

引用格式:赵敏,夏凡,蔡冠霞,等.喀斯特地下水 DOM 的来源、转化及识别手段研究进展[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2024,42(5):28-38. [ZHAO M, XIA F, CAI G X, et al. Progress in the study of sources, transformations and identification methods of dissolved organic matter (DOM) in karst groundwater[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2024,42(5):28-38.]

## 喀斯特地下水 DOM 的来源、转化及 识别手段研究进展

赵敏<sup>1</sup>, 夏凡<sup>2</sup>, 蔡冠霞<sup>1,3</sup>, 陈波<sup>4</sup>, 鲍乾<sup>5,6</sup>, 贺海波<sup>1</sup>

(1. 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, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院南京地理与湖泊研究所物理湖泊与水文研究室, 江苏 南京 210008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 贵州财经大学, 贵州 贵阳 550025; 5. 四川师范大学西南土地资源评价与监测教育部重点实验室, 四川 成都 610101; 6. 四川师范大学地理与资源科学学院, 四川 成都 610101)

**摘要:**地下水中的溶解有机质(DOM)在生态系统和生物多样性中发挥关键作用,影响全球碳循环。喀斯特地下水作为世界上最大的地下水体,富含溶解无机碳(DIC),在微生物作用下,溶解无机碳被转化成有机碳,在碳循环中起着重要的作用。然而,关于 DOM 的研究主要集中在地表水环境,而以化能自养为主的地下水生态系统,其 DOM 的研究相对不足,尤其是占有重要地位的喀斯特地下水。针对以上科学问题,对喀斯特地下水中 DOM 来源、转化与识别手段研究进展进行了总结,重点突出了喀斯特地下水 DOM 在全球碳循环中的重要性,并展望了未来在喀斯特地下水 DOM 研究中高分辨率动态监测的必要性。

**关键词:**地下水;溶解有机质;来源;识别手段;喀斯特

中图分类号:X142;P342 文献标识码:A 文章编号:1004—5570(2024)05—0028—11

DOI:10.16614/j.gznuj.zrb.2024.05.004

### Progress in the study of sources, transformations and identification methods of dissolved organic matter (DOM) in karst groundwater

ZHAO Min<sup>1</sup>, XIA Fan<sup>2</sup>, CAI Guangxia<sup>1,3</sup>, CHEN Bo<sup>4</sup>, BAO Qian<sup>5,6</sup>, HE Haibo<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang, Guizhou 550081, China; 2. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang, Guizhou 550025, China; 5. Key Laboratory of Land Resources Evaluation and Monitoring in Southwest (Sichuan Normal University), Ministry of Education, Chengdu, Sichuan 610101, China; 6. School of Geography and Resource Science, Sichuan Normal University, Chengdu, Sichuan 610101, China)

**Abstract:** The dissolved organic matter (DOM) within groundwater serves a pivotal function in ecosystem integrity and biodiversity conservation, significantly impacting the global carbon cycle. Karst groundwater, as the largest underground water body in the world, is rich in dissolved inorganic carbon

收稿日期:2024-07-14

基金项目:国家自然科学基金项目(42147228);贵州省科技厅基金项目(2023-254);2021年贵州省补助资金(GZ2021SIG)

作者简介:赵敏(1980-),女,博士,研究员,研究方向:全球气候变化与岩溶作用碳循环,E-mail:zhaomin@vip.gyig.ac.cn

(DIC), which is converted into organic carbon by the action of microorganisms, and playing a significant role in the carbon cycle. However, current research on DOM mainly focus on the surface water environment, while DOM studies of groundwater ecosystems dominated by chemoautotrophy are relatively insufficient, especially in karst groundwater, which occupies an important position. To address the above scientific issues, this article synthesizes advancements in the study of DOM sources, transformation processes, and identification methods in karst groundwater. It highlights the significance of DOM within karst groundwater in the global carbon cycle and emphasizes the imperative of employing high-resolution, dynamic monitoring strategies in future research endeavors.

**Key words:** groundwater; dissolved organic matter; sources; identification methods; karst

## 0 引言

地下水占地球上淡水资源的 95%, 据估计, 在大陆地壳 10 km 范围内, 可能储存着近 4 400 万  $\text{km}^3$  的地下水<sup>[1]</sup>。这一数量超过了储存在南极洲、格陵兰岛和冰川冰盖中水的总和 (3 016 万  $\text{km}^3$ )<sup>[2-3]</sup>, 也远远超过了湖泊、沼泽和河流中可用淡水的总和 (19 万  $\text{km}^3$ ), 每年由地下水排放进入海洋的地下水通量为  $2.2 \times 10^{12} \sim 2.4 \times 10^{12} \text{ m}^3$ <sup>[3]</sup>, 对全球碳循环与水循环起着至关重要的作用<sup>[4-5]</sup>。地下水含有多种溶解有机质 (Dissolved organic matter, DOM) 分子, 当地下水进入到地表后会影 响生态系统过程及生物多样性<sup>[6]</sup>, 增加河流溶解有机碳 (Dissolved organic carbon, DOC) 的  $^{14}\text{C}$  年龄<sup>[7-8]</sup>, 并导致水生生物  $^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$  的表观年龄增高<sup>[9]</sup>。

DOC 在碳循环中起着重要的作用, 地下水中 DOC 的含量常常高于沿海 DOC 的含量<sup>[10-11]</sup>, 对沿海 DOC 的贡献高达 20% ~ 100%<sup>[12-13]</sup>, 最新研究表明每年因地下水开采和地下水向海洋排放等过程, 导致高达 13 Tg 的高度光吸收性和生物活性的 DOC 由地下释放到地表环境中, 并且这些 DOC 可能被迅速降解, 打破了传统观点中认为随着时间的推移, 地下水中 DOM 支持生物活动的能力越来越弱的观点<sup>[3]</sup>, 该研究结果凸显了在全球碳储量估算中考虑地下水中的 DOM 的重要性。目前关于 DOM 的研究主要还是集中在地表水环境中<sup>[14-17]</sup>, 地下水研究相对较少<sup>[3, 18]</sup>。

喀斯特地下水是世界上最大的地下水体, 富含溶解无机碳 (Dissolved inorganic carbon, DIC), 是地表水中 DIC 的重要来源<sup>[19]</sup>, DIC 是岩溶地下水相对稳定的动态碳库<sup>[20-21]</sup>, 广泛存在于岩溶泉、岩溶地下河或岩溶地表水中的, 除了水生植物可以利用 DIC 外, 岩溶水体中的微生物通过以 DIC 为碳源,

