

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估	陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明 (789)
空气细菌真菌污染的分级评价构建方法	张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁 (795)
2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析	何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌 (801)
北京市夏季不同O ₃ 和PM _{2.5} 污染状况研究	王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪 (807)
2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性	王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶 (816)
上海典型持续性PM _{2.5} 重度污染的数值模拟	常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰 (825)
厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平	韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛 (834)
复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究	黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (847)
环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究	孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康 (854)
面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究	杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒 (862)
三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系	周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊 (873)
三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征	陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙 (884)
黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析	冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉 (893)
岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕 (900)
长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征	王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇 (910)
长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征	尹肃, 冯成洪, 李扬飏, 殷立峰, 沈珍瑶 (917)
巢湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价	熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿 (925)
三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价	王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良 (935)
海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估	童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军 (942)
三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征	何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰 (950)
三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响	梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇 (955)
不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究	周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃 (963)
富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征	贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩 (970)
间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响	汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东 (980)
非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究	张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博 (988)
紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响	王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹 (994)
类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子	顾怡冰, 马邕文, 万金泉, 王艳, 关泽宇 (1000)
富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响	李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛 (1008)
铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能	孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷 (1016)
富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性	方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇 (1023)
3种低分子量有机酸对紫色土吸附非的影响	谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬 (1032)
HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究	蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞 (1039)
水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响	王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广伟, 汪印 (1048)
煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究	张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚 (1055)
硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究	周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉 (1061)
低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究	端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀朵, 赵乐军, 方乐琪 (1070)
游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响	孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航 (1075)
1株Arthrobacter arilaitensis菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用	何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义 (1082)
海洋菌株y3的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性	孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津 (1089)
几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例	师晨迪, 许明祥, 邱宇洁 (1098)
不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响	张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义 (1106)
绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响	周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐 (1114)
黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究	方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼 (1121)
黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征	张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽 (1128)
包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析	张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大 (1139)
砷污染土壤复合淋洗修复技术研究	陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝 (1147)
以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性	赵艳辉, 赵阳国, 郭亮 (1156)
废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究	王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东 (1163)
淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响	耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇 (1171)
《环境科学》征订启事 (1138)	
《环境科学》征稿简则 (1155)	
信息 (824, 853, 883)	

三峡库区消落带水体 DOM 不同分子量组分三维荧光特征

陈雪霜¹, 江韬^{1,2*}, 卢松¹, 魏世强¹, 王定勇¹, 闫金龙¹

(1. 西南大学资源环境学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716;

2. Department of Forest Ecology and Management, Swedish University of Agricultural Sciences, Sweden Umeå SE-90183)

摘要: 本研究利用超滤技术和三维荧光光谱, 以三峡库区典型消落带水体溶解性有机质 (DOM) 不同分子量组分为对象, 分析和讨论了不同分子量级分的组成差异和输入来源。结果表明, 该区域 DOM 分子量分布情况较为分散, 但胶体 (M_r $1 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$) 和真溶态组分 ($M_r < 1 \times 10^3$) 均对 DOC 总质量贡献相当。不同分子量级分中均存在 A、C、B、T 峰, 其相对含量分配均呈现出一致趋势, 即真溶态 ($M_r < 1 \times 10^3$) > 低分子量组分 (M_r $1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$) > 中分子量组分 (M_r $10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$) > 高分子量组分 (M_r $30 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$)。另外, DOM 随超滤分子量等级降低, FI 和 BIX 值增加, “内源”输入特征增强; 腐殖化程度降低 (HIX 值下降)。陆源输入主要影响高、中分子量组分, 而内源输入主要影响低分子量及真溶态部分。同时, 沿岸不同土地利用类型对水体 DOM 性质和组成影响明显。土地利用类型多样性、生态景观结构复杂程度越高, 水体 DOM 不同分子量等级中各荧光组分也越复杂。

关键词: 溶解性有机质; 超滤; 三维荧光光谱; 三峡库区; 消落带; 水体有机胶体

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-0884-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.03.012

Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas

CHEN Xue-shuang¹, JIANG Tao^{1,2*}, LU Song¹, WEI Shi-qiang¹, WANG Ding-yong¹, YAN Jin-long¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China;

2. Department of Forest Ecology and Management, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå SE-90183, Sweden)

Abstract: The study of the molecular weight (MW) fractions of dissolved organic matter (DOM) in aquatic environment is of interests because the size plays an important role in deciding the biogeochemical characteristics of DOM. Thus, using ultrafiltration (UF) technique combined with three-dimensional fluorescence spectroscopy, DOM samples from four sampling sites in typical water-level fluctuation zones of Three Gorge Reservoir areas were selected to investigate the differences of properties and sources of different DOM MW fractions. The results showed that in these areas, the distribution of MW fractions was highly dispersive, but the approximately equal contributions from colloidal (M_r $1 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$) and true dissolved fraction ($M_r < 1 \times 10^3$) to the total DOC concentration were found. Four fluorescence signals (humic-like A and C; protein-like B and T) were observed in all MW fractions including bulk DOM, which showed the same distribution trend: true dissolved > low MW (M_r $1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$) > medium MW (M_r $10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$) > high MW (M_r $30 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$). Additionally, with decreasing MW fraction, fluorescence index (FI) and freshness index (BIX) increased suggesting enhanced signals of autochthonous inputs, whereas humification index (HIX) decreased indicating lower humification degree. It strongly suggested that terrestrial input mainly affected the composition and property of higher MW fractions of DOM, as compared to lower MW and true dissolved fractions that were controlled by autochthonous sources such as microbial and alga activities, instead of allochthonous sources. Meanwhile, the riparian different land-use types also affected obviously on the characteristics of DOM. Therefore, higher diversity of land-use types, and also higher complexity of ecosystem and landscapes, induced higher heterogeneity of fluorescence components in different MW fraction of DOM.

Key words: dissolved organic matter (DOM); ultrafiltration; three-dimensional fluorescence spectrum; Three Gorges Reservoir areas; water-level fluctuation zones; water organic colloid

收稿日期: 2015-08-31; 修订日期: 2015-11-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41403079); 重庆市科委基础与前沿研究计划项目 (cstc2015jcyjA20021); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (201310635054); 重庆市博士后科研项目 (Xm2014023); 中央高校基本业务费专项 (XDJK2015B035); 中国博士后科学基金项目 (2013M542238)

作者简介: 陈雪霜 (1991 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向环境地球化学, E-mail: 401602312@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: Jiangtower666@163.com

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)广泛存在于自然界,其化学组成与结构十分复杂,相对分子质量(M_r)分布从几千到几十万不等.因活跃的地球化学特性而广泛参与到污染物的环境行为中,同时也是全球碳循环的重要基础^[1,2].一直以来,DOM的不同分子量组分,被认为是决定其光化学性质和生物可利用性的关键^[3~6],还影响着环境污染物的迁移、转化甚至是生物毒性^[7~9].在加拿大湖泊、河流和湿地系统中,甲基汞与DOM的结合主要集中在低分子量组分^[10];而长江口滨岸及近海水体中,胶体态DOM是控制金属元素分布的重要影响因子之一^[11].由此可见,对DOM不同分子量分级研究,对于进一步了解天然有机质在地球系统中扮演的环境角色,具有十分重要的意义.

