

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第10期

Vol.38 No.10

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国城市热岛时空特征及其影响因子的分析	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 徐家平 (3987)
卫星遥感在 NO ₂ 总量控制中的应用	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇 (3998)
京津冀城市群空气污染的模式总结与治理效果评估	王振波, 梁龙武, 林雄斌, 刘海猛 (4005)
南京北郊冬春季气溶胶数浓度变化特征分析	吴丹, 张璠, 刘刚, 吴明, 夏俊荣, 盖鑫磊, 李凤英, 杨孟 (4015)
冬季临安大气本底站气溶胶来源解析及其粒径分布特征	施双双, 王红磊, 朱彬, 林旭, 郭婷, 沙丹丹, 蒋琳, 张玉欣, 师远哲 (4024)
成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征	陶月乐, 李亲凯, 张俊, 李斯奇, 李晓东 (4034)
泉州市大气 PM _{2.5} 中水溶性离子季节变化特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 张棕巍, 许文质 (4044)
2011~2012 年北京大气 PM _{2.5} 中重金属的污染特征与来源分析	周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 段菁春, 谭吉华, 张元勋, 贺克斌, 马永亮 (4054)
厦门海沧区 PM _{2.5} 中金属元素污染评价及来源分析	赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲玲, 胡恭任, 吴鑫, 陈衍婷 (4061)
道路扬尘 PM _{2.5} 中金属元素污染特征及健康风险评估	张静, 张衍杰, 方小珍, 李凤华, 吴琳, 毛洪钧 (4071)
福建九仙山大气 PM ₁₀ 及部分化学组成的季节变化	魏雅, 林长城, 胡清华, 吴水平 (4077)
北京城区冬季空气污染时期 C2~C6 碳氢化合物含量特征	李月, 魏巍, 杨干, 陈东升, 程水源, 韩力慧 (4084)
2016 年北京市春节大气颗粒物污染特征激光雷达监测分析	石琳琳, 李令军, 李倩, 姜磊, 周一鸣, 李云婷, 刘保献, 张大伟 (4092)
廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性	李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川 (4100)
人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响	赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (4108)
岩溶区水库冬季溶解有机质组成特征及来源:以桂林五里峡水库为例	卢晓斌, 彭文杰, 李强, 房君佳, 靳振江, 宋昂, 黄炳惠, 于爽 (4120)
岩溶关键带微量元素运移的时空变化:以豫西鸡冠洞为例	梁沙, 杨琰, 张娜, 孙喆, 张萍, 田宁, 凌新有, 任小敏 (4130)
龟石水库夏季富营养化状况与蓝藻水华暴发特征	苟婷, 马千里, 王振兴, 王丽, 姚玲爱, 许振成, 赵学敏, 梁荣昌, 蓝郁 (4141)
阿哈水库叶绿素 a 时空分布特征及其与藻类、环境因子的关系	罗宜富, 李磊, 李秋华, 焦树林, 李红梅, 陈峰峰 (4151)
天目湖沙河水库浮游植物群落结构的时空异质性	孙祥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 史浩辰, 杭心语, 徐涤非 (4160)
程海沉积物重金属时空变化及人为污染与潜在生态风险	于真真, 刘恩峰, 张恩楼, 林琪, 沈吉, 王荣, 李艳玲 (4169)
自然降雨条件下红壤坡地磷素随径流垂向分层输出特征	左继超, 郑海金, 奚同行, 王凌云, 聂小飞, 刘昭 (4178)
邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4187)
滦河干流水体多环芳烃与有机氯农药季节性分布、组成及源解析	王乙震, 张世禄, 孔凡青, 袁媛 (4194)
潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估	董政, 马玉龙, 李珺琪, 袁浩东, 金军, 王英 (4212)
道路灰尘中有机磷阻燃剂污染特征及人体暴露	李静, 王俊霞, 许婉婷, 尚荣双, 顾海东, 温耀进, 张丽君 (4220)
居民经手口途径摄入含 PAHs 颗粒物的致癌风险评价	佟瑞鹏, 杨校毅, 张磊, 程蒙召 (4228)
基于空间自相关的地下水脆弱性时空演变	刘宇, 兰双双, 张永祥, 李芳春, 侯树楷 (4236)
Ag-AgI/CN/MA 复合物的制备及其可见光催化性能	张塞, 张丽丽, 胡春 (4245)
凤眼莲对富营养化水体中氨氮化和反硝化微生物的影响	李洁, 蒋丽娟, 王晓琳, 肖琳 (4253)
利用含 Cu(II) 废水强化微生物燃料电池处理含 Cr(VI) 废水	熊晓敏, 吴夏芳, 贾红华, 雍晓雨, 周俊, 韦萍 (4262)
生态高负荷土地快速渗滤系统处理猪场废水的效能及微生态	宿程远, 刘凡凡, 钟余, 黄智, 郑鹏, 农志文, 卢宇翔 (4271)
细菌对城市污水中小球藻生长和油脂积累的影响	涂仁杰, 金文标, 韩松芳, 陈洪一 (4279)
污水处理厂消毒技术对抗生素抗性菌的强化去除	刘亚兰, 马岑鑫, 丁河舟, 邱勇, 李冰, 王硕, 李激 (4286)
AnMBR-A-MBR 和 A ² -MBR 工艺处理焦化废水效果与急性毒性物质特征对比	朱佳迪, 李菲菲, 陈吕军 (4293)
基于实时控制技术的 CANON 工艺稳定性运行	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (4302)
新型硫铁复合填料强化再生水深度脱氮除磷	周彦卿, 郝庆霞, 刘思远, 王雨沙 (4309)
连续流亚硝化中试反应器的启动及其能力提升	朱强, 刘凯, 董石语, 顾澄伟, 王凡, 李祥, 黄勇 (4316)
基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征	闫刚, 李田, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (4324)
两段式曝气对好氧颗粒污泥脱氮性能的影响	王文啸, 卞伟, 王盟, 阚睿哲, 赵青, 梁东博, 李军 (4332)
醋糟高效厌氧消化体系构建	周云龙, 许之扬, 赵明星, 施万胜, 黄振兴, 何迪, 阮文权 (4340)
基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比:以龙岩市适中镇为例	王蕊, 陈明, 陈楠, 刘冠男, 张二喜, 刘晓端, 张佳文 (4348)
锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价	陈凤, 董泽琴, 王程程, 韦雪花, 胡宇, 张丽娟 (4360)
三峡库区典型消落带 CH ₄ 排放的变化特征及影响因素	柴雪思, 郝庆菊, 黄哲, 范志伟, 江长胜 (4370)
地膜覆盖对菜地生态系统 N ₂ O 排放的影响	冯迪, 郝庆菊, 张凯莉, 石将来, 石孝均, 江长胜 (4380)
不同用量竹炭对污泥堆肥过程温室气体排放的影响	向秋洁, 杨雨洽, 张成, 相欣奕, 木志坚 (4390)
半固态培养条件下烟曲霉去除土壤中镉	陈耀宁, 汪元南, 黎媛萍, 李辉, 陈艳容, 伍艳馨, 苟宇, 朱福造, 张道利, 刘耀, 曾光明 (4398)
猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化	温沁雪, 曹永森, 陈志强 (4405)
堆肥-生物强化对重度石油污染土壤的修复作用	吴蔓莉, 陈凯丽, 叶茜琼, 祁燕云, 徐会宁, 王卓, 薛鹏飞, 朱常琳 (4412)
微生物多样性对土壤碳代谢特征的影响	安丽芸, 李君剑, 严俊霞, 李洪建 (4420)
冬小麦田 O ₃ 气孔与非气孔沉降及风险评估	徐静馨, 郑有飞, 赵辉, 储仲芳, 黄积庆, 袁月 (4427)
中国西南酸雨区降水化学特征研究进展	周晓得, 徐志方, 刘文景, 武瑶, 赵童, 蒋浩 (4438)
《环境科学》征稿简则 (4261) 《环境科学》征订启事 (4270) 信息 (4186, 4404, 4446)	