也能实现无机碳到有机碳的转化<sup>[15-17, 22-23]</sup>。微生物作为全球碳循环的驱动者, 既可作为分解者调控水体非微生物来源内源有机碳的周转, 也可作为贡献者调控微生物来源内源有机碳的形成, 进而使水体微生物成为调控“生物泵作用”的暗物质<sup>[24]</sup>。尽管微生物呼吸产生的  $\text{CO}_2$  在促进碳酸盐溶解和地下岩溶特征发展中有重要作用<sup>[25-26]</sup>, 但是在喀斯特水生态系统中, 微生物对总有机碳 (Total organic carbon, TOC) 的贡献常常被忽视。最新的研究表明, 地下水固碳速率与寡营养海洋系统固碳速率相近, 并推测全球碳酸盐地下水的初级生产力为每年 0.11 Pg 碳, 表明岩溶地下水在碳循环中极其重要<sup>[18]</sup>。同时, 学者也指出目前对地下水 DOM 组成和相关的生物地球化学影响机制亟需揭示<sup>[18]</sup>。因此, 了解喀斯特地下水中 DOM 的来源、转化及影响其变化的生物地球化学机制, 有助于地下水碳源汇的准确估算和量化, 助力国家碳中和目标。

## 1 地下水 DOM 的来源与转化机制

DOM 一般是指能过 0.22 ~ 0.7  $\mu\text{m}$  膜的有机质 (Organic matter, OM), 由数以万计的分子组成, DOM 是天然水体中最大的有机碳库, 占有有机质 (OM) 的 90%<sup>[27]</sup>, DOM 主要包含碳 (C)、氢 (H)、氧 (O)、氮 (N) 和硫 (S) 等分子, 主要来源于土壤中陆地有机物质的淋滤及内源有机物的生产, 同时受气候和土地利用变化的影响<sup>[22, 28-31]</sup>, 随着植被正向演替, 在增加 DIC 浓度的同时, 地下水中 DOC 含量同步升高<sup>[22]</sup>。

Liu 等<sup>[32-33]</sup>创建的碳酸盐风化碳汇学说的新模式强调了无机-有机过程的耦合, 实现了  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{DIC} \rightarrow$  内源有机碳 (Autochthonous organic carbon, AOC) 的转化和稳定碳汇的形成, 并且高 DIC 水体生成的 AOC 越多, 其稳定率也较高<sup>[16]</sup>, 碳汇能力

强。而长期野外定位观测实验发现,生物作用参与了岩石圈的地质作用<sup>[32]</sup>,无机与有机相互转化,不但为生物过程提供了能量和物质,而且有利于稳定碳汇的形成。但无机与有机过程耦合的研究多集中于地表水系统,那对于非光合系统地下水环境,是否依然存在这种耦合关系? Cole 等<sup>[34]</sup>研究指出细菌的生产活动与水生生态系统的净初级生产力呈正相关,但通常在 70% ~ 90%<sup>[35]</sup>。Ayadi 等<sup>[36]</sup>研究指出光合作用生产的部分 DOM 可能与喀斯特含水层中细菌代谢产生的 DOM 之间紧密耦合; Lü 等<sup>[37]</sup>研究发现岩溶水系统中 DOM 同时受外源和内源输入的影响,且受蛋白质型荧光团控制;汪心雯<sup>[38]</sup>对查尔岩喀斯特小流域地下水的研究表明 DOM 主要来源于微生物的活动,并且越来越多研究开始关注喀斯特水系统中 DOM 的水化学和荧光特征的研究<sup>[15-17]</sup>。而对影响喀斯特地下水系统中 DOM 变化的控制因素与变化机制的研究仍缺乏,尤其是将 DIC 和 DOM 进行耦合研究的目前还非常少<sup>[22-23,39]</sup>,因此难以对碳酸盐风化碳汇通量进行精准核算。

传统观点认为地下水由于缺乏光照,有机碳受外源有机质输入的影响,忽略了化能自养微生物作为含水层中的重要初级生产者,同样承担着重要生态功能。喀斯特地下水是全球最大的地下水体,其中富含的 DIC 可以作为碳源被化能自养微生物利用,地下水生态系统中消费者利用的有机质中 25% ~ 69% 由化能自养过程产生,甚至对某些类群的消费者,其化能过程产生的 DOM 比例高达 88%<sup>[40]</sup>,并且自养合成的有机碳(Organic carbon, OC)除了存在于沉积物中,同样会以 DOC 的形式存在于孔隙水中<sup>[41]</sup>。因此,由 DIC 转化而来的 DOC 可能是喀斯特地下水水体 DOC 的潜在来源<sup>[22-23]</sup>。

同时,前人研究发现喀斯特地下水中的好氧不产氧细菌(Aerobic anoxygenic phototrophic bacteria, AAPB)对水体中的有机碳具有重要的贡献<sup>[42]</sup>。AAPB 是一类具有自养和异养双重功能的细菌,依靠呼吸消耗有机质底物来维持其生长代谢,同时光能作为其异养代谢的能量补充<sup>[43]</sup>,可以使更多有机碳储存下来。尽管 AAPB 的丰度在寡营养海洋中仅为 2% ~ 4%,但其生产率却占总细菌生产率的 4% ~ 50%<sup>[44]</sup>。因此,AAPB 因其生产率高于其它微生物物种受到研究者重视。在典型喀斯特水体的中惰性溶解有机碳(Recalcitrant DOC, RDOC)含量占 DOC 含量的 50% 以上<sup>[16-17,45-47]</sup>,并且主要

为内源有机质。在对中国西南典型喀斯特区地下水、孔隙水、裂隙水与地表水中微生物的 CO<sub>2</sub> 固定潜力对比分析发现,地下水和孔隙水具有更高的微生物固碳潜力,且喀斯特地下水中固碳菌与其他细菌群落的合作更有利于微生物的固碳<sup>[23]</sup>,表明微生物可能对喀斯特地下水中 RDOC 碳库的形成起到关键性作用(图 1)。

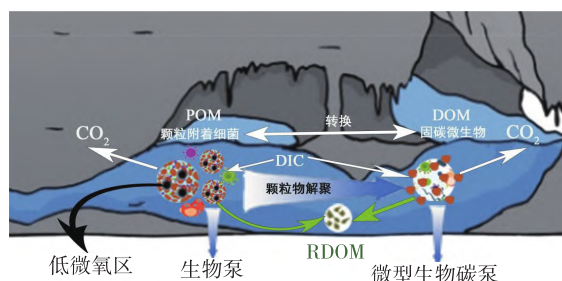


图 1 喀斯特地下水 DOM 的来源与转化过程 (修改自张瑶等<sup>[48]</sup>)

Fig. 1 Source and transformation process of DOM in karst groundwater (modified from Zhang et al. <sup>[48]</sup>)

