

郑珊珊,刘东萍,谢晓琳,等.莫莫格自然保护区水体 DOM 组成及其水质关联性 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):1016-1026.

Zheng S S, Liu D P, Xie X L, et al. The composition of DOM and its correlation with water quality in Momoge Nature Reserve [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):1016-1026.

莫莫格自然保护区水体 DOM 组成及其水质关联性

郑珊珊^{1,2},刘东萍²,谢晓琳²,钱锋^{2*},于会彬²,宋永会^{2**} (1.辽宁大学环境学院,辽宁 沈阳 110036; 2.中国环境科学研究院,环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012)

摘要: 针对莫莫格自然保护区,选择 3 个水体,利用三维荧光光谱结合平行因子分析(PARAFAC)探究溶解性有机质(DOM)的组成、光谱特征和来源;采用二维相关光谱结合结构方程模型分析 DOM 组分变化及其与水质指标的响应关系.结果表明,水体 DOM 受内源和外源共同作用,腐殖化特征明显,蛋白质组分含量较低.PARAFAC 共识别出微生物代谢产物(C1)、类富里酸(C2 和 C4)、类胡敏酸(C3)和类色氨酸(C5)等 5 种组分,其中 C1 组分含量最高(41.37%);DOM 来源、组成、转化与保护区内水生动物、植物生长环境下的微生物代谢过程紧密相关,采用 2D-COS 表征沿水流方向 DOM 组分的变化顺序为:C4→C2→C3→C1→C5,类富里酸(C2 和 C4)含量的变化幅度大于类色氨酸,类色氨酸的含量相对比较稳定.C1、C5 组分与 COD_{Mn} 呈显著正相关,表明其具有同源性,主要来源于藻类生长死亡过程中产生的大量有机物.DOM 来源和组成对水环境因子有直接或间接的影响,DOM 主要通过腐殖化程度直接影响水质状态,影响权重为 46.17%;DOM 组分 C2 和 C3 间接影响水质状态,影响权重为 17.59%.莫莫格自然保护区水体 DOM 组成与水环境因子响应机制的研究,可为自然保护区水生态保护提供理论依据.

关键词: 自然保护区; 溶解性有机质; 三维荧光光谱; 结构方程模型; 响应机制

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-1016-11

The composition of DOM and its correlation with water quality in Momoge Nature Reserve. ZHENG Shan-shan^{1,2}, LIU Dong-ping², XIE Xiao-lin², QIAN Feng^{2*}, YU Hui-bin², SONG Yong-hui^{2**} (1.College of Environment, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 2.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 1016~1026

Abstract: In Momoge Nature Reserve, three distinct water bodies were selected for the investigation of the composition, spectral characteristics, and sources of dissolved organic matter (DOM) utilizing three-dimensional excitation emission matrix spectroscopy in conjunction with parallel factor analysis (PARAFAC). Additionally, two-dimensional correlation spectroscopy combined with structural equation modeling was employed to analyze the variations of DOM components and their relationships with water quality parameters. The results indicated that the DOM in the water bodies originated from both endogenous and exogenous sources, which has obvious humification characteristics. Five components were identified as microbial metabolites (C1), fulvic acid-like (C2 and C4), humic acid-like (C3) and tryptophan-like (C5) through three-dimensional fluorescence coupled with PARAFAC. Of five components, C1 content was the highest (41.37%). The changing sequence of DOM components along the direction of water flow was characterized by 2D-COS as follows: C4→C2→C3→C1→C5, with humic-like substances showing greater variation than tryptophan-like substances, and the content of tryptophan-like substances being relatively stable. The humification degree of DOM directly affected the water quality status with influence weight of 46.17%. The water quality was indirectly impacted by DOM components C2 and C3 with a 17.59% influence weight. Insight into the response mechanism of DOM properties to water quality in Momoge Nature Reserve could provide a theoretical basis for the ecological protection of nature reserves.

Key words: nature reserve; dissolved organic matter; three-dimensional excitation emission matrix spectroscopy; structural equation modeling; response mechanism

溶解性有机质(DOM)通常是指能通过 0.45 μm 滤膜的有机物,其结构中含有羟基、羧基、氨基等多种官能团^[1],主要来源于土壤、动植物残体、活藻排泄物以及生活污水、农业径流和工业废水等人为负荷^[2].DOM 是水生态系统中有机碳的主要形式,在全球碳循环中起着至关重要的作用^[3].DOM 的含量及

组成结构在时空分布上存在较大差异,对水体生态环境状况具有很好的指示作用^[4-5].此外,DOM 中的

收稿日期: 2024-08-01

基金项目: 长江生态环境保护修复联合研究项目(第二期)(2022-LHYJ-02-0304);国家重点研发计划项目(2021YFC3201500)

* 责任作者, 研究员, songyh@craes.org.cn; 副研究员, qianfeng@craes.org.cn

高化学活性组分,可通过络合与吸附作用影响重金属、氮、磷的形态和含量;可与污染物形成水溶性聚合物影响水生系统中化合物的生物利用度;还能够与水消毒剂反应产生致癌消毒副产物(DBP),潜在影响人体健康^[6-7]。

目前 DOM 表征方法主要有荧光光谱、色谱、紫外可见吸收光谱和核磁共振谱等技术.其中三维荧光光谱(3D-EEMs)作为一种简单、快速、高灵敏度和低成本的方法,已被广泛用于定量表征水生 DOM 及其在诸如河流、河口、湖泊、海水以及地下水等不同水环境中的动态变化.早期主要通过识别特定峰:A 峰和 C 峰(代表腐殖质物质,包括腐殖酸和黄腐酸)、T 峰和 B 峰(类似于色氨酸、苯丙氨酸和酪氨酸的蛋白质物质)、以及 M 峰(类似于微生物腐殖酸)等^[8-9],定量表征 DOM 组分特征。

近年来,3D-EEMs 与平行因子分析(PARAFAC)、区域积分和自组织图谱相结合来揭示 DOM 的结构组成和来源^[10].二维相关光谱(2D-COS)是追踪复杂混合物(如 DOM)在金属添加、pH 值、时间和温度等外部扰动下细微响应的另一种有效技术^[11-13].传统的 2D-COS 通常基于 PARAFAC 方法得出的最大荧光强度(F_{max})进行分析,无法识别不同组分之间的微小变化,而以水流方向为扰动因素,基于 PARAFAC 得出的激发载荷,能够区分不同组分之间的变化顺序^[14]。

松嫩平原在候鸟迁徙中扮演着重要的停歇地角色,大量学者对松嫩平原白鹤迁徙模式、土壤微生物组成、土壤剖面腐殖质分布特征及地下水氟和砷的动态变化等方面进行了研究^[15-18],但尚缺乏对松嫩平原为代表的候鸟迁徙地水体 DOM 组成、来源等特征的了解.基于此,笔者以莫莫格自然保护区 3 个水体为研究对象,分析该区域水环境质量,利用 3DEEMs-PARAFAC 和 2D-COS 分析方法研究该保护区水体 DOM 的光谱特性,揭示 DOM 的分布、来源和组成;采用冗余分析(RDA)和结构方程模型(SEM)阐释水质和荧光组分的响应关系,旨在为莫莫格自然保护区水体水生态保护及水环境管理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

