

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

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

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 排放测量	蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子轲, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)
黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合	陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)
沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究	苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)
南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析	秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)
太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征	曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)
2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系	程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)
机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成	袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)
DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响	楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)
紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附	李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)
三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征	江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)
三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)
高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例	孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)
不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应	季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)
丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估	赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)
滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价	王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)
粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险	阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)
鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应	刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)
周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响	贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)
溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响	王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)
微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响	李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)
城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响	唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)
两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究	孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)
巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II)	谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)
改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征	唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)
UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性	任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)
对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究	王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)
高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性	牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)
硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响	周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)
单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响	马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)
钛盐混凝剂调对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制	王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)
城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律	孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)
低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析	信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆峰 (2259)
微丝菌 (<i>Microthrix parvicella</i>) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化	王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)
基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响	吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)
1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性	黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)
长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)
有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响	张名豪, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)
生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响	张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘思新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)
多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源	孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)
苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征	陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)
河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价	刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)
杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价	龚梦丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)
土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力	田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)
添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响	陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)
应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响	尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽蛟, 孙国新, 崔岩山 (2353)
不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系	辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)
花胁迫对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响	潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚阗, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)
维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化	徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)
苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素	许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ 复合物的制备及可见光催化降解 MO	张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)
海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价	耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)
《环境科学》征订启事 (2130) 《环境科学》征稿简则 (2251) 信息 (2178, 2344)	

三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征

王齐磊¹, 江韬^{1,2*}, 赵铮³, 梁俭¹, 木志坚¹, 魏世强¹, 陈雪霜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, Umeå SE-90183, Sweden; 3. 贵州省环境监测中心站, 贵阳 550081)

摘要: 溶解性有机质(DOM)作为重要的地球化学因子,在流域水体环境中扮演着重要的作用. 本研究以三峡库区消落带典型农业小流域——重庆涪陵区王家沟为研究对象,结合该流域内不同土地利用类型,通过紫外-可见光吸收和荧光光谱,对小流域内水体 DOM 的光谱特征进行了表征和分析. 结果表明,该农业小流域水体 DOM 空间差异较大,其组成和来源均存在明显不同. CDOM 在 DOM 中所占比例[$a_g^*(355)$]大小顺序为: 稻田水 > 沟渠水 > 池塘水 > 井水 > 出口水,其中稻田水和沟渠水的 $SUVA_{254}$ 较井水和出口水大,芳香性更明显. 三维荧光光谱中 2 类 4 个荧光峰(A、C 和 B、T),DOM 来源都是内部(微生物、藻类)以及外源(腐殖质)的双重贡献. 除自生源微生物活动的影响外,外源生活污水和农业生产用水的影响也是导致 DOM 组分中类蛋白组分增多的重要原因. 对比了不同种植季时相同位置水样 DOM 光谱特征,类蛋白组分是控制两个种植季水体 DOM 特征波动的重要因素. 土地使用方式变化后水体 DOC、CDOM 和 DOM 当中的类蛋白/类腐殖荧光组分[$r_{(T/C)}$]比例存在明显差异,而 FI、BIX 和 $r_{(A/C)}$ 差异不显著.

关键词: 三峡库区; 农业小流域; 溶解性有机质; 三维荧光光谱; 紫外-可见光谱; 消落带

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2082-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.06.011

Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas

WANG Qi-lei¹, JIANG Tao^{1,2*}, ZHAO Zheng³, LIANG Jian¹, MU Zhi-jian¹, WEI Shi-qiang¹, CHEN Xue-shuang¹

(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, 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; 3. Guizhou Environmental Monitoring Center, Guiyang 550081, China)

Abstract: As a key geochemical factor in earth system, dissolved organic matter (DOM) plays an important role in controlling environmental quality of watersheds. In this study, a typical agricultural watershed of Three Gorges reservoir areas, Wangjiagou watershed in Fuling district of Chongqing, was selected to characterize DOM in waters through fluorescence and UV-Vis spectroscopy, while the effect of land-use types in this watershed was discussed. The results showed large spatial variances of aquatic DOM in this watershed, with significant differences in compositions and sources. After calculation of $a_g^*(355)$ for indicating proportion of chromophoric DOM in bulk DOM, the order of DOM was paddy rice field > ditch > pond > well > outlet point. DOM samples from paddy rice field and ditch showed higher $SUVA_{254}$ suggesting higher aromaticity. DOM from this watershed showed 2 typical types (4 peaks A, C, B and T) of fluorescent components including humic-like and protein-like components. Dual contributions from autochthonous (e. g., microbial or alga production) and allochthonous both heavily affected the DOM characteristics. Besides active microbial activities due to high organic and nutrients inputs from agricultures, discharge of sewage and water used in agricultural production could contribute proteins possibly inducing ascending proportion of protein-like component as shown in fluorescence analysis. DOM samples from the same sampling points but in different crop plantation seasons were collected to compare, for understanding the differences between two planting seasons. It clearly suggested protein-like component was the key variable to control the DOM dynamics. After land-use changing from rice/corn into mustard plantation, all of DOC, CDOM and $r_{(T/C)}$ showed significant differences, but no such observations were observed in FI, BIX and $r_{(A/C)}$.

Key words: Three Gorges Reservoir areas; agricultural small watershed; dissolved organic matter (DOM); three-dimensional fluorescence spectrum; UV-Vis spectrum; water-level fluctuation zone

收稿日期: 2015-11-26; 修订日期: 2016-01-04

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); 重庆市博士后科研项目(Xm2014023); 中国博士后科学基金项目(2013M542238); 中央高校基本科研业务费专项基金重点项目(XDJK2015B035)

作者简介: 王齐磊(1989~),男,硕士研究生,主要研究方向为天然有机质的环境地球化学, E-mail: beijixuekuail@163.com

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

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)是一类化学组成和结构十分复杂的有机混合物. 它主要由腐殖酸、氨基酸及多糖等所组成,在地表环境(水体、土壤、沉积物等)中普遍存在,具有重要的生态和环境意义. 作为全球碳循环重要组成部分,它对全球气候变化有重要影响,也是生态系统中物质与能量循环的重要途径,与生态系统中各个重要环节密切相关^[1],尤其是在不同流域环境中^[2~6]. 在水生生态中,DOM对各种物化过程均产生重要影响,是各种养分循环的关键环节,是异养型微生物所需能源的主要提供者^[7],因此一直受到广泛关注,尤其是对DOM结构、来源组成的辨析成为了关注重点. 目前国内外针对DOM性质研究的技术方法较多,其中紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱以其灵敏度高、操作简便、选择性好、所需样品量少且不破坏样品结构等优点,被广泛运用^[8~10].

过去研究已证明不同土地利用类型是驱动陆地和水体碳循环的重要原因^[11~14],不仅影响土壤有机质周转过程^[11,12],而且对临近水体中有机质的地球化学特征也起着重要作用,陆源输入是水体DOM最主要来源之一. 以“干湿交替”为显著特征的三峡库区消落带,作为敏感的环境生态系统,自三峡水库蓄水以来,持续受到广泛关注^[15]. 其中,以坡耕地为主的农业小流域系统,对库区消落带生态环境质量起着重要作用^[15~17]. 由于DOM活跃的环境角色,农业小流域对临近水环境中DOM的影响,无疑会进一步影响该区域内营养元素、重金属、有机污染物及温室气体等的环境行为. 尽管目前在库区消

落带已开展了部分有关DOM地球化学特征的研究工作^[18~22],但大多集中于库区水体、土壤和沉积物,对农业小流域环境的关注度不够.