岩溶区水库冬季溶解有机质组成特征及来源:以桂林五里峡水库为例

卢晓漩^{1,2}, 彭文杰^{2,3}, 李强^{2*}, 房君佳^{1,2}, 靳振江³, 宋昂², 黄炳惠^{2,3}, 于爽²

(1. 西南大学地理科学学院, 岩溶环境重庆市重点实验室, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004; 3. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541006)

摘要: 近年来, 三维荧光技术被广泛应用于研究天然水体中溶解有机质 (DOM) 的物理化学特性. 为了解岩溶区水库水体溶解有机质的特征, 利用三维荧光光谱并结合平行因子分析法研究桂林五里峡水库冬季水体中 DOM 分布特征及其来源, 探讨其水化学特征以及初步估算 DOM 荧光组分的相对比例. 结果表明, 五里峡水库水体中的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 为主要阳阴离子, 水体水化学主要受碳酸盐风化作用影响, DOC 质量浓度占 TOC 质量浓度的 91%; 五里峡水库水体 DOM 在冬季主要由类富里酸、类腐殖酸和类色氨酸组成; 荧光指数、腐殖化指标、自生源指标和新鲜度指数显示五里峡水库水体 DOM 在冬季整体呈现弱腐殖质化特征, 自生源特征明显, 微型光合生物对水体中 DOM 的形成起到至关重要的作用, 说明水生微型生物的光合作用在岩溶碳循环中扮演着重要的角色.

关键词: 岩溶区; 溶解性有机质; 三维荧光光谱; 平行因子分析法; 岩溶水化学; 五里峡水库

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)10-4120-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201703050

Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province

LU Xiao-xuan^{1,2}, PENG Wen-jie^{2,3}, LI Qiang^{2*}, FANG Jun-jia^{1,2}, JIN Zhen-jiang³, SONG Ang², HUANG Bin-hui^{2,3}, YU Shi²

(1. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: In recent years, the fluorescence spectrum technology has been widely applied to study the physical and chemical properties of dissolved organic matter (DOM) in natural water. In order to reveal the properties of the dissolved organic matter in reservoir water, the three-dimensional fluorescence spectrum and the parallel factor analysis were used to determine the properties of DOM and its sources in the Wulixia reservoir during the winter of 2016. Moreover, the chemical characteristics of water and the relative proportion of DOM fluorescent components were estimated. Results show that: ① Ca^{2+} and HCO_3^- are the main cations and anions in the Wulixia reservoir during winter. The water is mainly controlled by the carbonate balance system and dissolved organic carbon (DOC) accounted for about 91% of total organic carbon (TOC). ② DOM from the Wulixia reservoir can be divided into three components: fulvic acid, humic acid, and tryptophan. ③ The parameters, fluorescence index, humification index, biological index, and freshness index show the existence of DOM in the Wulixia reservoir. Microorganisms have a significant effect on DOM composition.

Key words: karst area; dissolved organic matter; EEMs; PARAFAC; karst hydrochemistry characteristics; Wulixia reservoir

有机质作为全球碳循环的重要组成部分, 在如海洋、河流、湖泊、水库等水环境中普遍存在^[1]. 水环境中的有机质主要来源于植物、土壤有机质和水体微生物、藻类, 通常分为颗粒有机质 (particulate organic matter, POM > 0.22 μm) 和溶解有机质 (dissolved organic matter, DOM < 0.22 μm) 两大类^[2]. DOM 是一类由腐殖酸、蛋白质、氨基酸及多糖等物质组成, 化学结构相当复杂的有机物集合体^[3], 是水体中最主要的碳源. 它在水体生态系

统碳物质循环、污染物的迁移转化、生物降解等方面扮演着重要的角色^[4,5], 因此, 研究 DOM 地化特征对于水体生态系统碳物质循环、水环境保护、水

收稿日期: 2017-03-06; 修订日期: 2017-05-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41641026, 41361054); 广西自然科学基金项目 (2015GXNSFGA139010, 2014GXNSFGA118012); 中国地质科学院项目 (YYWF201505); 中国地质调查局项目 (DD20160305-05)

作者简介: 卢晓漩 (1992 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶学与环境变化, E-mail: 928369785@qq.com

* 通信作者, E-mail: glqiangli@163.com

体生物地球化学研究具有重要意义。近年来,三维荧光光谱技术结合平行因子分析法(EEMs-PARAFAC)因其在 DOM 分析中具有灵敏度高、信息量大、识别精准、且不破坏样品原有结构的优点被广泛应用^[6]。特别是 DOM 浓度比较低的水样,三维荧光光谱技术作为一种有效的手段,可定性和定量分析水体 DOM 地化特征^[7],有效揭示 DOM 的组成信息^[8]。

目前国内外学者已经运用三维荧光光谱等技术对 DOM 组成、DOM 分布特征及来源等做了很多研究,但主要集中在一些富营养化湖泊水体(水库)以及大江大河中。我国岩溶面积高达 334 万 km²^[9]并分布着众多筑坝水库和岩溶地下河系统,那么 DOM 在岩溶水体的特征和来源如何?尽管姚昕等^[10]在桂林寨底岩溶地下河系统运用三维荧光光谱技术证明 DOM 主要来源于外源水体携带的陆源物质,然而 DOM 在岩溶水库中的地化特征和来源还鲜见报道。

为了解岩溶区水库 DOM 的地化特征和来源,本文选择桂林五里峡水库作为研究对象,按照入库河流、库区、主坝前、出库河流的顺序设置 12 个采样点,运用三维荧光技术和平行因子分析法,结合岩溶水体水化学特征,探讨岩溶区水库 DOM 的荧光光谱特性和来源,以期为岩溶水库 DOM 研究以及了解岩溶水库冬季碳循环特征提供科学依据。

1 研究区概况

五里峡水库地处于广西桂林市兴安县,库区位于 25°30'06"~25°35'31"N, 110°44'41"~110°47'12"E 之间,1980 年建成并投入使用,湘江支流漠川河是其主要补给源,库区的中、上游分布于岩溶区,中泥盆统东岗岭组(D₂)碳酸盐岩为其主要出露地层,岩溶区面积占到整个库区面积的五分之二,水库库容约 1.08 亿 m³,水域面积 355 万 m²,平均水深 20.33 m^[11],是兴安县城居民生活用水的主要水源之一。库区周围分布有一些居民区和农业用地,库区植被主要为松、杉、桉等人工种植的经济林以及一些亚热带常绿阔叶林^[12],水库上游工业污染源较少,水质较好。但在 21 世纪初由于水库没有得到有效管理,当地居民在库区进行网箱养鱼、捕鱼、挖沙等活动,使得水质受到一定程度的破坏^[13]。基于此,近几年兴安县人民政府出台了关于加强五里峡水库饮用水水源保护管理的办法,依据距离库区远近设立了一级保护区和二级保护区,禁

止在保护区内进行可导致水源污染的活动^[14],保障了库区水质安全。

2 材料与方法

2.1 野外样品的采集

2016 年 11 月在广西兴安五里峡水库设置 12 个采样站点采集水样(图 1)。利用湖泊分层采样器(德国 HYDRO-BIOS 公司 Ruttner 标准水样采集器)进行采样,12 个采样站点中 9 个站点只采集表层水样,而 03、04、05 采样点在采集表层水样的同时还采集 5 m、10 m 处水样。用干净的聚乙烯瓶采集水样 500 mL 用于测试阴阳离子,用 100 mL 棕色玻璃瓶采集水样用于 TOC 分析。部分水样经 0.22 μm 的 Millipore 滤膜过滤后装到棕色玻璃瓶中并冷藏避光保存用于 DOC 和荧光光谱的测定。所有样品瓶使用前均用 10% HCl 溶液浸泡并用超纯水清洗 3 遍并在烘干箱内低温烘干。

