

https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.053



江苏滨海地下水有机质季节变化特征及对氮迁移转化影响

刘晨¹, 龚绪龙², 梁莹¹, 刘源², 姜雪¹, 马凯歌¹, 马瑞^{1*}

1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北武汉 430078

2. 江苏省地质调查研究院, 江苏南京 210018

摘要: 溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)在滨海湿地碳循环过程中发挥着重要作用, 滨海地区水文过程的季节变化会影响 DOM 的组成, 从而控制氮的迁移和转化途径. 本研究选取江苏省连云港市滨海湿地作为研究区, 基于地下水、河水以及海水的水化学数据, 结合三维荧光光谱和紫外可见光谱, 研究了 DOM 的季节特征及其对氮转化的影响. 结果表明: 滨海地区地下水 DOM 包括 3 种组分: 陆源类富里酸(C1)、陆源类腐殖酸(C2)和微生物源类蛋白组分(C3). 研究区内 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 DOC 浓度随着距海岸越近逐渐升高, N 浓度与 DOM 组分特征相关. 丰水期地下水受到降雨和河水补给, 外源大分子 DOM 入渗伴随着 $\text{NH}_4\text{-N}$ 进入地下水. 含水层处于偏还原状态, 硝化过程受到抑制. 枯水期咸淡水之间的相互作用较弱, 此时地下水中 C3 组分较高. 同时含水层处于氧化性较强的环境中, 促进了硝化作用. 在潮间带地下水中, DOM 的特点是腐殖化程度较高, $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 DOC 富集程度表明土壤含氮有机质的矿化. 此外, 较长的水体滞留时间和较强的微生物活动很可能会促进硝酸盐异化还原成铵(dissimilatory nitrate reduction to ammonium, DNRA), 并导致 $\text{NH}_4\text{-N}$ 进一步富集.

关键词: 滨海湿地; 地下水; 溶解性有机质; 季节变化; 氮; 环境地质学.

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2025)06-2400-16

收稿日期: 2024-12-24

Characteristics of Seasonal Changes in Organic Matter of Groundwater in Binhai, Jiangsu Province and Its Impact on Nitrogen Transport and Transformation

Liu Chen¹, Gong Xulong², Liang Ying¹, Liu Yuan², Jiang Xue¹, Ma Kaige¹, Ma Rui^{1*}

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430078, China

2. Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) plays a vital role in the carbon cycling process of coastal wetlands. Seasonal changes in hydrological process in the coastal area will affect DOM composition, thus controlling nitrogen transport and transformation pathways. In this study, the coastal area of Lianyungang, Jiangsu Province, was selected as the study area to investigate the

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.42425207); 江苏海岸带生态敏感区生态地质调查项目(No.苏财资环[2022]27号).

作者简介: 刘晨(2001-), 男, 硕士研究生, 主要从事水文地球化学方面的研究. ORCID: 0009-0005-7941-4082. E-mail: liuchen15629946101@163.com

* **通讯作者:** 马瑞, 教授, 博士生导师, E-mail: rma@cug.edu.cn

引用格式: 刘晨, 龚绪龙, 梁莹, 刘源, 姜雪, 马凯歌, 马瑞, 2025. 江苏滨海地下水有机质季节变化特征及对氮迁移转化影响. 地球科学, 50(6): 2400-2415.

Citation: Liu Chen, Gong Xulong, Liang Ying, Liu Yuan, Jiang Xue, Ma Kaige, Ma Rui, 2025. Characteristics of Seasonal Changes in Organic Matter of Groundwater in Binhai, Jiangsu Province and Its Impact on Nitrogen Transport and Transformation. *Earth Science*, 50(6): 2400-2415.

seasonal characteristics of DOM and its impacts on nitrogen transformations based on the hydrochemical data of groundwater, river water, and seawater, combined with three-dimensional fluorescence spectroscopy and UV-visible spectroscopy. The results show that DOM in coastal area includes three components, terrestrial source-like fulvic acid (C1), terrestrial source-like humic acid (C2) and microbial source-like protein fraction (C3). In the study area, the $\text{NH}_4\text{-N}$ and DOC concentrations gradually increased with closer proximity to the coast, the N concentration is associated to the DOM component characteristics. During the wet season, the groundwater was recharged by rainfall and river water, with exogenous macromolecules DOM infiltrated accompanied by $\text{NH}_4\text{-N}$ into groundwater. The aquifer is in biased reducing condition, and the nitrification process is inhibited. During the dry season, the interaction between salty and fresh water was weak, at when the higher C3 component in the groundwater. Meanwhile, the aquifer is in more oxidizing environment, promoting nitrification. In the intertidal groundwaters, the DOM is characterized by higher degree of humification, the abundance of $\text{NH}_4\text{-N}$ and DOC suggests the mineralization of N contained soil organic matter. Also, a longer retention time of water as well as a strong microbial activity is likely to promote the dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) and lead to further accumulation of $\text{NH}_4\text{-N}$.

Key words: coastal; wetland; groundwater; dissolved organic matter; seasonal variation; nitrogen; environmental geology.

0 引言

滨海湿地作为海洋生态系统和陆地生态系统的过渡地带,是海洋与陆地生态系统相互输送营养物质的重要载体,溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)作为全球碳循环的重要组成部分,在全球范围内的生物地球化学及碳循环中都有着重要意义(何冬梅等,2020).

地下水中 DOM 组分来源具有时空变化特征,同时 DOM 组分含量受季节性影响较为显著(Yamashita *et al.*, 2008). DOM 浓度与组成的季节性变化与水文过程存在密切关系,季节性的水文条件变化,尤其体现在地表水—地下水相互作用,不仅影响 DOM 的组分来源,还能通过改变含水介质的氧化还原环境进而影响 DOM 的转化(Zhang *et al.*, 2014). 研究发现,大气降水以及地表径流补给会促进陆源 DOM 进入含水层,使得地下水中大分子量、芳香性的组分含量增加(Lapworth *et al.*, 2008; Smith *et al.*, 2021). 结合三维荧光光谱和平行因子研究表明,地下水中有有机物的组成来源会受到地表水与地下水的相互作用影响(Chen *et al.*, 2013),而地下水中类腐殖质组分荧光强度相对稳定(Stedmon *et al.*, 2011).

地下水中 DOM 的浓度及组成分布会影响氮的迁移转化过程(许洁等,2023),研究表明,滨海地下水中的铵主要来自沉积物中含氮有机质的矿化作用(Jiao *et al.*, 2010; Du *et al.*, 2020),DOM 的光学特征指明地下水中的 NH_4^+ 主要与陆源腐殖质类组分有关.同时,有机质作为 NO_3^- 还原过程的主要电子供体,当 NO_3^- 浓度较高时,反硝化作用占主导地

位, NO_3^- 逐渐消耗,在溶解性有机碳(DOC)浓度较高条件下,反硝化菌竞争力不及硝酸盐异化还原(dissimilatory nitrate reduction to ammonium, DNRA)菌, DNRA 占到主导(Barnes *et al.*, 2019). 研究发现,水动力过程是滨海地下水中氮迁移转化的主要驱动力(Zhang *et al.*, 2022).

目前,大量研究聚焦于潮汐作用驱动下的碳氮循环过程.然而,有研究发现滨海湿地地下水中 DOM 组成及其动态变化还受到季节性水文过程的控制(Smith *et al.*, 2023),但上述过程对氮迁移转化的影响机理还不清楚.季节性水文条件影响下碳氮的动态变化规律研究,不仅可丰富地下水碳氮循环过程的相关理论,而且可为区域性地下水氮污染的防治提供科学依据(沈帅等,2017).本文拟选择连云港滨海湿地,基于水样的水化学数据,结合三维荧光光谱和紫外可见光谱,分析季节性水文条件影响下滨海湿地地下水中 DOM 的组分及季节性变化特征,并探究其对滨海湿地氮迁移转化的影响机制,从而为科学评价江苏滨海湿地土壤碳库在全球碳平衡中的作用提供参考.