基于此,本研究选取了三峡库区消落带典型农业小流域——重庆涪陵区王家沟小流域,在之前的工作基础上^[22],结合该流域内不同土地利用类型,通过紫外-可见光吸收和荧光光谱,对小流域内水体DOM的光谱特征进行了表征和分析,通过阐明典型农业小流域水体DOM地化特征的异质性,进一步了解不同土地利用类型对水体DOM特征的影响,以期为进一步了解DOM在三峡库区这个独特生态系统中的环境角色提供科学依据和研究基础.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

重庆市涪陵区珍溪镇王家沟小流域位于北纬 $29^{\circ}54'$,东经 $107^{\circ}30'$,地处涪陵城东北,长江北岸,上距涪陵城区30 km,重庆主城区118 km,下距丰都城区46 km. 该地年平均气温 22.1°C ,属亚热带湿润季风气候,是长江三峡库区北岸典型农业小流域,地形属丘陵地貌特征,海拔为153~307 m,总面积 72.3 km^2 ,农田面积 65.60 km^2 ,其中旱地和水田分别占整个流域面积的66.30%、24.50%(图1). 流域内分布有自然村落,无工矿企业,农业以人工耕作方式为主,除人为作业扰动外无其他较大外源干扰,土壤为侏罗系蓬莱镇组棕紫色砂泥岩相发育的棕紫泥. 小流域除具有唯一流域出口外(图1中所示两条沟渠汇集而成),其余均被山脊所包围,可认为是一“封闭”的集

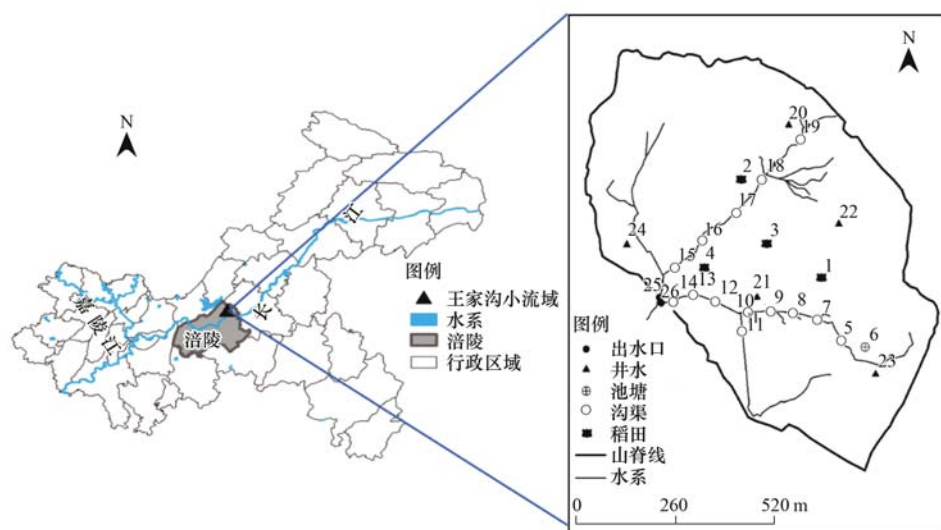


图1 采样点示意

Fig. 1 Distribution of the sampling sites

水区流域,水流出口位于南部紧邻长江干流,地势从北到南逐渐降低并延伸至长江.该流域内土地利用类型复杂,包括林地、菜地、田地、少量未被利用的荒地以及少数民用地^[22].该流域主要农作物为水稻、玉米和榨菜,玉米和水稻一般分别在4月和5月上旬栽种,8月收获,统称为玉米/水稻季;秋冬季所有农地都种植榨菜,称为榨菜季.

1.2 样品采集及处理

如图1,根据集水区内的沟渠及水系分布特征,本研究在集水域的上、中、下部,于2014年4月选择了研究区不同类型水体26个采样点,其中稻田水(1~4)、池塘水(6)、沟渠水样点(5、7~19)、井水(20~24)、流域出口水(25、26).另外,为分析作物轮作土地使用方式变化对流域水体DOM地化特征变化的影响,在2014年10月榨菜季,在研究区域采集了和4月(玉米/水稻季)采样点相同的水体,分别为沟渠水(5、7、9、12、15~17、19),井水(20、22~24),流域出口水(25、26).水样采集后利用HANNA多参数水质分析仪,现场测定pH、电导率(EC)、溶解性固体总量(TDS)基本性质,0.45 μm 的Millipore滤膜过滤,放入4℃冷藏箱内送回实验室作进一步分析.水样基本性质见表1,所有后续分析工作5 d内完成,包括DOC浓度测定、紫外-可见及荧光光谱分析.

表1 水样基本性质

Table 1 Basic properties of water samples

水体类型	pH	EC/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	TDS/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$
稻田水	7.05	1.18	0.59
池塘水	7.44	1.36	0.68
沟渠水	7.55	1.41	0.71
井水	7.19	1.03	0.51
出口水	7.31	1.05	0.53
流域均值	7.39	1.23	0.61

1.3 光谱扫描及分析

水体DOM浓度以溶解性有机碳(DOC)表示,单位 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,所有样点的水样用0.45 μm 的Millipore滤膜过滤后,在GE InnovOx[®] Laboratory TOC分析仪上测定DOC.紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱(3D-EEM)的测定均在Horiba公司Aqualog[®]荧光光谱仪上进行.荧光光谱测定以Millipore[®]纯水作空白,光源为150W无臭氧氙弧灯,激发波长(E_x)范围230~450 nm,增量5 nm;发射波长(E_m)范围250~620 nm.扫描信号积分时间为3 s,Aqualog[®]系统自动校正瑞利和拉曼散射.荧光光谱峰在Origin 8.1软件上利用peak pick功能识

别,荧光峰解析参考文献[23,24]. $r_{(A/C)}$ 是荧光峰A与荧光峰C荧光强度比值,其值与DOM降解、腐殖化发育程度有关^[8,25,26]. $r_{(T/C)}$ 是荧光峰T与荧光峰C荧光强度比值,其值可用来评估内源对DOM贡献,比值越大表明类蛋白组分越多,受微生物活动等内源影响越大;也用于评估DOM受人为干扰的影响^[27,28]. $F_n(355)$ 是 $E_x=355\text{ nm}$ 、 $E_m=450\text{ nm}$ 时荧光强度,以 $F_n(355)$ 表示荧光溶解性有机质(FDOM)的相对浓度^[29~31].荧光指数(FI)为 $E_x=370\text{ nm}$ 、 $E_m=470\text{ nm}$ 和 $E_m=520\text{ nm}$ 处的荧光发射强度比值($f_{470/520}$),表征DOM来源,FI>1.9表示DOM主要源于微生物活动,以内源输入为主(自生源特征较为明显);FI<1.4则以陆源输入为主(异生源特征明显),微生物活动等贡献相对较低^[32].自生源指数(BIX)为 $E_x=310\text{ nm}$ 、 $E_m=380\text{ nm}$ 与 $E_m=430\text{ nm}$ 处荧光强度比值($f_{380/430}$),该值反映DOM自生源相对贡献,BIX值越大,自生源特征越明显,类蛋白组分贡献越大,生物可利用性越高^[13].