莫莫格自然保护区(45°42'25"~46°18'0"N, 123°27'0"~124°4'34"E)位于吉林省白城市镇赉县东部,总面积 1440km².保护区内水系丰富、湖泊泡沼分布广泛,东部紧邻嫩江,南部为洮儿河,二龙涛河自西北流向东南,分别注入洮儿河和嫩江.该区域水源主要来自区外地势较高地方的地下水、二龙涛河的地下潜流和大气降水,形成了泡沼相连的明水面.保护区位于欧亚大草原与东亚阔叶林的过渡地带,动植物资源丰富,主要植被类型为人工林、芦苇-碱蓬和农田植被,同时拥有丰富的野生动物资源,其中鸟类有 17 目 55 科 298 种,莫莫格自然保护区还是白鹤、东方白鹤等珍稀禽类与其他濒危物种的重要迁徙停歇地^[19]。

1.2 样品采集和处理

综合考虑研究区面积及湖盆形状、水动力条件、补排水条件等因素,采用网格布设的方法,于 2022 年 9 月在莫莫格泡布设了 19 个地表水监测点位(图 1),其中珠山泡设置了 6 个采样点(1#、2#、3#、4#、5#、14#),元宝吐泡设置了 6 个采样点位(6#、7#、8#、9#、12#、13#),局址岛设置了 7 个采样点(10#、11#、15#、16#、17#、18#、19#).用采样器采集 0.5m 深度的水样,装于 1L 无菌聚乙烯瓶中,并在 10h 内运输至实验室,于-20℃条件下保存。

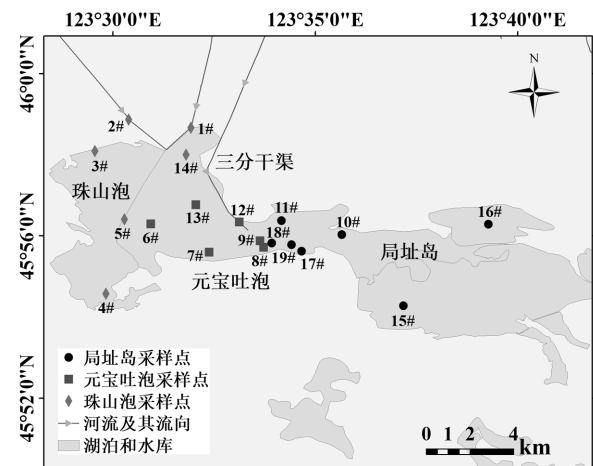


图 1 采样点位示意

Fig.1 Schematic diagram of sampling sites

1.3 样品的测定

采用便携式水质监测仪(YSI 600)现场测定 pH 值.采集的原水样于实验室测定化学需氧量(COD_{Cr})、高锰酸盐指数(COD_{Mn})、氨氮(NH₃-N)、

总氮(TN)、总磷(TP)、溶解性总固体(TDS)、五日生化需氧量(BOD₅)和叶绿素 a(Chl a),其中 COD_{Cr} 采用重铬酸钾法(GB 828—2017)测定;COD_{Mn} 采用滴定法(GB 11892—89)测定;NH₃-N 采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)测定;TN 采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012)测定;TP 采用钼酸铵分光光度法(GB 11893—89)测定;TDS 采用重量法测定^[20];BOD₅ 采用稀释与接种法(HJ 505—2009)测定;Chl a 采用分光光度法(HJ 897—2017)测定。

原水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,使用 F-7000 型荧光分光光度计对 DOM 样品进行荧光测量.该仪器使用 150W 氙弧灯作为激发光源,PMT 电压设定为 700V.激发波长(E_x)范围为 200~450nm,发射波长(E_m)范围为 260~550nm.扫描速度为 2400nm/min,激发和发射带通宽度均为 5nm,响应时间为 0.5s.为了校正内滤效应,将 Milli-Q 超纯水作为空白对照样品,将其从所有样品的 EEM 中减去.按照先前研究方法^[21],进行了一阶和二阶瑞利散射和拉曼散射的去除.使

用 E_x 为 350nm、 E_m 为 371 ~ 428nm 的拉曼散射峰下的面积将荧光发射矩阵(EEM)转换为拉曼单位(R.U.).

1.4 数理统计分析

使用 MATLAB R2021b 中的 drEEM 工具箱(版本 0.6.3),基于保护区采集的样本 3D-EEMs 进行 PARAFAC 建模^[22].使用非负性约束的 2~7 组分模型计算 PARAFAC,然后使用核心一致性检验、残差分析和拆半分析确定荧光组分的数量,通过输出的 F_{max} 估算每个 PARAFAC 组分的丰度百分比^[23].通过日本关西大学开发的“2D Shige”软件,利用各组分的激发波长绘制同步异谱图和异步异谱图,获得 DOM 各组分的变化顺序^[24-25].基于 OpenFluor 数据库对 DOM 组分进行筛对比,采用 Canoco 5.0 软件进行 RDA 分析,利用 AMOS 27 软件构建结构方程模型,利用 Origin 2023 进行其他图形的绘制。