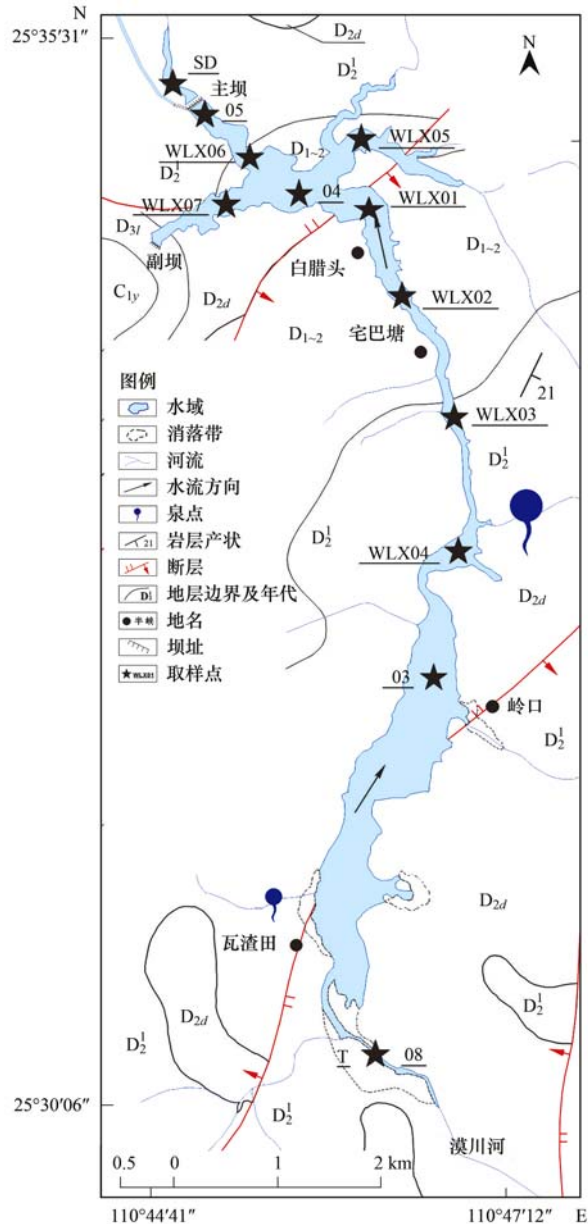
2.2 样品的测定

水体阴离子 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻ 运用万通 MIC 离子色谱仪测定,水体阳离子 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺ 采用戴安 ICS1500 离子色谱仪分析。总有机碳(TOC)、溶解性有机碳(DOC)采用德国耶拿公司 MultiN/C3100 碳氮分析仪测定。水样的温度、pH、总溶解性固体(TDS)等基本水质指标使用多参数水质检测仪 YSI EXO(美国 YSI 公司)现场测定。

DOM 光学性质的测定在中国科学院南京地理与湖泊研究所光学实验室进行。光谱吸收系数在岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计上测定 240~800 nm 波长的吸光度,通过计算、校正后得到各波长的吸收系数,本研究采用波长 355 nm 处的 DOM 吸收系数(a_{355})来表征 DOM 浓度^[10]。三维荧光光谱测定在日立 F-7000 FL Spectrophotometer 分光光度计上进行。激发和发射夹缝宽度为 5 nm,激发波长为 200~450 nm,扫描间隔 5 nm,发射波长 250~600 nm,间隔 1 nm;激发光源为 150 W 氙弧灯;电压:700 V;扫描速度:2 400 nm·min⁻¹。用 Mili-Q 超纯水扫描结果对测定结果进行荧光光谱的拉曼散射校正,运用 MATLAB 软件参照 Stedmon 等^[15]的教程对 17 个样品荧光矩阵组进行平行因子分析并结合半拆分析来保证分析结果的可信度。

2.3 荧光光谱参数描述

荧光指数(fluorescence index, FI)是激发波长 370 nm 时,发射波长在 470 nm 和 520 nm 处荧光强度的比值,可以作为类腐殖质物质的来源以及



依据文献[12]修改

图1 五里峡水库库区水文地质示意

Fig. 1 Schematic map of hydrogeology in the Wulixia reservoir

DOM 的微生物降解程度的指标^[16]；腐殖化指标 (humification index, HIX)是激发波长在 254 nm 时, 发射波长在 435 ~ 480 nm 范围内荧光强度积分值和 300 ~ 345 nm 荧光积分值之比, 是有机物中腐殖质含量或腐殖化程度高低的指示剂^[17]；自生源指标 (biological index, BIX)是激发波长 310 nm, 发射波长在 380 nm 与 430 nm 处荧光强度的比值, 是反映 DOM 中自生贡献大小的指标^[18]；新鲜度指数(β : α)是激发波长 310 nm 时, 发射波长在 380 nm 处荧光强度与发射波长在 420 ~ 435 nm 区间内最大荧光强度的比值, 反映了新产生的 DOM 在整体 DOM 中

所占的比例, 是评价水体生物活性高低的重要参数^[19]。

3 结果与讨论

3.1 五里峡水库冬季水化学特征

五里峡水库冬季水样的水化学三角图表明(图2): HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是整个水体的主要离子, HCO_3^- 含量占阴离子总量的约 93%, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 分别占 4%、2%、1%。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 分别约占阳离子总量的 78%、17%、3% 和 2%, 其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 二者之和达 95%。

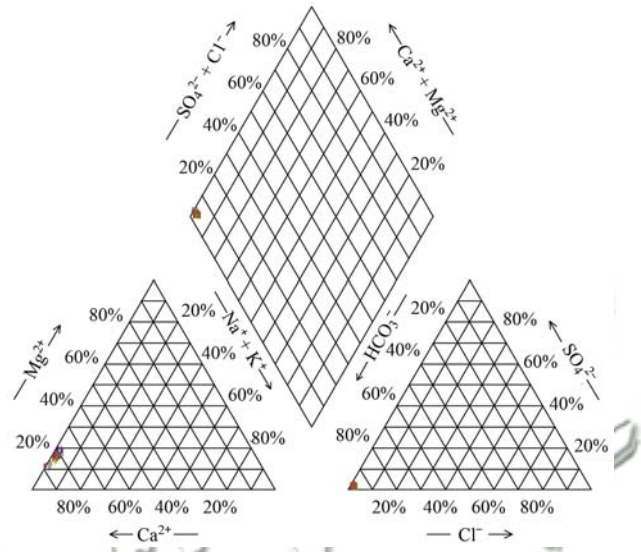


图2 五里峡水库冬季水化学三角图

Fig. 2 Ternary diagram for major ion composition in the Wulixia reservoir

为判别该水库冬季水体的无机离子是否受碳酸盐岩风化影响, 作者先绘制了水体的 Gibbs 图(图3), 结果表明: TDS 值分布在 50.05 ~ 63.36 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 52.7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 的值在 0.10 ~ 0.13 之间, 平均值为 0.11; $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 值在 0.012 ~ 0.074 之间, 均值为 0.033, 所有样点值均落在岩石风化类型附近, 从而可以判定五里峡水库冬季水体水化学特征基本属于“岩石风化类型”; 因为 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 之间的相互关系可以反映水体离子的岩石风化来源^[20], 所以为了明确五里峡水库冬受控于哪类“岩石风化类型”, 作者还分析了五里峡水库水样的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 相关关系(图4)。五里峡水库水样 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的值分布在 12.3 ~ 77.08 之间, 均值为 33.6; $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 的均值为 82; $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 的均值为 11.9; 代表各