紫外-可见吸收光谱测定范围为230~800 nm,扫描间隔1 nm,扫描速度适中.以355 nm处的吸收系数 $a(355)$ 表示有色溶解性有机物(CDOM)相对浓度^[29,33].吸收系数 a 的计算公式为:

$$a(\lambda) = 2.303D(\lambda)/l$$

式中, $D(\lambda)$ 为波长 λ 处吸光度, l 为光程路径(m)^[18,19,34]. SUVA_{254} 为254 nm处UV的吸收系数与DOC浓度之比,表征DOM芳香性,值越大,芳香性越高^[14,35]. SUVA_{260} 为260 nm处UV的吸收系数与DOC浓度之比,表征DOM疏水组分比例,值越大,DOM疏水组分比例越高^[22].本研究用公式:

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) \exp[S(\lambda_0 - \lambda)]$$

进行 S 值的计算,式中, λ 为波长(nm), S 为光谱斜率, λ_0 是参照波长(290 nm);光谱斜率比值:

$$S_R = S_{(275 \sim 295)} / S_{(350 \sim 400)}$$

式中, $S_{(275 \sim 295)}$ 和 $S_{(350 \sim 400)}$ 分别为波长范围275~295 nm和350~400 nm的 S 值^[18,19,36].

另外,除特别说明外,全文采用SPSS 20.0对相关数据进行差异性 T 检验(T -test)、相关性分析及主成分分析,在Origin 8.1软件上进行图表绘制.

2 结果与讨论

2.1 DOC、CDOM和FDOM

如表2,稻田水DOC浓度为8.70~56.75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,变异系数为54.72%;沟渠水DOC浓度为4.85~76.40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,变异系数105.47%;但井水

DOC 浓度为 $1.75 \sim 4.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 变异系数为 40.28%; 池塘水 DOC 浓度 $6.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 另外, 沟渠水 DOC 高于井水 10 倍以上, 而与稻田水接近, 其变异系数最大, 空间分布差异明显. 水体 DOM 一部分是土壤 DOM 经地表径流和淋溶等途径进入(外源输入); 另一部分是水体中浮游植物、藻类和微生物产生(内源输入). 沟渠水 DOM 浓度差异较大的原因可能是: 作为汇水沟渠, 受周围不同土地类型的影响明显, 这种类型的复杂性导致其 DOC 浓度波动较单一水体环境(例如池塘、井水)更大.

有色溶解性有机质 $a(355)$ 也以沟渠水和出口水最多, 而井水含量最少. $a_g^*(355)$ 是 355 nm 吸收系数与 DOC 浓度之比, 其大小反映出 CDOM 在

DOM 中所占比例^[18,19]. $a_g^*(355)$ 值的大小顺序为稻田水 > 沟渠水 > 池塘水 > 井水 > 出口水, 稻田水和沟渠水 $a_g^*(355)$ 相对较大, 故有色溶解性有机质在 DOM 所占比例相对较大. 不同水体中的 $a_g^*(355)$ 、DOC、和 $F_n(355)$ 差异明显 ($P < 0.05$), 这进一步表明该流域内水体 DOM 浓度在空间分布上存在较大差异. 整体而言, 出口水、沟渠水和稻田水 DOC、FDOM 和 CDOM 浓度相对较高; 池塘水、井水 DOM 浓度相对较小. 这可能是因为井水源于矿质岩层, 属于相对独立环境, 几乎不受周围土地利用等外部因素影响, 外源输入有限; 而池塘水也处于一个相对封闭的生态系统中, 受周边土地陆源输入影响没有沟渠和稻田大.

表 2 DOC、 $F_n(355)$ 、 $a(355)$ 、 $a_g^*(355)$ 均值描述统计

Table 2 Descriptive statistics of average concentrations of DOC, $a(355)$, $F_n(355)$ and $a_g^*(355)$

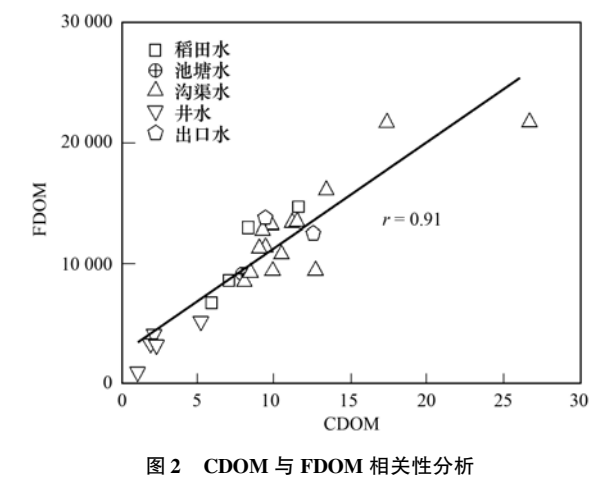
水体类型	DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$a(355)/\text{m}^{-1}$	$F_n(355)$	$a_g^*(355)/\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$
稻田水	38.53	8.23	10 748.00	1.37
池塘水	6.04	7.88	9 167.43	1.29
沟渠水	27.41	11.93	13 045.63	1.30
井水	2.71	2.52	3 406.86	0.93
出口水	76.53	10.98	13 157.36	0.16

有报道指出对大多数水体 DOM 而言, DOC 和 CDOM 之间显著相关^[34,37], 但本研究中并未发现这种相关性 ($P > 0.05$), 这与该区域土壤中 DOM 的情况一致^[22]; 其可能原因是农业小流域水体受周围不同类型土地使用方式影响较大, 使得生色团在总 DOC 中所占比例波动较大. 但 FDOM 与 CDOM 存在极显著相关性 ($P < 0.01$). 回归方程拟合为: $\text{FDOM} = 883.88 \times \text{CDOM} + 2 455.50$ ($R^2 = 0.83$, $P < 0.01$), 说明 83% 的 FDOM 浓度变化可通过 CDOM 来解释(图 2).