1 研究区概况

连云港地区位于江苏省东北部,土地总面积 7 615 km^2 ,地势从西北向东南由高到低,属于低山丘陵和平原地貌.该区属于暖温带与亚热带过渡地带,四季分明,光照充足,雨量适中,年均降雨量在 898 mm,常年平均气温 14.5 $^{\circ}\text{C}$.研究区(图 1a)位于连云港地区滨海平原,地表水—地下水相互作用明显,区内第四系厚度整体上自北西往南东逐渐增加,由下而上颗粒由粗变细,从细、中砂或细砂砾层

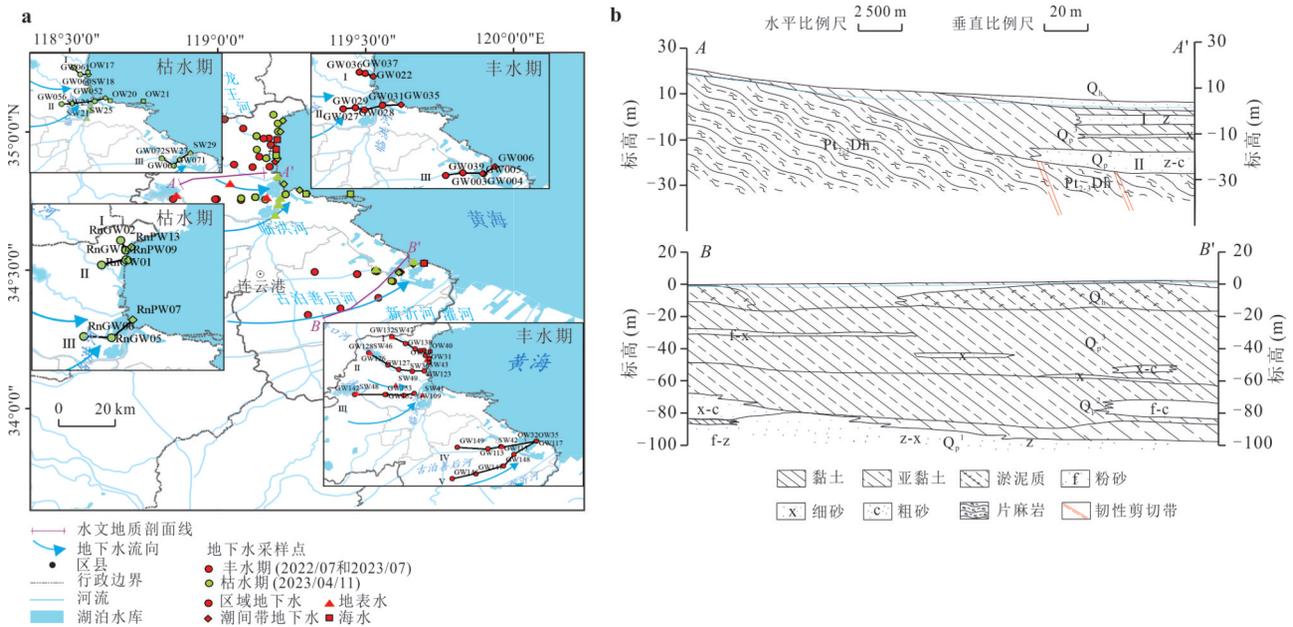


图1 研究区概况及采样点分布图(a)和水文地质剖面图(A-A'和B-B')(b)

Fig.1 Overview of the study area and distribution of sampling sites (a) and hydrogeologic profiles (A-A' and B-B')(b)

逐渐过渡到粉、砂及粉砂淤泥层,受滨海相沉积影响,上部颗粒较细,分选和磨圆较好.整体中上部细砂层较为松散,下部为密实状,北侧砂质含量较高,亚黏土夹中细砂,中间夹有多层含海相贝壳碎片的亚砂土,南部多为亚黏土和亚砂土,淤泥质含量高(图1b).研究区整体北侧水位埋深相较于南侧更深,同时近海岸处水位埋深相对较大,这与近海岸长期抽取较咸化的地下水进行鱼塘补给等有关,潮间带地区水位埋深在0.5~1.0 m.

2 样品采集与测试分析

2.1 样品采集

分别于2022—2023年采集不同季节的水样85个,包括63个地下水样(其中18个为潮间带地下水,其他水样统称为区域地下水),14个河水以及8个海水水样.在丰水期(6~8月),降雨丰富,夏季潮汐作用强烈;枯水期(12月至次年1月)海水涨退潮减弱.研究区内区域地下水采集主要位于上层潜水含水层(5~10 m井深)和第一承压含水层(20~100 m井深),潮间带地下水采集通过现场人工打钻,水样采集深度位于潮间带1 m以下.在正式采样前,通过蠕动泵抽取至少3 PV的水样以保证井内老水被抽取干净,采集的水样为新鲜水样.

采集完成的水样在现场立即使用YSI Pro Plus手持多参数水质分析仪(测试前用校正液校正)进

行水温、电导率(EC)、pH值、溶解氧(DO)以及氧化还原电位(ORP)等测试,同时采用便携式分光光度计(DR1900, Hach, 精度为 ± 0.001 Abs, 使用前已校正)进行水样中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 S^{2-} 、总Fe、 Fe^{2+} 以及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度测试.所有水样在现场用0.22 μm 的滤膜进行过滤分装,用于阳离子分析测试的水样使用优级纯硝酸进行酸化至 $\text{pH} < 2$,另外用于DOC和DOM分析的水样采用真空泵和0.7 μm 玻璃纤维滤膜进行过滤,并用棕色玻璃瓶保存,同时碱度滴定在当天24 h内完成,处理完的样品均在4 $^{\circ}\text{C}$ 下密封避光保存.

2.2 样品测试与分析

样品测试在中国地质大学(武汉)环境学院进行.主要阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+})采用电感耦合等离子体发射光谱法(Thermo ICP-AES)进行分析,最低检出浓度为0.001 mg/L,主要阴离子(Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 SO_4^{2-})采用离子色谱法(Thermo IC)测定,最低检出浓度为0.01 mg/L.DOC采用总有机碳分析仪(Multi N/C 3100 TOC)测定.氢氧同位素使用超高精度液态水和水汽同位素分析仪Picarro L2130-i测试,测试结果通过与V-SMOW(vienna standard mean ocean water)标准样品对比的相对丰度值 δ 表示, $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试精度分别为0.5‰和0.1‰.

三维荧光光谱(EEMs)采用Hitachi荧光光谱仪F-4600测定.测试前进行仪器敏感性分析,测试时设置激发波长范围为200~450 nm,增量5 nm;发射

波长范围为 300~550 nm, 增量 2 nm; 扫描速度为 1 200 nm/min; 激发、发射单色仪狭缝宽度设置为 10 nm. 使用 MATLAB 结合 DOMFluor toolbox 软件包进行平行因子分析(PARAFAC), 通过对半分析和残差分析确定荧光组分(Stedmon and Markager, 2005a).

荧光指数 FI 用于指示 DOM 的来源, $FI > 1.9$, DOM 为微生物来源; $FI < 1.4$, DOM 为陆源(McKnight *et al.*, 2001). 自生源指数 BIX 用于表征 DOM 中自生源的相对贡献, $BIX < 0.8$ 表示 DOM 中自生源相对贡献较少, 而 $BIX > 0.8$ 则表示 DOM 自生源相对贡献较高(Huguet *et al.*, 2009). 腐殖化指数 HIX 指示 DOM 腐殖化程度, HIX 值较高表示 DOM 腐殖化程度越高, $HIX > 6$ 表征腐殖化特征显著, 陆源输入成分占到主导(Zsolnay *et al.*, 1999).

紫外-可见光扫描采用日本岛津的紫外-可见分光光度计 UV1800 测定, 扫描范围为 190~700 nm, 扫描间隔为 1 nm, 采用超纯水进行空白对照. 光谱斜率比 S_R 与 DOM 的相对分子量成反比, S_R 的数值低指明了高分子量的有机质输入, 能够定性地反映 DOM 的理化性质(Xiao *et al.*, 2013). $SUVA_{254}$ 能准确的反映 DOM 的芳香性, 通过获得波长为 254 nm 处测定的吸收系数 a_{254} , 与 DOC 的质量浓度(mg/L)的比值, 其值大小与 DOM 的芳香性和腐殖化程度成正比(Weishaar *et al.*, 2003).

