利用 IsoSource 软件计算各端元样品对表层沉积物和柱状沉积物 DOM 的贡献率。结果显示(图 6),库里泡入口前(S1)表层沉积物的 DOM 来源受季节变化影响较小,其中,各端元样品中贡献率最高的为城镇污水,5 月和 8 月的贡献率均值为 21.50%;其次为土壤、挺水植物、陆生 C3 植物和沉水植物/藻,贡献率均值分别为 19.50%、19.25%、17.35%和 15.05%;禽畜粪便的贡献率均值最低,为 7.35%。库里泡内点位(S2 和 S3)表层沉积物的 DOM 来源受季节变化影响较大。S2 点位 5 月和 8 月均以挺水植物为 DOM 的主要来源,贡献率分别为 27.9%和 57.40%;其次为城镇污水和沉水植物/藻,5 月贡献率均为 19.90%,8 月贡献率分别为 25.20%和 5.60%。S3 点位 5 月以土壤为 DOM 的主要来源(27.40%),8 月则以挺水植物为主要来源(39.90%)。

柱状沉积物样品反映了湖泊流域有机质迁移过程的历史变化,本研究分析了库里泡中心(S2)柱状沉积物样品有机质来源的垂直分布特征。结果(图 7)显示,DOM 来源比例在不同深度上较为相近,主要为城镇污水、沉水植物/藻和挺水植物,贡献率均值分别为 42.13%、25.07%和 18.53%;且不同深度,城镇污水的贡献率均为最高,但整体上,内源与外源的贡献比例相近。城镇污水的高贡献率与库里泡历史以来的水环境功能有关。库里泡与其上游安肇新河是大庆市人工挖掘的排污干渠,大庆市内的生活工业污水均通过安肇新河汇集于库里泡^[45]。相对于深层沉积物,库里泡表层沉积物(0~2 cm)DOM 来源中城镇污水占比下降到约 22.55%(图 6),这可能与近些年来大庆市城镇污水排放提标改造有关^[46]。

2.3.2 基于荧光指标的表层沉积物 DOM 来源解析 研究表明,以荧光组分进行 DOM 来源解析时,综合指标比单一指标更可靠,如腐殖质组分与蛋白类组分比值、HIX、BIX 和荧光指数(FI)等指标^[42,47],本研究以 HIX 和 BIX 为参数开展端元线性混合模型分析。此外,根据端元样品的 HIX、BIX 分布特征(图 5),5 月沉积物 DOM 溯源分析中去除沉水植物和藻类端元,8 月去除土壤和农作物(玉米秸秆)端元。

溯源结果(图 8)显示,表层沉积物 DOM 空间差异较小,但季节差异明显。5 月各端元样品中贡献率最高的为土

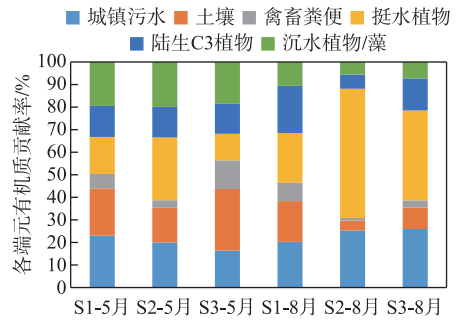


图 6 各端元样品表层沉积物 DOM 的贡献率 (基于碳、氮稳定同位素)

Fig.6 Contribution rates of end-member samples to surface sediment DOM (based on stable isotopes)

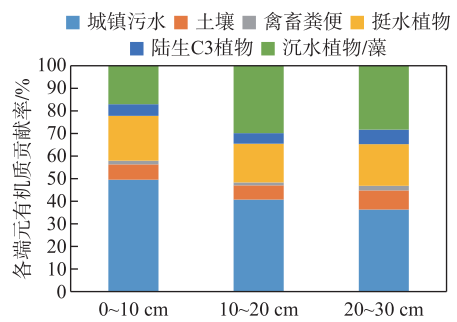


图 7 库里泡内柱状沉积物不同深度 DOM 来源贡献比

Fig.7 Contribution rates of end-member samples to core sediment DOM in different depths

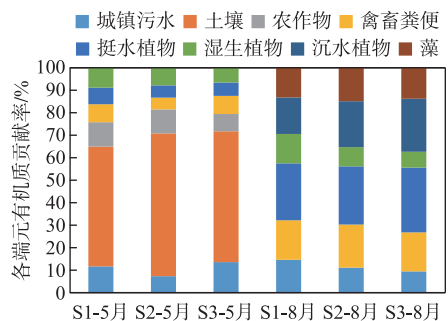


图 8 各端元样品表层沉积物 DOM 贡献率 (基于荧光指标)

Fig.8 Contribution rates of end-member samples to surface sediment DOM (based on fluorescence index)

壤, S1~S3 点位的贡献率均值为 58.43%; 其次是城镇污水和农作物秸秆, 均值分别为 10.70% 和 9.77%。整体上, 5 月以外源输入为主, 贡献率高达 86.00%。8 月挺水植物和沉水植物的贡献率相对较高, 贡献率均值分别为 27.37% 和 20.67%; 其次为禽畜粪便和藻类, 贡献率均值分别为 18.43% 和 14.23%。因此, 8 月表层沉积物 DOM 主要为内源产生, 贡献率达 69.77%。