2.2 荧光光谱分析

2.2.1 荧光峰解析

荧光光谱特性是表征 DOM 结构组成以及溯源的重要“指纹”参数. 不同来源 DOM 三维荧光光谱存在一定差异. 和其他水环境 DOM 一致, 王家沟农业小流域所有水体 DOM 样品中均观察到 2 类 4 个荧光峰(图 3), 分别为: ①类腐殖质峰, 包括紫外光区 A 峰 ($E_x/E_m = 250 \sim 260 \text{ nm}/380 \sim 480 \text{ nm}$), 可见光区 C 峰 ($E_x/E_m = 330 \sim 350 \text{ nm}/420 \sim 480 \text{ nm}$); ②类蛋白峰, 包括 T 峰 ($E_x/E_m = 230 \text{ nm}/320 \sim 350 \text{ nm}$) (类色氨酸), B 峰 ($E_x/E_m = 230 \text{ nm}/300 \sim 320 \text{ nm}$) (类酪氨酸). 类蛋白组分主要是由微生物和浮



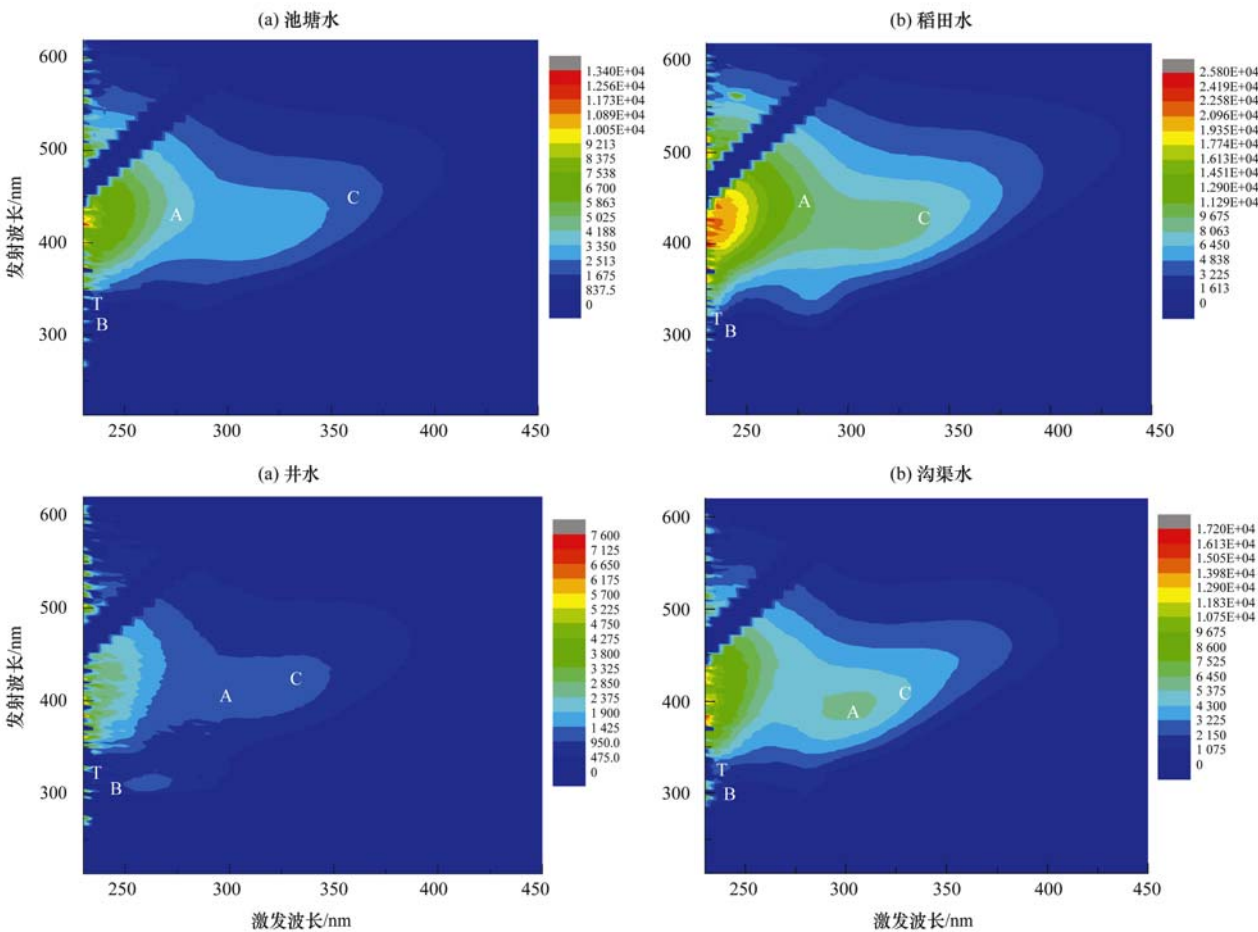


图 3 不同类型水体 DOM 的典型荧光光谱

Fig. 3 Typical fluorescence spectra of DOM in different types of water

农田径流输入水体,微生物有相对充足的可利用碳源,生物代谢活跃,有助于提高 DOM 中类蛋白质贡献比例。

为进一步探讨 DOM 不同荧光组分来源归趋性,对 4 个峰及 DOC、 $a(355)$ 作相关性分析(表 3),结果显示 A、C、B、T 峰之间均存在显著相关($P < 0.05$),表明三峡库区农业小流域水体 DOM 类蛋白组分和类腐殖质组分存在共源性。另外,4 个峰与 $a(355)$ 都存在极显著相关性($P < 0.01$),这和 CDOM-FDOM 的显著相关性一致,说明 CDOM 组分受 4 个峰的共同影响;但各荧光峰与 DOC 相关性

不显著,这与 Chen 等^[38]对海洋 DOM 样品的研究结果一致,可能是因为农业小流域水体 DOM 受周边土地利用如农业耕作(农家肥施用、土地翻耕、作物种植等)、居民生活等影响,通过地表径流和渗滤等输入强度不同,一方面使得荧光组分变化存在差异;另一方面使得非荧光物质在 DOM 中所占比例不同,因此导致 DOC 与各荧光峰相关性不显著。另外,CDOM 可以通过光化学过程被降解,转变成非吸光组分^[39];微生物也可以吸收非吸光组分,产生吸光组分^[40]。因此,单纯的 DOC 指标并不足以全面描述 DOM 的地化特征变化。

表 3 DOM 不同荧光峰及 DOC、 $a(355)$ 之间相关性¹⁾

Table 3 Correlations among different fluorescence components of DOM,DOC and $a(355)$

	A	C	B	T	DOC	$a(355)$
A	1.00	0.99 **	0.45 *	0.67 **	0.16	0.90 **
C		1.00	0.45 *	0.67 **	0.18	0.90 **
B			1.00	0.56 **	-0.06	0.58 **
T				1.00	-0.01	0.85 **
DOC					1.00	0.07
$a(355)$						1.00

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

2.2.2 荧光光谱特征参数

由于 A 峰主要由低分子量(高荧光效率)类腐殖组分引起, C 峰则来自相对稳定高分子量类腐殖组分, 降解潜能较大、降解程度低。因此 $r_{(A/C)}$ 值可用来反映 DOM 中类腐殖组分发育程度^[25,26]。 $r_{(T/C)}$ 是类蛋白荧光与类腐殖质荧光比值, 可用以评价内源贡献比重, 也用来评估水体污染情况^[28]。本研究 DOM 的 $r_{(A/C)}$ 分布 2.01 ~ 3.92 之间, 均值 2.26 ± 0.35 , 变异系数 15.48%; 本研究水体 DOM 的 $r_{(T/C)}$

分布在 0.53 ~ 5.41 之间, 均值为 2.74 ± 1.15 , 变异系数 41.98%。大部分样品 $r_{(T/C)}$ 位于典型人为影响阈值 2.0 以上[图 4(a)], 表明该农业小流域水体受外来人为影响比较大。值得注意的是, 沟渠水 $r_{(T/C)}$ 基本均大于 2.0, 变异系数为 37%, 这可能与沟渠水周边为农田生态系统(玉米地和稻田地)有关: 农业活动导致大量氮、磷及蛋白质等由土壤系统进入到水体当中, 为微生物活动提供充足的营养物质, 导致水体 DOM 类蛋白质组分较高。