个样点的黑色圆点基本上都落到碳酸盐岩附近，由此可见，五里峡水库冬季水体中无机离子主要来源于岩石风化作用，水化学特征主要受碳酸盐岩风化的影响，水岩作用显著。

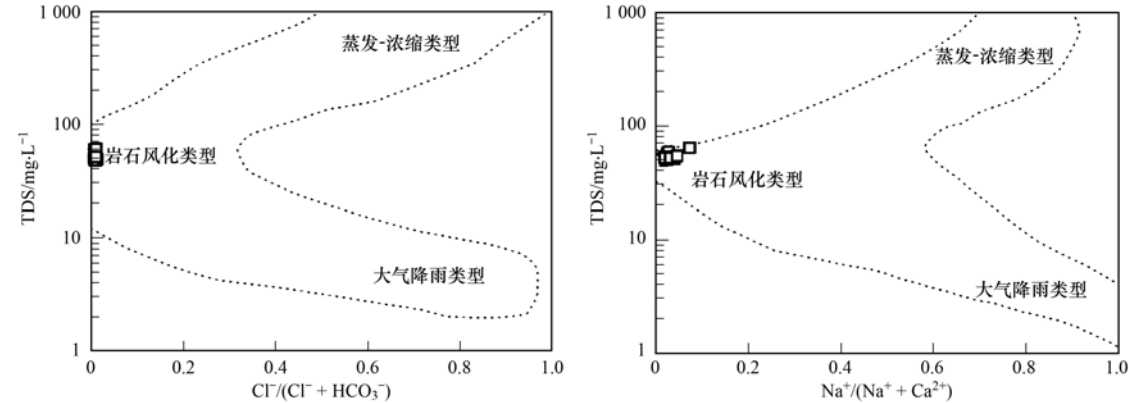


图3 冬季五里峡水库水体 Gibbs 图
Fig. 3 Gibbs graphs of Wulixia reservoir

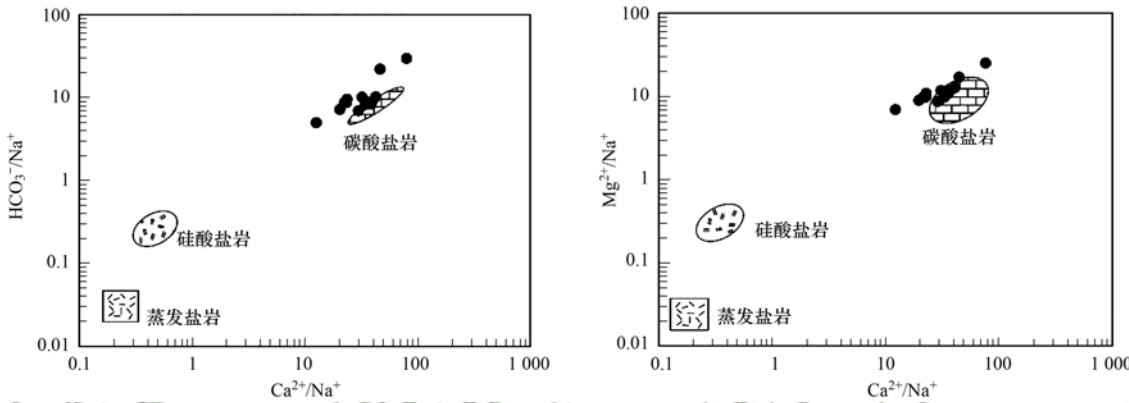


图4 冬季五里峡水库水体 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 与 $\text{HCO}_3^{-}/\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 相关关系
Fig. 4 Relationship of $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ and $\text{HCO}_3^{-}/\text{Na}^{+}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}$ for water in the Wulixia reservoir

3.2 五里峡水库冬季 DOM 荧光组分及其分布特征分析

利用 PARAFAC 模型对五里峡水库的 DOM 荧光组分进行辨识，发现五里峡水库 17 个 DOM 样品中有 3 个荧光组分(表 1 和图 5)，分别为 C1 (250, 325/425 nm)、C2 (260, 370/470 nm) 和 C3 (260/370 nm)。其中 C1 属于类富里酸物质，富里酸是一

种含有大量羧基、碳水化合物和少量芳香基和烷烃的物质^[2]。C2 属于类腐殖酸物质，腐殖酸是一类含有大量长链烷烃和少量芳香基和碳水化合物的物质^[2]。C1 和 C2 这两个组分通常代表较难降解的 DOM，可能来自于陆源^[21]也可能来源于细菌降解过程中细菌呼吸作用的副产物^[22]。C3 属于类蛋白质(色氨酸类)，反映的是来源于藻类、微生物降

表1 PARAFAC 解析出冬季五里峡水库 3 个荧光组分的特征

Table 1 Characteristics of the three different components identified by the PARAFAC model in the Wulixia reservoir				
组分	类型	激发波长/发射波长		文献
		本研究	文献值	
C1	类富里酸	250, 325/425 nm	250, 320 nm/400 nm	[24]
			260 nm/380 ~ 460 nm	[25]
			260 nm/380 ~ 460 nm	[26]
C2	类腐殖酸	260, 370/470 nm	320 ~ 366 nm/420 ~ 480 nm	[27]
			260, 370 nm/480 nm	[28]
			320 ~ 366 nm/420 ~ 480 nm	[27]
C3	类蛋白(类色氨酸)	260/370 nm	280/360 nm	[28]
			270 ~ 290/320 ~ 370 nm	[23]

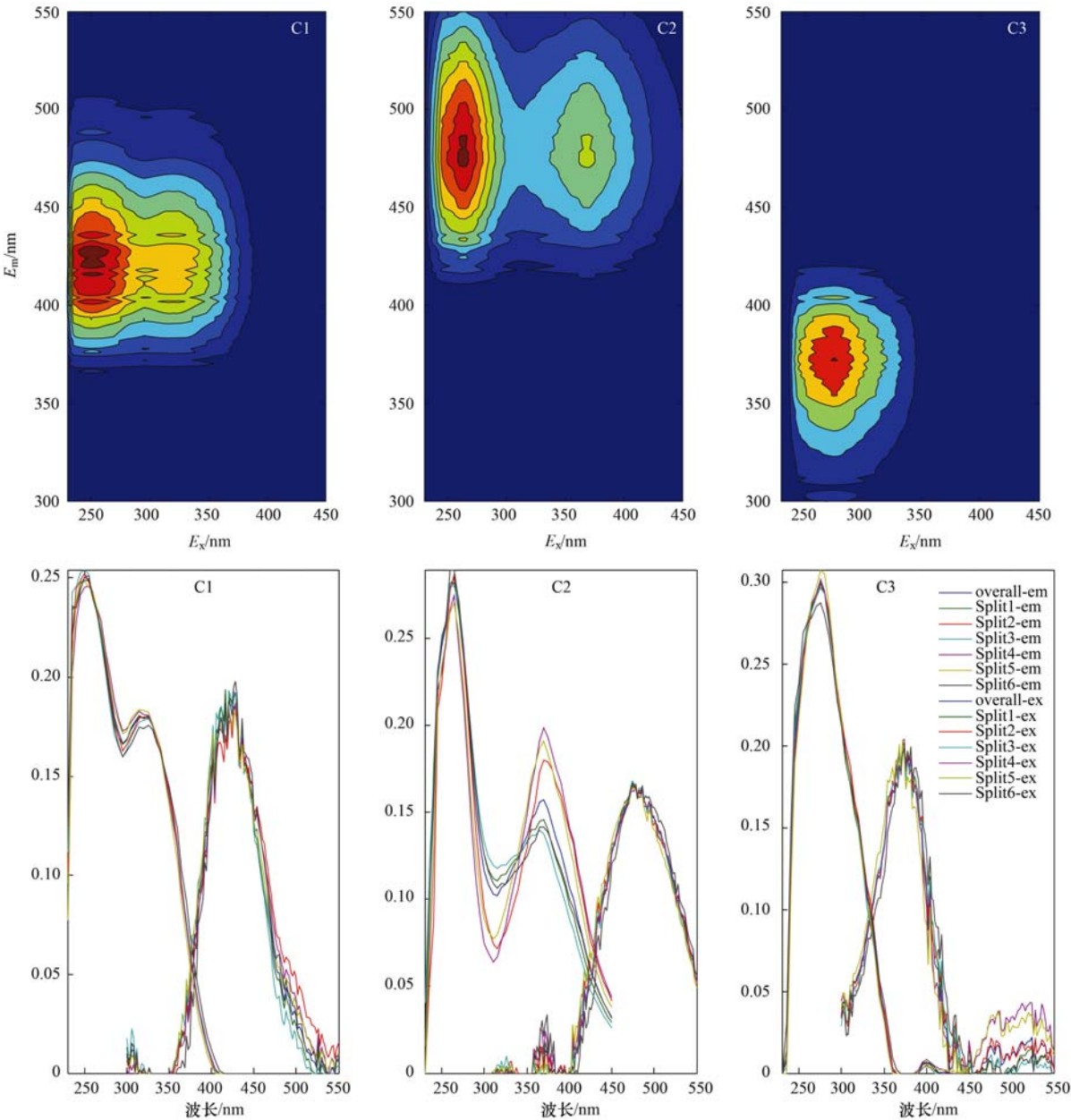


图 5 五里峡水库 DOM 荧光组分三维荧光图及对半检验

Fig. 5 EEM contours of the four fluorescent components identified by PARAFAC

解的类色氨酸物质，代表由微生物降解作用产生的与芳香性蛋白类结构有关的荧光基团^[23]。DOM 不同组分浓度的高低通常可以用各个组分的荧光强度得分来表征，从图 6 来看，运用 PARAFAC 模型解析出的五里峡水库冬季 DOM 的 3 个组分在整个水库中所占比重相对比较均匀，其中类富里酸占的比重较大，占到整体的约 46%，类腐殖酸占到约 24%，类蛋白质（色氨酸类）占到约 30%。经过对 3 个荧光组分作相关性分析（表 2），发现 C1、C2、C3 这 3 个组分均呈显著相关（ $P < 0.01$ ），表明该水库 DOM 样品中类富里酸、类腐殖酸和类蛋白质