2 结果与讨论

2.1 水质指标分析

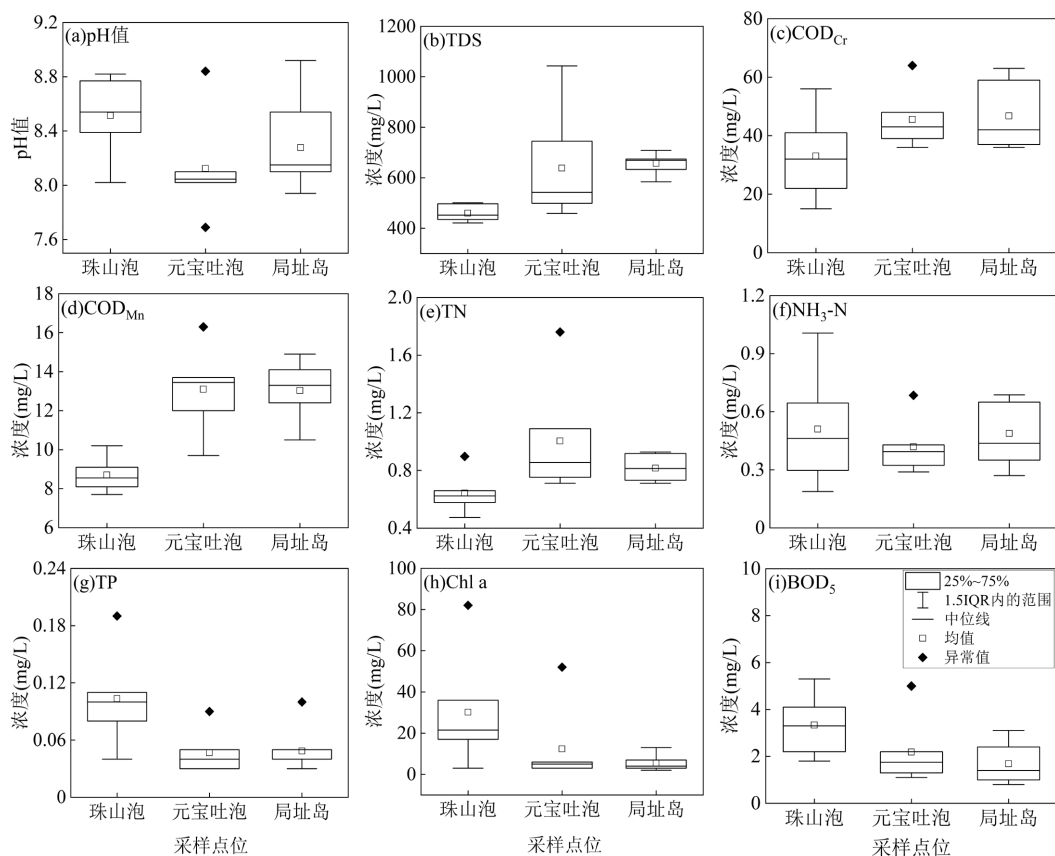


图2 各采样点水质监测指标

Fig.2 Water quality index of each sampling

本研究以 pH 值、TDS、COD_{Cr}、COD_{Mn}、TN、NH₃-N、TP、Chl a 和 BOD₅ 等 9 项指标的浓度指示莫莫格自然保护区水体的水环境质量(图 2),可以看出,保护区水体整体的 pH 值介于 7.69~8.92,均值 8.31,呈现弱碱性,与该区域水化学类型密切相关^[26]; COD_{Cr}和 COD_{Mn}的平均浓度分别为 42 和 11.68mg/L,高于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)V 类标准.而 TP、TN 和 NH₃-N 的平均浓度分别为 0.07, 0.82 和 0.47mg/L,达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)III 类标准.3 个水体中的 COD_{Cr}、COD_{Mn}、TDS 和 TN 浓度均呈现出局址岛>元宝吐泡>珠山泡的规律;而 TP、Chl a 与 BOD₅ 浓度在空间上变化趋势与之相反.

2.2 三维荧光光谱特征

利用 3D-EEMs 来识别 DOM 荧光峰的特征,具有直观且省时的优点^[27].3 个水体中典型的三维荧光光谱如图 3 所示,尽管强度存在差异,但类腐殖质样区域(E_x :300~400nm, E_m :400~500nm)和类色氨酸区域(E_x :225~237/270~280nm, E_m :330~370nm)存在 7

个明显的荧光峰^[28-30].值得注意的是,具有难降解特征的类胡敏酸荧光峰(峰 H 和 F)在水生和陆地环境中被广泛发现,该组分具有高分子量的疏水结构^[31],并被证明可以保护蛋白质物质免受生物降解^[32].各采样点的光谱轮廓非常相似,类腐殖质区域荧光强度最强,表明类腐殖质组分在各采样点中均占主导地位,且比其他有机成分更难降解.类腐殖质峰一般表征陆源性有机物质,多数来源于植物残留物的降解产物.

整体而言,珠山泡采样点中的色氨酸样和腐殖质样物质的含量明显较低,荧光强度低于其他采样点.采样点 13#位于研究区北侧点位,峰 A 荧光强度最高,表明研究区域北侧水体有机物以降解产物类富里酸物质为主;由于采样点 13#对采样点 9#处水体的补给作用,使得采样点 9#附近水质变差.采样点 15#的 A 峰和 C 峰的荧光强度最大,说明该采样点主要以藻类及浮游植物代谢、腐解产生的内源污染为主;而采样点 16#的水质有所提升,与该点位所在区域的水生植被相对较少有关.

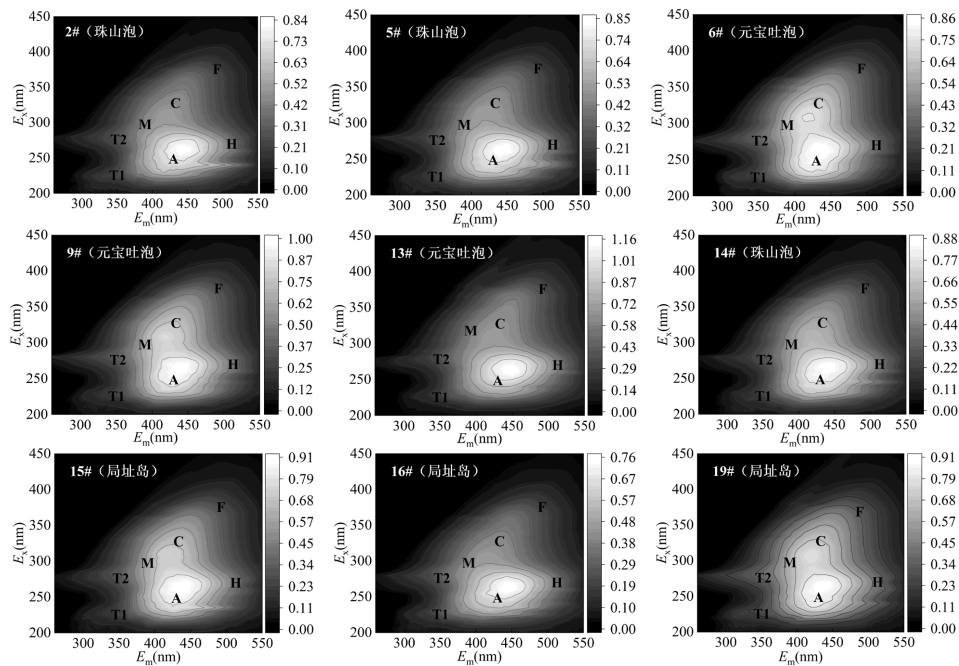


图 3 典型的 9 个采样点 DOM 三维荧光光谱图

Fig.3 Three dimensional fluorescence spectra of DOM from nine typical sampling sites

2.3 DOM 荧光特征参数分析

根据 3D-EEMs 计算了荧光指数(FI)、腐殖化指数(HIX)和自生源指数(BIX),这 3 个指数经常用于分析和揭示 DOM 的来源和组成.FI 能较好地反映芳香

性和非芳香性氨基酸对于 DOM 荧光强度的相对贡献,被认为是 DOM 来源和降解程度的指示因子^[33].从图 4(a)看出,各采样点 FI 值介于 1.53~1.60,差异不大,说明研究区域地表水体受到内源与外源的双重

影响。HIX 是衡量 DOM 腐殖化程度的常用指标,数值越高表明其腐殖化水平越高,芳香性越强^[34]。由图 4(b)可知,HIX 值均大于 0.8,介于 0.87~0.91 之间,HIX 值呈现出珠山泡>元宝吐泡>局址岛的规律,其中珠山泡的 HIX 值最高,说明研究区域北部地区地表水腐殖化程度普遍较强,可能是由于该地区木质素含量高的水生植物密度较大,土壤有机质较高,进入水体的腐殖酸类 DOM 含量较多。BIX 用于表征 DOM 中内源性物质的比例,该研究区域呈现出珠山泡>元宝吐泡>局址岛的变化趋势,各采样点 BIX 值均小于 0.8,表明该区域水体整体上自生源贡献较少,即类蛋白组分占比较少,生物可利用性低,可能是由于 9 月份浮游植物和藻类生长旺盛产生较多的有机质,水体中的自生源有机质在微生物作用下发生降解,逐步转化为腐殖质。该研究区域所在保护区与辽河保护区和太白山保护区水体类似,DOM 受外源与内源共同影响,蛋白质组分含量较低,呈现出腐殖化较高的特点,人类活动对 DOM 的影响不大^[35-36]。