注: POM 为颗粒有机质; DIC 为溶解无机碳; DOM 为溶解有机质; RDOM 为惰性溶解有机质

水体中 DOM 的稳定部分常被当做 RDOC 或惰性溶解有机质(Recalcitrant DOM, RDOM)<sup>[44]</sup>。RDOM 的形成是一个十分复杂的过程,微生物将 DIC 或是 CO<sub>2</sub> 吸收利用并转化为 OC,之后部分 OC 将被分解,微生物将低浓度、容易被降解的活性 DOC(Labile DOC, LDOC)、可被缓慢降解的半活性 DOC(Semi-Labile DOC, SLDOC)吸收利用,除提供生长代谢所需营养外,将其他部分碳转化形成 RDOC,逐渐积累最终形成巨大的 RDOC 碳库<sup>[49-50]</sup>。这一部分碳不被微生物降解和利用,可以长时间存储于水体,最终成为稳定碳汇。研究表明,现代海洋中 RDOC 储量与大气 CO<sub>2</sub> 碳量相当,约为 6500 亿 t 碳,是一个巨大碳汇<sup>[49]</sup>。海洋中的“微型生物碳泵”(Microbial carbon pump, MCP)理论揭示了海洋中数量巨大的微型生物产生的 RDOM 是驱动海洋长期储碳的一个重要途径<sup>[44]</sup>。RDOM 主要来源于 MCP 的转化,是储碳的重要过程,并且 MCP 的原理同样适合于陆地生态系统环境<sup>[17,51-54]</sup>。

DOM 与环境相互作用(光降解、微生物矿化、内源 DOM 的额外输入等)会导致其原子数量和排列的变化,从而改变 DOM 在环境中的反应活性。水化学过程间接影响 DOM 的浓度和速率,如高度的水-岩相互作用,导致 pH 和矿物溶解的变化<sup>[55]</sup>、

农业或城市污水的输入<sup>[56-57]</sup>等,水化学变化调节了微生物群落的组成,进而影响其合成、降解途径,从而改变 DOM 的矿化代谢途径与矿化率<sup>[58-60]</sup>。其中氧化还原条件对 DOM 的降解起着至关重要的作用<sup>[61]</sup>,这在一定程度上由地下水的周转决定。理论上 DOM 在氧化环境下都可以发生降解<sup>[62]</sup>,并且优先降解地表水体环境(如河流、湖泊和海洋)中高 H/C (>1.5)的脂肪族、脂类、类蛋白和含杂原子的有机质<sup>[63-65]</sup>。由于生物因素(微生物逐渐消耗分子氧和其他终端电子受体)和限制氧化的非生物因素(除阳光外,光照产生的活性氧可氧化 DOM),地下水通常比其他水生环境更具还原性<sup>[66]</sup>,因此,地下水系统普遍以厌氧状态为主,从而降低了 DOM 的生物降解速率,加上缺乏光氧化过程,地下水中 DOM 停留时间可达上百万年<sup>[67]</sup>。McDonough 等<sup>[3]</sup>通过对河流、浅层地下水(<41 m)和深层地下水(>500 m)中 DOM 的对比研究,发现浅层地下水 DOC 年龄距今 2 540 a,深部地下水 DOC 年龄距今 19 080 ~ 25 310 a。在浅层低氧地下水中,DOM 通过生成低 O/C (<0.5)的富含羧基的脂环分子(Carboxyl-rich alicyclic molecules, CRAM)及去除 H/C 低的芳香性分子进行转化。在深层地下水中,则显示出脂肪族和低 O/C 芳香性分子式的增加。目前,大多数关于 DOM 的研究主要集中在非地下水的好养环境中(如河流、湖泊和海洋)<sup>[14,68-69]</sup>,对地下水的研究也主要集中在人类特定威胁上,如 DOM 和重金属络合物以及碳氢化合物污染造成的 DOM,仍然缺乏对地下水的全面、大规模研究<sup>[70]</sup>。

## 2 地下水 DOM 识别手段

早期 DOM 的研究主要是基于光谱手段。有色可溶解有机质(Colored DOM, CDOM)作为有机质中的光学活性组分,是一种可光学测量的 DOM 组分,在蓝色到紫色的短波波段内具有强烈的吸收光谱<sup>[71]</sup>,在吸收之后能够发射荧光,有效反映 DOM 的基本物理化学性质。光谱测定由于不破坏有机质结构、用量小、快速、灵敏度高、成本低、信息丰富,作为表征 DOM 含量与组成的分析手段,广泛用于研究水生生态系统中 DOM 的来源与化学性质<sup>[15-17,72-73]</sup>。

测定 DOM 常用的方法有吸收光谱法、荧光光谱技术、傅里叶变换离子回旋共振质谱(Fourier

transform ioncyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS)<sup>[74-75]</sup>、生物标志物和同位素技术手段<sup>[74-75]</sup>(表1)。其中紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)是利用分子大小(M)、SUVA<sub>254</sub>、光谱斜率(S)、光谱斜率比(SR)等光谱参数来描述 DOM 整体的芳香性、相对分子质量等信息,是一种半定量手段,用于估计 DOM 以及其中芳香族有机化合物的含量<sup>[76-77]</sup>。UV-Vis 与三维荧光激发-发射矩阵光谱(Excitation-emission matrices, EEMs, 简称三维荧光光谱或荧光光谱),是 DOM 分子在紫外光照下,分子中的电子吸收光能由基态跃迁至激发态,再由激发态以辐射跃迁的方式回到基态,并发射出能够反映物质特性的长波长荧光,此时,待测 DOM 分子转为激发态时所吸收的光为激发光,波长称为激发波长;而由激发态回到基态时所发出的光为发射光,波长称为发射波长。EEMs 数据包含了被测样品的激发/发射波长的荧光信号,每个样品有成千上万个数据点,涵盖了 DOM 的大量信息<sup>[78-80]</sup>。随着研究的进行,研究人员将 EEMs 和平行因子分析(Parallel factor analysis, PARAFAC)技术进行联合,将三维荧光光谱解析为相互独立的不同的荧光组分,通过定量表征 CDOM 荧光组分特征来识别出 CDOM 的来源、丰度及组成变化特征,从而有效提取 EEMs 矩阵数据中包含的 DOM 信息,解析 DOM 组分的分布、互相转变过程及其影响因素,为揭示不同有机质组分的环境动力学和生物地球化学作用的差异提供可行性方法。EEMs 测定过程中,根据不同激发和发射光量子的波长位置,主要分为两大类:类腐殖质荧光物质(外源)和类蛋白质荧光物质(内源)<sup>[81]</sup>。EEMs 与 PARAFAC 相结合的技术(EEMs-PARAFAC)已成为识别水体环境中 DOM 荧光组分组成、来源、降解与转化过程的重要工具<sup>[16-17,82-85]</sup>。

目前的研究倾向于采用多种技术分析手段结合生物分析途径解析 RDOM 的信息。FT-ICR MS 作为目前最先进的超高分辨率技术,通过绘制氢与碳比(H/C)和氧与碳比(O/C)来确定化合物类别,常常与核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)结合,广泛用于 DOM 的对比与解析,解析出一类具有相似的化学结构特征的典型 RDOM 复合物,即主体呈环烷状且侧链富含羧基<sup>[86-87]</sup>。研究者通过 FT-ICR MS、EEMs 和 NMR 联用,解析出一种生物炭溶解有机质(Biochar-derived DOM, BDOM)-荧光藻胆色素降解产物,与深海 RDOM 组分在分子