3 讨论

3.1 同位素与光谱指标用于 DOM 溯源结果的差异性分析

本研究基于同位素和光谱指标进行 DOM 溯源的定性结果整体较为一致, 即 5 月库里泡表层沉积物 DOM 主要来自外源输入, 而 8 月则以内源产生为主。但是, 基于两种指标得出的各端元贡献比例差异较大。以库里泡内点位 (S2、S3) 分析, 同位素溯源结果 (图 6) 显示, 5 月外源总贡献比例为 61%, 以土壤 (21.40%) 和城镇污水 (18.08%) 为主; 8 月内源贡献比例稍高 (55.10%), 且以挺水植物为主 (48.68%)。光谱指标结果 (图 8) 显示, 5 月外源总贡献比例为 87.10%, 以土壤 (60.95%) 为主; 8 月内源贡献占较大比例 (70.70%), 且以挺水植物 (28.35%) 和沉水植物 (22.85%) 为主。

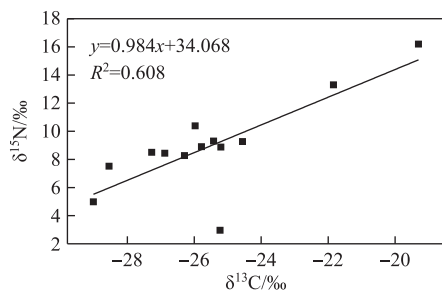


图 9 沉积物及端元样品有机质 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的线性相关性

Fig.9 The linear fitting curves between $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of sediment and source DOM

稳定同位素和三维荧光光谱均已被广泛应用于不同环境有机质的表征及来源解析, 两者各有优缺点, 其中 $\delta^{13}\text{C}$ 因在生化过程中变化较小, 是目前有机质溯源最为可靠的指标^[47]。 $\delta^{15}\text{N}$ 用于有机质溯源时的局限性主要是因为样品酸化前处理过程无法去除无机氮, 而相对于有机氮, 无机氮的同位素值在生化过程中分馏现象明显, 因此当样品中无机氮的比例较高时, 利用 $\delta^{15}\text{N}$ 值进行有机质溯源可能会导致结果误差较大^[48-49]。本研究中, 库里泡表层沉积物以有机氮为主, 库内沉积物有机氮比例高达 97.3%, 且沉积物及各端元样品 (根据图 4, 去除了 C4 植物端元) DOM 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 显示出较强的相关性 ($R^2 = 0.61$, $P < 0.05$) (图 9), 说明沉积物 DOM 的碳氮同位素组成具有一定保守性^[50], 基于此对其来源进行解析的结果较为可靠。三维荧光指标多用于水体 DOM 来源的定性定量分析, 在沉积物 DOM 的研究中则多用于 DOM 的定性表征^[51-52]。

这主要因为在河流湖泊等水体中, DOM 在小区域范围的水力停留时间相对较短, 生物降解、光降解等过程的影响较小, DOM 的来源解析多基于其在水体中的物理混合过程^[42]。而沉积物中 DOM 的累积过程时间较长, 微生物介导的矿化或腐殖化过程会导致 DOM 光谱特征发生变化, 因此用于 DOM 的溯源时不能准确反映原有样品的光谱特征^[53]。除了自然环境中 DOM 生化过程的影响, 沉积物 DOM 的提取过程也是影响研究结果的一个重要因素。目前沉积物 DOM 提取方法主要为碱提或水提法, 其中碱提过程因能提取出沉积物中的大部分有机质, 常被认为是沉积物有机质中最具代表性的组分^[47]。然而强碱处理过程可能会改变 DOM 化学特征, 如使酯键或酰胺键断裂等, 导致光谱指标发生变化^[47]; 另外, 有研究显示该方法提取的有机质组分中, 木质素或多酚类物质比例更高^[54], 可能会导致溯源结果的偏差。本研究以纯水 (pH=8.5) 提取沉积物中的 DOM, 对沉积物有机质的影响相对较小, 且更能反映沉积物 DOM 的解吸过程。综上, 光谱特征作为表征 DOM 特征的一个维度, 可用于定性分析沉积物 DOM 的组成特征, 碳氮稳定同位素用于库里泡沉积物水提 DOM 来源解析的结果更为可靠。在未来的研究中, 加强不同水体和沉积物环境中 DOM 迁移转化过程机制研究, 建立更稳定保守的 DOM 指标, 有助于更准确地解析 DOM 的特征和来源。

3.2 库里泡 DOM 组成及来源影响因素分析

我国内陆湖泊多为“河—湖”生态系统, 沉积物 DOM 组成同时受到河流输入、人类活动、周边土地利用类型和湖泊内生态特征等因素的影响, 且不同湖泊沉积物 DOM 来源具有区域性差异。本研究中, 库里泡沉积物 DOM 受人类活动和湖内初级生产力影响较大, 其入湖河流历史以来均为城镇污水体, 导致工业、生