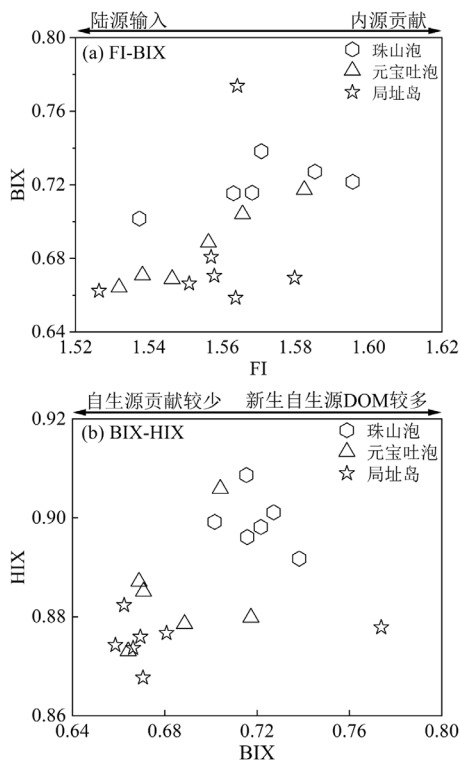


图 4 莫莫格自然保护区水体 DOM 样品的荧光指数 FI-BIX 和 BIX-HIX 分布

Fig.4 FI-BIX and BIX-HIX distributions of DOM samples in the water of the Momoge Nature Reserve

2.4 DOM 荧光组分特征分析

基于对 3D-EEMs 数据的 PARAFAC 建模,从莫莫格自然保护区水体中识别出 5 个 DOM 组件,其 EEM 轮廓、位置和 E_x/E_m 负载如表 1 所示。组分 1(C1)被认为是微生物代谢产物,对应传统峰中的 M 峰,可能来源于微生物及水中藻类降解产生的芳香族高分子物质,为新产生且相对不稳定的 DOM 组分,与生物活动相关,在湿地和农业等环境中较为常见^[37]。组分 2(C2)由两个峰组成,该组分光谱特征类似于陆源类腐殖质中的类富里酸 A 和 C,主要源于有机物的光降解产物及微生物氧化产物;组分 3(C3)具有 H 和 F 荧光峰的特征,指示类胡敏酸物质,主要源于木质素等物质的降解,表征 DOM 的腐殖化程度,为相对较稳定的组分;组分 4(C4)属于紫外光区类富里酸,与传统 A 峰相比有一定的红移,可能反映了更多的太阳辐射对该研究区域水体的影响,据报道该组分是光产物和/或光难降解成分^[38];组分 5(C5)对应于类色氨酸物质,与藻类、浮游植物释放物质等内源污染有关。

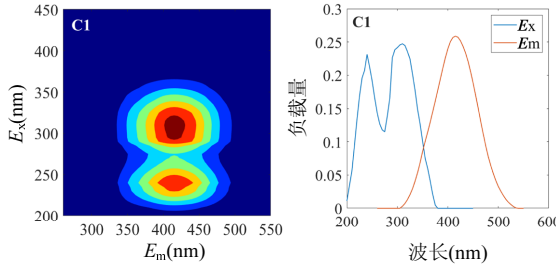
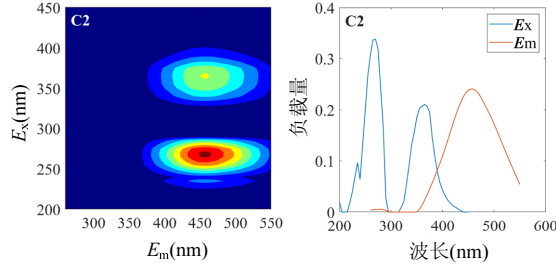
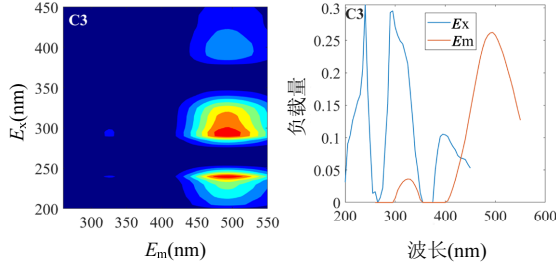
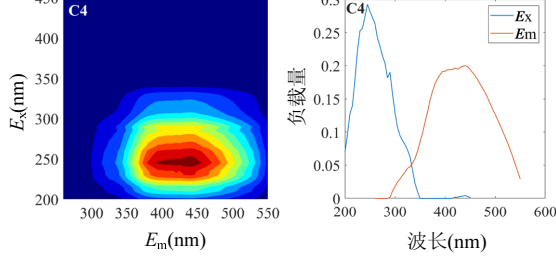
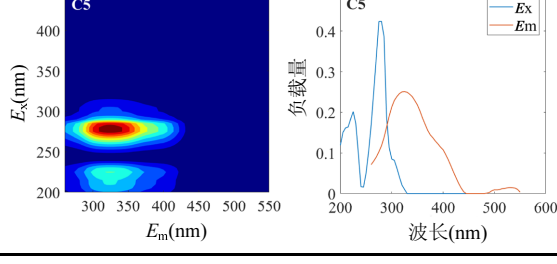
莫莫格自然保护区 19 个采样点的 DOM 荧光组分的荧光强度和相对比例分布情况如图 5 所示。可以看出,C1 和 C2 的荧光强度在各个采样点中均最高,说明该研究区域以类富里酸和微生物代谢产物为主,与寻峰法溯源结果特征一致(图 3)。C3 和 C5 的荧光强度呈现出平行的数值,这意味着类胡敏酸和酪氨酸样组分的相对含量非常相似,相同的变化模式表明,DOM 的不同化学构成导致其在稳定性和生物降解能力上存在差异^[39]。除采样点 12#外,元宝吐泡其他采样点的荧光强度普遍高于珠山泡和局址岛的荧光强度,主要体现在微生物代谢产物和类腐殖质组分,表明元宝吐泡附近水体有机物的光降解与微生物降解过程较为活跃,与该区域水生植物及浮游生物的丰富度较大有关。采样点 12#附近水体各组分荧光强度均最低,其布设在三分干渠上,表明附近水体对莫莫格泡的补给作用,使得泡内水质有所提升。局址岛各采样点水体 DOM 组分的荧光强度波动较大,说明汇水区的分布可能由于水流流向的不同而影响 DOM 组分的含量。区域 DOM 组分的相对分布在空间上几乎没有差异,其中代表自生源类腐殖质组分 C1 占主导地位,为 41.37%,说明 9 月份莫莫格泡水体的微生物活性较高;其次是 C2 和 C4,占 34.73%,与陆地输入有关;蛋白类物质 C5

占比较低(12.61%),说明人为因素对水体中的有机质影响较小,污染物主要与鸟类鱼类等动物的排泄物、底泥内源释放以及水生植物有关.综上,研究区域水体主要以类腐殖质(C1、C2 和 C4)为主,类腐殖质多为分子量和芳香性较高的有机物质,主要受水

生植物、藻类或底泥的影响,这与夏季潮河流域的特征类似,马卓妮等^[40]在潮河流域水体中提取出 4 种荧光组分,其中类腐殖质物质占比最高(83%±11%),其来源主要是河流底泥或水生植物根际有机质的溶出.