3 结果与讨论

3.1 季节性水动力条件及水化学特征

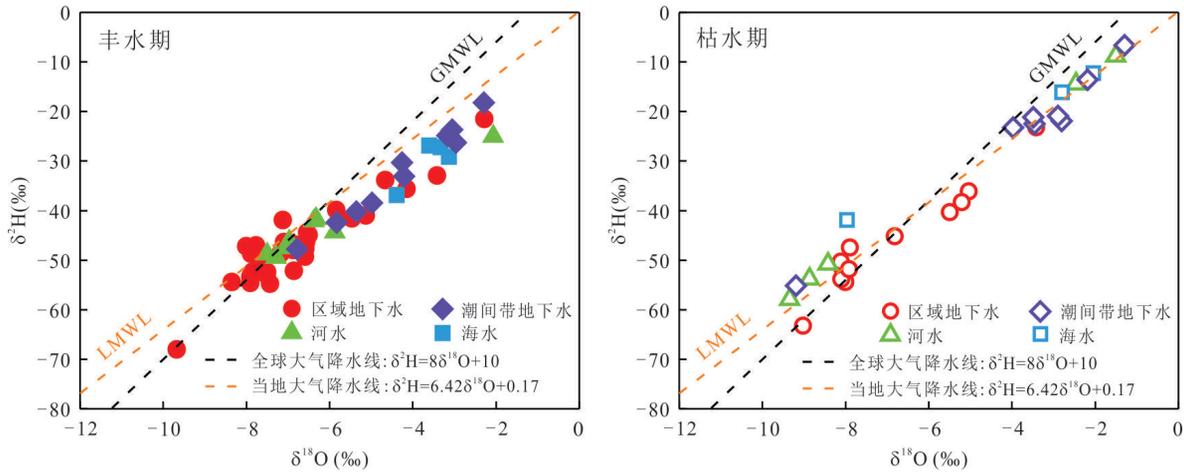
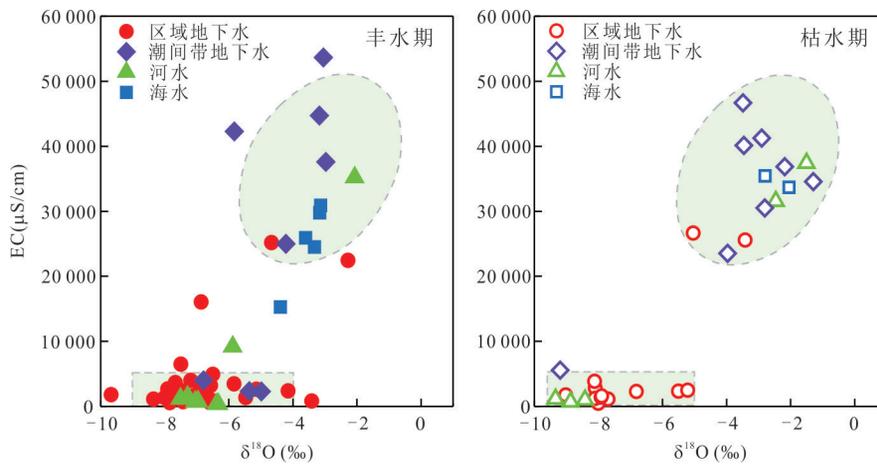
研究区不同季节地下水与河水 δ^2H 和 $\delta^{18}O$ 值关系图(图 2)显示水样分布都位于全球大气降水(GMWL, $\delta^2H = 8 \delta^{18}O + 10$) 和当地大气降水线(LMWL, $\delta^2H = 6.42 \delta^{18}O + 0.17$) 附近. 地下水和河水位于大气降水线附近指示区内水体主要接受大气降水补给, 部分河水位于大气降水线下方, $\delta^{18}O$ 富集, 可能受蒸发作用影响(毛龙富等, 2023; 赵鲁松等, 2024). 枯水期区域地下水 $\delta^{18}O$ 值较丰水期更偏负, 与河水表现出明显差异; 丰水期区域地下水与河水的氢氧同位素范围具有一致性, 指示地下水和河水之间混合作用更为明显. 同时枯水期潮间带地下水与区域地下水样点分布较分散, 而与部分海水和河水样点分布范围一致, 较丰水期整体值偏高, 表明潮间带地下水主要受海水混合作用影响.

研究区内地下水 $\delta^{18}O$ 值与电导率 EC 呈现出显

著的正相关关系(图 3), 结合水样点分布可以看出丰水期地下水从淡水区到咸水区分布更为连续, 同时地下水与河水的 EC 值分布范围趋于一致, 表明地下水与河水之间的混合作用强, 海水 $\delta^{18}O$ 均值在 -3.52×10^{-3} , 海水同位素贫化主要由于地下水及河水与海水的混合程度更大, 潮汐作用强烈, 丰水期地下水与海水之间存在较强的水力联系, 咸淡水混合程度更高(Han *et al.*, 2018), 潮间带地下水主要分布在高于平均海水的位置, 这是由于潮间带地下水受到蒸发作用的影响以及部分海水受到淡水排泄的影响; 枯水期地下水主要分布在淡水区和咸水区两个区域, 指示枯水期咸淡水混合较弱, 区域地下水 EC 值整体较低, 潮间带地下水与海水 EC 值范围相近, 指示潮汐作用主要影响近表层潮间带地下水.

季节性变化对于含水层的水化学特征以及氧化还原条件具有明显影响, 研究区内电导率(EC)以及氧化还原电位(ORP)值表现为枯水期大于丰水期. ORP 值反映了水体的氧化还原状态, 在硝化过程中, 高 ORP 值为硝化细菌提供了适宜的氧化环境, 而反硝化过程中, 随着 DOM 的消耗, ORP 值逐渐降低, 表明含水层向更还原的状态转变. 丰水期地下水 TDS 值为 0.25~47.81 g/L, 枯水期地下水 TDS 值为 0.37~34.90 g/L, 主要为微咸水和咸水, 其中潮间带地下水受海水影响最为强烈. 丰水期地下水受大气降水及河水入渗补给较强, 同时地下水整体 TDS 值范围更大, 地下水不仅与河水混合作用强, 同时与海水之间咸淡水混合程度较高, 特别是潮间带地下水的 TDS 值和阴阳离子浓度与海水具有相似性, 受到海水影响最为强烈, 同时 DO 值较枯水期更低, 地下水中 SO_4^{2-} 与 S^{2-} 浓度表现出负相关关系, 含水层中相对厌氧的条件下还原作用强烈, 地下水中 Fe^{2+} 以及 S^{2-} 浓度较高(Kim *et al.*, 2000). 枯水期地下水与海水之间咸淡水混合程度减弱, 区域地下水多为淡水和微咸水, 其中以潮间带地下水受海水影响最为显著.

研究区内地下水中 DOC 浓度受海岸距离影响, 同时存在季节性变化. 丰水期区域地下水 DOC 浓度为 2.76~11.61 mg/L (枯水期为 1.08~8.22 mg/L), 潮间带地下水 DOC 浓度为 5.06~15.37 mg/L (枯水期为 3.80~13.30 mg/L), 随着距海岸越近, DOC 的浓度逐渐升高, 在潮间带地下水中 DOC 浓度达到最大值. 同时丰水期地下水 DOC 浓度整体

图2 研究区丰、枯水期不同水样 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分布Fig.2 Distribution of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of different water samples in the study area during wet and dry periods图3 研究区丰、枯水期地下水电导率 EC 与 $\delta^{18}\text{O}$ 关系分布Fig.3 Distribution of groundwater conductivity EC in relation to $\delta^{18}\text{O}$ in the study area during the wet and dry periods

高于枯水期,由于丰水期地下水与河水混合程度更高,受大气降雨及河水入渗补给较强,植被覆盖率更高,外源有机质输入更多,随着地下水流排泄,潮间带地下水中 DOC 浓度逐渐升高.枯水期外源输入减少,DOC 浓度整体相对降低,但潮间带地区受海水影响最为强烈,部分点位 DOC 浓度相对较高.

研究区内 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度分布同样与海岸距离相关以及存在季节性变化(图4),在丰水期区域地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度平均值在 110.61 mg/L(枯水期平均值为 51.67 mg/L),丰水期潮间带地下水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度平均值为 5.62 mg/L(枯水期平均值为 2.79 mg/L).在距海岸较远的区域地下水中, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度较高,在超过 5 km 的远岸区域平均浓度稳定在 85 mg/L,随着距海岸越近, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度出现波动下降,在距海岸 1 km 的近海岸处平均浓度降至

58 mg/L,而超过 5 km 的远岸区域 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度维持在 0.8 mg/L,浓度相对稳定,在距离海岸 1 km 处平均浓度达到 5 mg/L,浓度逐渐升高,特别是潮间带地下水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度最高达 12 mg/L.同时可以看出,丰水期地下水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度相对更高,一方面由于丰水期降雨丰富,外源输入的氮源增加,另一方面,含水层中较强的厌氧环境更容易发生反硝化作用以及硝酸盐的异化还原过程, $\text{NO}_3\text{-N}$ 不断消耗, $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度逐渐增加;枯水期含水层处于偏氧化环境,硝化作用等好氧过程易于发生, $\text{NH}_4\text{-N}$ 不断消耗, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度相对较高.