表 1 DOM 识别手段与表征能力对比分析<sup>[71-102]</sup>

Tab. 1 Compariative analysis of DOM identification and representarion ability<sup>[71-102]</sup>

识别手段	特征参数	表征能力	优点	缺点
UV-Vis	A350	A350 为 350 nm 处的紫外吸光系数, 表征 DOM 中 CDOM 的相对浓度	操作便捷、分析速度快、不破坏样品、成本低	灵敏度低, 分析能力有限, 适合低浓度 DOM (< 10 mg/L) 样品
	SUVA <sub>254</sub>	SUVA <sub>254</sub> 为 DOM 在 254 nm 处的紫外吸收系数与 DOC 浓度的比值, 表征 DOM 的芳香化程度		
	SUVA <sub>260</sub>	SUVA <sub>260</sub> 为 DOM 在 260 nm 处吸光系数与 DOC 浓度的比值, 表征 DOM 的疏水性		
	E2/E3	E2/E3 为 250 nm 与 365 nm 处吸光系数比值, 表征 DOM 相对分子量的分布特征		
	E3/E4	E3/E4 为 250 nm 与 365 nm 处紫外吸光系数比值; 表征腐殖酸中富里酸与胡敏酸比值		
EEMs	荧光指数 (Fluorescence index, FI)	FI 指激发波长 Ex = 370 nm 时, Em 在 470 nm 与 520 nm 处的荧光发射强度比值, 表征 DOM 中腐殖质组分的来源; 当 FI > 1.9, 表明 DOM 为内源性有机质, 当 FI < 1.4, 指示样品 DOM 主要为陆源性有机质	操作便捷、分析速度快、不破坏样品、成本低	分析能力有效, 受样品浓度、温度影响
	腐质化指数 (Humification index, HIX)	HIX 指 Ex = 254 nm 时, Em 在 435 ~ 480 nm 与 300 ~ 345 nm 的积分值之比, 指示 DOM 腐质化程度; 当 HIX < 1.5 时, 主要以生物或微生物源有机质为主; 当 1.5 < HIX < 2.9 时, 代表的是弱腐殖质和新鲜内源组分特征; 当 3 < HIX < 6 时, DOM 代表的是强腐殖质和弱新鲜内源组分特征; 当 HIX > 6 时, 可能代表了强腐殖质和强外源的特征		
	自生源指数 (Biological index, BIX)	BIX 指 Ex = 254 nm 时, Em 在 380 nm 与 430 nm 处的荧光比值, 表征 DOM 中内源有机质的贡献		
FT-ICR MS	高分辨率质谱图	表征 DOM 的分子级别结构信息	超高分辨率、超高质量精度和超高灵敏度	成本高, 前处理复杂, DOM 信息碎片化, 解译难
生物标志物	CPI、Paq、TAR、SC-FAs、PUFAs 等	表征 DOM 分子结构信息和内外源有机碳占总有机碳比例	灵敏度高, 生物标志物的种类多样	标志物稳定性受气候、微生物、人类活动影响
$\delta^{13}\text{C} - \Delta^{14}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ 同位素组成	内外源有机碳区分, 宏观和微观的地质、生物活动过程、有机质定年	灵敏度高、端元易区分	成本高, 岩溶区样品受老碳影响

组成上具有高度一致性<sup>[88]</sup>; 气相色谱质谱 (Gas chromatography-MS, GC-MC) 和 NMR 联用, 解析出一类胡萝卜素的降解产物是典型的 BDOM 化合物降解产生的 RDOM, 其<sup>14</sup>C 年龄大于 1 500 a, 具有典型的芳香环头部结合戊二烯尾巴结构特征, 广泛存在于海洋 DOM 中<sup>[89]</sup>; 原位细菌培养过程中发现不同荧光组分具有不同荧光强度, 说明在培养体系

中有机质存在积累效应<sup>[90-91]</sup>, 从而证实了生物源 RDOM 分子对海洋天然 RDOM 库的贡献<sup>[92]</sup>。喀斯特地区由于水体具有高 pH、高 Ca、高 DIC 等特征, 对 CDOM 的含量与形态特征具有重要影响, 进而影响其来源、组成与稳定性<sup>[16-17,93]</sup>, 高 Ca<sup>2+</sup> 对 RDOM 的产生具有促进作用<sup>[94]</sup>。因此, 通过多手段联用可有效揭示微生物可代谢的简单有机质

(如葡萄糖和寡肽等)或复杂有机底物(如沉积物有机质、浮游植物细胞破碎物和大型海藻等)能产生惰性组分<sup>[89]</sup>。

生物标志物法基于有机物形成过程中特定的物质结构及在环境中的稳定性,物质具“指纹”信息,能从分子水平上准确区分有机碳来源。生物标志物包括4种生物化学组分:碳水化合物、蛋白质、木质素和类脂化合物。常用的生物标志物为脂类化合物中的正构烷烃、甾醇、脂肪酸<sup>[95-96]</sup>,通过计算其中碳优势指数(Carbon preference index, CPI),可反映水体中内源和外源碳的主要趋势,  $CPI < 1$ ,以细菌和水生生物为主,内源在主导;  $1 < CPI < 4$ 为内外源混合,  $CPI > 5$ 以陆源为主<sup>[75]</sup>;陆地/水生类脂物比值(Terrigenous aquatic ratio, TAR),区分有机质中内外源相对贡献,  $TAR < 1$ 内源占主导,  $TAR > 1$ 外源占主导<sup>[97]</sup>。饱和短链脂肪酸(Short chain fatty acids, SCFAs)和多不饱和脂肪酸(Polyunsaturated fatty acids, PUFAs)指示内源碳;饱和长链脂肪酸(Long chain fatty acids, LCFAs)指示外源碳;而根据生物标志物可计算出内源和外源有机碳占 TOC 的比例<sup>[95,98-99]</sup>。虽然生物标志物在环境中较稳定,但是会受到气候、微生物或人类活动的影响,从而导致内外源区分的准确性。因此,使用生物标志物手段时,也常常和同位素手段联用,提高溯源准确性。

双碳同位素( $\delta^{13}\text{C} - \Delta^{14}\text{C}$ )法是研究碳的迁移转化,有机质的物源示踪,宏观和微观的地质、生物活动过程和 $^{14}\text{C}$ 定年的重要工具<sup>[100-101]</sup>。相比于其他方法,具有以下优点:1)避开成岩作用对生物标记法的影响,从而提高示踪精度;2)同一个源的同位素值不同,使得端元值更精确地确定;3)与 $\delta^{13}\text{C}$ 示踪相比,不同源的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值差别巨大( $-1\ 000\text{‰} \sim 200\text{‰}$ )<sup>[102]</sup>,更容易将各个端元区分开;4)通过 $^{14}\text{C}$ 法测年可以揭示流域有机物在运输和沉积过程中的生物地球化学过程。由于 DOM 组成的复杂性和各种识别手段的局限性,多种技术联合使用将是未来获取 DOM 有效信息的发展趋势。