表 1 PARAFAC 解析出的 5 个荧光组分特征

Table 1 Characteristics of five different components identified by the PARAFAC model

组分: E_x/E_m	EEM 轮廓、光谱负载和 EEM 位置	物质	文献
C1:240(310)/420nm		微生物代谢产物	[41]
C2:265(365)/455nm		类富里酸	[42]
C3:290(390)/495nm		类胡敏酸	[43]
C4:260/445nm		紫外光区类富里酸	[44]
C5:225(280)/320nm		类色氨酸	[45]

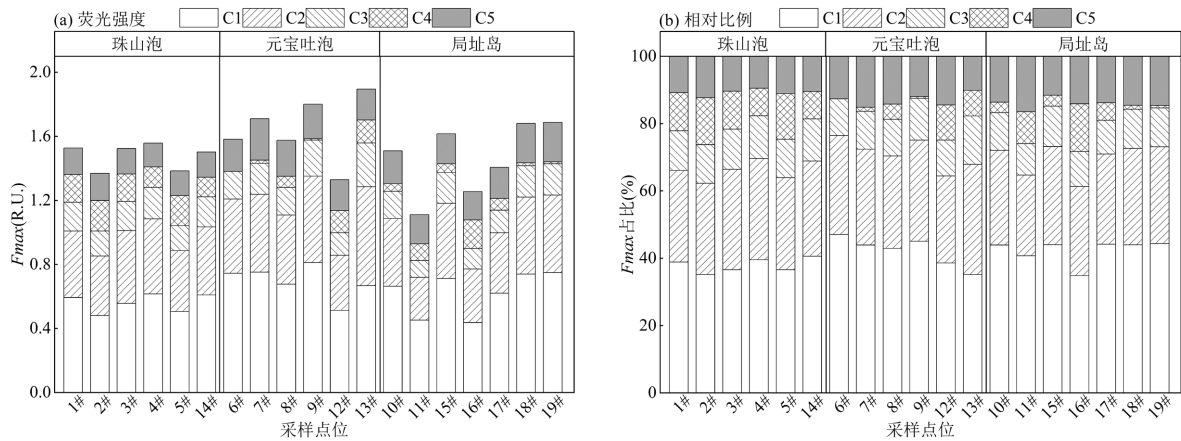


图5 水体 DOM 荧光组分相对丰度
Fig.5 Relative abundance of fluorescence of DOM fractions

2.5 2D-COS 分析

采用 2D-COS 表征沿水流方向 DOM 组分的变化顺序(图 6).在同步光谱图中(图 6(a)),C2 与 C4 呈正相关关系,在异步光谱图中(图 6(b)),C2 与 C4 呈负相关关系,根据 Noda 规则,荧光组分的变动顺序为 C4→C2.在同步光谱图(图 6(c))和异步光谱图(图 6(d))中,C2 与 C3 均呈正相关关系,表明荧光组分的变化顺序为 C2→C3.C1 与 C3 的荧光峰在同步图谱

上呈正相关(图 6(e)),而在异步图谱上呈负相关(图 6(f)),因此,C1 和 C3 的变动顺序为 C3→C1.在 C1 与 C5 的同步和异步图谱上(图 6(g)和(h)),两者的荧光峰都呈现正相关,即 C1→C5.综上分析,DOM 组分的变化顺序为:C4→C2→C3→C1→C5,这表明类腐殖质含量的变化幅度大于蛋白类物质,类色氨酸的含量相对比较稳定,间接证明了该研究区域生活污水排放较少,受人类活动的影响较少.

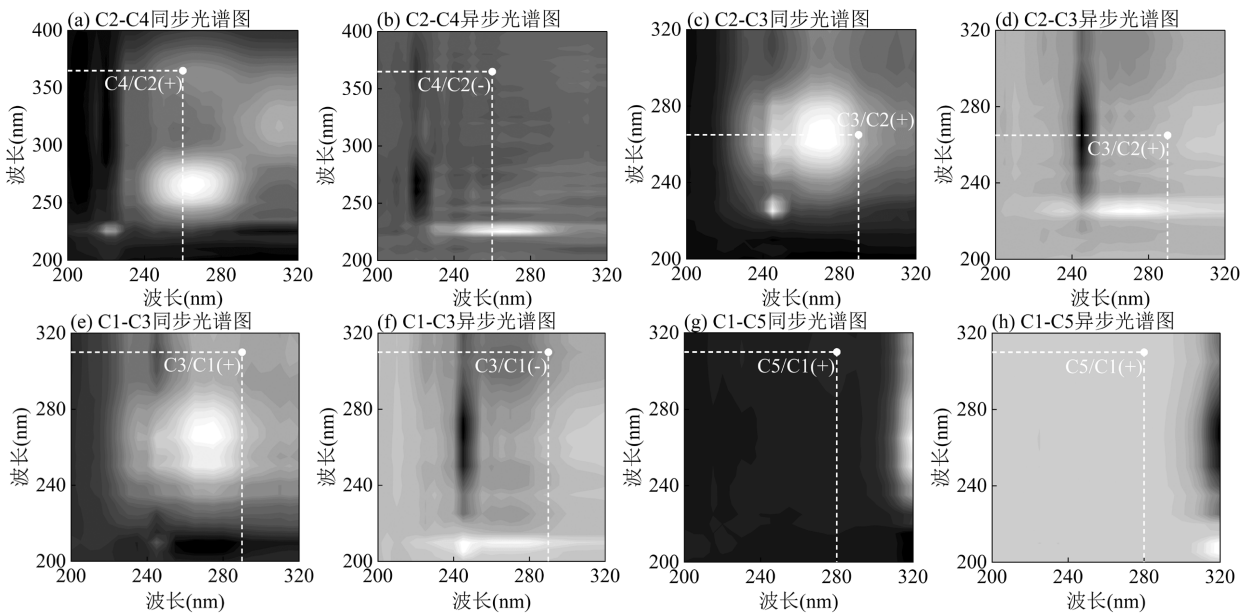


图6 莫莫格自然保护区水体 DOM 组分同步-异步二维相关光谱

Fig.6 Synchronous and asynchronous maps of 2D-COS and hetero 2D-COS of DOM components in the water of the Momoge Nature Reserve

2.6 DOM 与环境因子响应机制

2.6.1 DOM 组分与环境因子相关性分析 基于荧光组分、荧光指数和环境因子对研究区域进行相关

性分析(图 7),结果表明,C2 和 C3 具有显著相关性 ($P < 0.01$),表明 C2 和 C3 具有同源性,均来源于陆源类腐殖质.C5 与 C1、C4 之间也呈现显著相关性,朱爱

菊等^[46]对亚热带入海河流处养虾塘水体的研究也显示类腐殖质与类蛋白质之间有较强的相关性;此外有研究表明陆源类腐殖质与海洋源类腐殖质也可由相同荧光团产生^[47].水体中的 Chl a 可在一定程度上揭示内源有机质生产潜力,该研究区域内 Chl a 与 C4 和 C5 组分呈显著相关性,表明水体 DOM 降解转化过程中生物作用显著^[48].C1、C5 组分与 COD_{Mn} 存在显著正相关($P<0.01$),可能是由于藻类在生长和死亡过程中产生大量有机物,这些有机物在降解过程中会进一步导致水体中的 COD_{Mn} 浓度升高.C4 与 TP、TN 呈显著相关($P<0.01$),C1 与 TN 呈显著相关性($P<0.05$).C5 和 TP 之间存在着显著的负相关关系($P<0.01$),说明色氨酸浓度的增加会导致 P 营养盐含量下降,这可能与 P 营养元素是蛋白质类有机质中的重要组成成分有关.孟永霞等^[49]研究表明,匹里青河中 DOM 荧光组分与 TN、TP 等相关性较好.冯可心等^[50]在对丹江口水库的研究中发现,TP 和 TN 等营养盐与 DOM 组分存在显著相关性.由此可见,水体中的 DOM 荧光组分及特征与 N、P 等元素的迁移转化密切相关.HIX 与 C3、C4 存在显著正相关($P<0.05$),与 C5 呈显著负相关($P<0.01$),FI 与 C4 组分存在显著相关性($P<0.01$),这反映了该研究区域水体中 DOM 组分及其来源之间具有一致性的变化规律^[48].陶勇等^[51]在对临江河的研究中也发现,HIX 与类腐殖质组分存在显著的正相关关系($P<0.01$),与类蛋白质组分存在显著的负相关关系($P<0.01$).总体来看,DOM 组分对研究区域水体水质指标具有一定的环境指示意义.