3.2 DOM 季节性变化

采用三维荧光光谱结合平行因子分析,对枯、丰水期采集到的 85 个水样品进行分析得到 3 个荧光组分(图5),组分 C1 荧光峰的激发/发射波长在

表1 研究区地下水主要水化学指标

Table 1 Main hydrochemical indicators of groundwater in the study area

指标	单位	地下水类型	丰水期 (2022年7月/2023年7月)			枯水期 (2023年4/11月)		
			最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
			水温	℃	区域地下水	16.5	27	20.87
		潮间带地下水	25.30	34.70	29.71	15.20	24.80	19.28
pH		区域地下水	6.46	8.12	7.30	6.38	8.35	7.49
		潮间带地下水	6.65	7.41	6.94	6.84	7.90	7.39
DO	mg/L	区域地下水	1.26	11.84	4.02	1.33	6.31	3.92
		潮间带地下水	0.77	5.25	2.57	0.27	7.15	3.65
EC	μS/cm	区域地下水	586	25 177	3 846.45	505	16 675	6 047.08
		潮间带地下水	2 291	53 647	2 6493.5	5 582	46 694	32 395.50
ORP	mV	区域地下水	-148.3	108.7	8.57	-1 118.9	203	59.76
		潮间带地下水	-258.40	-26	-140.67	-169	60.40	-34.83
NO ₂ ⁻	mg/L	区域地下水	0.006	0.318	0.042	0.006	1.175	0.115
		潮间带地下水	0.02	0.26	0.12	0	0.08	0.02
总Fe	mg/L	区域地下水	0.02	2.95	0.33	0.05	0.65	0.19
		潮间带地下水	0.69	10.10	3.26	0.05	5.90	2.13
Fe ²⁺	mg/L	区域地下水	0.01	2.55	0.15	0	0.55	0.09
		潮间带地下水	0.67	4.05	1.67	0.01	1.55	0.60
S ²⁻	μg/L	区域地下水	0	113	10.85	0	22	7.54
		潮间带地下水	90	329	225.86	0	511	161.57
NH ₄ -N	mg/L	区域地下水	0	65	3.07	0.02	3.2	0.59
		潮间带地下水	1.81	10.65	5.62	0.05	12.00	2.79
CO ₃ ²⁻	mg/L	区域地下水	0	105.02	3.18	0	18.75	1.56
		潮间带地下水	0	0	0	0	0	0
HCO ₃ ⁻	mg/L	区域地下水	122.02	903.71	399.60	165.60	743.56	504.38
		潮间带地下水	198.28	1 254.52	467.70	183.21	2 394.64	970.56
Ca ²⁺	mg/L	区域地下水	13.64	1 102.43	181.69	25.69	999.61	158.88
		潮间带地下水	109.90	575.17	363.99	136.03	674.37	373.29
K ⁺	mg/L	区域地下水	0.34	119.04	29.72	1.20	75.38	27.78
		潮间带地下水	14.94	370.81	196.62	26.14	315.58	223.92
Mg ²⁺	mg/L	区域地下水	13.341	738.21	95.65	18.34	794.75	123.48
		潮间带地下水	49.07	1 475.91	673.14	161.83	1 389.21	950.42

续表 1

指标	单位	地下水类型	丰水期 (2022年7月/2023年7月)			枯水期 (2023年4/11月)		
			最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
Na ⁺	mg/L	区域地下水	43.94	4 411.53	630.72	28.89	4 263.75	811.45
		潮间带地下水	282.11	1 1004.8	5 078.59	1 054.6	8 642.97	6 499.26
Cl ⁻	mg/L	区域地下水	50.91	13 891.3	1 632.01	52.90	11 087.9	1 717.53
		潮间带地下水	422.86	31 834.0	1 3811.7	1 906.5	22 121.9	15 322.48
Br ⁻	mg/L	区域地下水	0	30.88	5.01	0.20	43.66	8.10
		潮间带地下水	10.46	133.54	60.90	6.37	161.58	59.16
NO ₃ -N	mg/L	区域地下水	0.52	73.76	25.85	0.89	95.96	20.76
		潮间带地下水	0.52	50.72	22.32	3.99	96.45	36.09
SO ₄ ²⁻	mg/L	区域地下水	23.48	1 105.66	204.00	31.36	768.45	220.10
		潮间带地下水	61.85	2 357.56	1 199.54	128.38	2 181.41	1 357.61
TDS	g/L	区域地下水	0.25	21.04	2.89	0.37	19.05	3.26
		潮间带地下水	1.18	47.81	21.98	4.21	34.90	26.05
DOC	mg/L	区域地下水	2.76	11.61	4.86	1.08	8.22	3.47
		潮间带地下水	5.06	15.37	10.98	3.80	13.30	7.55
¹⁸ O	‰	区域地下水	-9.68	-2.28	-6.74	-9.02	-3.42	-6.93
		潮间带地下水	-6.78	-2.29	-4.29	-9.19	-1.29	-3.66
² H	‰	区域地下水	-68.01	-21.53	-46.79	-63.20	-23.20	-46.27
		潮间带地下水	-47.80	-18.23	-32.53	-55.16	-6.67	-23.15

(<230 nm 和 320 nm)/ 410 nm 处,包括一个主激发峰和次激发峰,类似于荧光峰 A 和 M,为陆源富里酸 (Ishii and Boyer, 2012). 组分 C2 荧光峰的激发/发射波长在 <230 nm/ 475 nm,类似于传统荧光峰 A,为陆源类腐殖酸 (Fellman *et al.*, 2010). 荧光峰 A 是典型的陆源腐殖质峰,荧光峰 M 多为海洋来源有机质,被定为微生物加工后的 DOM (Stedmon and Markager, 2005b). 组分 C3 荧光峰的激发/发射波长在 $<230/341$ nm,类似于色氨酸荧光峰 T,为微生物源类蛋白组分,主要为一些藻类和微生物衍生的小分子有机质 (Stedmon and Markager, 2005b),同时 DOM 分子大小与荧光峰的激发和发射波长呈正相关,根据获得 3 组组分荧光峰大小可知各组分分子大小为 $C2 > C1 > C3$.

光谱指数特征可以更好的指示 DOM 的组分来源 (Fellman *et al.*, 2009),结合三组分的最大荧光强

度 (F_{max}) 可以得到各种水样中不同组分的相对含量,通过对 DOM 的光学指数,包括荧光指数 (FI)、腐殖化指数 (HIX) 和自生源指数 (BIX) 与各组分含量占比的关系 (图 6),结果表明 C1 和 C2 组分与 HIX 呈现显著的正相关关系,与 BIX 呈负相关关系,进一步表明 C1 与 C2 组分为陆源 DOM 组分, C3 组分与 HIX 表现出明显的负相关关系,与 BIX 呈正相关关系,指示 C3 组分自生源程度较高,主要受微生物降解生成,同时海水中 C3 组分含量最高, HIX 值较低, BIX 值较高,表明海水的混合会更促进 C3 组分的生成.

研究区地下水 DOM 的 FI 总体大于 1.7 (区域地下水为 1.77~2.23,潮间带地下水为 1.71~2.04),指示地下水中 DOM 主要为混合来源,且丰水期整体值相对偏低,由于丰水期地下水中 DOM 以类富里酸 C1 和类腐殖酸 C2 为主,其中区域地下水 C1 平均

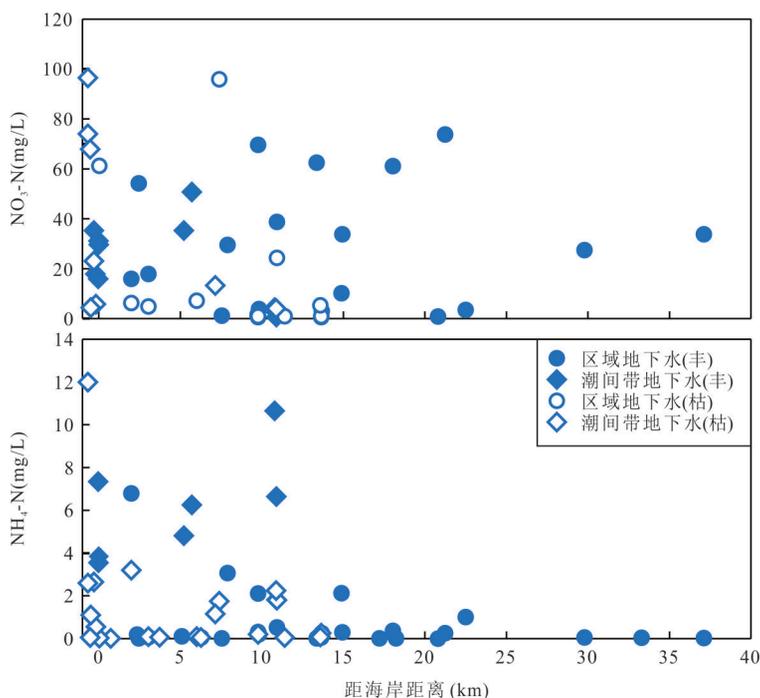


图 4 研究区丰、枯水期地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度与海岸距离关系

Fig.4 Groundwater $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NH}_4\text{-N}$ concentrations versus coastal distance during wet and dry periods in the study area