近年来,对DOM分子量进行分级包括正向超滤、场流超滤、切向超滤等技术.与红外光谱、核磁共振、质谱、荧光光谱等技术联用可进一步分析分级后DOM的结构组成.其中三维荧光光谱已成为分析DOM结构性质及溯源的经典手段^[12],该技术也常用于判断城市水体水质情况^[13,14].因此,当超滤技术结合荧光光谱分析时,可以对DOM不同分子量进行分级及定性分析,操作简便且不易破坏样品结构^[15,16].

三峡库区消落带作为全球最大的消落区,以其独特的“干湿交替”特征受到广泛关注,尤其因水位消涨导致的DOM输入、输出,不但对库区生态环境质量起着重要作用,而且对库区内营养元素、重金属及温室气体等地球化学过程发挥着重要影响^[17].基于此,作者所在课题组对该区域DOM的地化特征进行了初步探索^[18~20].但目前,有关该区域水体中不同分子量DOM组分的性质研究,鲜有报道.因此有必要开展针对该区域水体中不同分子量DOM组分的定性分析.

本研究选取了三峡库区4个典型消落区采集水样,采用正向超滤技术与三维荧光技术结合的方法,通过前者对DOM进行分子量分级,利用后者获得三维荧光光谱,旨在探讨该区域内水体DOM不同分子量组分性质结构和来源,以期为进一步揭示DOM在三峡库区水环境中的环境角色提供理论依据,同时也有助于进一步解释该消落带区域内重金属(例如汞^[21,22])、有机污染物^[23]迁移转化和温室气体排放^[24,25]的相关机制.

1 材料与方法

1.1 样本采集与制备

2014年9月分别在位于三峡库区消落带的4个采样点(图1):处于上游地区的涪陵(FL)、中游的忠县涂井乡(TJ)、忠县石宝寨(SB)和下游地区的开县汉丰湖(KX)进行水样采集.采用HDPE材质水样瓶采集水样,采样瓶预先用稀硝酸浸泡24 h以上,Millipore®超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)冲洗3次.各采样点采集表层水样4~5 L于采样瓶中.利用HANNA多参数水质分析仪(HI98130)现场测定pH、EC和TDS等指标后,样品放入4℃保温箱内保存立即送回实验室冷藏备用.为避免微生物影响,利用0.22 μm 孔径醋酸纤维滤膜对水样过滤,滤液储存于1 L的棕色试剂瓶中用于超滤分级.

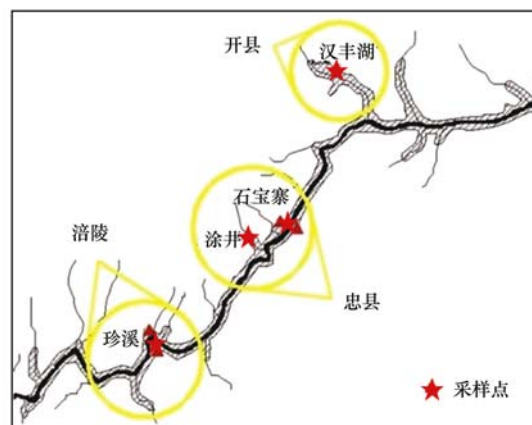


图1 三峡库区消落带采样地点

Fig. 1 Sampling locations in the water-level fluctuation zones of Three Gorges Reservoir areas

1.2 DOM超滤分级

本研究选定膜截留量(M_r)分别为 30×10^3 、 10×10^3 和 1×10^3 超滤膜对样品进行分级处理.参照文献^[10,16,26],将DOM样品划分为4个级份:① $30 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$,为高分子量组分;② $10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$,为中分子量组分;③ $1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$,为低分子量组分;④ $< 1 \times 10^3$,为真溶态.超滤膜用75%乙醇溶液浸泡20 min,然后用Millipore®水洗3次,Millipore®水中浸泡2~3 h直至无残留乙醇,最后再将超滤膜安置在超滤装置内进行操作.为防止滤膜对水样干扰,在正式超滤前先超滤约100 mL超纯水,出水DOM浓度(DOC)无检出.

超滤装置采用MSC300型直流正向超滤杯进行(图2),超滤过程中将高纯氮气(0.1~0.2 MPa压力)通过超滤杯,且开启磁力搅拌器,收集膜上浓缩

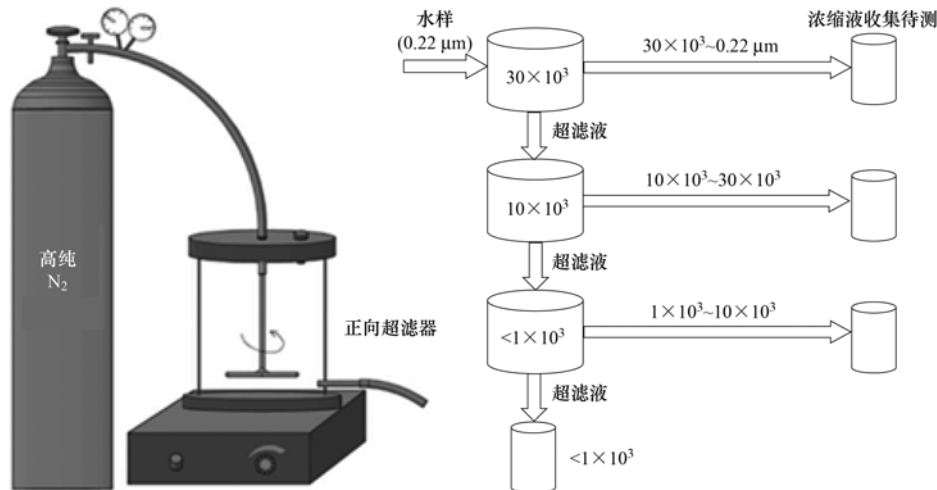


图2 正向超滤装置和超滤分级步骤

Fig. 2 Ultrafiltration setups and operation procedures

液和膜下滤液,浓缩因子取 10. 按照不同分组,分别收集 45 ~ 80 mL 样本于 100 mL 棕色试剂瓶中待分析. 试验过程中用铝箔纸包裹超滤装置,避光影响. 通过该超滤装置,超滤系统 DOC 回收率在 94.38% ~ 100.15% 之间.