采用 Canoco 5.0 软件对地表水体样本的水环境因子与 DOM 荧光组分进行 RDA 分析(图 8),以识别影响该地区 DOM 分布的主控因子,同时也为构建 SEM 模型做基础数据准备.可以看出,RDA1 和 RDA2 共同解释了总体变化的 90.26%,其中 COD_{Mn}、TN 和 COD_{Cr} 是影响各采样点水体 DOM 分布的主要环境因子.水体 DOM 荧光组分特征受多种环境因子共同影响,其中 DOM 组分与 TN、COD_{Mn}、COD_{Cr}、TDS 和 NH₃-N 存在显著正相关,与 TP 和 BOD₅ 呈显著负相关.各采样点主要分布在两个排序轴相交处,反映了研究区域水质状况较为统一,空间差异并不明显.综上,COD_{Mn}、TN 和 COD_{Cr} 是影响研究区域水体中 DOM 分布的主要环境因子.

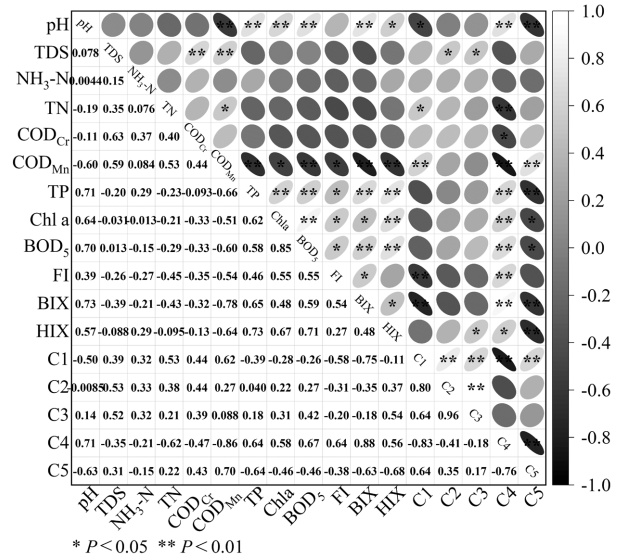


图 7 水体荧光参数与水质参数的相关性分析

Fig.7 Correlation between water quality parameters and fluorescence parameters of DOM samples

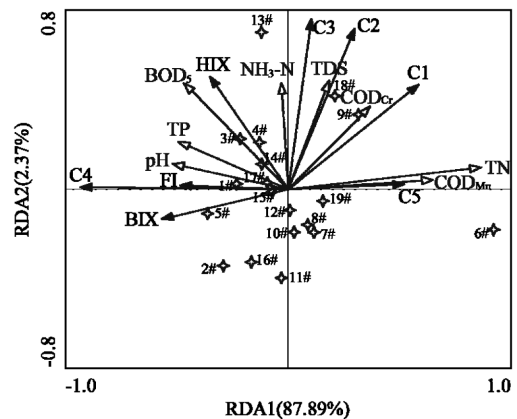


图 8 水质参数与 DOM 光谱特征的 RDA 分析

Fig.8 Redundancy analysis of water quality parameters and DOM spectral characteristics

2.6.2 结构方程模型 DOM 来源和组成对水质参数有一定影响^[52].为进一步探究 DOM 与水环境因子的关联性,根据 RDA 分析结果,设置 DOM 来源、DOM 组成和水质指标作为潜变量,以各潜变量对应的荧光指数、DOM 荧光组分和水体理化指标作为观测变量,建立了以水质指标为模型出口的 DOM 荧光组分与主要环境因子的响应关系概念模型.

基于上述概念模型,利用 AMOS 27 软件对模型参数进行估计,选取最大似然法进行参数估计,得到模型评价指标和路径系数(图 9).DOM 来源、组成与水质的响应关系模型评价指标主要表现为:卡方值 = 18.541, $P = 0.356 > 0.05$,说明样本数据协方差矩阵与

隐含协方差矩阵不存在显著的差异,样本数据能够较好拟合模型;卡方自由度比为 1.091,介于 1~3 之间.GFI 为 0.827,CFI 为 0.989,TLI 为 0.981,IFI 为 0.989,NFI 为 0.886,RFI 为 0.812,这几个指标均符合 0.8 或 0.9 的评判标准;RMSEA 值为 0.071,符合 0.08 的评判标准.PCFI 为 0.600、PNFI 为 0.538,符合 0.5 的评判标准.上述拟合度指标均符合一般的判断标准,表明模型拟合度良好,可以基于模型路径系数进一步分析变量间的相关性,解析 DOM 来源、组成与水质的响应关系.

根据构建的模型中各变量之间的路径系数(图 9),可以进一步计算得出 DOM 来源、组成对水质状态的影响权重(表 2).在 SEM 中,将各因子的路径系数与总路径系数的比值作为该因子的权重.SEM 分析表明,DOM 的来源及组成结构对水质状态存在直接或间接的影响,基于表中各指标的权重赋值,通过权重加权叠加方法,获得 DOM 来源及组分对水质状态影响的综合评价结果.DOM 来源主要有两条路径影响水质状态,一条直接路径以及一条间接路径.直

接路径对水质因子的影响权重为 82.41%,远大于间接路径对水质因子的影响权重(17.59%),直接影响权重主要通过 FI(36.24%)和 HIX(46.17%)影响水质状态.其通过 DOM 组成间接对水质状态的影响权重为 17.59%,包括类富里酸(C2)和类胡敏素(C3),影响权重分别为 8.33%和 9.26%.综上,DOM 来源和组成可以直接或间接影响水质状态,其主要通过腐殖化程度(HIX)直接影响水质状态,通过 DOM 组分(C2 和 C3)间接影响水质状态.

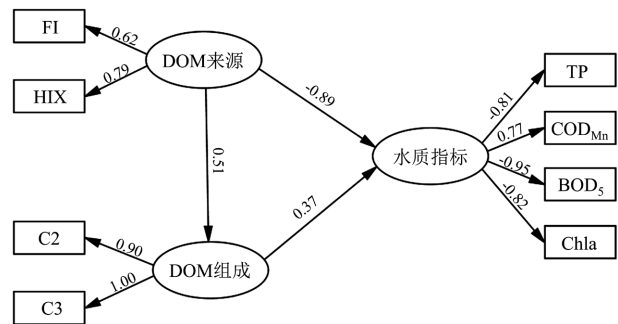


图 9 结构方程模型运行结果

Fig.9 The results of structural equation modeling

表 2 水质状态影响因子权重赋值

Table 2 The weights of latent factors of water quality status

环境因子	路径系数	总权重(%)	潜变量	路径系数	权重(%)	观测变量	路径系数	因子权重(%)	响应关系(%)
DOM 来源	1.08	100	DOM 来源	0.89	82.41	FI	0.62	43.97	36.24
						HIX	0.79	56.03	46.17
			DOM 组成	0.19	17.59	C2	0.90	47.37	8.33
						C3	1.00	52.63	9.26

3 结论

3.1 自然保护区水体 DOM 具有外源与内源双重特性,自生源贡献较弱,腐殖化程度较强,与该区域水生植物及浮游生物的丰富度较大有关.