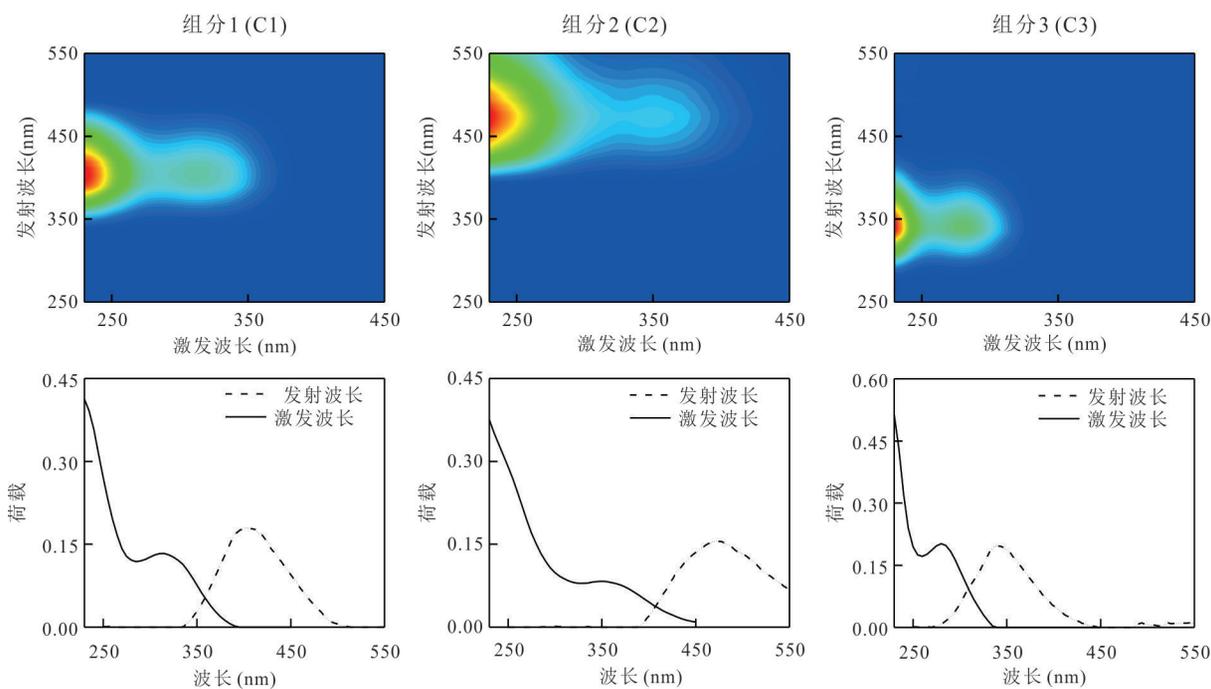


图 5 PARAFAC 获得的 DOM 组分及荧光特征(荷载值无单位)

Fig.5 DOM fractions and fluorescence characteristics obtained by PARAFAC (loading values unitless)

含量占比为 50.03%，潮间带地下水 C1 占比为 45%，同时地下水与河水在组分含量变化相似表明地下水与河水之间的相互作用强烈，受降雨和河水入渗补给，大分子陆源有机质 C1 和 C2 组分含量输入较多 (Derrien *et al.*, 2017)；枯水期外源有机质的

输入减少，咸淡水之间水力联系减弱，C1 和 C2 组分含量下降，C3 组分相对升高，特别是潮间带地下水 C3 组分平均含量为 55.45%，由于枯水期地下水 BIX 值相对较高，自生源程度较高，另外潮间带地下水受海水潮汐作用影响，微生物作用强，更加促进

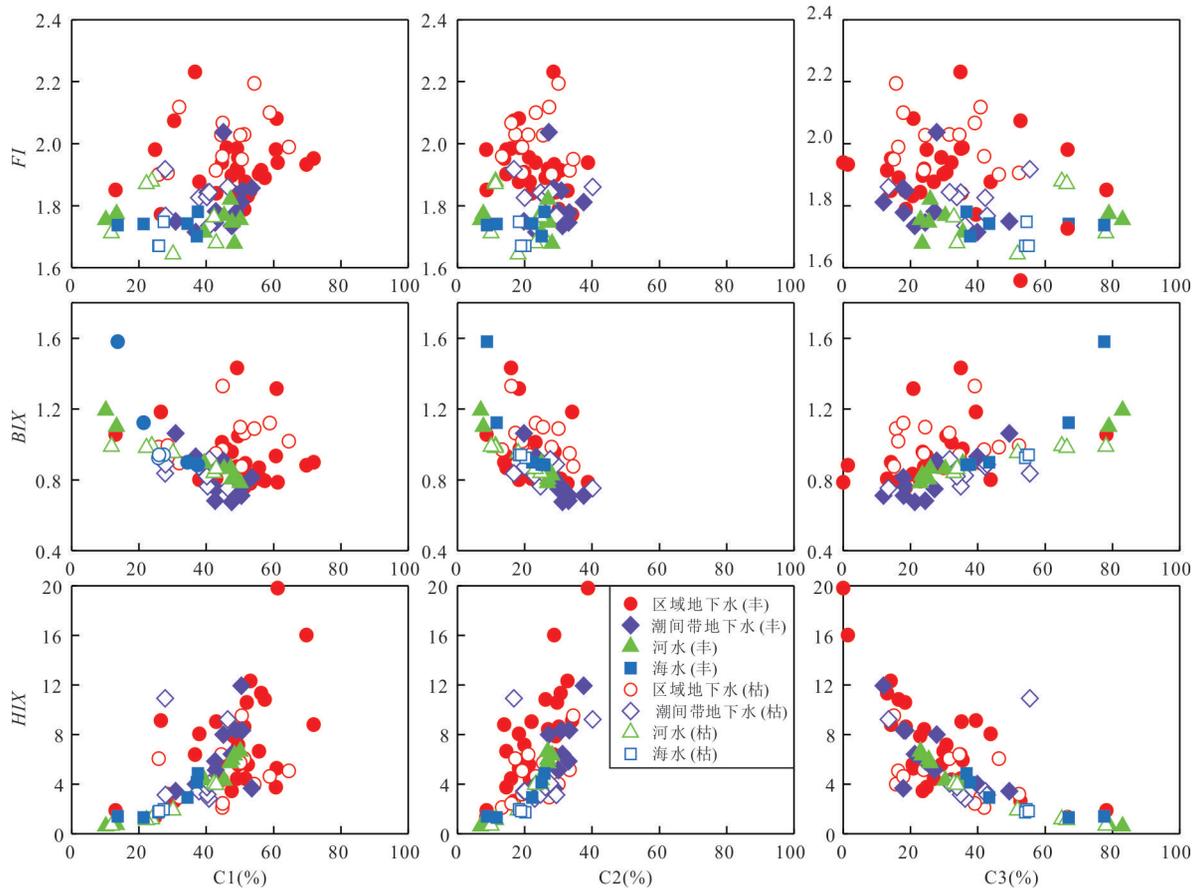


图6 研究区丰、枯水期不同水样荧光指数与组分占比关系

Fig.6 Relationship between fluorescence index and fraction occupancy of different water samples in the study area during wet and dry periods

C3组分的生成。

地下水自生源指数 BIX 值主要分布为 0.75~2.22, 其中区域地下水 DOM 的自生源占比相对潮间带地下水较高, 枯水期地下水 BIX 值较高, 表明自生源程度较高, 这与枯水期外源有机质输入减少, 微生物对 DOM 作用增强有关, 潮间带地下水在枯水期受潮汐作用影响, 微生物活动进一步促进自生源 DOM 的生成。腐殖化指数 HIX 值总体分布在 4~12, 表明水样整体腐殖化特征明显, 同时枯水期河水的组分占比与海水相似, 表明其受海水混入的影响, 腐殖化程度减弱, 自生源贡献占比增加, 表现出含量较高的小分子类蛋白 C3 组分。而丰水期由于大量陆源腐殖质输入, 地下水腐殖化程度相对较高, HIX 值相对更稳定。丰、枯水期 C1 组分含量与 BIX 及 HIX 的关系存在显著差异, C1 组分占比受季节性水动力条件的影响更加显著, 受到陆源腐殖质输入以及微生物作用的共同影响。

根据丰、枯水期腐殖化指数 HIX 与自生源指数

BIX 和 NH_4-N 浓度分布关系图可以看出 (图 7), 研究区丰水期地下水 HIX 值相对较高, 均表现出较强的腐殖化特征, 同时地表水以及海水与地下水分布范围相似, 更加说明地下水与河水及海水之间的混合程度较高, 同时 NH_4-N 浓度在潮间带地下水中表现出较高的富集。一方面, 丰水期降雨以及河水的入渗补给, 腐殖化程度较高的外源有机质 C1 和 C2 组分输入增加, 区域地下水腐殖化程度显著增加, 另外陆源 DOM 中富含木质素和腐殖质成分, 研究表明地下水中 NH_4-N 浓度的升高与木质素类成分的含量显著增加有关 (Tranvik *et al.*, 2009; Du *et al.*, 2020), 同时陆源腐殖质的大量输入所带来的含氮官能团在腐殖质矿化过程中直接参与 NH_4-N 的生成, 在有机质矿化过程中为微生物提供丰富的底物, 因此进一步说明大分子陆源腐殖质组分的输入通过 DOM 特性与含氮有机质矿化的协同作用, 促进 NH_4-N 的生成, 同时含水层中相对还原的环境导致反硝化及 DNRA 过程发生, 地下水中 NO_3-N 不