1.3 分析方法

溶解性有机质的三维荧光光谱的检测以 Millipore® 超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 作为空白,采用 Horiba 公司 Aqualog® 荧光光谱仪进行测定. 激发波长 E_x 为 230 ~ 450 nm,扫描间隔 5 nm; 发射波长 E_m 为 250 ~ 620 nm; 激发光源为 150 W 无臭氧氙弧灯; 扫描信号积分时间为 3 s. 样品分析中 Aqualog® 系统自动扣除瑞利和拉曼散射. 荧光峰利用 Origin 8.0 软件寻峰功能进行识别. DOM 浓度采用 GE InnovOx® Laboratory TOC 分析仪测定,以溶解性有机碳 (DOC) 表示,单位 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.4 荧光峰及参数计算

根据文献[27]对荧光峰定位,分别为:激发波长/发射波长 ($\lambda_{E_x}/\lambda_{E_m}$) = 250 ~ 260/380 ~ 480 nm 处紫外区类腐殖质峰(A), $\lambda_{E_x}/\lambda_{E_m}$ = 330 ~ 350/420 ~ 480 nm 处可见光区类富里酸峰(C); $\lambda_{E_x}/\lambda_{E_m}$ = 230/300 ~ 320 nm 处短波处类络氨酸峰(B)和 $\lambda_{E_x}/\lambda_{E_m}$ = 230/320 ~ 350 nm 处类色氨酸峰(T). 类蛋白荧光组分是内源输入标志,主要由微生物、藻类及浮游植物等内源作用产生;对城市水体而言,也会受到污水排放影响^[13, 14];类腐殖质荧光组分与外部陆源腐殖物质,以及底泥中腐殖质的释放有关^[28, 29].

$r_{(A/C)}$ 为荧光峰 A 和 C 的荧光强度比值,由于 A

峰主要来自高荧光效率的类腐殖组分,C 峰则来自相对稳定的类腐殖组分;因此 $r_{(A/C)}$ 值可用来反映 DOM 中类腐殖组分相对组成,也常用来反映 DOM 受光照辐射影响的变化程度^[27, 30]. $r_{(T/C)}$ 为荧光峰 T 和 C 荧光强度比值,可用以评价内源贡献比重,近几年该值也用来评估水体污染情况,人为排放污染信号较强的水体, $r_{(T/C)}$ 值 > 2.0 ^[14, 31].

荧光指数 (fluorescence index, FI)^[32]: λ_{E_x} = 370 nm 时发射波长 470 nm 与 520 nm 处荧光强度比值 (λ_{E_x} = 370 nm, $F_{470/520}$); 当 FI > 1.9 时 DOM 来源主要以微生物、藻类活动 (内源) 为主,自生源特征明显; FI < 1.4 时内源贡献相对较低,主要源于外源输入.

自生源指数 (autochthonous index, BIX)^[33~35]: λ_{E_x} = 310 nm 时发射波长 380 nm 与 430 nm 处荧光强度比值 (λ_{E_x} = 310 nm, $F_{380/430}$), 该值主要反映内源的相对贡献. 当 BIX 在 0.6 ~ 0.8 之间时,表明样品中自生源贡献较少;在 0.8 ~ 1.0 之间时,表明存在较多新生的自生源 DOM;而当 BIX > 1.0 时,表明 DOM 主要源于自生源且有机质为新近产生.

腐殖化指数 (humification index, HIX)^[36]: λ_{E_x} = 254 nm 时发射波长 435 ~ 480 nm 间区域积分值 ($\int_{435-480}$) 除以 300 ~ 345 nm 间区域积分值 ($\int_{300-345}$) 与 435 ~ 480 nm 间区域积分值 ($\int_{435-480}$) 之和,常用来表征 DOM 腐殖化程度, HIX 值越高,说明 DOM 腐殖化程度越高.

1.5 数据处理与分析

荧光峰定位采用 Origin 8.5 Peak Pick 寻峰功能找峰,荧光图谱采用 Origin 8.5 绘制,相关数据处理

及统计分析采用 SPSS 17.0 和 Excel 2013 进行.

2 结果与讨论

2.1 DOC 浓度

采用溶解性有机碳含量 (DOC) 表示 DOM 浓度,DOM 浓度的空间分布差异较大,变异系数达 47.38%. 4 个采样点水样平均 DOC 浓度以涪陵最高(11.57 mg·L⁻¹,见表 1),这可能和该采样区域受周边农业小流域输入有关^[37]. 未分级前,各区域水体中 DOC 浓度(<0.22 μm)差异明显($P < 0.05$),

大小关系为:涪陵珍溪 > 开县汉丰湖 > 忠县石宝寨 > 忠县涂井. 各分子量等级 DOC 浓度也随地点变化遵循同样趋势:上游(涪陵) > 下游(开县) > 中游(忠县). 另外,各级分 DOM 浓度百分比(质量分数)中,真溶态(<1 × 10³)和胶体组分(1 × 10³ ~ 0.22 μm)所占比例相当,前者为 41% ~ 56%,后者为 44% ~ 59%(表 1). 而胶体组分中,又以中、低分子量组分为主. 由此可知,对于消落带 DOM 而言,真溶态和胶体态 DOM 均对 DOC 总质量贡献相当.