活污水中难降解有机质在深层沉积物中累积量较大(图7);同时,湖泊内水生维管束植物生物量高,植物残体在沉积物中累积量也较大(图7)。其他地区的湖泊中,云贵高原典型湖泊滇池,受人类影响程度较高,其沉积物中腐殖质来源主要为城镇污水和农业面源等陆源有机质^[55];蒙新高原湖泊呼伦湖为典型的草原型湖泊,水体沉积物有机质来源主要为周边土壤^[56];鄱阳湖及其入湖河流则受到土地利用类型和湖泊初级生产力的影响,其沉积物有机质来源主要为土壤有机质、水生植物和浮游植物^[57]。其他水生生态类型中,河口区域受到关注较多,因受到海陆交互作用影响,其沉积物有机质同时来自陆源有机质和海洋有机质,且两种来源比例受空间差异影响较大^[58-59]。

库里泡表层沉积物 DOM 组成特征及来源的季节性差异与其气候特征有关。库里泡作为我国东北松嫩平原地区的典型湖泊,有长达近6个月的低温期,5月表层沉积物中的有机质主要是之前冬春季累积的腐殖化程度较高的有机质,同时沉积物中微生物代谢活性较低,导致新生有机质含量较少;而8月气温升高,湖泊内初级生产力较高,且微生物代谢活跃,表层沉积物新生有机质含量较高。此外,融雪和降雨是东北地区湖泊的主要补给水源,5月融雪期形成春汛,雪水径流携带冬春季累积的大量陆源有机质进入水体和沉积物中,使得沉积物 DOM 显示出明显的土壤有机质特征(图6,8);而由于雪水径流在一定程度上“透支”了土壤中的有机质^[60],8月降雨期随雨水径流进入湖泊的有机质相对5月明显减少(图6,8)。目前,仅有少量研究探索了我国湖泊沉积物 DOM 特征及来源的季节性差异,如巢湖沉积物 HIX 值冬季(3.55)高于夏季(1.38),与其 DOM 来源相一致,即冬季主要来自陆源输入,夏季主要来自浮游植物^[61];呼伦湖沉积物 DOM 组成季节差异较小,其 HIX 值范围为 6.02~6.87,与其高陆源输入比例相一致(80%)^[56]。此外,北方湖泊沉积物腐殖化程度整体上高于南方湖泊。本研究中库里泡表层沉积物 HIX 均值5月和8月分别为 6.60 和 1.72,与北方呼伦湖的 HIX 均值较接近(6.40),但高于安徽巢湖春季(0.76)和夏季(1.38)的 HIX^[61]以及深圳茜坑水库10月沉积物的 HIX(0.49)^[62]。北方湖泊沉积物较高的腐殖化程度与其较高的有机碳含量相一致,本研究中库里泡沉积物有机碳含量均值为 3.07%,与我国北方典型湖泊有机碳含量相近,如东北地区的镜泊湖(3.40%)^[63]和山口湖(4.99%)^[64]、蒙新高原湖区呼伦湖(2.56%)^[56]和乌梁素海(1.18%)^[65],高于我国气温相对较高的南方湖泊沉积物的有机碳含量,如太湖(0.66%)^[66]、鄱阳湖(0.92%)^[67]和滇池(0.32%)^[55]。

4 结论

本研究基于碳氮稳定同位素和三维荧光光谱指标,探索了库里泡沉积物水提 DOM 特征及来源的季节性差异,得出以下主要结论:

1) 基于三维荧光光谱定性分析显示,库里泡内表层沉积物 DOM 组成存在季节性差异。5月以类腐殖质荧光组分为主,占比为 87.89%,HIX 和 BIX 分别为 6.27 和 0.67,表明沉积物腐殖化程度较高;8月蛋白类荧光组分占比为 49.58%,HIX 和 BIX 指数均值分别为 1.72 和 0.87,表明沉积物中新生有机质组分增加。

2) 基于碳氮稳定同位素的端元混合模型定量解析显示,5月库里泡表层沉积物 DOM 外源输入占比为 61%,以土壤(21.40%)和城镇污水(18.08%)为主;8月内源贡献占比稍高(55.10%),且以挺水植物为主(48.68%)。深层沉积物中 DOM 则主要体现为污水有机质和水生植物残体的长期累积,占比分别为 42.13% 和 43.6%。

3) 库里泡沉积物 DOM 组成及来源受人类活动、土地利用类型和湖内生态特征的综合影响,且受东北地区气候的影响具有明显的季节性差异,低温期及融雪期促进了外源有机质的输入和累积,夏季高温期提高了湖内初级生产力和微生物代谢产物的比例。

5 附录

附表 I ~ II 和附图 I 见电子版(DOI: 10.18307/2024.0128)。

6 参考文献

- [1] Seekell DA, Lapierre JF, Cheruvilil KS. A geography of lake carbon cycling. *Limnology and Oceanography: Letters*, 2018, 3(3): 49-56. DOI: 10.1002/lol2.10078.
- [2] Ren HY, Ma FY, Yao X *et al.* Multi-spectroscopic investigation on the spatial distribution and copper binding ability of sediment dissolved