### 3 地下水固碳规模与潜力

陆地次表层是地球上最大的碳库<sup>[103]</sup>,包含了地球 19% 的总生物量<sup>[104-105]</sup>及 95% 的淡水<sup>[1]</sup>。碳酸盐岩含水层提供了全球近 10% 人口的供水<sup>[106]</sup>。

McDonough 等<sup>[3]</sup>利用全球 DOC 平均值(1.2 mg/L)和地下水 DOC 平均值(3.8 mg/L)计算每年从地下水输送到海洋的 DOC 高达 2.9~9.1 Tg,若考虑每年因开采地下水减少的 1.2~3.7 Tg,则总的 DOC 为 4.1~12.8 Tg/a,最低的值相当于密西西比河每年输出量的两倍(2.10 Tg),最高值与刚果河(12.40 Tg)相近,并建议将地下水中 DOM 量考虑到全球碳循环中。人类活动与自然过程使大量的地下水输送到地表水体,约有 2 397 km<sup>3</sup>/a 的地下水进入沿海海洋环境。由于工业、农业和生活活动导致的地下水开采量为 982 km<sup>3</sup>/a<sup>[3]</sup>,这其中很大一部分为老的 DOM,并且在地壳上部 1 km 处 85% 的地下水为 12 000 年前的降水补给<sup>[107]</sup>。到 21 世纪(2099 年),全球地下水开采量将达到 1 621 km<sup>3</sup>,比 McDonough 等<sup>[3]</sup>研究中所用 DOC 值高出 61%。如果这些 DOM 源于古老的地下水,那当这部分地下水进入地表水环境后将具有很高的生物活性和光吸收性。因此,地下水可能是地表水环境中易被降解 DOM 的一个重要来源。

Overholt 等<sup>[18]</sup>使用超低水平的 $^{14}\text{C}$ 标记技术,直接测量了陆地次表层的地下水固碳量,研究指出地下水每个细菌细胞每天产生 0.3~10.8 fg 碳,与海洋透光带(5~150 m)每个细菌细胞每天固定的碳量 0.25~21.1 fg 碳相近。但是地下水每天碳输入量仅为 POC 的(0.47±0.22)%,低于海洋系统海水表层的(22±18)%和底层真光区的(2.6±2.9)%<sup>[108]</sup>。研究者以该固碳速率代表碳酸盐地下水系统的固碳速率,利用早期研究中估算的地下水量 2 260 万 km<sup>3</sup><sup>[4]</sup>,其中有 1/10 位于碳酸盐含水层中,即 226 万 km<sup>3</sup>。计算了在全球碳酸盐地下水系统的碳固定量为 0.108±0.069 Pg/a 碳<sup>[18]</sup>,与寡营养海洋系统固碳速率相近。如果以最新评估的全球地下水量 4 400 万 km<sup>3</sup>来计算喀斯特地区的固碳量,每年固碳量将到达 0.21 Pg 碳,是 Overholt 等<sup>[18]</sup>估算的 2 倍左右。由于这些结果未考虑火山地质和硅质碎屑环境中的地下水的贡献,因此地下水对全球碳循环的贡献将高出数倍。作者同时利用宏基因组分析,结果表明地下水有机碳的来源是由具有不同固碳途径和环境特异性的多种微生物贡献,并不是由单一的功能群体占主导。此外,研究结果还表明在地下水的碳循环中,微生物群落的主要食物来源并非来自表层有机物,而是来源于新合成的碳。因此,地下水系统应该被视为生态系统过程中重要的初级生产者,与海洋中的光合生物



在海洋碳循环中的作用一样重要,在全球碳循环模型中,应考虑被忽视了的喀斯特地下水微生物固碳,从而提高全球碳循环预测的准确性。

#### 4 结论与展望

喀斯特区生物碳泵对维持岩溶碳汇有效性具有重要意义<sup>[32-33,109]</sup>,微生物来源的 DOM 是喀斯特水生系统中重要的组成部分<sup>[15-16]</sup>,突出了固碳微生物将无机碳转为有机碳在碳循环中的重要作用。固碳微生物吸收利用 DIC 生成自己的代谢产物,如络氨酸、色氨酸及其他蛋白质,构成水生系统中重要的内源 DOM 来源<sup>[3]</sup>。因此,由微生物形成的 DOM 占比可以间接反映微生物的碳封存能力<sup>[23]</sup>,但是对于微生物固碳的具体机制目前尚不清楚,并且“固碳”不等于“储碳”,RDOM 的长期稳定性,构成了水体储碳。如果忽略细菌在利用过程中产生的底物和衍生物的稳定性和持久性,可能会导致对内源溶解有机质的碳汇潜力认识出现偏差。DOM 的稳定性还受所在环境的影响,在喀斯特地区地表水系统中的研究结果显示,高的  $\text{Ca}^{2+}$  含量对浮游细菌群落结构,尤其是与碳循环相关的浮游细菌群落结构具有调控作用,并且浮游细菌对 DOM 的利用策略也取决于水体中  $\text{Ca}^{2+}$  水平<sup>[94]</sup>。此外,由于与某些化学异养和光合作用相关的浮游细菌及其功能基因丰度的降低,表现出对内源有机碳微生物矿化的抗力从而促进了喀斯特湖库内源有机碳库的高效及稳定<sup>[110]</sup>。对于地下水,尤其是喀斯特地下水,微生物固碳、稳碳及其对环境变化的响应机制的研究,有助于精确评估微生物的固碳潜力。

DOM 的含量与同位素组成可以反映自然环境与人类活动对生物地球化学系统的影响<sup>[111]</sup>,任何微小的波动都有可能打破各个碳库之间的平衡<sup>[112]</sup>。喀斯特地区由于其独特的二元结构,裂隙与管道发育,地下水流量大且活动性强,水体中 DOM 的来源构成复杂,因此高精度的 DOM 监测对于揭示喀斯特地下水 DOM 的动态变化非常重要,对了解喀斯特地区地表水体中有机碳的来源具有重要意义。此外,为了精准核算碳酸盐风化碳汇通量,准确区分地下水中 DOM 的内外源占比,是将来研究工作中需要解决的关键科学问题。

#### 参考文献:

[1] FERGUSON G, MCINTOSH J C, WARR O, et al. Crustal

groundwater volumes greater than previously thought [J]. *Geophysical Research Letters*, 2021, 48(16): e2021GL093549.