表 1 三峡库区水样溶解性有机碳(DOC)分级浓度及对总 DOC 贡献比

不同分子量组分	涪陵珍溪		忠县涂井		忠县石宝寨		开县汉丰湖	
	浓度	贡献比	浓度	贡献比	浓度	贡献比	浓度	贡献比
	/mg·L ⁻¹	/%	/mg·L ⁻¹	/%	/mg·L ⁻¹	/%	/mg·L ⁻¹	/%
<0.22 μm (总)	11.57	100	3.79	100	6.06	100	6.35	100
30 × 10 ³ ~ 0.22 μm (高)	1.54	13.31	1.04	27.44	1.24	20.46	1.40	22.05
10 × 10 ³ ~ 30 × 10 ³ (中)	1.42	12.27	0.55	14.51	0.92	15.18	1.10	17.32
1 × 10 ³ ~ 10 × 10 ³ (低)	2.08	17.98	0.51	13.46	0.98	16.17	1.24	19.53
<1 × 10 ³ (真)	6.53	56.44	1.69	44.59	2.93	48.35	2.62	41.26
DOC 回收率/%	100.15		99.39		98.29		94.38	

有报道指出,加拿大东安大略省及西魁北克的湖泊、河流及湿地水体中,高分子量组分(30 × 10³ ~ 0.2 μm)分别占总 DOC 的 17.43%、34.45% 和 26.74%^[10],而消落带水体高分子组分所占比例 13.31% ~ 27.44%. 开县汉丰湖(22.05%)和忠县涂井(27.44%),为消落带回水区,陆生植被茂盛,是 DOM 的主要贡献者,这与湿地情况类似,其值也较接近;而涪陵珍溪和忠县石宝寨位点位于长江主航道,但值与文献[10]中湖泊报道近似. 将 DOM 简

单分为胶体和真溶态两部分,与其他区域水体 DOM 比较见表 2. 与海洋相比,消落带水体中 DOM 胶体比例更大,与淡水系统类似. 这种差异与 DOM 输入来源有关,从淡水到海洋,输入来源逐渐单一化,尤其是深海远洋,“内源”(微生物及藻类活动)贡献明显,相对于陆源输入物质而言,胶体含量较低,而频繁的光化学反应,使得大分子降解为小分子,真溶态组分增加. 同时也进一步证明,陆源输入(尤其是径流)是水中有机胶体的主要来源.

表 2 文献及本研究中结果比较

Table 2 DOC comparison between this study and historic references					
水体	国家	DOC/mg·L ⁻¹	胶体组分/%	真溶态组分/%	文献
长江口滨岸及近海	中国	0.23	18.8	81.21	[11]
长江口南支	中国	2.26 ~ 2.99	33.10 ~ 45.88	54.12 ~ 67.90	[38]
珠江口	中国	1.30 ~ 3.77	2.5 ~ 32.7	67.3 ~ 97.5	[4]
黄河洛口	中国	2.74	81.70	18.30	[39]
钱塘江盐官	中国	1.28	44.20	55.80	[39]
长江吴淞口	中国	3.97	59.80	40.20	[39]
黄南河	中国	0.36 ~ 1.50	6.80 ~ 56.60	43.40 ~ 93.20	[40]
夏威夷 Oahu 海域深海	美国	0.98(10 m)	33(10 m)	67(10 m)	[41]
		0.46(765 m)	25(765 m)	75(765 m)	
		0.49(4 000 m)	22(4 000 m)	78(4 000 m)	
东安大略省及西魁北克	加拿大	6.8(湖泊)	50.33(湖泊)	49.67(湖泊)	[10]
		10.4(河流)	51.56(河流)	48.44(河流)	
		17.5(湿地)	51.78(湿地)	48.22(湿地)	
缅甸湾	美国	0.14 ~ 0.34	17.29 ~ 27.49	72.51 ~ 82.71	[42]
罗纳河三角洲	法国	0.09 ~ 0.53	8.19 ~ 30.43	69.57 ~ 91.81	[43]
三峡消落区涪陵珍溪	中国	11.57	43.56	56.44	本研究
三峡库区忠县涂井		3.79	55.41	44.59	本研究
三峡库区忠县石宝寨		6.06	51.65	48.35	本研究
三峡库区开县汉丰湖		6.35	58.74	41.26	本研究

2.2 不同分子量等级 DOM 荧光特征

2.2.1 荧光峰特征

4 个采样区域样本均出现类腐殖质 A、C 峰和类蛋白 B、T 峰(图 3),这与长江河口研究结果类似^[38]. 有研究发现超滤可将原有难以显现的荧光峰进行区分^[44, 45],使得未分级水样中荧光峰的“掩盖效应”降低;但本研究中并未发现类似情况. 这可能是由于和近海^[44]及腐殖化程度较高的沼泽水体^[45]相比,消落带水体 DOM 分子量分布分散程度较高. 尤其在真溶态($<1 \times 10^3$),仍能发现两类荧光峰信号,根据天然有机质的“自组装理论”^[46],进一步证明该区域 DOM 分子是由不同分子量的“亚单位”结构组装而成的连续体系,而非离散体系.

对不同区域水体而言,不同 DOM 分子量组分的 $r_{(A/C)}$ 值变化趋势较为一致(表 3):大多数 $r_{(A/C)}$ 值随 DOM 分子量降低而减小,说明在分子量部分,除较为稳定的 C 峰外;相对“年轻”的类腐殖质 A 峰也是重要组成部分;即具有较高降解潜能的

DOM 组分主要分布在大分子胶体中. 由于 C 峰对光敏感程度强于 A 峰,因此结构复杂的大分子组分更易被光降解成低分子量 DOM,导致 $r_{(A/C)}$ 值升高,该指标也常用以评估 DOM 光降解情况^[30]. 有研究也报道了高分子量 DOM 更易发生降解^[47]. 本研究中,高 $r_{(A/C)}$ 值主要集中在高分子组分(表 3),因此该组分具有较高光降解潜能,光化学行为也可能较为频繁.

同时结合表 1,对比 4 处样本,忠县涂井和开县汉丰湖胶体组分最多(55.41% 和 58.74%),其中高分子组分($30 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$)所占比例也最高,因此可以推测,在相近 DOC 浓度情况下,前两处 DOM 光化学活性较其他两处高,参与环境光化学过程(例如光降解及自由基形成)更为积极. 忠县石宝寨和涪陵珍溪相比,高分子组分比例较多(20.46%),但 $r_{(A/C)}$ 小于后者,表明该处 DOM 光反应程度较高、潜能降低,这可以部分解释由于甲基汞光降解与 DOM 光化学活性密切相关,忠县甲基汞光降解年际