3.2 自然保护区水体 DOM 包括微生物代谢产物(C1)、类富里酸(C2 和 C4)、类胡敏酸(C3)和类色氨酸(C5)等 5 种组分,其中 C1 组分含量最高(41.37%);DOM 组分的变化顺序为:C4→C2→C3→C1→C5,类腐殖质含量的变化幅度大于类色氨酸,类色氨酸的含量相对比较稳定.

3.3 相关性分析和冗余分析发现,C1、C5 组分与 COD_{Mn} 呈显著正相关,COD_{Mn}、TN 和 COD_{Cr} 是影响研究区域水体中 DOM 分布的主要环境因子.

3.4 DOM 来源和组成可直接或间接影响水质状态,DOM 主要通过腐殖化程度直接影响自然保护区水质状态,影响权重为 46.17%;DOM 组分 C2 和 C3 间接影响自然保护区水质状态,影响权重分别为 8.33%和 9.26%.

参考文献:

[1] 于会彬,宋永会,杨楠,等.三维荧光与神经网络研究城市河流沉积物孔隙水有机物组成与结构特征 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(4):934-939.
 Yu H B, Song Y H, Yang N, et al. Characterizing structural composition of dissolved and particulate organic matter from sediment pore water in a urban river using excitation-emission matrix fluorescence with self-organizing map [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015,35(4):934-939.

[2] Herzsprung P, Tuempling W V, Hertkorn N, et al. Variations of DOM

- quality in inflows of a drinking water reservoir: linking of van Krevelen diagrams with EEMF spectra by rank correlation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(10):5511–5518.
- [3] Mladenov N, Sommaruga R, Morales-Baquero R, et al. Dust inputs and bacteria influence dissolved organic matter in clear alpine lakes [J]. *Nature Communications*, 2011,2:405.
- [4] He Y, Song N, Jiang H L. Effects of dissolved organic matter leaching from macrophyte litter on black water events in shallow lakes [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018,25(10):9928–9939.
- [5] Liu D, Du Y, Yu S, et al. Human activities determine quantity and composition of dissolved organic matter in lakes along the Yangtze River [J]. *Water Research*, 2020,168:115132.
- [6] Borisover M, Laor Y, Parparov A, et al. Spatial and seasonal patterns of fluorescent organic matter in Lake Kinneret (Sea of Galilee) and its catchment basin [J]. *Water Research*, 2009,43(12):3104–3116.
- [7] Xia X, Rabearisoa A H, Jiang X, et al. Bioaccumulation of perfluoroalkyl substances by *Daphnia magna* in water with different types and concentrations of protein [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47(19):10955–10963.
- [8] Hudson N, Baker A, Ward D, et al. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England [J]. *Science of the Total Environment*, 2008,391(1):149–158.
- [9] Osburn C L, Handsel L T, Mikan M P, et al. Fluorescence tracking of dissolved and particulate organic matter quality in a river-dominated estuary [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(16):8628–8636.
- [10] Yu H B, Song Y H, Gao H J, et al. Applying fluorescence spectroscopy and multivariable analysis to characterize structural composition of dissolved organic matter and its correlation with water quality in an urban river [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015,73(9):5163–5171.
- [11] Gao X T, Tan W B, Zhao Y, et al. Diversity in the mechanisms of humin formation during composting with different materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(7):3653–3662.
- [12] Lee B M, Hur J. Adsorption behavior of extracellular polymeric substances on graphene materials explored by fluorescence spectroscopy and two-dimensional fourier transform infrared correlation spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(14):7364–7372.
- [13] Node I. Two-dimensional correlation spectroscopy (2DCOS) analysis of polynomials [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016,1124:53–60.
- [14] Zhu L J, Zhao Y, Bai S C, et al. New insights into the variation of dissolved organic matter components in different latitudinal lakes of northeast China [J]. *Limnology and Oceanography*, 2020,65(3):471–481.
- [15] 邓远东,冶雪艳,吴亚敏,等.松嫩平原西部地下水氟和砷的富集机理与动态变化特征 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(10):5277–5290.
- Deng Y D, Ye X Y, Wu Y M, et al. Enrichment mechanism and dynamic variation characteristics of fluorine and arsenic in groundwater of western Songnen Plain [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(10):5277–5290.
- [16] 张洛也,齐清,佟守正,等.不同水文条件下莫莫格藁草草丘湿地土壤种子库特征及其与土壤环境的关系 [J]. *湿地科学*, 2023,21(2):239–247.
- Zhang M Y, Qi Q, Tong S Z, et al. Characteristics of soil seed banks and their relationships with soil factors in tussock wetland of the Momoge National Nature Reserve under different hydrological conditions [J]. *Wetland Science*, 2023,21(2):239–247.
- [17] 倪鹤珊,李鸿雁,佟守正,等.基于生态环境需水量的莫莫格国家级自然保护区湿地生态服务功能评价 [J]. *湿地科学*, 2024,22(3):437–444.
- Ni H S, Li H Y, Tong S Z, et al. Evaluation of wetland ecological service function in Momoge National Nature Reserve based on ecological water demand [J]. *Wetland Science*, 2024,22(3):437–444.
- [18] 高纪超,朱平,李强,等.松嫩平原不同耕地土壤剖面的有机质及腐殖物质分布特征对比研究 [J]. *土壤与作物*, 2024,13(2):165–172.
- Gao J C, Zhu P, Li Q, et al. Comparative study on the distribution of soil organic matter and humic substances in the profile of different cultivated soils in Songnen Plain [J]. *Soils and Crops*, 2024,13(2):165–172.
- [19] 杨富亿,文波龙,李晓宇,等.吉林莫莫格国家级自然保护区河流湿地的鱼类栖息地修复效果评价 [J]. *湿地科学*, 2024,22(1):1–15.
- Yang F Y, Wen B L, Li X Y, et al. Restoration effect evaluation of fish habitats in river wetlands in Jilin Momoge National Nature Reserve [J]. *Wetland Science*, 2024,22(1):1–15.
- [20] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法 [M]. 4 版.北京:中国环境科学出版社, 2002.
- State Environmental Protection Administration. *Water and Wastewater Monitoring and Analysis methods* [M] 4th ed. Beijing: China Environmental Publishing Press, 2002.
- [21] Zepp R G, Sheldon W M, Moran M A. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices [J]. *Marine Chemistry*, 2004,89(1):15–36.
- [22] Murphy K R, Stedmon C A, Graeber D, et al. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC [J]. *Analytical Methods*, 2013,5(23):6557–6566.
- [23] Liu C, Li Z W, Berhe A A, et al. Characterizing dissolved organic matter in eroded sediments from a loess hilly catchment using fluorescence EEM-PARAFAC and UV-Visible absorption: Insights from source identification and carbon cycling [J]. *Geoderma*, 2019, 334:37–48.
- [24] Yu G H, Tang Z, Xu Y C, et al. Multiple fluorescence labeling and two dimensional FTIR-13C NMR heterospectral correlation spectroscopy to characterize extracellular polymeric substances in biofilms produced during composting [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(21):9224–9231.
- [25] Yu H B, Song Y H, Pan H W, et al. Synchronous fluorescence spectroscopy combined with two-dimensional correlation and principle component analysis to characterize dissolved organic matter in an urban river [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(10):579.
- [26] 金喆,孙晨,孔令昊,等.松嫩平原典型高氟区水库周边浅层地下水化学特征及高氟成因 [J]. *环境科学学报*, 2023,43(12):250–258.
- Jin Z, Sun C, Kong L H, et al. Chemical characteristics and high-fluoride origins of shallow groundwater around typical high fluorine reservoir in Songnen Plain [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(12):250–258.
- [27] Chen B F, Huang W, Ma S Z, et al. Characterization of chromophoric dissolved organic matter in the littoral zones of eutrophic Lakes Taihu and Hongze during the algal bloom season [J]. *Water*, 2018,10(7):861.