（色氨酸类）具有同源性。

表 2 3 个荧光组分荧光强度的相关性分析¹⁾

Table 2 Correlation between fluorescence intensity of the three fluorescent components

	C2	C3	DOC
C1	0.832 **	0.951 **	0.028
C2		0.857 **	-0.078
C3			-0.034

1) ** 表示在 0.01 水平（双侧）上显著相关

此外，通过表 2 还可以看出：DOC 与 3 个组分相关性不显著，这可能是因为 DOM 在水体不同层

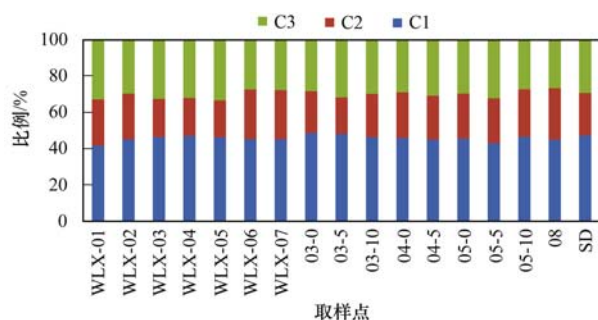


图 6 五里峡水库 DOM 荧光组分的相对比例

Fig. 6 Relative proportions of DOM fluorescent components in the Wulixia reservoir

位受光降解、微生物降解等作用以及水体 pH 的影响不同,造成 DOM 组分中的腐殖酸、富里酸、蛋白类物质以及一些非荧光物质在不同层位水体 DOC 中所占比例不同导致。

3.3 五里峡水库冬季 DOM 来源分析

一般来讲,水环境中 DOM 的来源主要有内源和外源两部分,其中内源与生物活动密切相关,主要来自于水体中的浮游动植物有机体的光降解^[29]、细菌降解^[30]和浮游细菌细胞渗漏等^[30,31];而外源主要来自于周围土壤中动植物残体有机质以及工农业废水和生活污水。除此之外,河水输入也是湖泊 DOM 的重要外源^[32]。另外,最近一些报道中指出,雨水也会成为湖泊水体 DOM 的外界来源^[33,34]。为了明确五里峡水库冬季 DOM 的来源,接下来作者对 BIX、HIX、 $\beta:\alpha$ 、FI 这些荧光光谱参数进行了分析。

自生源指标 BIX 通常用来表征水体 DOM 自生源贡献率^[18],BIX 值在 0.6~0.8 之间表明自生源贡献较少主要以陆源贡献为主;在 0.8~1.0 之间,则表示水体中新生的自生源 DOM 较多;BIX 值大于 1 时则表明有机质主要来源于生物或细菌等^[35]。从图 7 可以看到该研究区的 BIX 值介于 0.66~0.98 之间,大部分 BIX 值都比 0.8 大,且 BIX 均值为 0.83,由此表明冬季五里峡水库水体 DOM 来源受到陆源和内源的共同影响,但内源占的比重相对较大。

腐殖化指数 HIX 是反映水体 DOM 的腐殖化程度的指标^[17],相关研究报道,当 $HIX < 4$ 时表明 DOM 主要由内源物质产生;在 4~6 之间表示较弱的腐殖化特征和较强自生源特征;在 6~10 之间则表示其具有较强腐殖化特征及较弱的自生源特征;HIX > 16 时表明 DOM 具有强腐殖化特征,陆源物质是其主要输入源^[17]。冬季五里峡水库 HIX 除 08 号样品外均值为 4.7,由图 7 可知各个样点的 HIX

值都分布在 10 以内,绝大多数 HIX 值都小于 6,表明冬季五里峡水库的 DOM 兼有腐殖质化特征和自生源特征,但自生源特征较强。该结果与黄廷林等^[36]在金盆水库的研究结果相似(HIX 均值为 4.3),同样显示为较弱的腐殖化特征和较强自生源特征。08 号样品采自五里峡水库上游的漠川河,它的 HIX 值较大表明其腐殖化特征较强,而且 08 号的叶绿素 a 浓度在 17 个样品中最低,仅为 $0.84 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,远低于五里峡水库其它采样点的叶绿素浓度值,说明漠川河 DOM 受微生物、藻类等内源物质的影响较弱,漠川河 DOM 主要来源于外源物质。整体而言 HIX 指示下的五里峡水库库区 DOM 呈现出较弱的腐殖化特征和较强自生源特征。

新鲜度指数是反映新生 DOM 在整体 DOM 中所占比例大小的指标^[16]。五里峡水库 $\beta:\alpha$ 值介于 0.61~0.94 之间,均值为 0.76,该结果与黄廷林等^[36]在金盆水库的研究结果相似($\beta:\alpha$ 均值为 0.71),相对较大的 $\beta:\alpha$ 值表明水库水体新生 DOM 在整个 DOM 中所占比例多,水体浮游生物活性较高,内源特征较明显。

荧光指数 FI 是表征水体 DOM 腐殖质来源的重要指标^[32]。Fellman 等^[16]认为 $FI < 1.2$ 时腐殖质以陆源输入为主; $FI > 1.8$ 时以自生源输入为主; $1.2 < FI < 1.8$ 时则表明 DOM 受陆源物质和内源物质的综合影响。通过分析可以发现:五里峡水库冬季水体的 FI 值在 1.95~2.57 之间(图 8),平均值为 2.1,有研究指出 FI 值与 DOM 芳香性呈负相关关系,FI 越高,芳香性越弱,自生源特性越强^[35],由此表明冬季五里峡水库水体 DOM 生物来源作用比陆源作用显著,腐殖质应主要来源于内源物质。该结果与王书航等^[37]在蠡湖的研究结果相似(FI 值介于 2.13~2.47 之间,均值为 2.2),同样表现出较强的生物源特性。

通过以上各个荧光参数的分析,较高的 BIX、 $\beta:\alpha$ 、FI 值和较低的 HIX 值(图 7 和图 8)对 DOM 来源有较好的指示性,对比国内不同湖泊 DOM 的荧光参数(表 3)发现,本研究区的内源特征强度应当介于内源来源占绝对优势的蠡湖^[37]与混合输入来源的金盆水库^[36]之间,与长寿湖^[38]的结果相似,各个荧光参数明显区别于外源特征明显的湖泊(以大洪海^[38]为例),由此可以得出冬季五里峡水库水体 DOM 受到陆源和内源物质的共同影响,但内源特征较强,表明微生物以及藻类这些内源物质应是五里峡水库冬季水体中溶解有机质的主要来源。