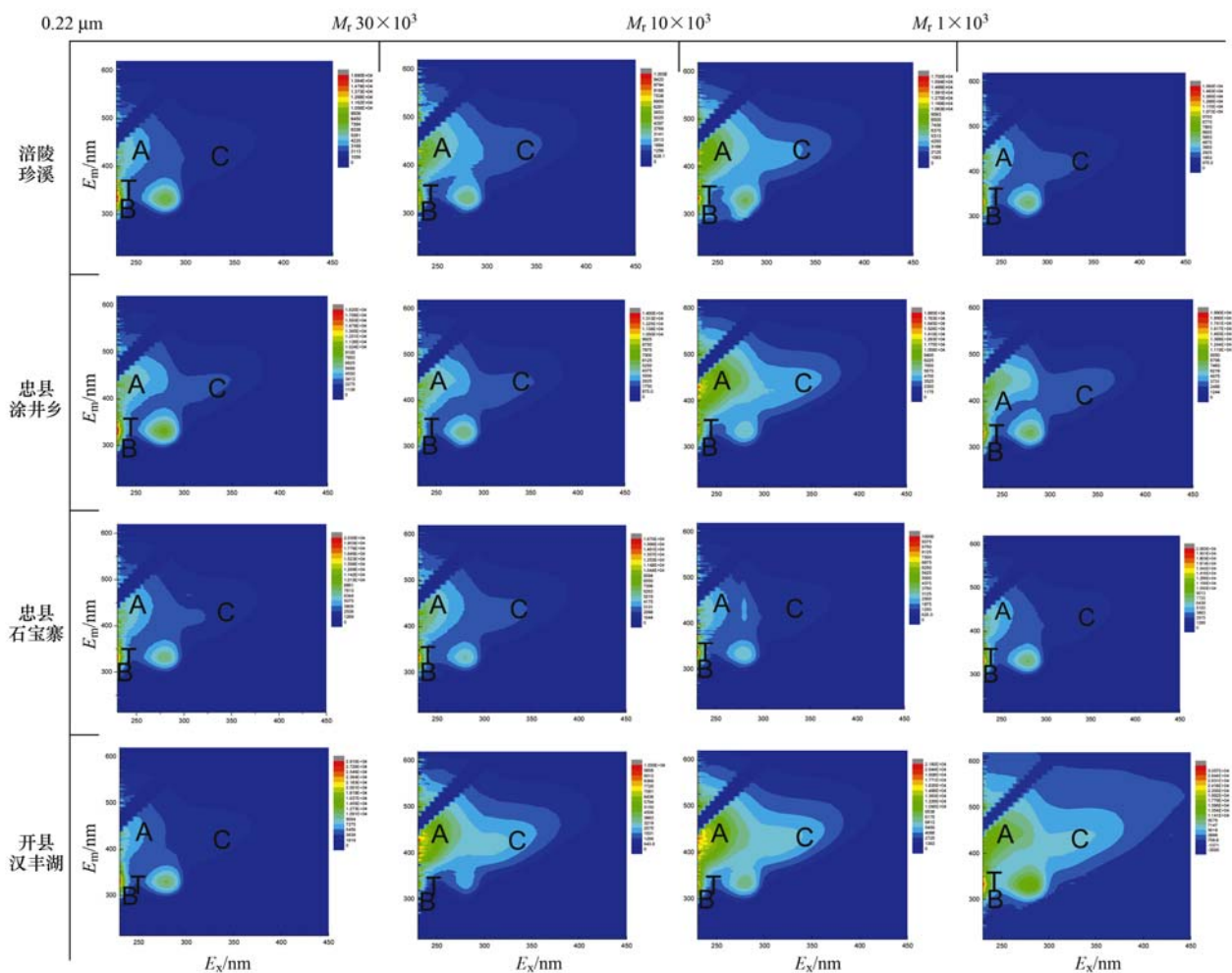


图 3 DOM 整体及不同分子量组分的三维荧光光谱

Fig. 3 3-D fluorescence spectra of bulk DOM and different molecular weight fractions

表 3 不同分子量等级 DOM 的 $r_{(A/C)}$ 和 $r_{(T/C)}$ 值

分子量等级	涪陵珍溪		忠县涂井		忠县石宝寨		开县汉丰湖	
	$r_{(A/C)}$	$r_{(T/C)}$	$r_{(A/C)}$	$r_{(T/C)}$	$r_{(A/C)}$	$r_{(T/C)}$	$r_{(A/C)}$	$r_{(T/C)}$
<0.22 μm (总)	2.76	2.86	2.80	2.31	2.51	2.30	2.35	3.12
$30 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$ (高)	2.77	2.24	2.61	2.30	2.63	1.93	2.72	2.43
$10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$ (中)	2.57	2.07	2.65	1.93	2.59	1.71	2.49	1.38
$1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ (低)	2.58	1.45	2.50	1.74	2.51	2.30	2.47	1.22
< 1×10^3 (真)	2.51	3.42	2.43	2.96	2.33	2.01	2.55	2.58

通量 [$2.8 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$] 显著高于涪陵珍溪 [$1.1 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$] [48]。

另外,所有样本中真溶液 (< 1×10^3) 和高分子组分 ($30 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$) 的 $r_{(T/C)}$ 值均 >2.0, 部分点位在中分子量 ($10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$) 和低分子量 ($1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$) 中出现 $r_{(T/C)} > 2.0$ 。由此可见,受排放方式和种类的影响,库区消落带 DOM 不同程度地受到人为排放污染影响,尤其是开县汉丰湖。

2.2.2 DOM 各荧光组分在不同分子量级分布

由于荧光强度间接代表荧光物质相对含量[26], 参照文献[26, 44], 计算不同分子量单一荧光组分所占比重 (图 4)。不同采样点,类腐殖质及类蛋白组分在不同分子量等级中的分配均呈现出类似趋势:真溶态 (< 1×10^3) > 低分子量组分 ($1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$) > 中分子量组分 ($10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$) > 高分子量组分 ($30 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$), 由此可知,两个组分主要以胶体态 ($1 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$) 存在, 所占比例为 64% ~ 70% 和 51% ~ 69%。通过对比发现,中