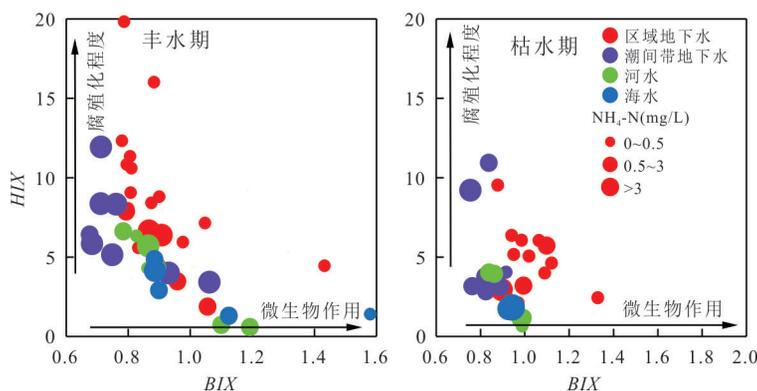
图7 研究区丰、枯水期不同水样HIX及BIX与NH₄-N浓度关系

Fig.7 Relationship between HIX and BIX and NH₄-N concentration in different water samples during wet and dry periods in the study area

断消耗,表现出高NH₄-N浓度的富集;枯水期地下水中HIX值均下降,BIX值上升,同时NH₄-N浓度下降,陆源有机质输入减少,指示地下水腐殖化程度减弱,同时微生物作用增强,特别是区域地下水变化最为明显,表明区域地下水受季节性变化下有机质组分和含量变化最为显著。

3.3 季节性水动力驱动下的碳氮循环机理

研究区地下水中DOC浓度与NH₄-N浓度变化呈现出正相关关系(图8)(枯水期 $r=0.714$, $p<0.05$;丰水期 $r=0.422$, $p<0.05$),同时丰水期DOC浓度与NH₄-N浓度均更高。由于丰水期降雨及河水入渗补给丰富,外源大分子陆源有机质C1与C2大量输入,随着地下水向海岸方向排泄,潮间带地下水中有机质含量沿水流方向逐渐增加,DOM作为氮的各项反应中的碳源,影响氮的迁移转化过程,而含氮有机质的矿化是地下水中氮的重要来源(Liang *et al.*, 2020),DOC浓度逐渐升高,同时含水层处于相对还原环境,微生物主导的还原反应更加剧烈,DOM中N含量较高,DOM较为不稳定,有机质降解速率加快,NH₄-N浓度不断升高(Lafrenière and Lamoureux, 2008; 许洁等, 2023)。另一方面,研究区存在大量的人工饲养区,长期使用含氮化肥会不断向地下水中进行补给,DOC浓度变化与NH₄-N浓度变化一致,在DOC浓度较高的潮间带地区的有机质降解作用对于地下水中NH₄-N来源具有重要的影响(Gao *et al.*, 2021)。

结合研究区不同水样各组分含量与NO₃-N及NH₄-N浓度关系(图9),结果表明地下水DOM组分占比与NO₃-N和NH₄-N浓度表现出明显的季节性变化。与陆源C1和C2组分呈现正相关关系,与小分

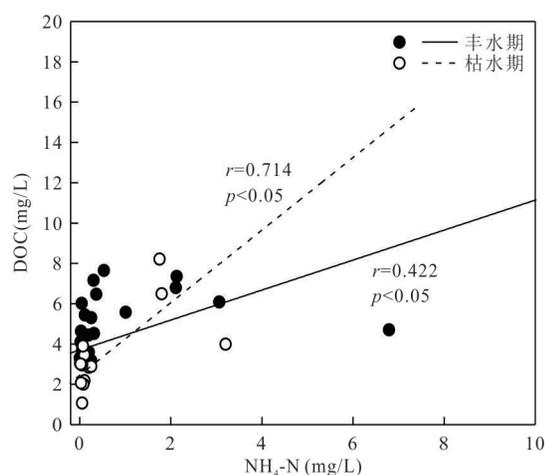
图8 研究区丰、枯水期地下水DOC与NH₄-N浓度关系

Fig.8 Relationship between DOC content and NH₄-N concentration in groundwater during wet and dry water periods in the study area

子类蛋白组分C3呈负相关关系。丰水期NH₄-N浓度相对更高,地下水与河水混合程度较高,河水中C1和C2组分含量更高,由于河水入渗等补给强烈,陆源组分的不断输入,地下水中C1和C2含量不断升高,伴随着地表NH₄-N向地下的入渗,地下水中NH₄-N浓度越高。另外丰水期的还原条件也有利于硝酸盐的异化为铵或铁矿物的还原性溶解(Wang *et al.*, 2020; Liang *et al.*, 2024),由此进一步促进沉积物上吸附的NH₄-N释放,这两个过程都有利于NH₄-N的生成。枯水期NO₃-N浓度更高,地下水与河水及海水之间混合程度减弱,陆源组分输入减少,海水中C3组分占据主导,而潮间带地下水受海水影响较强,C3组分含量更高,微生物来源的类蛋白组分相较于陆源腐殖酸和富里酸组分,其分子组

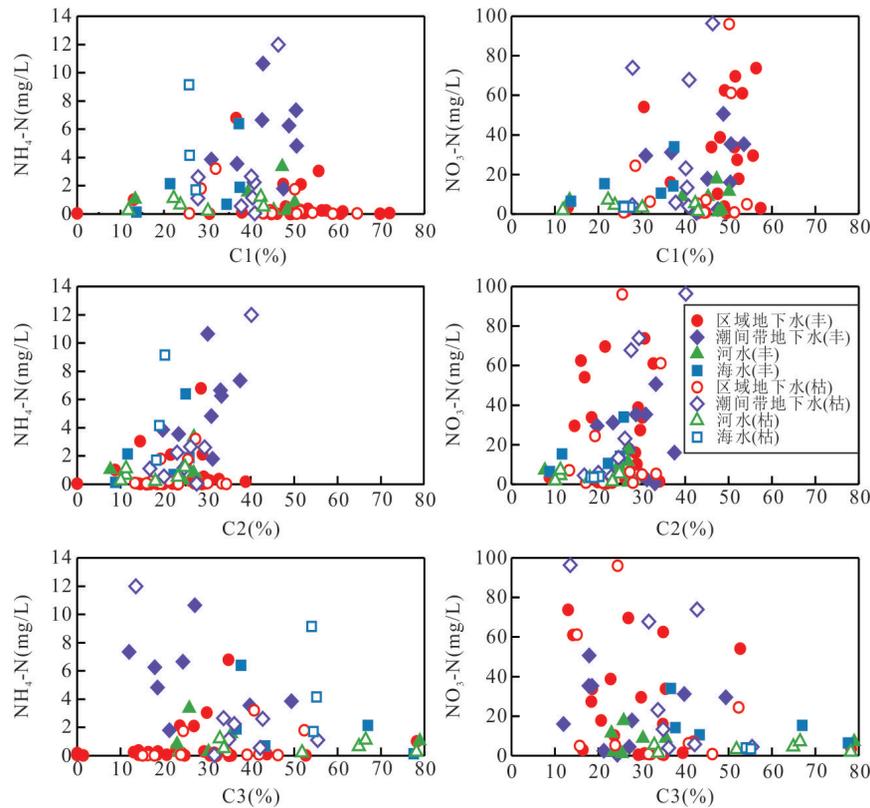


图9 研究区丰、枯水期不同水样 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度与组分占比关系

Fig.9 Relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NH}_4\text{-N}$ concentrations and fraction occupancy of different water samples in the study area during wet and dry periods

成较为简单(Singh *et al.*, 2017),同时 C3 组分较高的地下水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度较低,这与低 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度地下水中主要为小分子的蛋白质类和脂类化合物相印证(Du *et al.*, 2020).含水层中相对氧化的条件导致 $\text{NH}_4\text{-N}$ 不断消耗, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度升高,硝化过程受到促进.

通过研究区内地下水中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度与光谱指数之间的关系可以看出(图 10),不同水样 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度分布随光谱指数不断增大到峰值后逐渐降低,特别是潮间带地下水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度达到较高的峰值,同时丰水期 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度较枯水期更高,一方面地下水中 HIX 值较大, S_R 值较小,大分子陆源腐殖质不断输入, C1 和 C2 组分含量增加,同时有机质含量相对较高,导致潮间带地下水中 DOC 浓度升高,有机碳参与氮的迁移转化;另一方面丰水期含水层中相对还原的环境导致反硝化及 DNRA 反应速率更高, $\text{NO}_3\text{-N}$ 不断消耗, $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度升高,因此在腐殖化程度相对较高(HIX 为 4~12),自生源组分较低(BIX 为 0.7~1.0)的潮间带地下水中对于 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的富集影响更为强烈.枯水期地下水 DOM 的 FI 值

和 BIX 值都相对更高,更加说明陆源组分含量减少,潮汐作用下微生物来源组分占据主导, S_R 值增大,小分子类蛋白组分增加,同时 $\text{NH}_4\text{-N}$ 受到消耗,含水层中硝化作用增强.丰水期季节性水文过程带来的多来源水分混合与潮汐的涨落相互叠加,导致地下水流动复杂,枯水期水流相对较弱,但潮汐过程依然存在,同时二者共同作用进一步改变含水层的氧化还原条件以及 DOM 的浓度和组成,进而对碳氮转化过程产生协同影响.