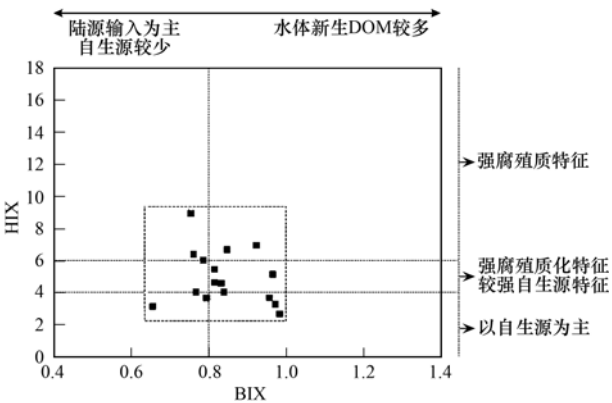


图7 五里峡水库 DOM 样本的 BIX-HIX 分布

Fig. 7 BIX-HIX distributions of DOM in the Wulixia reservoir

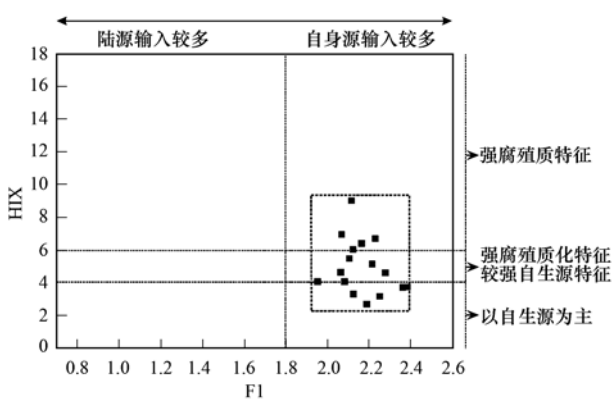


图8 五里峡水库 DOM 样本的 FI-HIX 分布

Fig. 8 FI-HIX distributions of DOM in the Wulixia reservoir

表3 DOM 荧光参数的对比

Table 3 Comparison of fluorescence spectrum parameters of DOM

研究区	FI		HIX		BIX		$\beta:\alpha$		文献
	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	
长寿湖	1.61 ± 0.03	1.57 ~ 1.67	4.36 ± 0.76	3.18 ~ 6.30	0.86 ± 0.03	0.81 ~ 0.87	0.82 ± 0.03	0.78 ~ 0.90	[38]
蠡湖	2.22	2.13 ~ 2.47	— ¹⁾	1.00 ~ 2.60	0.96	0.89 ~ 1.13	—	—	[37]
大洪海	1.49 ± 0.01	1.48 ~ 1.52	34.95 ± 17.33	15.2 ~ 68.4	0.64 ± 0.00	0.94 ~ 0.99	0.63 ± 0.00	0.63 ~ 0.64	[38]
金盆水库	—	1.65 ~ 1.78	4.3	2.14 ~ 5.75	0.71	—	0.71 ± 0.02	—	[36]
五里峡水库	2.1	1.95 ~ 2.57	4.7	2.6 ~ 6.9	0.83	0.71 ~ 0.98	0.76	0.61 ~ 0.94	本研究

1) 文章中没有相关数据

兴安县政府从 2013 年开始依据五里峡水库的水质状况, 设立了保护区对水库及其周边的一些污染源进行了有效控制, 制止了外部有机物的输入. 因此, 五里峡水库的外源有机物除了大气降水可能会携带少量周围土壤中的一些有机质外, 基本得到了有效的控制, 而五里峡水库在冬季处于枯水期, 平均降雨量为 38.5 mm, 明显低于丰水期平均降雨量 259.7 mm^[39], 降雨量少导致相对的径流量也变小, 所以外源有机物被地表径流携带入库区水体的能力减弱, 从而导致五里峡水库冬季水体 DOM 外源输入的特征不明显. 五里峡水库这些现状与本研究得出的库区水体 DOM 主要来源于内源物质这一结果相呼应, 这应是五里峡水库 DOM 内源特征明显的一个重要原因.

另外, 五里峡水库水体主要受碳酸盐岩风化作用控制, 属于岩溶水体, HCO_3^- 含量比较高. 五里峡水库冬季水样 pH 值介于 7.45 ~ 8.82 之间, 均值为 7.81, 此碳酸盐平衡体系下 HCO_3^- 占溶解无机碳(DIC)质量浓度的 90% 以上^[12], DIC 浓度通常用 HCO_3^- 质量浓度表征. 已有研究证明岩石风化产生的 DIC 可被水体中水生浮游生物的光合作用转化为有机质^[40]. 五里峡水库冬季 TOC 值介于 2.45 ~ 3.76 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 2.86 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DOC 值介于

2.37 ~ 3.42 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 2.61 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DOC 质量浓度占到 TOC 质量浓度的约 91%, 表明该研究区 TOC 的主要组成成分为 DOC, 由此可以推断五里峡水库水体中溶解有机质在总有机质中占的比重大. 那么岩溶水体中可被水生浮游生物的光合作用转化成有机质的 DIC 是否与 DOM 相关? 考虑到 a_{355} 可以用来表征 DOM 相对质量浓度水平^[10], 所以作者对 a_{355} 与 DIC 进行了相关性分析, 结果表明 a_{355} 与 DIC 表现出很好的相关关系(图 9), 由此可见可被水生浮游生物的光合作用转化成有机质的

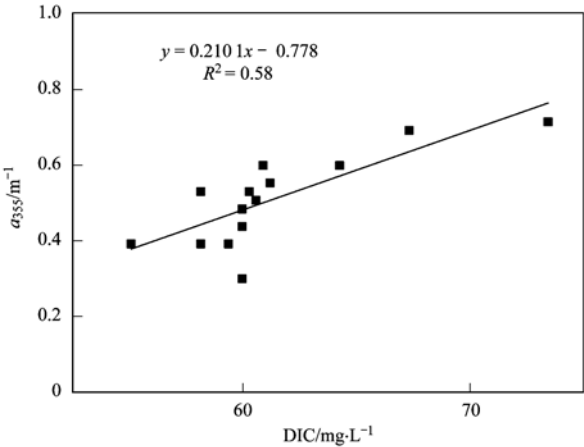


图9 a_{355} 和 DIC 的相关性分析

Fig. 9 Correlation between a_{355} and DIC

DIC 对该研究区的 DOM 形成有一定的贡献, DOM 中有一部分是由 DIC 经水生浮游生物光合作用转化而来的. 水生浮游生物属于内源物质, 从这个角度看这也可能是水体 DOM 内源性特征较为明显的原因之一.

综上所述, 五里峡水库冬季水体中溶解有机质应主要来源于微生物以及藻类这些内源物质. 但在冬季, 由于水库水温处于一年中的最低值, 水体中能进行光合作用的藻类生长变慢且部分藻类进入休眠期, 藻类产生有机质的能力大大减弱, 所以在低温环境下藻类不再是水体有机质的主要产生源, 因此五里峡水库冬季水体中溶解有机质应主要来源于微型光合生物(细菌等). 宋昂等^[41]在对五里峡水库坝前水体的研究中发现, 好氧不产氧光合细菌(AAPB)这类微型光合生物对有机碳有积极的反馈作用, 并且证明坝前水体有机碳主要由微生物产生, 与本研究结果相似. 基于此研究结果建议今后水库相关管理部门在对库区冬季水体水质改善的过程中应注意加强对内源物质的管控.

4 结论

(1) 五里峡水库冬季水体水化学主要受碳酸盐风化作用影响, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 是水体的主要离子; DOC 质量浓度占到 TOC 质量浓度的 91%, 是 TOC 的主要组成成分.

(2) 利用 PARAFAC 模型识别出五里峡水库冬季水体中 DOM 由 3 个荧光组分组成, 即类富里酸(250, 325/425 nm)、类腐殖酸(260, 370/470 nm)和类色氨酸(260/370 nm). 其中类富里酸占的比重较大, 占到整体的约 46%, 类腐殖酸占到约 24%, 类蛋白质(色氨酸类)占到约 30%.

(3) 由荧光光谱指标 FI、BIX、HIX 以及 $\beta:\alpha$ 可知: 五里峡水库冬季水体中 DOM 的 3 个组分受到陆源物质和自生源物质的混合作用, 但自生源作用较为明显, 而且 3 个组分具有同源性特征.

(4) 通过综合分析五里峡水库冬季水体的 DOM 荧光组分和荧光光谱参数, 可以发现: 微型光合生物等内源物质是五里峡水库冬季水体 DOM 的主要来源, 并通过光合作用将溶解无机碳转化为有机碳从而对 DOM 产生影响.