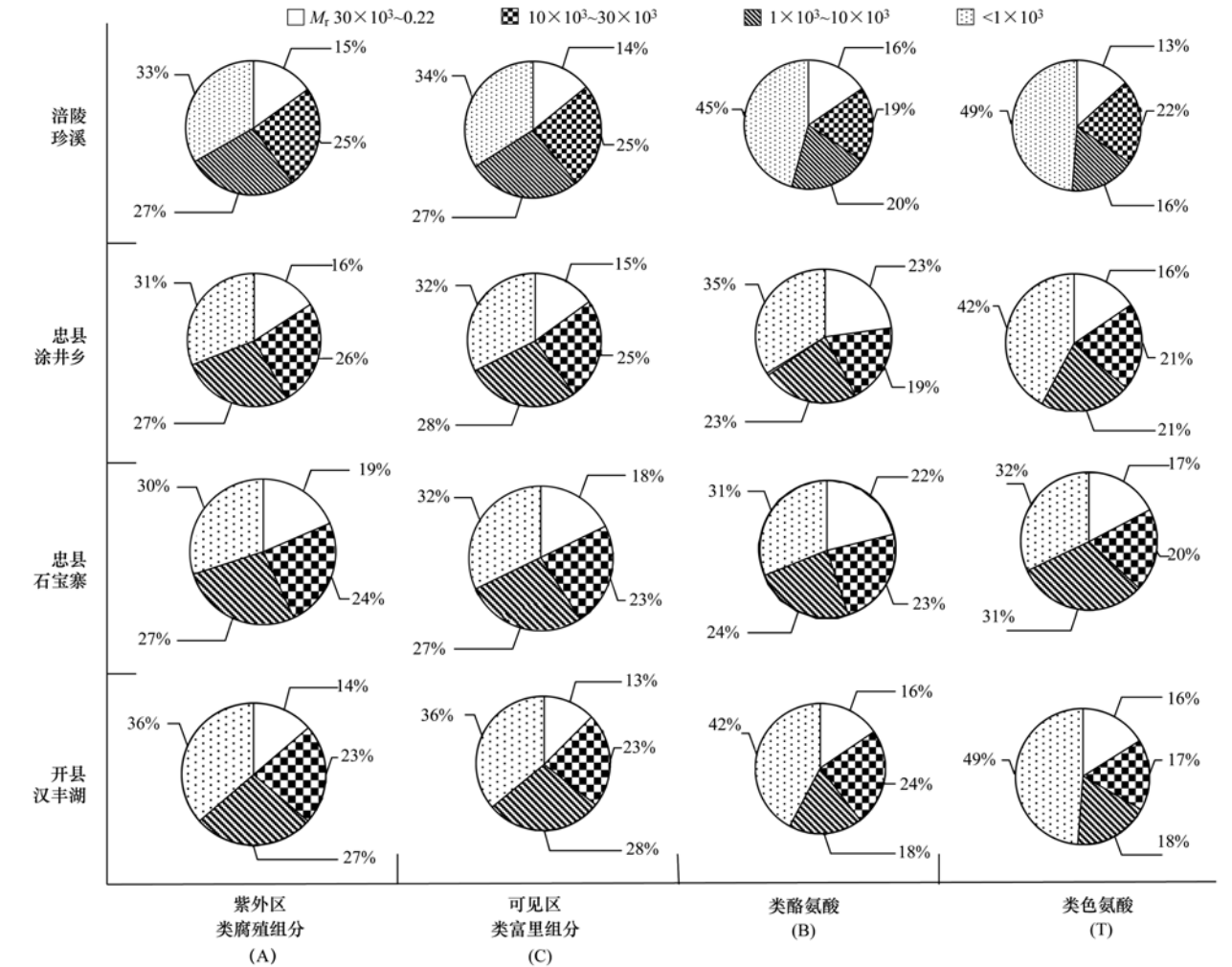


图 4 三峡库区水体中荧光物质在不同分子量等级的分配情况

Fig. 4 Distribution of fluorescence substances in different size fractions from the Three Gorges Reservoir Region

($10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$) 和低分子量 ($1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$) 部分又是这两类组分在胶体中主要分布范围. 与其是类蛋白组分, 这和文献中 Seine 及 Gironde 海湾的研究结果类似^[44]. 在相应的荧光图谱中 (图 3), 也可以看到中、低分子量组分两类荧光峰信号明显增加.

2.3 不同分子量等级 DOM 荧光特征参数比较

整体上 ($<0.22 \mu\text{m}$) 4 个采样点 FI 值在 1.4 ~ 1.9 之间 (表 4), 说明内源和外源输入对 DOM 的组成均有影响; 其中忠县石宝寨 FI 值最高, 而 BIX 也反映出该点样本中存在较多新生自生源特征; 而高 HIX 值和低 FI 值表明涪陵珍溪样本腐殖化程度最高, 内源贡献相对较小. 这种差异性和周边土地利用类型、以及生态系统有关^[20, 37]. 涪陵珍溪采样点位于长江干流, 为典型农业小流域集水区出口. 该流域内土地利用类型主要为人工林、

菜地及农田生态系统, 由于长期使用腐熟肥料提高地力, 土壤腐殖化程度较高, 陆源输入发生时, 直接导致相邻水体中陆源输入特征明显; 而忠县石宝寨, 沿岸以农田坡耕地为主, 大量种植经济作物, 大量粪肥施用, 土壤中营养物质积累, 微生物活动较活跃, 使得蛋白质含量增加, 当径流发生时, 直接导致相邻水体自生源代谢活动增强, 自生源特征明显; 而开县汉丰湖采样点为长江回水区且位于城区内, 两岸次生植被生长繁茂, 城市废水管网也途经该处, 人为活动干扰明显, 尽管“干-湿交替”会带来外源贡献, 但是人为污染 (例如污水排放等) 使得该处内源信号同样明显. 另外, 忠县涂井为回水区, 沿岸以人工林和少量农用坡耕地为主, 相对封闭, 因此相比而言, 陆源输入不及涪陵珍溪, 内源输入和人为影响又不及忠县石宝寨和开县汉丰湖.

表 4 各采样地不同分子量等级溶解性有机质的荧光特征参数

Table 4 Fluorescence spectra parameters of different size fractions from four sampling sites

分子量等级	涪陵珍溪			忠县涂井			忠县石宝寨			开县汉丰湖		
	FI	BIX	HIX	FI	BIX	HIX	FI	BIX	HIX	FI	BIX	HIX
$<0.22 \mu\text{m}$ (总)	1.52	0.72	1.18	1.53	0.76	0.96	1.62	0.96	1.19	1.55	0.68	0.99
$30 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$ (高)	1.45	0.70	1.31	1.60	0.80	1.58	1.63	0.80	1.52	1.54	0.67	1.51
$10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$ (中)	1.62	0.71	1.08	1.61	0.69	1.14	1.64	0.83	1.10	1.51	0.60	1.16
$1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ (低)	1.62	0.75	1.10	1.66	0.70	1.19	1.68	0.87	0.81	1.58	0.74	1.15
$<1 \times 10^3$ (真)	1.73	0.84	0.98	1.85	0.88	0.46	1.87	1.18	1.08	1.72	0.81	0.60

对不同分子量组分的荧光特征值进行比较发现 (表 4), 所有样本随分子量降低, FI 和 BIX 值增加, HIX 值降低, 这与 $r_{(A/C)}$ 趋势一致. 由此可知, 陆源输入的腐殖质等物质主要影响 DOM 大分子组分构成, 芳香性结构含量较高; 而内源输入和人为污染干扰, 主要为类蛋白物质及随着分子量降低, 影响越显著 (图 5).