反硝化作用被广泛认为是硝酸盐还原的主要途径(王焰新等, 2020),此外, DNRA 过程也被认为对湿地生态系统的氮循环过程起着重要的贡献作用, DOC 浓度是影响反硝化以及 DNRA 速率的重要因素.氮的转化过程依赖于有机碳含量的动态变化(Bernhardt and Likens, 2002),滨海湿地有着较高含量的有机碳作为电子受体,微生物活性强,反硝化作用易于发生,同时 DNRA 与硝酸盐及有机碳含量变化和含水层氧化还原条件密切相关.

当含水层处于偏还原条件,且 DOC 浓度在 2 mg/L 以上时,反硝化作用通常占到主导过程,随

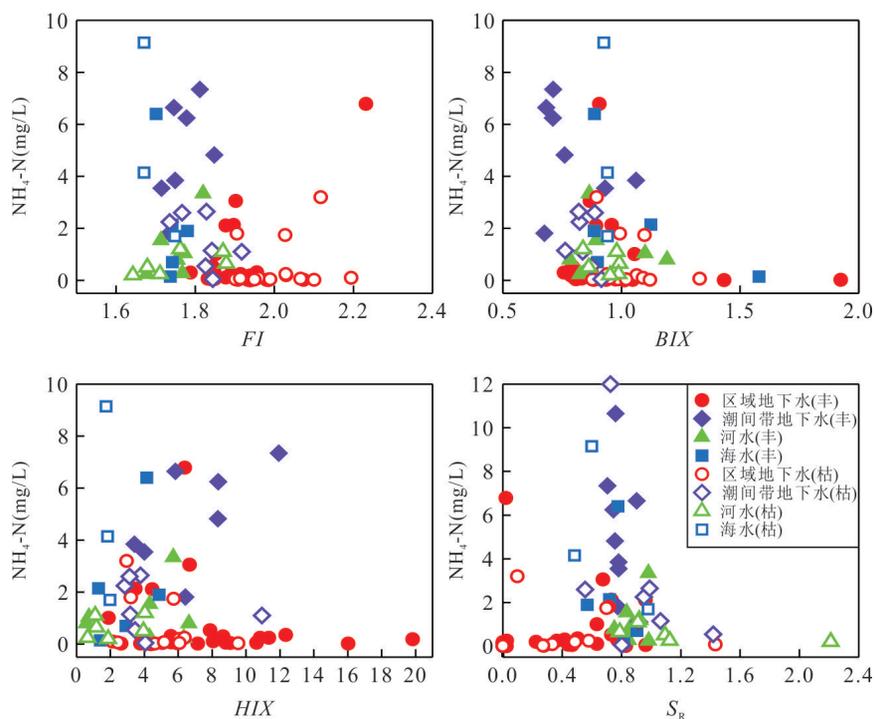


图10 研究区丰、枯水期地下水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度与光谱指数关系(光谱指数无单位)

Fig.10 Relationship between groundwater $\text{NH}_4\text{-N}$ concentration and spectral index during wet and dry water periods in the study area (spectral index unitless)

着 $\text{NO}_3\text{-N}$ 不断消耗,反硝化菌竞争力不及 DNRA 菌.有研究发现在有机质含量较高时,约 50% 的硝酸盐还原由 DNRA 过程完成 (Rysgaard *et al.*, 1999). 研究区内地下水 DOC 浓度分布在 2~16 mg/L, 在含水层处于偏还原条件时,发生反硝化作用;在靠近海岸的潮间带地区,DOC 浓度不断增大,同时伴随着硝酸盐的不断消耗, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度降低, $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度逐渐升高,含水层此时 DNRA 过程逐渐占据主导.研究表明较高的碳氮比更加有利于 DNRA 的发生 (van den Berg *et al.*, 2015),当 DOC 与 NO_3^- 摩尔比大于 50 时, DNRA 的反应速率高于反硝化过程 (van den Berg *et al.*, 2016). 根据前文研究区内 DOC 浓度和 NO_3^- 浓度分布情况,在潮间带地下水中,大多样品中 DOC 与 NO_3^- 摩尔比大于 50, 指示在含水层厌氧条件下 DNRA 作用的存在 (Porubsky *et al.*, 2009), 丰水期潮间带地下水中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度在随着海岸距离变化时表现出一定的负相关关系,同时在特定的 DOC 与 NO_3^- 摩尔比范围内, DNRA 过程成为主导的氮转化途径,使得 $\text{NH}_4\text{-N}$ 在水体和底泥中大量积累 (Lun *et al.*, 2024), 说明反硝化作用及 DNRA 过程对于潮间带地区地下水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 富集具有重要影响.

综上所述,DOC 浓度和 DOM 荧光特征的季节

性动态变化对氮迁移转化的影响(图 11): 枯水期地下水与河水及海水混合程度较弱,相较于丰水期而言,大气降水等地表径流补给较弱,陆源大分子有机质输入较少,地下水 DOM 组分中小分子类蛋白 C3 组分含量较高,同时含水层处于偏氧化环境,硝化反应强烈, $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度下降, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度升高; 丰水期多来源水分混合作用显著,受降雨及河水入渗补给带来的大分子陆源类腐殖质组分含量较高,反硝化作用导致 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度明显降低,随着地下水排泄,有机质含量增加,在潮间带地下水中 DOC 浓度升高,尽管 EC 值受季节性变化不明显,但区域地下水对潮间带影响增大, $\text{NO}_3\text{-N}$ 不断消耗,DOC 与 NO_3^- 摩尔比值升高,促进了 DNRA 过程,导致 $\text{NH}_4\text{-N}$ 进一步富集.

4 结论

为了揭示滨海湿地地下水中 DOM 组成季节性变化对氮迁移转化的影响,本研究以江苏省连云港市滨海湿地区为研究对象,得出以下结论.

(1) 基于平行因子分析法对水样三维荧光数据进行分析,识别出 3 个荧光组分: C1(类富里酸); C2(类腐殖质); C3(类蛋白质). 丰水期地下水受降雨

- Spectroscopic Indices for Identifying Organic Matter Sources in Aquatic Environments: A Review. *Water Research*, 112: 58z71. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.023>
- Du, Y., Deng, Y.M., Ma, T., et al., 2020. Enrichment of Geogenic Ammonium in Quaternary Alluvial - Lacustrine Aquifer Systems: Evidence from Carbon Isotopes and DOM Characteristics. *Environmental Science & Technology*, 54(10): 6104-6114. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00131>
- Fellman, J.B., Hood, E., Edwards, R.T., et al., 2009. Changes in the Concentration, Biodegradability, and Fluorescent Properties of Dissolved Organic Matter during Stormflows in Coastal Temperate Watersheds. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 114(G1). <https://doi.org/10.1029/2008jg000790>
- Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M., 2010. Fluorescence Spectroscopy Opens New Windows into Dissolved Organic Matter Dynamics in Freshwater Ecosystems: A Review. *Limnology and Oceanography*, 55(6): 2452-2462. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.6.2452>
- Gao, Z.P., Weng, H.C., Guo, H.M., 2021. Unraveling Influences of Nitrogen Cycling on Arsenic Enrichment in Groundwater from the Hetao Basin Using Geochemical and Multi-Isotopic Approaches. *Journal of Hydrology*, 595: 125981. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.125981>
- Han, Q., Chen, D.Y., Guo, Y.K., et al., 2018. Saltwater-Freshwater Mixing Fluctuation in Shallow Beach Aquifers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 207:93-103. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.03.027>
- He, D.M., Wang, L.F., Zhu, Y.Y., et al., 2020. Distribution and Seasonal Dynamics of Soil Dissolved Organic Carbon in Coastal Wetlands of Jiangsu Province. *Journal of Jiangsu Forestry Science & Technology*, 47(3):11-15 (in Chinese with English abstract).
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., et al., 2009. Properties of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, 40(6):706-719. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.03.002>
- Ishii, S.K.L., Boyer, T.H., 2012. Behavior of Reoccurring PARAFAC Components in Fluorescent Dissolved Organic Matter in Natural and Engineered Systems: A Critical Review. *Environmental Science & Technology*, 46(4): 2006-2017. <https://doi.org/10.1021/es2043504>
- Jiao, J.J., Wang, Y., Cherry, J.A., et al., 2010. Abnormally High Ammonium of Natural Origin in a Coastal Aquifer-Aquitard System in the Pearl River Delta, China. *Environmental Science & Technology*, 44(19): 7470-7475. <https://doi.org/10.1021/es1021697>
- Kim, M.J., Nriagu, J., Haack, S., 2000. Carbonate Ions and Arsenic Dissolution by Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 34(15):3094-3100. <https://doi.org/10.1021/es990949p>
- Lafrenière, M., Lamoureux, S., 2008. Seasonal Dynamics of Dissolved Nitrogen Exports from Two High Arctic Watersheds, Melville Island, Canada. *Hydrology Research*, 39(4):323-335. <https://doi.org/10.2166/nh.2008.008>
- Lapworth, D.J., Goody, D.C., Butcher, A.S., et al., 2008. Tracing Groundwater Flow and Sources of Organic Carbon in Sandstone Aquifers Using Fluorescence Properties of Dissolved Organic Matter (DOM). *Applied Geochemistry*, 23(12):3384-3390. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.07.011>
- Liang, Y., Ma, R., Prommer, H., et al., 2024. Unravelling Coupled Hydrological and Geochemical Controls on Long-Term Nitrogen Enrichment in a Large River Basin. *Environmental Science & Technology*, 58(48):21315-21326. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c05015>
- Liang, Y., Ma, R., Wang, Y.X., et al., 2020. Hydrogeological Controls on Ammonium Enrichment in Shallow Groundwater in the Central Yangtze River Basin. *Science of the Total Environment*, 741: 140350. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140350>
- Lun, J.Q., Zhou, W.X., Sun, M.Y., et al., 2024. Meta-Analysis: Global Patterns and Drivers of Denitrification, Anammox and DNRA Rates in Wetland and Marine Ecosystems. *Science of the Total Environment*, 954: 176694. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.176694>
- Mao, L.F., Fu, S., Liu, H., et al., 2023. Analysis of Recharge Source of Karst Spring Water Based on Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes. *Earth Science*, 48(9): 3480-3493 (in Chinese with English abstract).
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., et al., 2001. Spectrofluorometric Characterization of Dissolved Organic Matter for Indication of Precursor Organic Material and Aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 46(1): 38-48. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.1.0038>
- Porubsky, W.P., Weston, N.B., Joye, S.B., 2009. Benthic Metabolism and the Fate of Dissolved Inorganic Nitrogen in Intertidal Sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 83(4): 392-402. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.04.012>
- Rysgaard, S., Thastum, P., Dalsgaard, T., et al., 1999. Effects of Salinity on NH_4^+ Adsorption Capacity, Nitrification,