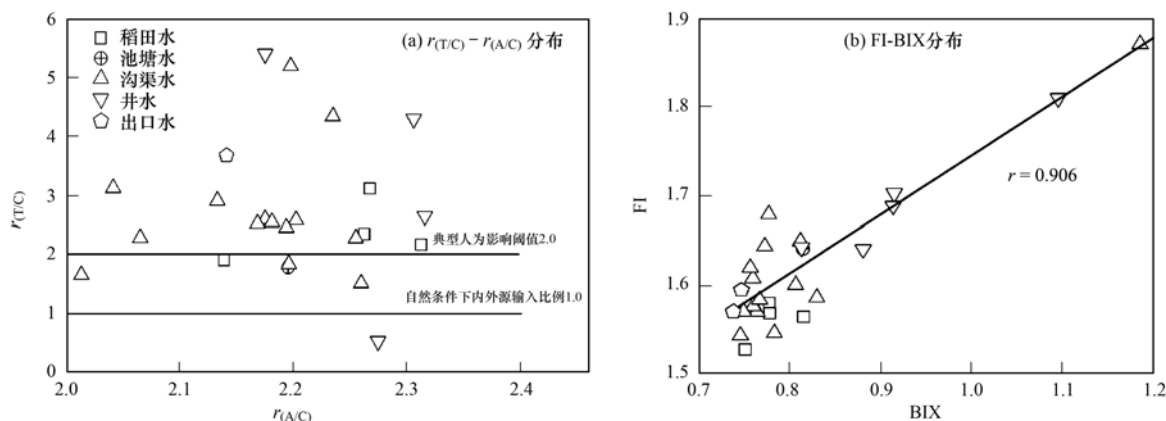


图 4 水体 DOM 的 $r_{(T/C)}$ - $r_{(A/C)}$ 和 FI-BIX 分布

Fig. 4 Distributions of $r_{(T/C)}$ - $r_{(A/C)}$ and FI-BIX values of water DOM in this agricultural watershed

FI 是判断 DOM 来源的重要评价指标。本研究农业小流域土壤 DOM 的 FI 在 1.53 ~ 1.87 之间, 均值为 1.62 ± 0.08 , 变异系数为 4.88%, FI 值全部介于 1.40 和 1.90 之间[图 4(b)], 表明三峡库区农业小流域水体 DOM 来源既有内部微生物活动产生又有外部地表径流和淋滤等输入, 即内源输入和外源负荷的综合影响。井水和池塘水 FI 值更接近 1.90, 内源特征明显, 而沟渠水和稻田水外源特征更加明显。

BIX 是反映 DOM 自生源相对贡献的重要指标, 也用来评价其生物可利用性高低。BIX 指数越高, 说明 DOM 降解程度增加、内源碳产物越容易生成^[26,41]。农业小流域 DOM 的 BIX 在 0.74 ~ 1.19 之间, 均值为 0.82 ± 0.11 , 变异系数为 13.01%。沟渠水 BIX 均值为 0.78 ± 0.03 , 稻田水 BIX 均值 0.78 ± 0.03 , 出口水 0.74 ± 0.01 , 池塘水 0.81, 井水 BIX 均值为 0.92 ± 0.10 , 表明所有类型水样均具有明显新近自生源特征, 即自生源特征较显著, 生物可利用性较高, 因此有利于微生物生长。而微生物活性较高, 有利于增加 DOM 中类蛋白组分——这也正可以解释前文中 CDOM 浓度和类蛋白组分较高的相关性。同时, FI 和 BIX 较强相关性($r = 0.906$)进一步证明

[图 4(b)], 具有较高生物可利用性的 DOM 具有更强的自生源特征(高 FI 值)。

将本研究三峡库区农业小流域水体 DOM 的荧光参数与其他不同类型水体及三峡库区农业小流域土壤进行比较分析(表 4), 结果表明, 本研究农业小流域水体 DOM 的 $r_{(A/C)}$ 较其他水体高, 腐殖化程度比河流水体高, 降解程度低。FI 值较 Valloren 和 Albufera des Grau 湖(外源输入为主)高, 而比 Big Sulphur Cave(内源贡献为主)低, 和农业小流域土壤 DOM 的 FI 值较相近, 农业小流域土壤 DOM 样本内(自生源)、外(异生源)均对其组成有显著影响, 水体 DOM 也表现出外部土壤径流、淋滤和内部微生物活动的双重贡献: 相对而言, 池塘水、井水以内源贡献为主, 而沟渠水和稻田水则主要靠外源输入。

2.3 紫外-可见吸收光谱特征

总体上吸光度随波长增加呈指数形式递减, 500 nm 之后吸收系数几乎为零。大部分样品无明显吸收特征峰。从 230 ~ 800 nm 的吸收系数来看, 其变异系数在 46.42% ~ 214.76% 之间, 表征水体 DOM 光谱存在较大地域差异, 这与 DOM 浓度及荧光光谱分析一致。

表 4 不同类型水体的对比¹⁾

Table 4 Comparison of different types of water

水体	类型	FI	BIX	$r_{(A/C)}$	土地利用类型	文献
北太平洋	海水	1.54 ~ 1.77	0.87 ~ 1.38	/	/	[42]
乌梁素海	湖泊水	1.59 ~ 1.75	/	/	农田、林地	[43]
南明河	河流水	/	/	1.55 ~ 2.34	/	[8]
Ground Water	地下水	1.16 ~ 1.86	/	/	/	[44]
Ontario Urban Ponds	池塘水	1.35 ~ 1.58	/	/	城市	[45]
Big Sulphur Cave	溶洞水	1.91	0.48	/	/	[46]
Valloren 湖	湖泊水	1.4	/	/	农田、林地	[47]
Albufera des Grau 湖	湖泊水	1.39	0.63	/	森林、农田	[48]
红枫湖	湖泊水	/	/	1.40 ~ 2.09	农田、林地、工业	[49]
Tineretului Lake	湖泊水	/	0.82 ~ 1.17	/	城市	[50]
Prairie Saline Lakes	湖泊水	/	0.69 ~ 1.02	/	草原	[51]
太湖	湖泊水	1.54 ~ 2.12	/	1.06 ~ 2.36	/	[52]
Deer Creek, CO, USA	小溪流水	1.40 ~ 1.48	/	/	/	[53]
王家沟小流域土	农业小流域土壤	1.33 ~ 1.64	0.51 ~ 0.77	1.76 ~ 2.38	农田、林地、民用地	[22]
王家沟小流域水	农业小流域水体	1.53 ~ 1.87	0.74 ~ 1.19	2.01 ~ 3.92	农田、林地、民用地	本研究

1) “/”表示文献中未明确告知

SUVA₂₅₄可以反映出 DOM 芳香性大小,值越大代表腐殖质芳香性越高. 本研究样品 SUVA₂₅₄ 的变化范围在 0.46 ~ 8.69 L·(mg·m)⁻¹之间,均值为 (3.52 ± 2.65) L·(mg·m)⁻¹,变异系数为 5.16%. 稻田水和沟渠水的 SUVA₂₅₄ 较井水和出口水大,芳香性特征更明显. S_R 与 DOM 结构和分子量有关,能够定性反映 DOM 地化特征^[36]. S_R 与 DOM 分子量大小呈负相关,其值越大 DOM 分子量越小. 本研究 S_R 变化范围 0.30 ~ 1.36,平均值 0.97 ± 0.27,变异系数为 27.89%. 比较不同类型水体 DOM 的 S_R 值,其中稻田水最小(S_R = 0.90),出口水最大(S_R = 1.23). S_R 值的变化一般来自于 CDOM 组成的差异,其值也可作为区分 CDOM 来源和组成的参数,不同类型水体 CDOM 的 S_R 值大小不一,因而认为

农业小流域 CDOM 组成存在差异. 稻田水 DOM 的分子量较大,这与 a_g^{*}(355)的表征结果一致.