- organic matter in Nansi Lake, China. *Journal of Hydrology*, 2020, **591**: 125289. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2020.125289.
- [3] Wang SR, Jiao LX, Yang SW *et al.* Organic matter compositions and DOM release from the sediments of the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China. *Applied Geochemistry*, 2011, **26**(8): 1458-1463. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2011.05.019.
- [4] Jiang T, Bravo AG, Skyllberg U *et al.* Influence of dissolved organic matter (DOM) characteristics on dissolved mercury (Hg) species composition in sediment porewater of lakes from southwest China. *Water Research*, 2018, **146**: 146-158. DOI: 10.1016/j.watres.2018.08.054.
- [5] Le Moal M, Gascuel-Oudou C, Ménesguen A *et al.* Eutrophication: A new wine in an old bottle? *Science of the Total Environment*, 2019, **651**(pt1): 1-11. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.139.
- [6] Cao JX, Sun Q, Zhao DH *et al.* A critical review of the appearance of black-odorous waterbodies in China and treatment methods. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **385**: 121511. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121511.
- [7] Liang ZW, Fang WW, Luo YK *et al.* Mechanistic insights into organic carbon-driven water blackening and odorization of urban rivers. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **405**: 124663. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124663.
- [8] Derrien M, Cabrera FA, Tavera NL *et al.* Sources and distribution of organic matter along the Ring of Cenotes, Yucatan, Mexico: Sterol markers and statistical approaches. *Science of the Total Environment*, 2015, **511**: 223-229. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.053.
- [9] Toming K, Tuvikene L, Vilbaste S *et al.* Contributions of autochthonous and allochthonous sources to dissolved organic matter in a large, shallow, eutrophic lake with a highly calcareous catchment. *Limnology and Oceanography*, 2013, **58**: 1259-1270. DOI: 10.4319/lo.2013.58.4.1259.
- [10] Pancost RD, Boot CS. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, 2004, **92**(1/2/3/4): 239-261. DOI: 10.1016/j.marchem.2004.06.029.
- [11] Hu JF, Peng PA, Jia GD *et al.* Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River Estuary and adjacent shelf, Southern China. *Marine Chemistry*, 2006, **98**(2/3/4): 274-285. DOI: 10.1016/j.marchem.2005.03.008.
- [12] Zhao CY, Jiang ZJ, Wu YC *et al.* Origins of sediment organic matter and their contributions at three contrasting wetlands in a coastal semi-enclosed ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **139**: 32-39. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.12.008.
- [13] Middelburg JJ, Herman PMJ. Organic matter processing in tidal estuaries. *Marine Chemistry*, 2007, **106**(1/2): 127-147. DOI: 10.1016/j.marchem.2006.02.007.
- [14] Krishna MS, Naidu SA, Subbaiah CV *et al.* Sources, distribution and preservation of organic matter in a tropical estuary (Godavari, India). *Estuaries and Coasts*, 2015, **38**(3): 1032-1047. DOI: 10.1007/s12237-014-9859-5.
- [15] Li Y, Zhang HB, Tu C *et al.* Sources and fate of organic carbon and nitrogen from land to ocean: Identified by coupling stable isotopes with C/N ratio. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016, **181**: 114-122. DOI: 10.1016/j.ecss.2016.08.024.
- [16] Birdwell JE, Engel AS. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 2010, **41**(3): 270-280. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2009.11.002.
- [17] Li YP, Wang SR, Zhang L *et al.* Composition and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from the sediment of Erhai Lake in China. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, **14**(9): 1599-1611. DOI: 10.1007/s11368-014-0916-2.
- [18] Maie N, Scully NM, Pisani O *et al.* Composition of a protein-like fluorophore of dissolved organic matter in coastal wetland and estuarine ecosystems. *Water Research*, 2007, **41**(3): 563-570. DOI: 10.1016/j.watres.2006.11.006.
- [19] Zi YY, Kong F, Long XM *et al.* Three dimensional fluorescent characteristics of soil dissolved organic matter (DOM) in Jiaozhou Bay coastal wetlands, China. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, **27**: 3871-3881. DOI: 10.13287/j.1001-9332.201612.027. [訾园园, 孔范, 龙郗敏等. 胶州湾滨海湿地土壤溶解性有机质的三维荧光特性. *应用生态学报*, 2016, **27**: 3871-3881.]
- [20] Yan MQ, Ma J, Zhang CY *et al.* Optical property of dissolved organic matters (DOMs) and its link to the presence of metal ions in surface freshwaters in China. *Chemosphere*, 2017, **188**: 502-509. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.001.
- [21] Du YX, Lu YH, Roebuck JA *et al.* Direct versus indirect effects of human activities on dissolved organic matter in highly impacted lakes. *Science of the Total Environment*, 2021, **752**: 141839. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141839.
- [22] 邢伟. 我国东北地区沼泽湿地碳累积研究[学位论文]. 长春: 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 2017.
- [23] 彭莉. 东北寒区积雪特性参数分析及积雪模型构建[学位论文]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2018.
- [24] Guo EL. Forecasting the water inflow in spring flood season with the discharge in the first ice age as the factor. *Water Resources & Hydropower of Northeast China*, 2008, **26**(3): 38-39. [郭恩来. 以初冰期流量为因子预报春汛来水量. *东北水利水电*, 2008, **26**(3): 38-39.]
- [25] Hur J, Lee DH, Shin HS. Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(10): 1091-1099. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2009.07.003.
- [26] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**: 742-746. DOI: 10.1021/es0155276.
- [27] Huguet A, Vacher L, Relexans S *et al.* Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*,