- [28] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003,37(24): 5701-5710.
- [29] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996,51(4):325-346.
- [30] Li W T, Xu Z X, Li A M, et al. HPLC/HPSEC-FLD with multi-excitation/emission scan for EEM interpretation and dissolved organic matter analysis [J]. *Water Research*, 2013,47(3):1246-1256.
- [31] Zhou X, Chen Z, Li Z, et al. Impacts of aeration and biochar addition on extracellular polymeric substances and microbial communities in constructed wetlands for low C/N wastewater treatment: Implications for clogging [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,396:125349.
- [32] Yamin G, Borisover M, Cohen E, et al. Accumulation of humic-like and proteinaceous dissolved organic matter in zero-discharge aquaculture systems as revealed by fluorescence EEM spectroscopy [J]. *Water Research*, 2017,108:412-421.
- [33] 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.
- [34] 蔡文良,许晓毅,罗固源,等.长江重庆段溶解性有机物的荧光特性分析 [J]. *环境化学*, 2012,31(7):1003-1008.
Cai W L, Xu X Y, Luo G Y, et al. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the Chongqing section of Yangtze River [J]. *Environmental Chemistry*, 2012,31(7):1003-1008.
- [35] 闫晓寒,韩璐,文威,等.辽河保护区水体溶解性有机质空间分布与来源解析 [J]. *环境科学学报*, 2021,41(4):1419-1427.
Yan X H, Han L, Wen W, et al. Spectral characteristics and spatial distribution of DOM in surface water of Liaohe reservation zone [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021,41(4):1419-1427.
- [36] 张文浩,赵锋霖,王晓毓,等.太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征 [J]. *环境科学*, 2020,41(11):4958-4969.
Zhang W H, Zhao D L, Wang X Y, et al. Absorption and three dimensional fluorescence spectra of CDOM in the water of the Taibaishan Nature Reserve [J]. *Environmental Science*, 2020,41(11): 4958-4969.
- [37] Fouché J, Christiansen C T, Lafrenière M J, et al. Canadian permafrost stores large pools of ammonium and optically distinct dissolved organic matter [J]. *Nature Communications*, 2020,11(1):4500.
- [38] Stedmon C A, Markager S, Tranvik L, et al. Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2007,104(3):227-240.
- [39] Xu H, Guan D X, Zou L, et al. Contrasting effects of photochemical and microbial degradation on Cu(II) binding with fluorescent DOM from different origins [J]. *Environmental Pollution*, 2018,239:205-214.
- [40] 庄奔,李冰,郭燕妮,等.洞庭湖 DOM 组成与有机碳收支对江湖水力连通的响应 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(3):1466-1475.
Zhuang B, Li B, Guo Y N, et al. Response of DOM composition and organic carbon balance to the hydraulic connectivity of the Lake Dongting watershed [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(3): 1466-1475.
- [41] Gao Z Y, Gueguen C. Distribution of thiol, humic substances and colored dissolved organic matter during the 2015 Canadian Arctic GEOTRACES cruises [J]. *Marine Chemistry*, 2018,203:1-9.
- [42] Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, et al. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2008,108(1):40-58.
- [43] Wunsch U J, Geuer J K, Lechtenfeld O J, et al. Quantifying the impact of solid-phase extraction on chromophoric dissolved organic matter composition [J]. *Marine Chemistry*, 2018,207:33-41.
- [44] Chen M L, Kim S H, Jung H J, et al. Dynamics of dissolved organic matter in riverine sediments affected by weir impoundments: Production, benthic flux, and environmental implications [J]. *Water Research*, 2017,121:150-161.
- [45] Meilleur C, Kamula M, Kuzyk Z A, et al. Insights into surface circulation and mixing in James Bay and Hudson Bay from dissolved organic matter optical properties [J]. *Journal of Marine Systems*, 2023,238:103841.
- [46] 朱爱菊,孙东耀,谭季,等.亚热带河口陆基养虾塘水体 CDOM 三维荧光光谱平行因子分析 [J]. *环境科学*, 2019,40(1):164-171.
Zhu A J, Sun D Y, Tan J, et al. Parallel factor analysis of fluorescence excitation emission matrix spectroscopy of CDOM from the mid-culture period of shrimp ponds in a subtropical estuary [J]. *Environmental Science*, 2019,40(1):164-171.
- [47] Zepp R G, Sheldon W M, Moran M A. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices [J]. *Marine Chemistry*, 2004,89(1-4):15-36.
- [48] 杨毅,董承璇,朱裕强,等.枯水期西安水体中 DOM 的组成、性质和来源 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(2):953-960.
Yang Y, Dong C X, Zhu Y Q, et al. Components, properties and sources of DOM in Xi'an water bodies in dry season [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(2):953-960.
- [49] 孟永霞,程艳,李琳,等.匹里青河夏季有色溶解性有机质(CDOM)分布特征及来源分析 [J]. *环境化学*, 2020,39(11):3213-3222.
Meng Y X, Cheng Y, Li L, et al. Distribution characteristics and source analysis of chromophoric dissolved organic matter(CDOM) in Piliqing River in summer [J]. *Environmental Chemistry*, 2020,39(11):3213-3222.
- [50] 冯可心,李永峰,姜霞,等.丹江口水库表层沉积物有色可溶性有机物空间分布特征及其来源分析 [J]. *环境化学*, 2016,35(2):373-382.
Feng K X, Li Y F, Jiang X, et al. Distribution and source analysis of chromophoric dissolved organic matter in the surface sediments of the Danjiangkou Reservoir [J]. *Environmental Chemistry*, 2016,35(2): 373-382.
- [51] 陶勇,张瑾,张亚辉,等.临江河水体溶解性有机质荧光光谱特征解析 [J]. *农业环境科学学报*, 2023,42(12):2711-2720.
Tao Y, Zhang J, Zhang Y H, et al. Analysis of the fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter in the Linjiang River watershed [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023,42(12): 2711-2720.
- [52] Lyu L L, Liu G, Shang Y X, et al. Characterization of dissolved organic matter (DOM) in an urbanized watershed using spectroscopic analysis [J]. *Chemosphere*, 2021,277:130210.

作者简介: 郑珊珊(1999-),女,山东德州人,辽宁大学硕士研究生,主要研究方向为天然水体溶解性有机质光谱特征.472886646@qq.com.