2.4 荧光峰强度与 DOC 浓度相关性

研究表明, 利用 DOM 荧光强度与 DOC 之间存在线性关系, 可反演 DOC 含量^[49, 50]. 但本研究中, 各分子量中荧光峰与 DOC 无明显相关 ($P > 0.1$), 仅未分级 DOM ($<0.22 \mu\text{m}$) 中类腐殖峰 A、C 与 DOC 存在相关性 ($P = 0.04$; $P = 0.07$), 多重线性回归分析显示, A、C 组分能解释该区域内 74.03% 的

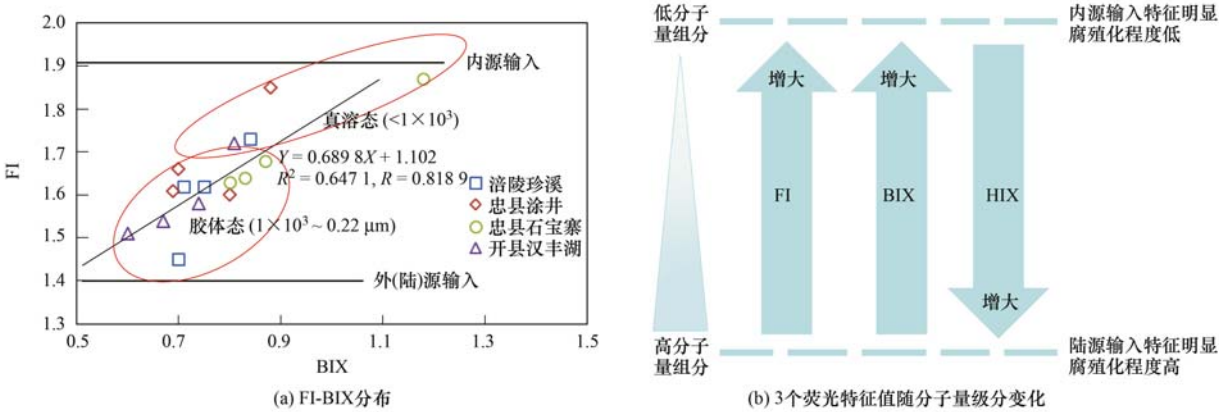


图 5 各采样地不同分子量等级 DOM 的 FI-BIX 分布

Fig. 5 BIX-FI distribution of different molecular size fractions of DOM from four sampling sites

DOC 变化,对 DOC 贡献起主要作用. 另外,类蛋白峰与 DOC 无明显相关,这可能由于类蛋白峰属于易降解组分,且来源较为复杂(包括水体内源活动和人为污染影响),对于内陆水体而言,其含量波动较大,较难发现该荧光组分和 DOC 的明显相关性,这与海洋底泥间隙水 DOM 的研究发现不同^[50]. 后者类蛋白组分来源输入单一,降解和耗损途径简单,含量相对稳定.

3 结论

(1) 三峡库区消落带 DOM 中胶体和真溶态组分均对 DOC 总量的贡献相当. 不同分子量级分中均存在荧光峰 A、C、B、T,其分配均为:真溶态($< 1 \times 10^3$) > 低分子量组分($1 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$) > 中分子量组分($10 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$) > 高分子量组分($30 \times 10^3 \sim 0.22 \mu\text{m}$). 大多数 $r_{(A/C)}$ 值随 DOM 分子量降低而减小,而 $r_{(T/C)}$ 显示人为污染来源主要集中在大分子组分和真溶态.

(2) 该区域所有 DOM 样本,组成和结构较为“传统”,各分子量分组存在较连续的特征变化趋势. DOM 随超滤分子量等级降低,FI 和 BIX 值增加,“内源”输入特征增强;腐殖化程度降低(HIX 值下降). 陆源输入主要影响大分子组分,而内源输入主要影响低分子及真溶态部分.

(3) 沿岸不同土地利用类型对水体 DOM 性质和组成影响明显. 土地利用类型多样性、生态景观结构复杂程度越高,水体 DOM 不同分子量等级中各荧光组分也越复杂.

(4) 本研究将超滤和三维荧光光谱联用,对不同分子量组分 DOM 进行了辨识和溯源. 作为库区 DOM 长期定位观测研究工作的一部分,下一步工作将集中在了解 DOM 不同分子量组分和污染物环境行为之间的关系上,而理清这些组分的不同输入来源,有助于进一步认识三峡库区消落带中污染物迁移转化行为的机制,同时也为该区域内环境污染的防控提供一定的研究基础和理论背景.

参考文献:

- [1] Leenheer J A, Croué J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(1): 18A-26A.
- [2] Chen M L, Jaffé R. Photo- and bio-reactivity patterns of dissolved organic matter from biomass and soil leachates and surface waters in a subtropical wetland[J]. *Water Research*, 2014, **61**: 181-190.
- [3] Dong Q Q, Li P H, Huang Q H, *et al.* Occurrence, polarity and bioavailability of dissolved organic matter in the Huangpu River, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(9): 1843-1850.
- [4] Covert J S, Moran M A. Molecular characterization of estuarine bacterial communities that use high- and low-molecular weight fractions of dissolved organic carbon[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2001, **25**(2): 127-139.
- [5] Kaiser K, Benner R. Biochemical composition and size distribution of organic matter at the Pacific and Atlantic time-series stations[J]. *Marine Chemistry*, 2009, **113**(1-2): 63-77.
- [6] Yi Y Y, Zheng A R, Guo W D, *et al.* Optical properties of estuarine dissolved organic matter isolated using cross-flow ultrafiltration[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, **33**(4): 22-29.
- [7] Kocman D, Brooks S C, Miller C L, *et al.* Evaluation of centrifugal ultrafilters for size fractionation of total mercury and methylmercury in freshwaters[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **10**(4): 323-332.
- [8] 石陶然, 张远, 于涛, 等. 滇池沉积物不同分子量溶解性有机质分布及其与 Cu 和 Pb 的相互作用[J]. *环境科学研究*, 2013, **26**(2): 137-144.
- [9] Cabaniss S E, Zhou Q H, Maurice P A, *et al.* A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(6): 1103-1109.
- [10] Hill J R, O'Driscoll N J, Lean D R S. Size distribution of methylmercury associated with particulate and dissolved organic matter in freshwaters[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **408**(2): 408-414.
- [11] 顾丽军, 杨毅, 刘敏, 等. 长江口滨岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4195-4203.
- [12] Shutova Y, Baker A, Bridgeman J, *et al.* Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: From PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths[J]. *Water Research*, 2014, **54**: 159-169.
- [13] Baker A, Curry M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills[J]. *Water Research*, 2004, **38**(10): 2605-2613.
- [14] Baker A, Ward D, Lieten S H, *et al.* Measurement of protein-like fluorescence in river and waste water using a handheld spectrophotometer[J]. *Water Research*, 2004, **38**(12): 2934-2938.
- [15] Romera-Castillo C, Chen M, Yamashita Y, *et al.* Fluorescence characteristics of size-fractionated dissolved organic matter: implications for a molecular assembly based structure? [J]. *Water Research*, 2014, **55**: 40-51.
- [16] Ilina S M, Drozdova O Y, Lapitskiy S A, *et al.* Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-bog-river and terminal lake of a boreal watershed[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, **66**: 14-24.
- [17] 谢德体, 范小华. 三峡库区消落带生态系统演变与调控