- 2009, **40**(6): 706-719. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2009.03.002.
- [28] Phillips DL, Gregg JW. Source partitioning using stable isotopes: Coping with too many sources. *Oecologia*, 2003, **136**(2): 261-269. DOI: 10.1007/s00442-003-1218-3.
- [29] Meyers PA. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 1994, **114**(3/4): 289-302. DOI: 10.1016/0009-2541(94)90059-0.
- [30] Liu Q, Pang Y, Xiang S *et al.* Distribution characteristics and source analysis of organic matter in surface sediments of Luoma Lake. *China Environmental Science*, 2021, **41**(10): 4850-4856. [刘倩, 庞燕, 项颂等. 骆马湖表层沉积物有机质分布特征及来源解析. 中国环境科学, 2021, **41**(10): 4850-4856.]
- [31] Kendall C, Silva SR, Kelly VJ. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrological Processes*, 2001, **15**(7): 1301-1346.
- [32] Wu XD, Wu B, Jiang MY *et al.* Distribution, sources and burial flux of sedimentary organic matter in the East China Sea. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2020, **38**(5): 1488-1501. DOI: 10.1007/s00343-020-0037-2.
- [33] Zhou ZK, Wang YP, Yang H *et al.* Sedimentary record of nutrients and sources of organic matter in the Shuanglong Reservoir, Dianchi watershed, China. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, **28**(14): 17763-17774. DOI: 10.1007/s11356-020-12085-0.
- [34] 李星. 东江干流有机质的碳氮同位素分布特征及溯源应用[学位论文]. 广州: 暨南大学, 2015.
- [35] Liang Y, Xiao HY, Liu XZ *et al.* Carbon and nitrogen stable isotopes tracing nitrogen pollution in major flooding season in Lake Bang, Lake Poyang Basin. *J Lake Sci*, 2018, **30**(4): 957-966. DOI: 10.18307/2018.0409. [梁越, 肖化云, 刘小真等. 碳氮稳定同位素示踪鄱阳湖流域蚌湖丰水期的氮污染. 湖泊科学, 2018, **30**(4): 957-966.]
- [36] Ling JH, Zhang YZ, Wang MH *et al.* Characteristics of carbon and nitrogen in the downstream columnar sediment of Maozhou River, Shenzhen. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5081-5089. DOI: 10.13227/j.hjcx.201704285. [凌郡鸿, 张依章, 王民浩等. 深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征. 环境科学, 2017, **38**(12): 5081-5089.]
- [37] Coble PG, Del Castillo CE, Avril B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1998, **45**(10/11): 2195-2223. DOI: 10.1016/S0967-0645(98)00068-X.
- [38] Zhou L, Zhou YQ, Zhang YL *et al.* Characterizing sources and composition of chromophoric dissolved organic matter in a key drinking water reservoir Lake Tianmu. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3709-3718. DOI: 10.13227/j.hjcx.202012280. [周蕾, 周永强, 张运林等. 重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征. 环境科学, 2021, **42**(8): 3709-3718.]
- [39] Zhao Y, Song K, Wen Z *et al.* Seasonal characterization of CDOM for lakes in semiarid regions of Northeast China using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Biogeosciences*, 2015, **13**: 1635-1645. DOI: 10.5194/BG-13-1635-2016.
- [40] Yao X, Zhang YL, Zhu GW *et al.* Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries. *Chemosphere*, 2011, **82**(2): 145-155. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.049.
- [41] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M *et al.* Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 1999, **38**(1): 45-50. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00166-0.
- [42] Lee MH, Lee SY, Yoo HY *et al.* Comparing optical versus chromatographic descriptors of dissolved organic matter (DOM) for tracking the non-point sources in rural watersheds. *Ecological Indicators*, 2020, **117**: 106682. DOI: 10.1016/j.ecolind.2020.106682.
- [43] Lee MH, Lee YK, Derrien M *et al.* 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. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115006.
- [44] Phillips DL, Newsome SD, Gregg JW. Combining sources in stable isotope mixing models: Alternative methods. *Oecologia*, 2005, **144**: 520-527. DOI: 10.1007/s00442-004-1816-8.
- [45] 杨双. 大庆库里泡藻类植物群落结构多样性变化研究[学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2016: 1-99.
- [46] Sun B. Research on the impact of Anzhaoxin River and its detention area on the water ecological environment. *Heilongjiang Water Conservancy Science and Technology*, 2014, **42**(8): 8-11. [孙飏. 安肇新河及其滞洪区对水生态环境的影响研究. 黑龙江水利科技, 2014, **42**(8): 8-11.]
- [47] Derrien M, Kim MS, Ock G *et al.* Estimation of different source contributions to sediment organic matter in an agricultural-forested watershed using end member mixing analyses based on stable isotope ratios and fluorescence spectroscopy. *Science of the Total Environment*, 2018, **618**: 569-578. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.067.
- [48] Bianchi TS, Canuel EA. Chemical biomarkers in aquatic ecosystems[Dissertation]. Princeton: Princeton University, 2011.
- [49] Wang X, Wu XY, Chen M *et al.* Isotopic constraint on the sources and biogeochemical cycling of nitrate in the Jiulong River Estuary. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2021, **126**(3). DOI: 10.1029/2020JG005850.
- [50] Dan SF, Liu SM, Yang B *et al.* Geochemical discrimination of bulk organic matter in surface sediments of the Cross River Estuary system and adjacent shelf, South East Nigeria (West Africa). *Science of the Total Environment*, 2019, **678**: 351-368. DOI: 10.1016/j.scitotenv.