- [2] FARINOTTI D, HUSS M, FÜRST J J, et al. A consensus estimate for the ice thickness distribution of all glaciers on Earth [J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12: 168-173.
- [3] MCDONOUGH L K, ANDERSEN M S, BEHNKE M I, et al. A new conceptual framework for the transformation of groundwater dissolved organic matter [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 2153.
- [4] GLEESON T, BEFUS K M, JASECHKO S, et al. The global volume and distribution of modern groundwater [J]. *Nature Geoscience*, 2016, 9: 161-167.
- [5] ABBOTT B W, BISHOP K, ZARNETSKY J P, et al. Human domination of the global water cycle absent from depictions and perceptions [J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12: 533-540.
- [6] BOULTON A J, HANCOCK P J. Rivers as groundwater-dependent ecosystems: A review of degrees of dependency, riverine processes and management implications [J]. *Australian Journal of Botany*, 2006, 54: 133-144.
- [7] FELLMAN J B, SPENCER R G M, RAYMOND P E, et al. Dissolved organic carbon biolability decreases along with its modernization in fluvial networks in an ancient landscape [J]. *Ecology*, 2014, 95: 2622-2632.
- [8] MARWICK T R, TAMOOH F, TEODORU C R, et al. The age of river-transported carbon: A global perspective [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2015, 29: 122-137.
- [9] MAZUMDER D, SAUBTUKAB N, HOLLINS S, et al. Carbon uptake in surface water food webs fed by palaeo-groundwater [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2019, 124: 1171-1180.
- [10] SIROIS M, COUTURIER M, BARBER A, et al. Interactions between iron and organic carbon in a sandy beach subterranean estuary [J]. *Marine Chemistry*, 2018, 202: 86-96.
- [11] WEBB J R, SANTOS I R, MAHER D T, et al. Groundwater as a source of dissolved organic matter to coastal waters: Insights from radon and CDOM observations in 12 shallow coastal systems [J]. *Limnology Oceanography*, 2019, 64: 182-196.
- [12] STEWART B T, SANTOS I R, TAIT D, et al. Submarine groundwater discharge and associated fluxes of alkalinity and dissolved carbon into Moreton Bay (Australia) estimated via radium isotopes [J]. *Marine Chemistry*, 2015, 174: 1-12.
- [13] SADAT-NOORI M, MAHER D T, SANTOS I R. Groundwater discharge as a source of dissolved carbon and greenhouse gases in a subtropical estuary [J]. *Estuaries*

- Coasts,2016,39:639-656.
- [14] KELLERMAN A M, GUILLEMETTE F, PODGORSKI D C, et al. Unifying concepts linking dissolved organic matter composition to persistence in aquatic ecosystems [J]. Environmental Science Technology,2018,52:2538-2548.
- [15] HE Q F, XIAO Q, FAN J, et al. Excitation-emission matrix fluorescence spectra of chromophoric dissolved organic matter reflected the composition and origination of dissolved organic carbon in Lijiang River, Southwest China [J]. Journal of Hydrology,2021,598:126240.
- [16] XIA F, LIU Z H, ZHAO M, et al. High stability of autochthonous dissolved organic matter in karst aquatic ecosystems; Evidence from fluorescence [J]. Water Research, 2022, 220:118723.
- [17] XIA F, LIU Z H, ZHAO M, et al. High stability of autochthonous organic matter in inland aquatic ecosystems [J]. Journal of Hydrology,2023,627:130407.
- [18] OVERHOLT W A, TRUMBORE S, XU X M, et al. Carbon fixation rates in groundwater similar to those in oligotrophic marine systems [J]. Nature Geoscience, 2022, 15: 561-567.
- [19] WOOD W W, HYNDMAN D W. Groundwater depletion: A significant unreported source of atmospheric carbon dioxide [J]. Earth's Future,2017,5:1133-1135.
- [20] MCLAUGHLIN C. The impact of terrestrial dissolved organic carbon on stream ecosystems through an investigation of hydrologic sources [D]. Philadelphia: University of Pennsylvania,2012.
- [21] 罗雪婷. 基于降雨过程的岩溶地下水固碳微生物群落变化研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学,2023.
- [22] ZHAO M, LI D, LIU Z H, et al. Karst carbon sink mechanism and its contribution to carbon neutralization under land-use management [J]. Science of the Total Environment,2024,937:173381.
- [23] LI Y, ZHU D N, NIU L H, et al. Carbon-fixing bacteria in diverse groundwaters of karst area: Distribution patterns, ecological interactions, and driving factors [J]. Water Research,2024,261:121979.
- [24] HERNDL G, REINTHALER T. Microbial control of the dark end of the biological pump [J]. Nature Geoscience, 2013, 6:718-724.
- [25] WHITAKER F F, SMART P L. Geochemistry of meteoric diagenesis in carbonate islands of the Northern Bahamas: 1. Evidence from field studies [J]. Hydrological Processes,2007,21(7):949-966.
- [26] WHITAKER F F, SMART P L. Geochemistry of meteoric diagenesis in carbonate islands of the Northern Bahamas: 2. Geochemical modelling and budgeting of diagenesis [J]. Hydrological Processes,2007,21(7):967-982.
- [27] 季乃云,赵卫红. 海洋溶解有机物荧光特征研究进展 [J]. 海洋环境科学,2007,26(1):95-100.
- [28] RODGERS M, O'CONNOR M, ROBINSON M, et al. Suspended solid yield from forest harvesting on upland blanket peat [J]. Hydrological Processes. 2011, 25 (2):207-216.
- [29] SHOGREN A J, ZARNETSKE J P, ABBOTT B W, et al. Arctic concentration-discharge relationships for dissolved organic carbon and nitrate vary with landscape and season [J]. Limnology Oceanography,2021,66:197-215.
- [30] DUCHARME A A, CASSON N J, HIGGINS S N. Hydrological and catchment controls on event-scale dissolved organic carbon dynamics in boreal headwater streams [J]. Hydrological Processes,2021,35(7):e14279.
- [31] CHAPLOT V, MUTEMA M. Sources and main controls of dissolved organic and inorganic carbon in river basins: A worldwide meta-analysis [J]. Journal of Hydrology,2021, 603:126941.
- [32] LIU Z H, DREYBRODT W, WANG H J. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO<sub>2</sub> budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [J]. Earth Science Review, 2010, 99:162-172.
- [33] LIU Z H, MACPHERSON G L, GROVES G. Large and active CO<sub>2</sub> uptake by coupled carbonate weathering [J]. Earth Science Review,2018,182:42-49.
- [34] COLE J, FINDLAY S, PACE M. Bacterial production in fresh and saltwater ecosystems: A cross-system overview [J]. Marine Ecology Progress Series,1988,43:1-10.
- [35] DUCKLOW H W, KIRCHMAN D L, ANDERSON T R. The magnitude of spring bacterial production in the North Atlantic Ocean [J]. Limnology Oceanography, 2002, 47 (6):1684-1693.
- [36] AYADI Y, MOKADEM N, BESSER H, et al. Statistical and geochemical assessment of groundwater quality in Tebourouk area (Northwestern Tunisian Atlas) [J]. Environment Earth Sciences,2018,77(9):1-20.
- [37] LÜ W W, YAO X, SU C T, et al. Characteristics and influencing factors of hydrochemistry and dissolved organic matter in typical karst water system [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27 (10): 11174-11183.
- [38] 汪心雯. 喀斯特地区溶解性有机质分布特征与来源解析 [D]. 贵阳: 贵州师范大学,2022.
- [39] DONG H, ZHOU Z F, YAN L H, et al. Dynamic variation of dissolved organic carbon in karst cave waters in a sub-