- [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [18] 李璐璐, 江韬, 卢松, 等. 利用紫外-可见吸收光谱估算三峡库区消落带水体、土壤和沉积物溶解性有机质 (DOM) 浓度[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3408-3416.
- [19] 李璐璐, 江韬, 闫金龙, 等. 三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质 (DOM) 的紫外-可见光谱特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 933-941.
- [20] 高洁, 江韬, 李璐璐, 等. 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质 (DOM) 吸收及荧光光谱特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 151-162.
- [21] 张成, 陈宏, 王定勇, 等. 三峡库区消落带土壤汞形态分布与风险评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 1060-1067.
- [22] 李楚娴, 孙荣国, 王定勇, 等. 三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2721-2727.
- [23] 宋娇艳, 木志坚, 王强, 等. 环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 143-150.
- [24] 郭劲松, 蒋滔, 李哲, 等. 三峡水库澎溪河流域高阳回水区夏季水体 CO_2 分压日变化特性[J]. 湖泊科学, 2012, **24**(2): 190-196.
- [25] 李哲, 姚骁, 何萍, 等. 三峡水库澎溪河水-气界面 CO_2 、 CH_4 扩散通量昼夜动态初探[J]. 湖泊科学, 2014, **26**(4): 576-584.
- [26] 刘娜娜, 李斌, 刘瑞霞, 等. 浑太水系水体中不同粒径有机胶体荧光光谱特性[J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4103-4110.
- [27] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial dissolved organic matter in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996, **51**(4): 325-346.
- [28] 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**(1-2): 40-58.
- [29] Nelson N B, Carlson C A, Steinberg D K. Production of chromophoric dissolved organic matter by Sargasso Sea microbes[J]. Marine Chemistry, 2004, **89**(1-4): 273-287.
- [30] 傅平青, 吴丰昌, 刘丛强, 等. 太阳辐射对溶解有机质荧光光谱特征的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, **26**(3): 471-474.
- [31] Galapate R P, Baes A U, Ito K, *et al.* Detection of domestic wastes in Kurose river using synchronous fluorescence spectroscopy[J]. Water Research, 1998, **32**(7): 2232-2239.
- [32] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(21): 8142-8149.
- [33] Huguet A, Vacher L, Relexans S, *et al.* Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary[J]. Organic Geochemistry, 2009, **40**(6): 706-719.
- [34] Birdwell J E, Valsaraj K T. Characterization of dissolved organic matter in fogwater by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(27): 3246-3253.
- [35] Birdwell J E, Engel A S. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy[J]. Organic Geochemistry, 2010, **41**(3): 270-280.
- [36] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(4): 742-746.
- [37] 王齐磊, 江韬, 赵铮, 等. 三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 879-887.
- [38] 黄文丹, 周立旻, 郑祥民, 等. 长江河口不同分子量溶解有机质的三维荧光光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, **33**(4): 1000-1004.
- [39] 王江涛. 黄河、长江和钱塘江水体中的胶体有机碳[J]. 科学通报, 1998, **43**(8): 840-843.
- [40] 李丽, 张正斌, 刘莲生, 等. 南黄海胶体有机碳和溶解有机碳分布[J]. 青岛海洋大学学报(自然科学版), 1999, **29**(2): 321-324.
- [41] Benner R, Pakulski J D, McCarthy M, *et al.* Bulk chemical characteristics of dissolved organic matter in the Ocean [J]. Science, 1992, **255**(5051): 1561-1564.
- [42] Dai M H, Benitez-Nelson C R. Colloidal organic carbon and ^{234}Th in the Gulf of Maine[J]. Marine Chemistry, 2001, **74**(2-3): 181-196.
- [43] Dai M H, Martin J M, Cauwet G. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France) [J]. Marine Chemistry, 1995, **51**(2): 159-175.
- [44] Huguet A, Vacher L, Saubusse S, *et al.* New insights into the size distribution of fluorescent dissolved organic matter in estuarine waters[J]. Organic Geochemistry, 2010, **41**(6): 595-610.
- [45] 王静, 吴丰昌, 王立英, 等. 超滤、三维荧光光谱与高效体积排阻色谱联合表征地表水环境中溶解性有机质的性质[J]. 环境科学, 2008, **29**(11): 3027-3034.
- [46] Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances [J]. Soil Science, 2001, **166**(11): 810-832.
- [47] Wu F C, Tanoue E, Liu C Q. Fluorescence and amino acid characteristics of molecular size fractions of DOM in the waters of Lake Biwa[J]. Biogeochemistry, 2003, **65**(2): 245-257.
- [48] Sun R G, Wang D Y, Mao W, *et al.* Photodegradation of methylmercury in the water body of Three Gorges Reservoir[J]. Science China Chemistry, 2015, **58**(6): 1073-1081.
- [49] Cumberland S A, Baker A. The freshwater dissolved organic matter fluorescence-total organic carbon relationship [J]. Hydrological Processes, 2007, **21**(16): 2093-2099.
- [50] Burdige D J, Kline S W, Chen W H. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters [J]. Marine Chemistry, 2004, **89**(1-4): 289-311.

CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration	CHEN Xiao-tong, JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789)
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801)
Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807)
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816)
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825)
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834)
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847)
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay	KONG Xiu-jun, ZHANG Peng, YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854)
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873)
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900)
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910)
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China	XIONG Chun-hui, ZHANG Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925)
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935)
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942)
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950)
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955)
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970)
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980)
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988)
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994)
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000)
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008)
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016)
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023)
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032)
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039)
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048)
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055)
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061)
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070)
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075)
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i>	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082)
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089)
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098)
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106)
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114)
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121)
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128)
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139)
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147)
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156)
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163)
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in-Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行