- 2019.04.422.
- [51] Luo YQ, Wan ZW, Yan CX *et al.* Spectral characteristics of dissolved organic matter in sediments from Poyang Lake. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 847-858. DOI: 10.13227/j.hjxx.202106048. [罗燕清, 万智巍, 晏彩霞等. 鄱阳湖沉积物溶解性有机质光谱特性. 环境科学, 2022, **43**(2): 847-858.]
- [52] Cheng YX, Zhao K, Zhang Y *et al.* Fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter sediment. *Environmental Science*, 2022, **43**(4): 5081-5089. DOI: 10.13227/j.hjxx.202108136. [程云轩, 赵可, 张越等. 松花湖沉积物溶解性有机质荧光光谱特性. 环境科学, 2022, **43**(4): 5081-5089.]
- [53] Lee MH, Osburn CL, Shin KH *et al.* New insight into the applicability of spectroscopic indices for dissolved organic matter (DOM) source discrimination in aquatic systems affected by biogeochemical processes. *Water Research*, 2018, **147**: 164-176. DOI: 10.1016/j.watres.2018.09.048.
- [54] Lehmann J, Kleber M. The contentious nature of soil organic matter. *Nature*, 2015, **528**: 60-68. DOI: 10.1038/nature16069.
- [55] 程庆霖. 高原湖泊沉积物有机碳、氮来源与表征——以滇池为例 [学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2014.
- [56] Wang WW, Wang SH, Jiang X *et al.* Occurrence characteristics and sources analysis of sediment organic matter of Lake Hulun by multiple methods. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(2): 305-318. [王雯雯, 王书航, 姜霞等. 多方法研究呼伦湖表层沉积物有机质的赋存特征及来源. 环境科学研究, 2021, **34**(2): 305-318.]
- [57] Wang ML, Lai JP, Hu KT *et al.* Compositions and sources of stable organic carbon and nitrogen isotopes in surface sediments of Poyang Lake. *China Environment Science*, 2014, **34**(4): 1019-1025. [王毛兰, 赖建平, 胡珂图等. 鄱阳湖表层沉积物有机碳、氮同位素特征及其来源分析. 中国环境科学, 2014, **34**(4): 1019-1025.]
- [58] Chen QQ, Zhou JZ, Meng Y *et al.* Organic carbon accumulation effect of salt marsh beach surface evolution in the Yangtze River Estuary. *Progress in Natural Science*, 2007, **17**(5): 614-623. [陈庆强, 周菊珍, 孟翔等. 长江口盐沼滩面演化的有机碳累积效应. 自然科学进展, 2007, **17**(5): 614-623.]
- [59] Shang BW, Wu YC, Jiang ZJ *et al.* Characteristics and sources of organic matter in sediments of the Pearl River Estuary: Carbon storage implications. *Journal of Tropical Oceanography*, 2022, **41**(3): 16-28. DOI: 10.11978/2021142. [商博文, 吴云超, 江志坚等. 珠江口沉积物有机质特征、来源及其对碳存储的意义. 热带海洋学报, 2022, **41**(3): 16-28.]
- [60] Goodman KJ, Baker MA, Wurtsbaugh WA. Lakes as buffers of stream dissolved organic matter (DOM) variability: Temporal patterns of DOM characteristics in mountain stream-lake systems. *Journal of Geophysical Research*, 2011, **116**: 1-15. DOI:10.1029/2011JG001709.
- [61] Zhu JJ, Zou N, Zhong H *et al.* Spatiotemporal characteristics and its environmental application of dissolved organic matter (DOM) in sediments from Chaohu Lake—a eutrophic lake. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(7): 2528-2538. DOI: 10.13671/j.hjxxb.2020.0051. [朱金杰, 邹楠, 钟寰等. 富营养化巢湖沉积物溶解性有机质光谱时空分布特征及其环境意义. 环境科学学报, 2020, **40**(7): 2528-2538.]
- [62] Wang B, Huang TL, Li N *et al.* Spectral characteristics of dissolved organic matter in sediment and overlying water of water source reservoir. *China Environment Science*, 2022, **42**(3): 1309-1317. [王斌, 黄廷林, 李楠等. 水源水库沉积物及其上覆水 DOM 光谱特征. 中国环境科学, 2022, **42**(3): 1309-1317.]
- [63] Wang XJ, Liu YQ, She ZS. Study on heavy metals in sediments of Jingbo Lake. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 1990, **11**(1): 46-51. [王晓君, 刘玉青, 余中盛. 镜泊湖沉积物中重金属的研究. 环境科学丛刊, 1990, (1): 46-51.]
- [64] Liu LN, Ma CZ, Zhang JT *et al.* Distribution characteristics of pollution from nitrogen, phosphorus and heavy metals in sediments of Shankou Lake in northeast China. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(3): 520-529. DOI: 10.11654/jaes.2017-1131. [刘丽娜, 马春子, 张靖天等. 东北典型湖泊沉积物氮磷和重金属分布特征及其污染评价研究. 农业环境科学学报, 2018, **37**(3): 520-529.]
- [65] Mao HF, He J, Lv CW *et al.* Characteristics of organic carbon forms in the sediment of Wuliangshuai and Daihai lakes. *Environmental Science*, 2011, **32**(3): 658-666. DOI:10.13227/j.hjxx.2011.03.007. [毛海芳, 何江, 吕昌伟等. 乌梁素海和岱海沉积物有机碳的形态特征. 环境科学, 2011, **32**(3): 658-666.]
- [66] Zhao X, Cheng JM, Lu CX. Distribution of organic matter species in the sediments of three ecological characteristics eutrophic lakes in China. *Environmental Chemistry*, 2012, **31**(3): 302-307. [赵萱, 成杰民, 鲁成秀. 不同生态类型富营养化湖泊沉积物中有机质赋存形态. 环境化学, 2012, **31**(3): 302-307.]
- [67] Wang SR, Ni D, Jiao LX *et al.* Space-time variety of organic matter and nutrient in surface sediments from Poyang Lake. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2012, **2**(1): 23-28. [王圣瑞, 倪栋, 焦立新等. 鄱阳湖表层沉积物有机质和营养盐分布特征. 环境工程技术学报, 2012, **2**(1): 23-28.]