- and Denitrification in Danish Estuarine Sediments. *Estuaries*, 22(1):21–30. <https://doi.org/10.2307/1352923>
- Shen, S., Ma, T., Du, Y., et al., 2017. Dynamic Variations of Nitrogen in Groundwater under Influence of Seasonal Hydrological Condition in Typical Area of Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 674–684 (in Chinese with English abstract).
- Singh, S., Dash, P., Silwal, S., et al., 2017. Influence of Land Use and Land Cover on the Spatial Variability of Dissolved Organic Matter in Multiple Aquatic Environments. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(16): 14124–14141. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8917-5>
- Smith, M. A., Kominoski, J. S., Gaiser, E. E., et al., 2021. Stormwater Runoff and Tidal Flooding Transform Dissolved Organic Matter Composition and Increase Bioavailability in Urban Coastal Ecosystems. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 126(7):e2020JG006146. <https://doi.org/10.1029/2020jg006146>
- Smith, M. A., Kominoski, J. S., Price, R. M., et al., 2023. Linking Seasonal Changes in Organic Matter Composition and Nutrients to Shifting Hydraulic Gradients in Coastal Urban Canals. *Water Resources Research*, 59(2): e2022WR033334. <https://doi.org/10.1029/2022WR033334>
- Stedmon, C. A., Markager, S., 2005a. Resolving the Variability in Dissolved Organic Matter Fluorescence in a Temperate Estuary and Its Catchment Using PARAFAC Analysis. *Limnology and Oceanography*, 50(2):686–697. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.2.0686>
- Stedmon, C. A., Markager, S., 2005b. Tracing the Production and Degradation of Autochthonous Fractions of Dissolved Organic Matter by Fluorescence Analysis. *Limnology and Oceanography*, 50(5): 1415–1426. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.5.1415>
- Stedmon, C. A., Sereďyńska-Sobecka, B., Boe-Hansen, R., et al., 2011. A Potential Approach for Monitoring Drinking Water Quality from Groundwater Systems Using Organic Matter Fluorescence as an Early Warning for Contamination Events. *Water Research*, 45(18):6030–6038. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.066>
- Tranvik, L. J., Downing, J. A., Cotner, J. B., et al., 2009. Lakes and Reservoirs as Regulators of Carbon Cycling and Climate. *Limnology and Oceanography*, 54(6part2): 2298–2314. https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298
- van den Berg, E. M., Boleij, M., Kuenen, J. G., et al., 2016. DNRA and Denitrification Coexist over a Broad Range of Acetate/N-NO₃⁻ Ratios, in a Chemostat Enrichment Culture. *Frontiers in Microbiology*, 7: 1842. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01842>
- van den Berg, E. M., van Dongen, U., Abbas, B., et al., 2015. Enrichment of DNRA Bacteria in a Continuous Culture. *The ISME Journal*, 9(10): 2153–2161. <https://doi.org/10.1038/ismej.2015.26>
- Wang, S. Y., Pi, Y. X., Song, Y. P., et al., 2020. Hotspot of Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium (DNRA) Process in Freshwater Sediments of Riparian Zones. *Water Research*, 173:115539. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115539>
- Wang, Y. X., Gan, Y. Q., Deng, Y. M., et al., 2020. Land-Ocean Interactions and Their Eco-Environmental Effects in the Coastal Zone: Current Progress and Future Perspectives. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 39(1):1–10 (in Chinese with English abstract).
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., et al., 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology*, 37(20): 4702–4708. <https://doi.org/10.1021/es030360x>
- Xiao, Y. H., Sara-Aho, T., Hartikainen, H., et al., 2013. Contribution of Ferric Iron to Light Absorption by Chromophoric Dissolved Organic Matter. *Limnology and Oceanography*, 58(2): 653–662. <https://doi.org/10.4319/lo.2013.58.2.0653>
- Xu, J., Liang, Y., Zhang, Z. C., et al., 2023. Effects of Seasonal Variation in Organic Matter in Groundwater on Reactive Nitrogen Transport in the Jiangnan Plain. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 42(4): 228–240, 298 (in Chinese with English abstract).
- Yamashita, Y., Jaffé, R., Maie, N., et al., 2008. Assessing the Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Coastal Environments by Excitation Emission Matrix Fluorescence and Parallel Factor Analysis (EEM-PARAFAC). *Limnology and Oceanography*, 53(5):1900–1908. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.5.1900>
- Zhang, L., Wang, S. R., Wu, Z. H., 2014. Coupling Effect of pH and Dissolved Oxygen in Water Column on Nitrogen Release at Water-Sediment Interface of Erhai Lake, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 149:178–186. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.08.009>
- Zhang, X. H., Cao, F., Huang, Y., et al., 2022. Variability of Dissolved Organic Matter in Two Coastal Wetlands along the Changjiang River Estuary: Responses to Tidal Cycles, Seasons, and Degradation Processes. *Science of the Total Environment*, 807: 150993. <https://doi.org/>

10.1016/j.scitotenv.2021.150993

- Zhao, L.S., Sun, Z.Y., Ma, R., et al., 2024. Characteristics and Controlling Factors of Dissolved Carbon Export from an Alpine Catchment Underlain by Seasonal Frost in the Qilian Mountains, Qinghai-Xizang Plateau. *Earth Science*, 49(3): 1177–1188(in Chinese with English abstract).
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., et al., 1999. Differentiating with Fluorescence Spectroscopy the Sources of Dissolved Organic Matter in Soils Subjected to Drying. *Chemosphere*, 38(1):45–50. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(98\)00166-0](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(98)00166-0)

中文参考文献

- 何冬梅,王琳飞,祝亚云,等,2020.江苏滨海湿地土壤可溶性有机碳的分布和季节动态.江苏林业科技,47(3):

11–15.

- 毛龙富,付舒,刘宏,等,2023.基于氢氧稳定同位素的喀斯特泉水补给来源分析.地球科学,48(9):3480–3493.
- 沈帅,马腾,杜尧,等,2017.江汉平原典型地区季节性水文条件影响下氮的动态变化规律.地球科学,42(5):674–684.
- 王焰新,甘义群,邓娅敏,等,2020.海岸带海陆交互作用过程及其生态环境效应研究进展.地质科技通报,39(1):1–10.
- 许洁,梁莹,张振超,等,2023.江汉平原地下水有机质季节变化对氮反应迁移的影响.地质科技通报,42(4):228–240,298.
- 赵鲁松,孙自永,马瑞,等,2024.青藏高原季节冻土山区河流的溶解性碳输出特征及控制因素.地球科学,49(3):1177–1188.