运用主成分分析(principal component analysis, PCA)对 3 个紫外光谱参数和 4 个荧光光谱参数进行分析[图 5(a)],探寻影响整个流域不同类型水体 DOM 特征的关键因素. 主成分分析产生两个主成分因子(principal component, PC),累计方差贡献率达到 85.25%,能够反映原始指标的大部分特征. 如[图 5(a)],PC1 和内源输入有关,例如农肥施用导致的高营养盐水平,以及活跃的微生物活动等,其方差贡献率为 55.69%,与 FI、BIX、r_(A/C)、r_(T/C)呈显著正相关;PC2 和陆源输入有关,例如秸秆腐解及地表径流等过程,方差贡献率 29.56%,与 SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀呈显著正相关. 图 5(b)是王家沟

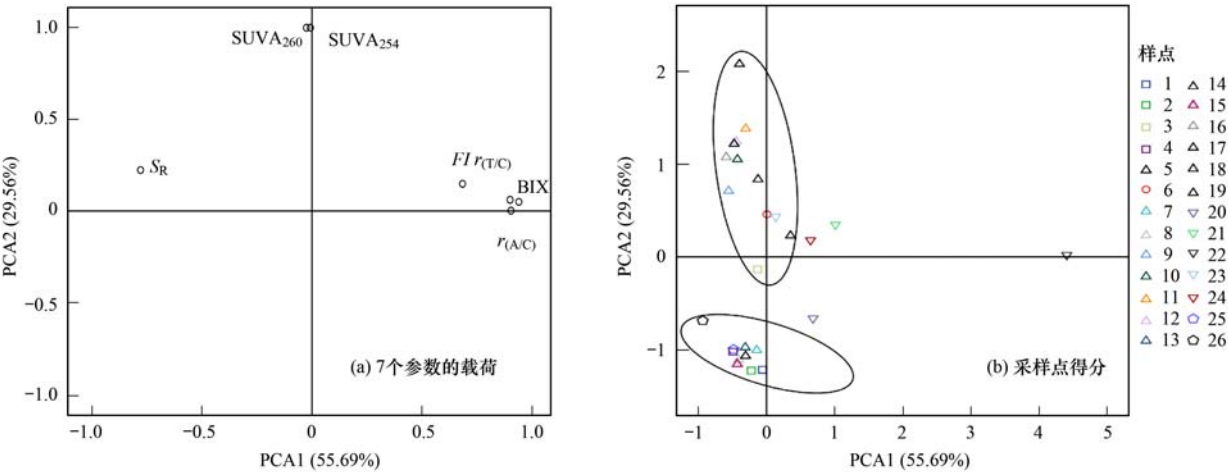


图 5 水体 DOM 主成分分析

Fig. 5 Principal component analysis of DOM in water

农业小流域水体 26 个采样点的得分,从中可以看出井水样点与其他类型水体采样点分布具有明显差异,稻田水样点、出口水样点以及少部分沟渠水样点位于下方椭圆内,大部分沟渠水和池塘水样点则分布于上方椭圆内,间接证明王家沟农业小流域不同类型水体 DOM 组成与来源受周围不同类型土地的影响差异较大,与前文沟渠水与井水较大的差异性相一致。

将本研究水体 DOM 的紫外参数 S_R 和 $SUVA_{254}$

与其他类型水体及农业小流域土壤 DOM 进行对比分析(表 5),农业小流域水体 DOM 的 S_R 值比北太平洋海水低,而与其他类型水体相近,农业小流域水体 DOM 分子量比海水高,而与其他淡水水系较接近。农业小流域水体和土壤 DOM 的 S_R 一致性进一步表明,水体 DOM 受周围外部土壤径流、淋滤等过程的影响比较大。与其他农业流域稻田水 DOM 相比较本研究水体 DOM 的 $SUVA_{254}$ 值变化范围较大,不同类型水体中腐殖质芳香性差异较大。

表 5 不同类型水体的对比¹⁾
Table 5 Comparison of different types of water

DOM 来源	类型	S_R	$SUVA_{254}/L \cdot (mg \cdot m)^{-1}$	土地利用类型	文献
白塔堡河沉积物孔隙水	孔隙水	/	0.14 ~ 0.25	农田、城市	[54]
北太平洋海水	海水	1.61 ~ 6.51	0.57 ~ 1.01	/	[42]
Big Sulphur Cave	溶洞水	1.48	/	/	[46]
Paldang Lake 湖	湖水	/	1.51	农田、林地	[55]
农业流域水	稻田水	/	1.65 ~ 4.02	田地	[56]
王家沟小流域土壤	小流域土壤	0.80 ~ 1.25	/	农田、林地、民用地	[22]
王家沟小流域水体	小流域水体	0.30 ~ 1.36	0.46 ~ 8.69	农田、林地、民用地	本研究

1) “/”表示文献中未明确告知

2.4 土地利用变化前后水体 DOM 比较

在 4 月中旬和 10 月中旬分别在相同位置(但周边土地利用类型发生变化)采集水样 DOM,用以比较土地利用类型变化前后小流域水体 DOM 的变化(表 6),4 月种植玉米或水稻;10 月均种植榨菜。对两个种植季 DOC、FDOM、CDOM 对比发现,FDOM 浓度差异性不显著($P>0.05$),而 DOC 和 CDOM 浓度差异性显著($P<0.05$)。4 月沟渠水、出口水的 DOM 浓度和 CDOM 浓度均高于 10 月。其原因可能是:①在两个种植季,水体 DOM 受周围农业耕作土地的翻耕、居民生活、植被生长等影响,外源输入强度不同,使得 DOM 浓度和有色溶解性有机质存在差异;②FDOM 是 CDOM 吸光后发出荧光的部分,但并非所有 CDOM 吸光后都会发出荧光;玉米/水稻季和榨菜季 FDOM 差异不显著而 CDOM 差异较大,可能是由于非荧光物质在 CDOM 中所占的比