附录

$\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 计算公式如下:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\left(\frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{样品}} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{标准品}}}{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{标准品}})} \right) \right] \times 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{15}\text{N} = \left[\left(\frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{样品}} - {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{标准品}}}{({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{标准品}})} \right) \right] \times 1000 \quad (2)$$

式中, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 以‰表述, 其中, ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{样品}}$ 是测试样品的碳同位素值, ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{标准品}}$ 是标准物质 VPDB (Vienna PeeDee Belemnite) 的同位素值。 ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{样品}}$ 是测试样品的氮同位素值, ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{标准品}}$ 是大气中氮的同位素值。碳氮同位素的分析精度分别为 0.05‰和 0.1‰。

光谱指标具体计算方法及表征意义: 光谱指数中, HIX 表示有机质腐殖化程度, 是激发波长在 254 nm 时, 发射波长范围在 435~480 nm 和 300~345 nm 的两个光谱区域面积的比值; 当 HIX > 6 时, DOM 腐殖化程度较高, 显示较强的陆源特征; 当 HIX < 4 时, DOM 腐殖化程度较低且以自生源为主^[26]。 BIX 反映了有机质的新鲜程度, 是激发波长在 310 nm 时, 发射波长在 380 nm 和 430 nm 的荧光强度比值, BIX > 1 表明 DOM 的生物可利用性较高, 显示出较强的自生源特征; BIX < 0.6 则表明 DOM 主要来自于外源^[27] (引用文献见正文)。

附表I 沉积物及各端元样品有机质碳氮比及同位素组成*

Attached tab.I C/N, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of sediment and end-member samples

样品	样品类型	C/N	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	
			均值	范围	均值	范围
表层沉积物样品	S1-5月(n=1)	18.23	-25.42	/	9.30	/
	S2-5月(n=1)	24.65	-25.79	/	8.90	/
	S3-5月(n=1)	3.33	-25.21	/	8.87	/
	S1-8月(n=1)	11.60	-26.29	/	8.27	/
	S2-8月(n=1)	16.04	-27.27	/	8.50	/
	S3-8月(n=1)	10.35	-26.88	/	8.44	/
端元有机质样品	城镇污水(n=12)	/	-25.97	-24.99~-27.13	10.38	4.30~14.51
	土壤(n=8)	/	-24.56	-21.75~-28.12	9.26	7.65~9.68
	陆生 C3 植物(n=6)	/	-29.02	-27.23~-30.59	4.98	2.88~7.67
	陆生 C4 植物(n=3)	/	-15.38	-15.17~-15.68	5.10	4.55~6.05
	挺水植物(n=5)	/	-28.55	-26.25~-30.22	7.51	4.86~9.14
	沉水植物(n=3)	/	-21.84	-16.50~-25.93	13.30	8.77~17.88
	藻(n=3)	/	-19.30	-18.35~-20.68	16.19	15.85~16.35
	禽畜粪便(n=4)	/	-25.23	-23.16~-27.30	2.96	2.72~3.20