参考文献:

- [1] 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]. Association for the Sciences of Limnology and Oceanography, 2001, **46**(1): 38-48.
- [2] 傅平青. 水环境中的溶解有机质及其与金属离子的相互作用——荧光光谱学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2004.
- [3] 王齐磊, 江韬, 赵铮, 等. 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[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2082-2092.
Wang Q L, Jiang T, Zhao Z, *et al.* Spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in waters of typical agricultural watershed of Three Gorges Reservoir areas [J]. Environmental Science, 2016, **37**(6): 2082-2092.
- [4] Yao X, Zhang Y L, Zhu G W, *et al.* Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries [J]. Chemosphere, 2011, **82**(2): 145-155.
- [5] Zhou Y Q, Zhang Y L, Shi K, *et al.* Lake Taihu, a large, shallow and eutrophic aquatic ecosystem in China serves as a sink for chromophoric dissolved organic matter [J]. Journal of Great Lakes Research, 2015, **41**(2): 597-606.
- [6] 傅平青, 吴丰昌, 刘丛强, 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.
Fu P Q, Wu F C, Liu C Q, *et al.* Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter from Chinese Highland Lakes [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2007, **38**(6): 512-520.
- [7] 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.
- [8] 闫丽红, 陈学君, 苏荣国, 等. 2010 年秋季长江口口外海域 CDOM 的三维荧光光谱-平行因子分析[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 51-60.
Yan L H, Chen X J, Su R G, *et al.* Resolving characteristic of CDOM by excitation-emission matrix spectroscopy combined with parallel factor analysis in the seawater of outer Yangtze Estuary in autumn in 2010 [J]. Environmental Science, 2013, **34**(1): 51-60.
- [9] 袁道先, 曹建华. 岩溶动力学的理论与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2008. 3-4.
- [10] 姚昕, 邹胜章, 夏日元, 等. 典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1766-1772.
Yao X, Zou S Z, Xia R Y, *et al.* Dissolved organic matter (DOM) dynamics in karst aquifer systems [J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1766-1772.
- [11] 李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 等. 不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(11): 4032-4042.
Li J H, Pu J B, Sun P A, *et al.* Summer greenhouse gases exchange flux across water-air interface in three water reservoirs located in different geologic setting in Guangxi, China [J]. Environmental Science, 2015, **36**(11): 4032-4042.
- [12] 刘文, 蒲俊兵, 于爽, 等. 广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 2959-2966.
Liu W, Pu J B, Yu S, *et al.* Preliminary research on the feature of dissolved inorganic carbon in Wulixia Reservoir in summer,

- Guangxi, China [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(8): 2959-2966.
- [13] 尹本正. 关于对五里峡水库实行强制保护的提议[EB/OL]. http://www.xazx.gov.cn/html/2014/show_0429/858.html, 2014-04-29.
- [14] 兴安县人民政府关于加强五里峡水库饮用水水源保护区管理的通告[EB/OL]. http://www.xazf.gov.cn/html/2013/tzgggs_1210/1392.html, 2013-12-10.
- [15] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnology and Oceanography Methods*, 2008, **6**(11): 572-579.
- [16] 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.
- [17] 程远月, 王帅龙, 胡水波, 等. 海草生态系中 DOM 的三维荧光光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, **35**(1): 141-145.
- Cheng Y Y, Wang S L, Hu S B, *et al.* The fluorescence characteristics of dissolved organic matter(DOM) in the seagrass ecosystem from Hainan by fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, **35**(1): 141-145.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Gaillardet J, Millot R, Dupré B. Chemical denudation rates of the western Canadian orogenic belt: the Stikine terrane [J]. *Chemical Geology*, 2003, **201**(3-4): 257-279.
- [21] 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.
- Wu F C, Wang L Y, Li W, *et al.* Natural organic matter and its significance in terrestrial surface environment [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2008, **20**(1): 1-12.
- [22] Nieto-Cid M, Álvarez-Salgado X A, Gago J, *et al.* DOM fluorescence, a tracer for biogeochemical processes in a coastal upwelling system (NW Iberian Peninsula) [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2005, **297**: 33-50.
- [23] Chen J, LeBoeuf E J, Dai S, *et al.* Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(5): 639-647.
- [24] 蔡文良, 许晓毅, 杜炯, 等. 嘉陵江重庆段 DOM 三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *环境科学研究*, 2012, **25**(3): 276-281.
- Cai W L, Xu X Y, Du X, *et al.* Parallel factor analysis with EEM on dissolved organic matter in Chongqing section of Jialing River[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **25**(3): 276-281.
- [25] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 239-254.
- [26] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [27] 黄昌春, 李云梅, 王桥, 等. 基于三维荧光和平行因子分析法的太湖水体 CDOM 组分光学特征[J]. *湖泊科学*, 2010, **22**(3): 375-382.
- Huang C C, Li Y M, Wang Q, *et al.* Components optical property of CDOM in Lake Taihu based on three-dimensional excitation emission matrix fluorescence [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2010, **22**(3): 375-382.
- [28] 黄廷林, 方开凯, 张春华, 等. 荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源[J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3394-3401.
- Huang T L, Fang K K, Zhang C H, *et al.* Analysis of distribution characteristics and source of dissolved organic matter from Zhoucun Reservoir in summer based on fluorescence spectroscopy and PARAFAC[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3394-3401.
- [29] Vodacek A, Hogel F E, Swift R N, *et al.* The use of in situ and airborne fluorescence measurements to determine UV absorption coefficients and DOC concentrations in surface waters [J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, **40**(2): 411-415.
- [30] Henderson R K, Baker A, Parsons S A, *et al.* Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms[J]. *Water Research*, 2008, **42**(13): 3435-3445.
- [31] Tzortziou M, Neale P J, Osburn C L, *et al.* Tidal marshes as a source of optically and chemically distinctive colored dissolved organic matter in the Chesapeake Bay [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(1): 148-159.
- [32] Wada S, Aoki M N, Tsuchiya Y, *et al.* Quantitative and qualitative analyses of dissolved organic matter released from *Ecklonia cava* Kjellman, in Oura Bay, Shimoda, Izu Peninsula, Japan[J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2007, **349**(2): 344-358.
- [33] Kieber R J, Whitehead R F, Reid S N, *et al.* Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater, southeastern North Carolina, USA [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006, **54**(1): 21-41.
- [34] Miller C, Gordon K G, Kieber R J, *et al.* Chemical characteristics of chromophoric dissolved organic matter in rainwater[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(15): 2497-2502.
- [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] 黄廷林, 方开凯, 张春华, 等. 利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4577-4585.
- Huang T L, Fang K K, Zhang C H, *et al.* Optical characteristics of dissolved organic matter from two different full mixed reservoirs in winter based on UV-vis and EEMs [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4577-4585.
- [37] 王书航, 王雯雯, 姜霞, 等. 基于三维荧光光谱-平行因子分析技术的蠡湖 CDOM 分布特征[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(2): 517-524.
- Wang S H, Wang W W, Jiang X, *et al.* Distribution of

- chromophoric dissolved organic matter in Lihu Lake using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(2): 517-524.
- [38] 卢松, 江韬, 张进忠, 等. 两个水库型湖泊中溶解性有机质三维荧光特征差异[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 516-523.
- Lu S, Jiang T, Zhang J Z, *et al.* Three-dimensional fluorescence characteristic differences of dissolved organic matter (DOM) from two typical reservoirs[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 516-523.
- [39] 刘文. 亚热带不同地质背景水库碳转移过程的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015.
- [40] 杨明星, 刘再华, 孙海龙, 等. 基于生物标志物法的珠江流域有机碳溯源及 DIC 施肥效应研究[J]. *地球与环境*, 2017, **45**(1): 46-56.
- Yang M X, Liu Z H, Sun H L, *et al.* Organic carbon source tracing and DIC fertilization effect in the Pearl River: insights from lipid biomarker[J]. *Earth and Environment*, 2017, **45**(1): 46-56.
- [41] 宋昂, 彭文杰, 何若雪, 等. 好氧不产氧光合细菌反馈作用下的五里峡水库坝前水体化学特征研究[J]. *岩矿测试*, 2017, **36**(2): 171-179.
- Song A, Peng W J, He R X, *et al.* Hydrochemistry characteristics in front of the Wulixia Reservoir dam associated with feedback from aerobic anoxygenic phototrophic bacteria[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, **36**(2): 171-179.