- tropical climatic regime[J]. *Journal of Earth System Science*, 2023, 132:132.
- [40] HUTCHINS B T, ENGEL A S, NOWLI W H, et al. Chemolithoautotrophy supports macroinvertebrate food webs and affects diversity and stability in groundwater communities [J]. *Ecology*, 2016, 97(6):1530-1542.
- [41] LIU Z, SUN Y F, ZHANG Y Q, et al. Metagenomic and  $^{13}\text{C}$  tracing evidence for autotrophic atmospheric carbon absorption in a semiarid desert[J]. *Soil Biology Biochemistry*, 2018, 125:156-166.
- [42] LI Q, SONG A, PENG W J, et al. Contribution of aerobic anoxygenic phototrophic bacteria to total organic carbon pool in aquatic system of subtropical karst catchments, Southwest China: Evidence from hydrochemical and microbiological study [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2017, 93(6):fix065.
- [43] 焦念志, 张传伦, 李超, 等. 海洋微型生物碳泵储碳机制及气候效应[J]. *中国科学:地球科学*, 2013, 43(1):1-18.
- [44] JIAO N Z, HERNDL G J, HANSELL D A, et al. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long-term carbon storage in the global ocean [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(8):593-599.
- [45] 李强, 黄雅丹, 何若雪, 等. 岩溶水体惰性有机碳含量及其存在机理[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5):475-478.
- [46] 肖琼, 赵海娟, 章程, 等. 岩溶区地表水体惰性有机碳研究[J]. *第四纪研究*, 2020, 40(4):1058-1069.
- [47] 何若雪, 李强, 于爽, 等. 异养细菌作用下岩溶水体惰性有机碳变化及其环境影响因素分析[J]. *地球学报*, 2022, 43(4):438-448.
- [48] 张瑶, 赵美训, 崔球, 等. 近海生态系统碳汇过程、调控机制及增汇模式[J]. *中国科学:地球科学*, 2017, 47(4):438-449.
- [49] 焦念志. 海洋固碳与储碳——并论微生物在其中的重要作用[J]. *中国科学:地球科学*, 2012, 42(10):1473-1486.
- [50] 焦念志. 研发海洋“负排放”技术支撑国家“碳中和”需求[J]. *中国科学院院刊*, 2021, 36(2):179-187.
- [51] LIANG C, BALSER T C. Microbial production of recalcitrant organic matter in global soils: Implications for productivity and climate policy[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2011, 9(1):75.
- [52] CHRIS J H, KAARTOKALLIO H, ASMALA E, et al. Bioavailability and radiocarbon age of fluvial dissolved organic matter (DOM) from a northern peatland-dominated catchment: Effect of land-use change [J]. *Aquatic Sciences*, 2014, 76(3):393-404.
- [53] LIANG C, SCHIMEL J P, JASTROW J D. The importance of anabolism in microbial control over soil carbon storage [J]. *Nature Microbiology*, 2017, 2:17105.
- [54] FENG X J, WANG S M. Plant influences on soil microbial carbon pump efficiency [J]. *Global Change Biology*, 2023, 29:3854-3856.
- [55] WALTER J, CHESNAUX R, CLOUTIER V, et al. The influence of water/rock-water/clay interactions and mixing in the salinization processes of groundwater[J]. *Journal of Hydrology:Regional Studies*, 2017, 13:168-188.
- [56] FOLEY J A, DEFRIES R, ASNER G P, et al. Global consequences of land use [J]. *Science*, 2005, 309(5734):570-574.
- [57] SAHOO G B, RAY C, MEHNERT E, et al. Application of artificial neural networks to assess pesticide contamination in shallow groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 367:234-251.
- [58] SULZBERGER B, DURISCH-KAISER E. Chemical characterization of dissolved organic matter (DOM): A prerequisite for understanding UV-induced changes of DOM absorption properties and bioavailability[J]. *Aquatic Science*, 2009, 71:104-126.
- [59] TOMASZEWSKI E J, COWARD E K, SPARKS D L. Ionic strength and species drive iron-carbon adsorption dynamics: Implications for carbon cycling in future coastal environments[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8:719-724.
- [60] CATALÁN N, PASTOR A, BORREGO C M, et al. The relevance of environment vs. composition on dissolved organic matter degradation in freshwaters[J]. *Limnology Oceanography*, 2021, 66:306-320.
- [61] HERTKORN N, RUECKER C, MERINGER M, et al. High-precision frequency measurements: Indispensable tools at the core of the molecular-level analysis of complex systems [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 389:1311-1327.
- [62] LAROWE D E, VAN CAPPELLEN P. Degradation of natural organic matter: A thermodynamic analysis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75:2030-2042.
- [63] KIM S, KAPLAN L A, HATCHER P G. Biodegradable dissolved organic matter in a temperate and a tropical stream determined from ultra-high resolution mass spectrometry [J]. *Limnology Oceanography*, 2006, 51:1054-1063.
- [64] SPENCER R G M, MANN P J, DITTMAR T, et al. Detecting the signature of permafrost thaw in Arctic rivers[J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, 42:2830-2835.
- [65] TEXTOR S R, WICKLAND K P, PODGORSKI D C, et al. Dissolved organic carbon turnover in permafrost-