* n 为样品数目。

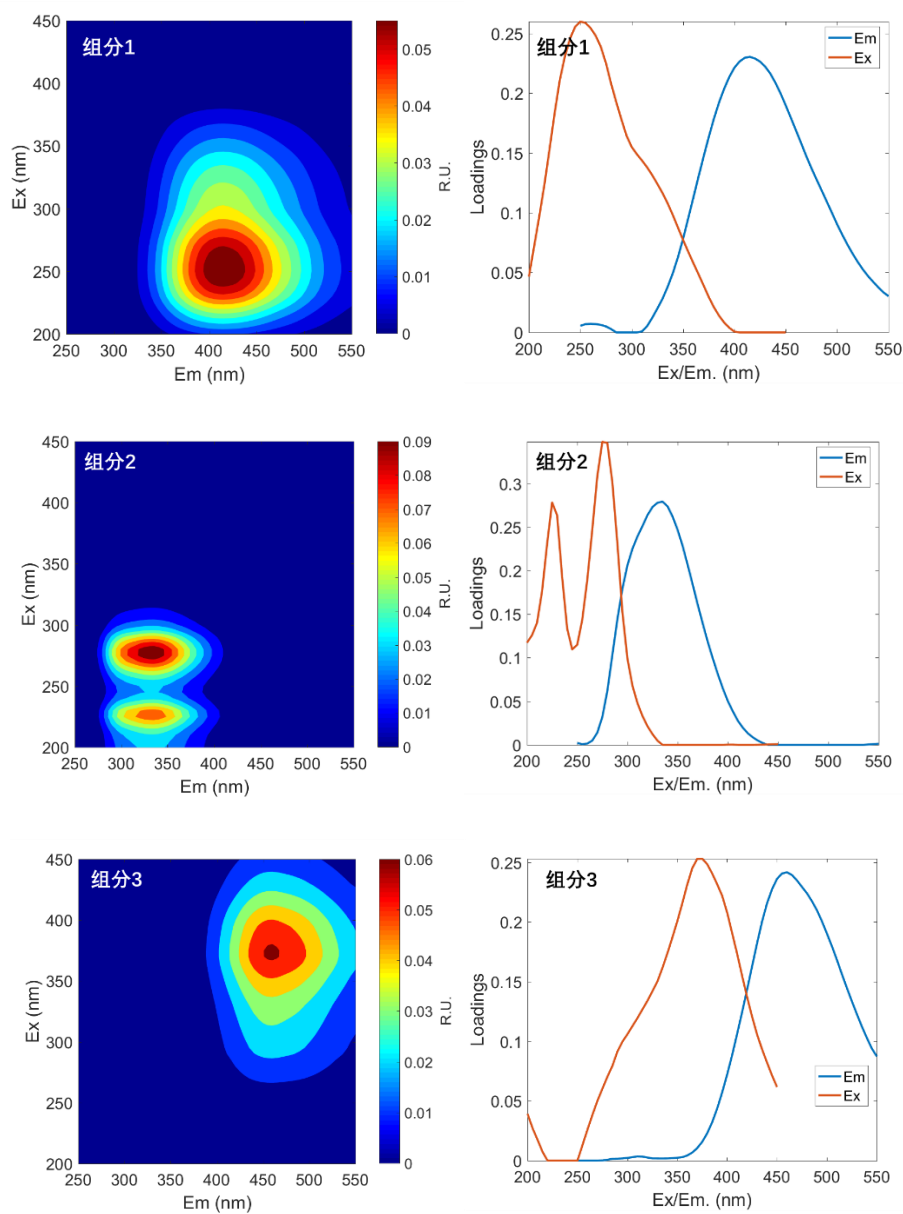
附表II 表层沉积物及端元样品 DOM 荧光组分比例及光谱指数*

Attached tab. II Fluorescence composition and indices of surface sediment and end-member source DOM

样品	组分 1	组分 2	组分 3	HIX	BIX	
表层沉积物	S1-5月	76.40%	12.37%	11.23%	6.06	0.67
样品	S2-5月	80.64%	10.47%	8.90%	7.63	0.63
	S3-5月	78.32%	13.48%	8.19%	6.12	0.70
	S1-8月	41.61%	47.83%	10.56%	1.88	0.83
	S2-8月	39.49%	48.95%	11.56%	1.61	0.79
	S3-8月	37.93%	51.95%	10.12%	1.66	0.82

端元有机质 样品	城镇污水	63.99% ± 4.45%	33.43% ± 3.21%	2.58% ± 0.11%	2.75 ± 0.84	1.24 ± 0.22
	土壤	77.01% ± 3.46%	9.86% ± 1.13%	13.13% ± 2.22%	7.97 ± 1.60	0.62 ± 0.13
	农作物	1.04% ± 0.20%	2.84% ± 1.00%	96.12% ± 8.45%	7.94 ± 0.48	0.13 ± 0.08
	挺水植物	39.92% ± 6.78%	41.94% ± 5.44%	18.14% ± 3.22%	1.74 ± 0.64	0.56 ± 0.31
	湿生植物	28.09% ± 2.10%	18.68% ± 3.89%	53.23% ± 9.16%	4.59 ± 2.21	0.45 ± 0.24
	沉水植物	1.63% ± 1.33%	97.43% ± 11.23%	0.94% ± 0.21%	0.27 ± 0.05	0.96 ± 0.09
	藻	2.72% ± 2.21%	95.49% ± 9.88%	1.80% ± 1.13%	0.23 ± 0.08	1.29 ± 0.06
	禽畜粪便	30.96% ± 2.86%	62.62% ± 7.55%	6.43% ± 3.23%	1.14 ± 0.52	1.07 ± 0.26

* 各样品数同表1。



附图I 三种荧光组分谱图（左）及其最大激发/发射光谱（右）

Attached fig.I Three-dimensional fluorescence diagram (left) and the maximum excitation/emission wavelength (right) of three components