五里峡水库

CONTENTS

Correlation Analysis of the Urban Heat Island Effect and Its Impact Factors in China	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3987)
Application of Satellite Remote Sensing in NO _x Emission Control	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (3998)
Control Models and Effect Evaluation of Air Pollution in Jing-Jin-Ji Urban Agglomeration	WANG Zhen-bo, LIANG Long-wu, LIN Xiong-bin, <i>et al.</i> (4005)
Pollution Characteristics of Aerosol Number Concentration in Winter and Spring in a Northern Suburb of Nanjing	WU Dan, ZHANG Fan, LIU Gang, <i>et al.</i> (4015)
Source Apportionment and Size Distribution of Aerosols at Lin'an Atmosphere Regional Background Station During Winter	SHI Shuang-shuang, WANG Hong-lei, ZHU Bin, <i>et al.</i> (4024)
Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu	TAO Yue-le, LI Qin-kai, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4034)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Quanzhou City	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4044)
Chemical Characteristics and Sources of Heavy Metals in Fine Particles in Beijing in 2011-2012	ZHOU Xue-ming, ZHENG Nai-jia, LI Ying-hong, <i>et al.</i> (4054)
Pollution Assessment and Source Analysis of Metals in PM _{2.5} in Haicang District, Xiamen City, China	ZHAO Li-si, YU Rui-lian, XU Ling-ling, <i>et al.</i> (4061)
Characteristics and Health Risk Assessment of Metallic Elements in PM _{2.5} Fraction of Road Dust	ZHANG Jing, ZHANG Yan-jie, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4071)
Seasonal Variations in PM ₁₀ and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province	WEI Ya, LIN Chang-cheng, HU Qing-hua, <i>et al.</i> (4077)
Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area	LI Yue, WEI Wei, YANG Gan, <i>et al.</i> (4084)
Analysis of Atmospheric Particulate Matter Pollution Characteristics by LIDAR in Beijing During Spring Festival, 2016	SHI Lin-lin, LI Ling-jun, LI Qian, <i>et al.</i> (4092)
Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer	LI Lei, ZHAO Yu-mei, WANG Xu-guang, <i>et al.</i> (4100)
Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (4108)
Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province	LU Xiao-xuan, PENG Wen-jie, LI Qiang, <i>et al.</i> (4120)
Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan	LIANG Sha, YANG Yan, ZHANG Na, <i>et al.</i> (4130)
Eutrophication and Characteristics of Cyanobacteria Bloom in the Summer in Guishi Reservoir	GOU Ting, MA Qian-li, WANG Zhen-xing, <i>et al.</i> (4141)
Spatial and Temporal Distribution of Chlorophyll a and Its Relationship to Algae and Environmental Factors in Aha Reservoir	LUO Yi-fu, LI Lei, LI Qiu-hua, <i>et al.</i> (4151)
Spatio-temporal Variations in Phytoplankton Community in Shahe Reservoir, Tianmuhu, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4160)
Spatio-temporal Variations, Contamination and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of Chenghai Lake	YU Zhen-zhen, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (4169)
Characteristics of Phosphorus Output Through Runoff on a Red Soil Slope Under Natural Rainfall Conditions	ZUO Ji-chao, ZHENG Hai-jin, XI Tong-hang, <i>et al.</i> (4178)
Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (4187)
Seasonal Distribution, Composition, and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in the Main Stream of the Luanhe River	WANG Yi-zhen, ZHANG Shi-lu, KONG Fan-qing, <i>et al.</i> (4194)
Occurrence and Human Exposure Risk Assessment of Organophosphate Esters in Drinking Water in the Weifang Binhai Economic-Technological Development Area	DONG Zheng, MA Yu-long, LI Jun-qi, <i>et al.</i> (4212)
Contamination Characteristics and Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Road Dust from Suzhou City	LI Jing, WANG Jun-xia, XU Wan-ting, <i>et al.</i> (4220)
Cancer Risk of Human Intake of PAH-Contaminated Particles Based on Hand-to-Mouth Activities	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (4228)
Spatio-temporal Evolution of Groundwater Vulnerability Based on Spatial Autocorrelation	LIU Yu, LAN Shuang-shuang, ZHANG Yong-xiang, <i>et al.</i> (4236)
Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance	ZHANG Sai, ZHANG Li-li, HU Chun (4245)
Effect of <i>Eichhornia crassipes</i> on Ammonification and Denitrification Microorganisms in Eutrophic Freshwaters	LI Jie, JIANG Li-juan, WANG Xiao-lin, <i>et al.</i> (4253)
Utilization of Copper (II) Wastewater for Enhancing the Treatment of Chromium (VI) Wastewater in Microbial Fuel Cells	XIONG Xiao-min, WU Xia-yuan, JIA Hong-hua, <i>et al.</i> (4262)
Efficiency and Microecology of a Soil Infiltration System with High Hydraulic Loading for the Treatment of Swine Wastewater	SU Cheng-yuan, LIU Fan-fan, ZHONG Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effects of Bacteria on the Growth of and Lipid Accumulation in <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivated in Municipal Wastewater	TU Ren-jie, JIN Wen-biao, HAN Song-fang, <i>et al.</i> (4279)
Enhanced Antibiotic Resistant Bacteria Removal from Wastewater Treatment Plant by Different Disinfection Technologies	LIU Ya-lan, MA Cen-xin, DING He-zhou, <i>et al.</i> (4286)
Coking Wastewater Treatment Efficiency and Comparison of Acute Toxicity Characteristics of the AnMBR-A-MBR and A ² -MBR Processes	ZHU Jia-di, LI Fei-fei, CHEN Li-jun (4293)
Stability of the CANON Process Based on Real-Time Control Technologies	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (4302)
Improving Nitrogen and Phosphorus Removal from Reclaimed Water Using a Novel Sulfur/Iron Composite Filler	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (4309)
Start-up and Capacity Enhancement of a Partial Nitrification Pilot Reactor in Continuous Flow	ZHU Qiang, LIU Kai, DONG Shi-yu, <i>et al.</i> (4316)
Quick Start-up Performance of Combined ANAMMOX Reactor Based on Different Inoculated Sludge Types	LÜ Gang, LI Tian, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (4324)
Effect of Two-Stage Aeration on Nitrogen Removal Performance of Aerobic Granular Sludge	WANG Wen-xiao, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (4332)
Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue	ZHOU Yun-long, XU Zhi-yang, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (4340)
Comparision of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province	WANG Rui, CHEN Ming, CHEN Nan, <i>et al.</i> (4348)
Heavy Metal Contamination of Soils and Crops near a Zinc Smelter	CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4360)
Characteristics and Influencing Factors of CH ₄ Emissions from the Drawdown Area of the Three Gorges Reservoir	CHAI Xue-si, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (4370)
Effects of Plastic Film Mulching on Nitrous Oxide Emissions from a Vegetable Field	FENG Di, HAO Qing-ju, ZHANG Kai-li, <i>et al.</i> (4380)
Effects of Bamboo Biochar on Greenhouse Gas Emissions During the Municipal Sludge Composting Process	XIANG Qiu-jie, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4390)
Removal of Cd from Soil by <i>Aspergillus fumigatus</i> in a Semi-solid Culture	CHEN Yao-ning, WANG Yuan-nan, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4398)
Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process	WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang (4405)
Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using a Bioaugmented Compost Technique	WU Man-li, CHEN Kai-li, YE Xi-qiong, <i>et al.</i> (4412)
Effects of Microbial Diversity on Soil Carbon Mineralization	AN Li-yun, LI Jun-jian, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4420)
Ozone Deposition and Risk Assessment for a Winter Wheat Field; Partitioning Between Stomatal and Non-stomatal Pathways	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (4427)
Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China	ZHOU Xiao-de, XU Zhi-fang, LIU Wen-jing, <i>et al.</i> (4438)