例不同的缘故。

另外,玉米/水稻均属禾本科,而榨菜为芥菜的变种,属十字花科植物。前者较后者生物量及其木质素含量更高,加上作物秸秆分解,是造成高 DOC 和 CDOM 的重要原因。尽管 4 月已渐进雨季,径流增加,理应进一步导致水体 DOM 芳香性特征增强。但本研究中,DOM 的 S_R 值存在明显差异($P<0.05$),但 $SUVA_{254}$ 变化并不明显($P>0.05$)。和 4 月种植玉米/水稻相比,10 月样本 S_R 值明显下降,分子量增大。这可能是由于 4 月光照辐射强度高于 10 月,光降解加速了 DOM 降解,导致对光降解十分敏感的指标 S_R 减小,而芳香性结构的破坏,使得两季 $SUVA_{254}$ 值差异不大。

对比两季荧光参数(表 7),玉米/水稻季 FI 为 1.53 ~ 1.87 [均值(1.62 ± 0.08)],榨菜季 FI 为 0.58 ~ 1.92 [均值(1.64 ± 0.19)]两种植季差异

表 6 不同作物季节水体 DOC、 $a(355)$ 、 S_R 、 $SUVA_{254}$ 分布特征
Table 6 Distribution characteristics of DOC, $a(355)$, S_R , $SUVA_{254}$ of water DOM in different seasons

采样时间	轮作作物	水体类型	DOC /mg·L ⁻¹	变异系数 /%	$a(355)$ /m ⁻¹	变异系数/%	S_R	变异系数 /%	$SUVA_{254}$ /L·(mg·m) ⁻¹	变异系数 /%
2014-04	玉米/水稻	沟渠水	27.41	28.91	11.93	40.94	1.10	13.22	4.29	71.74
		井水	2.71	40.28	2.52	62.15	0.97	46.3	3.83	27.44
		出口水	76.53	36.83	10.98	20.22	1.23	10.36	1.17	58.26
2014-10	榨菜	沟渠水	6.19	17.54	5.24	12.66	0.91	4.57	4.16	21.29
		井水	3.46	28.98	2.24	58.52	0.61	65.22	2.75	23.94
		出口水	9.93	20.96	4.06	26.2	0.89	1.99	2.07	28.84

性不显著($P > 0.05$), 玉米/水稻季 BIX 为 0.74 ~ 1.19[均值(0.82 ± 0.13)], 榨菜季 BIX 为 0.73 ~ 1.13(均值 0.81 ± 0.15) 两种植季差异性也不显著($P > 0.05$). 两季 $r_{(A/C)}$ 无明显差异, 但 $r_{(T/C)}$ 存在显著差异($P < 0.05$) 表明水体 DOM 受周围农业耕作化肥的使用情况、植被生长等影响, 外源通过地表径流和淋滤等方式进入到农业小流域水体中的强度

不同,使得在不同种植季节水体类蛋白质和类腐殖质含量存在差异. 榨菜季,大量氮肥施用引起的微生物活性升高,也是水体 DOM 中类蛋白组分比例增加的重要原因. 结合两个季节 FI 和 BIX 值进一步分析可知,玉米/水稻种植季和榨菜种植季 DOM 来源“内、外源”(类腐殖质和类蛋白质)均有,都表现为外源组分和自生源组分的共同作用.

表 7 不同作物季节水体 FI、BIX、HIX、 $r_{(A/C)}$ 、 $r_{(T/C)}$ 变化范围

Table 7 Range of FI, BIX, HIX, $r_{(A/C)}$, $r_{(T/C)}$ of water DOM in different seasons

采样时间	轮作作物	水体类型	FI	BIX	$r_{(A/C)}$	$r_{(T/C)}$
2014-04	玉米/水稻	沟渠水	1.53 ~ 1.87	0.75 ~ 1.19	2.01 ~ 2.26	1.52 ~ 5.20
		井水	1.64 ~ 1.81	0.81 ~ 1.10	2.18 ~ 3.92	0.53 ~ 5.41
		出口水	1.58	0.74	2.09	1.84
2014-10	榨菜	沟渠水	1.66 ~ 1.77	0.73 ~ 0.78	2.14 ~ 2.29	1.69 ~ 3.62
		井水	0.58 ~ 1.92	0.77 ~ 1.13	2.08 ~ 2.35	2.30 ~ 4.35
		出口水	1.70	0.77	2.14	1.42

进一步,结合紫外光谱特征分析可知,类蛋白组分是控制两个种植季水体 DOM 特征波动的重要因素. 其来源一方面来自于农作活动的直接输入(例如农肥施用);同时有机碳、氮、磷等增加,微生物活性增加,从而使得水体 DOM 中内源信号特征明显. 由此可见,作为受人为活动干扰较大的农业小流域,其水体 DOM 的性质特征与受干扰较小的森林流域等^[32],存在明显不同,前者属于“类蛋白质(内源)-类腐殖质(外源)复合主导型”,而后者属于单一“类腐殖质(外源)主导型”.

3 结论

(1)三峡库区农业小流域水体 DOM 空间差异较大,其组成和来源均存在明显不同. 和其他类型水体 DOM 类似,三维荧光光谱中 2 类 4 个荧光峰(A、C 和 B、T). 沟渠水 B、T 峰荧光强度明显大于井水,而与稻田水荧光强度相近,水体 DOM 类蛋白组分和类腐殖质组分存在共源性. 本研究中没有发现 FDOM、CDOM 分别与 DOC 的显著线性相关性. 荧光光谱特征表明,除自生源微生物活动的影响外,外源生活污水和农业生产用水的影响也是导致 DOM 组分中类蛋白组分增多的重要原因.

(2)农业小流域不同类型水体 DOM 的吸光组分存在显著性差异,同时非生色团在整个 DOM 中的比例也不同,变化较大,稻田水和沟渠水 CDOM 在 DOM 中所占的比例较大,而井水相对较小. 同时, S_R 值差异显著;稻田水和沟渠水 DOM 芳香性、疏水组分明显高于池塘水和井水(内源贡献明显).

(3)在玉米/水稻季和榨菜季,类蛋白组分是控制两个种植季水体 DOM 特征波动的重要因素. 土地使用方式变化后水体 DOC、CDOM 和 DOM 当中的类蛋白/类腐殖荧光组分($r_{(T/C)}$)比例存在明显差异,而 FI、BIX 和 $r_{(A/C)}$ 差异不显著. DOM 的腐殖化程度两季差异性不显著,不同种植季农业小流域水体 DOM 总体上都表现出较弱的腐殖化程度,DOM 来源都是内部(微生物、藻类)以及外源(腐殖质)的双重贡献.

参考文献:

[1] Aiken G R, Hsu-Kim H, Ryan J N. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(8): 3196-3201.

[2] Larson J H, Frost P C, Xenopoulos M A, et al. Relationships between land cover and dissolved organic matter change along the river to lake transition[J]. Ecosystems, 2014, 17(8): 1413-1425.

[3] Hulatt C J, Kaartokallio H, Oinonen M, et al. Radiocarbon dating of fluvial organic matter reveals land-use impacts in boreal peatlands[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(21): 12543-12551.

[4] Oni S K, Futter M N, Bishop K, et al. Long-term patterns in dissolved organic carbon, major elements and trace metals in boreal headwater catchments: trends, mechanisms and heterogeneity[J]. Biogeosciences, 2013, 10(4): 2315-2330.

[5] Grabs T, Bishop K, Laudon H, et al. Riparian zone hydrology and soil water total organic carbon (TOC): implications for spatial variability and upscaling of lateral riparian TOC exports [J]. Biogeosciences, 2012, 9(10): 3901-3916.