- influenced watersheds of interior Alaska: Molecular insights and the priming effect[J]. *Frontiers Earth Science*, 2019, 7:1-17.
- [66] WAGGONER D C, WOZNIAK A S, CORY R M, et al. The role of reactive oxygen species in the degradation of lignin derived dissolved organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 208:171-184.
- [67] MALIK A A, ROTH V N, HÉBERT M, et al. Linking molecular size, composition and carbon turnover of extractable soil microbial compounds[J]. *Soil Biology Biochemistry*, 2016, 100:66-73.
- [68] ZARK M, DITTMAR T. Universal molecular structures in natural dissolved organic matter[J]. *Nature Communications*, 2018, 9:3178.
- [69] BRIDOUX M C, GAIFFE G, PACHOLSKI P, et al. Concealed by darkness: Combination of NMR and HRMS reveal the molecular nature of dissolved organic matter in fractured-rock groundwater and connected surface waters[J]. *Water Research*, 2023, 243:120392.
- [70] HARJUNG A, SCHWEICHHART J, RASCH G, et al. Large-scale study on groundwater dissolved organic matter reveals a strong heterogeneity and a complex microbial footprint[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 854:158842.
- [71] GAGOSIAN R B, STUERMER D H. The cycling of biogenic compounds and their diagenetically transformed products in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1977, 5(4/6):606-632.
- [72] 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 Oceanography*, 2001, 46:38-48.
- [73] HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnology Oceanography*, 2008, 53:955-969.
- [74] SCHMITT-KOPPLIN P, HEMMLER D, MORITZ F, et al. Systems chemical analytics: Introduction to the challenges of chemical complexity analysis[J]. *Faraday Discussions*, 2019, 218(3):9-28.
- [75] 吴函鸿,高思佳,刘婷婷,等. 水环境溶解性有机质溯源与表征技术研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2024, 14(2):474-486.
- [76] WEISHAAR J L, AIKEN G R, BERGAMASCHI B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37:4702-4708.
- [77] SPENCER R G, AIKEN G R, BUTLER K D, et al. Utilizing chromophoric dissolved organic matter measurements to derive export and reactivity of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: A case study of the Yukon River, Alaska[J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36:L06401.
- [78] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51:325-346.
- [79] 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, 37:5701-5710.
- [80] HUDSON N, BAKER A, REYNOLDS D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review[J]. *River Research Applications*, 2007, 23:631-649.
- [81] 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.
- [82] STEDMON C A, MARKAGER S, BRO R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82:239-254.
- [83] OSBURN C L, WIGDAHL C R, FRITZ S C, et al. Dissolved organic matter composition and photoreactivity in prairie lakes of the US Great Plains[J]. *Limnology Oceanography*, 2011, 56:2371-2390.
- [84] ANDRADE-EIROA Á, CANLE M, CERDÁ V. Environmental applications of excitation-emission spectrofluorimetry: An in-depth review II[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2013, 48:77-141.
- [85] HUR J, LEE B M, LEE S, et al. Characterization of chromophoric dissolved organic matter and trihalomethane formation potential in a recently constructed reservoir and the surrounding areas—Impoundment effects[J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 515:71-80.
- [86] HERTKORN N, BENNER R, FROMMBERGER M, et al. Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(12):2990-3010.
- [87] HERTKORN N, HARIR M, KOCH B P, et al. High-field NMR spectroscopy and FTICR mass spectrometry: Powerful discovery tools for the molecular level characterization of

- marine dissolved organic mater [J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(3):1583-1624.
- [88] ZHAO Z, GONSIOR M, LUEK J, et al. Picocyanobacteria and deep-ocean fluorescent dissolved organic mater share similar optical properties [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1):15284.
- [89] ARAKAWA N, ALUWIHARE L I, SIMPSON A J, et al. Carotenoids are the likely precursor of a significant fraction of marine dissolved organic mater [J]. *Science Advances*, 2017, 3(9):e1602976.
- [90] CAI R H, ZHOU W C, HE C, et al. Microbial processing of sediment-derived dissolved organic mater: Implications for its subsequent biogeochemical cycling in overlying seawater [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2019, 124(11):3479-3490.
- [91] ZHENG Q, CHEN Q, CAI R H, et al. Molecular characteristics of microbially mediated transformations of synechococcus-derived dissolved organic mater as revealed by incubation experiments [J]. *Environmental Microbiology*, 2019, 21(7):2533-2543.
- [92] 蔡阮鸿, 郑强, 陈晓炜, 等. 微型生物碳泵研究进展 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2021, 60(2):355-366.
- [93] SIMON K S, PIPAN T, OHNO T, et al. Spatial and temporal patterns in abundance and character of dissolved organic mater in two karst aquifers [J]. *Fundamental & Applied Limnology*, 2010, 177(2):81-92.
- [94] XIA F, LIU Z H, ZHANG Y N, et al. Calcium regulates the interactions between dissolved organic mater and planktonic bacteria in Erhai Lake, Yunnan Province, China [J]. *Water Research*, 2024, 261:121982.
- [95] WATERSON E J, CANUEL E A. Sources of sedimentary organic mater in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and  $\delta^{13}\text{C}$  TOC analyses [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39:422-439.
- [96] TUE N T, QUY T D, HAMAOKA H, et al. Sources and exchange of particulate organic mater in an estuarine mangrove ecosystem of Xuan Thuy National Park, Vietnam [J]. *Estuaries and Coasts*, 2012, 35:1060-1068.
- [97] 梁作兵, 孙玉川, 李建鸿, 等. 典型岩溶区地下河中溶解态脂类生物标志物来源解析及其变化特征 [J]. *环境科学*, 2016, 37(5):1814-1822.
- [98] HE H B, LIU Z H, CHEN C Y, et al. The sensitivity of the carbon sink by coupled carbonate weathering to climate and land-use changes: Sediment records of the biological carbon pump effect in Fuxian Lake, Yunnan, China, during the past century [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720:137539.
- [99] ZHAO M, SUN H L, LIU Z H, et al. Organic carbon source tracing and the BCP effect in the Yangtze River and the Yellow River: Insights from hydrochemistry, carbon isotope, and lipid biomarker analyses [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 812:152429.
- [100] LACOMBE R J S, BAZINET R P. Natural abundance carbon isotope ratio analysis and its application in the study of diet and metabolism [J]. *Nutrition Reviews*, 2021, 79:869-888.
- [101] SKINNER L C, BARD E. Radiocarbon as a dating tool and tracer in paleoceanography [J]. *Reviews of Geophysics*, 2022, 60:e2020RG000720.
- [102] RAYMOND P A, BAUER J E. Riverine export of aged terrestrial organic mater to the North Atlantic Ocean [J]. *Nature*, 2001, 409:497-500.
- [103] FALKOWSKI P, SHOLES R J, BOYLE R, et al. The global carbon cycle: A test of our knowledge of Earth as a system [J]. *Science*, 2000, 290(5490):291-296.
- [104] MCMAHON S, PARNELL J. Weighing the deep continental biosphere [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2014, 87:113-120.
- [105] MAGNABOSCO C, LIN L H, DONG H, et al. The biomass and biodiversity of the continental subsurface [J]. *Nature Geoscience*, 2018, 11:707-717.
- [106] STEVANOVIC Z. Karst waters in potable water supply: A global scale overview [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2019, 78:662.
- [107] JASECHKO S, PERRONE D, BEFUS K M, et al. Global aquifers dominated by fossil groundwaters but wells vulnerable to modern contamination [J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10:425-429.
- [108] MARTINY A C, VRUGT J A, LOMAS M W. Concentrations and ratios of particulate organic carbon, nitrogen, and phosphorus in the global ocean [J]. *Scientific Data*, 2014, 1(1):1-7.
- [109] 陈波, 陈文瑾, 陆如萍, 等. 基于 CCM 机制的水生碳泵效应协同富营养化缓解研究进展 [J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2022, 40(2):19-26.
- [110] HE H B, LIU Z H, LI D L, et al. Effects of carbon limitation and carbon fertilization on karst lake-reservoir productivity [J]. *Water Research*, 2024, 261:122036.
- [111] 开金磊, 王君波, 黄磊, 等. 西藏纳木错及其入湖河流溶解有机碳和总氮浓度的季节变化 [J]. *湖泊科学*, 2019, 31:1099-1108.
- [112] 李钊玺. 双碳同位素示踪贵阳市天然水库和人工湖溶解有机碳来源 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.

责任编辑: 易俊年