[6] D'Amore D V, Edwards R T, Herendeen P A, et al. Dissolved organic carbon fluxes from hypopedologic units in Alaskan

- coastal temperate rainforest watersheds[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2015, **79**(2): 378-388.
- [7] 吴丰昌, 王立英, 黎文, 等. 天然有机质及其在地表环境中的重要性[J]. *湖泊科学*, 2008, **20**(1): 1-12.
- [8] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(12): 2024-2028.
- [9] 崔东宇, 何小松, 席北斗, 等. 牛粪堆肥过程中水溶性有机物演化的光谱学研究[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(11): 2897-2904.
- [10] Fellman J B, Hood E, Spencer R G M. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: a review[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(6): 2452-2462.
- [11] Guggenberger G, Christensen B T, Zech W. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature[J]. *European Journal of Soil Science*, 1994, **45**(4): 449-458.
- [12] 陈朝, 吕昌河, 范兰, 等. 土地利用变化对土壤有机碳的影响研究进展[J]. *生态学报*, 2011, **31**(18): 5358-5371.
- [13] 肖隆庚, 陈文松, 陈国丰, 等. 中国南海 CDOM 三维荧光光谱特征研究[J]. *环境科学学报* 2014, **34**(1): 160-167.
- [14] Williams C J, Yamashita Y, Wilson H F, *et al.* Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(3): 1159-1171.
- [15] 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.
- [16] 李梦婕, 江韬, 何仁江, 等. 三峡库区典型农田小流域水化学特征及变化规律[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(6): 1062-1068.
- [17] 李梦婕, 江韬, 何仁江, 等. 岩石风化对三峡库区农业小流域水化学特征的影响[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(8): 1495-1501.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 高洁, 江韬, 闫金龙, 等. 天然日光辐照下两江交汇处溶解性有机质(DOM)光漂白过程: 以涪江-嘉陵江为例[J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3397-3407.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Wu F C, Xing B S. Natural organic matter and its significance in the environment[M]. Beijing: Science Press, 2009. 28-32.
- [24] 席北斗, 魏自民, 赵越, 等. 垃圾渗滤液水溶性有机物荧光光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(11): 2605-2608.
- [25] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Baker A, Curry M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills[J]. *Water Research*, 2004, **38**(10): 2605-2613.
- [29] 郭卫东, 程远月, 吴芳. 海洋荧光溶解有机物研究进展[J]. *海洋通报*, 2007, **26**(1): 98-106.
- [30] Del Vecchio R, Blough N V. Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters: kinetics and modeling [J]. *Marine Chemistry*, 2002, **78**(4): 231-253.
- [31] Vignudelli S, Santinelli C, Murru E, *et al.* Distributions of dissolved organic carbon (DOC) and chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal waters of the northern Tyrrhenian Sea (Italy) [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2004, **60**(1): 133-149.
- [32] Wickland K P, Neff J C, Aiken G R. Dissolved organic carbon in Alaskan boreal forest: sources, chemical characteristics, and biodegradability[J]. *Ecosystems*, 2007, **10**(8): 1323-1340.
- [33] Rochelle-Newall E J, Fisher T R. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay [J]. *Marine Chemistry*, 2002, **77**(1): 23-41.
- [34] Zhang Y L, Qin B Q, Chen W M, *et al.* A preliminary study of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Lake Taihu, a shallow subtropical lake in China[J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2005, **33**(4): 315-323.
- [35] 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**(20): 4702-4708.
- [36] 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 and Oceanography*, 2008, **53**(3): 955-969.
- [37] Ferrari G M, Dowell M D, Grossi S, *et al.* Relationship between the optical properties of chromophoric dissolved organic matter and total concentration of dissolved organic carbon in the southern Baltic Sea region[J]. *Marine Chemistry*, 1996, **55**(3-4): 299-316.
- [38] Chen R F, Bada J L. The fluorescence of dissolved organic matter in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1992, **37**(3-4): 191-221.
- [39] Vodacek A, Blough N V, DeGrandpre M D, *et al.* Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight;

- terrestrial inputs and photooxidation [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**(4): 674-686.
- [40] 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.
- [41] Parlanti E, Wörz K, Geoffroy L, *et al.* Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(12): 1765-1781.
- [42] Helms J R, Stubbins A, Perdue E M, *et al.* Photochemical bleaching of oceanic dissolved organic matter and its effect on absorption spectral slope and fluorescence [J]. *Marine Chemistry*, 2013, **155**: 81-91.
- [43] Guo X J, Xi B D, Yu H B, *et al.* The structure and origin of dissolved organic matter studied by UV-vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy in lake in arid and semi-arid region [J]. *Water Science & Technology*, 2011, **63**(5): 1011-1017.
- [44] 王超, 郭卫东, 郭占荣, 等. 大沽河流域地下水溶解有机物的三维荧光光谱特征(英文)[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, **33**(9): 2460-2465.
- [45] McEnroe N A, Williams C J, Xenopoulos M A, *et al.* Distinct optical chemistry of dissolved organic matter in urban pond ecosystems[J]. *PLoS One*, 2013, **8**(11): e80334.
- [46] 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.
- [47] Kothawala D N, von Wachenfeldt E, Koehler B, *et al.* Selective loss and preservation of lake water dissolved organic matter fluorescence during long-term dark incubations[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **433**: 238-246.
- [48] Catalán N, Obrador B, Felip M, *et al.* Higher reactivity of allochthonous vs. autochthonous DOC sources in a shallow lake [J]. *Aquatic Sciences*, 2013, **75**(4): 581-593.
- [49] 傅平青, 吴丰昌, 刘从强, 等. 高原湖泊溶解有机质的三维荧光光谱特性初步研究[J]. *海洋与湖沼*, 2007, **38**(6): 512-520.
- [50] Carstea E M, Ioja C I, Savastru R, *et al.* Spatial characterization of urban lakes [J]. *Romanian Reports in Physics*, 2013, **65**(3): 1092-1104.
- [51] Osburn C L, Wigdahl C R, Fritz S C, *et al.* Dissolved organic matter composition and photoreactivity in prairie lakes of the U. S. Great Plains [J]. *Limnology and Oceanography*, 2011, **56**(6): 2371-2390.
- [52] 宋晓娜, 于涛, 张远, 等. 利用三维荧光技术分析太湖水体溶解性有机质的分布特征及来源[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(11): 2321-2331.
- [53] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, **46**(1): 38-48.
- [54] 杨楠, 于会彬, 宋永会, 等. 应用多元统计研究城市河流沉积物孔隙水中 DOM 紫外光谱特征[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(7): 1751-1757.
- [55] Nguyen H V M, Hur J. Tracing the sources of refractory dissolved organic matter in a large artificial lake using multiple analytical tools[J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(5): 782-789.
- [56] Krupa M, Spencer R G M, Tate K W, *et al.* Controls on dissolved organic carbon composition and export from rice-dominated systems [J]. *Biogeochemistry*, 2012, **108**(1-3): 447-466.

CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM ₁₀ and PM _{2.5} Emissions from Stationary Sources	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities	JI Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Flocs	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH)	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu ²⁺ -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i>	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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