ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第5期

Vol.39 No.5

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 5 期
2018 年 5 月 15 日

目 次

城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性

梁梦琦[1], 邵美玲[1], 曹昌丽[2,3], 纵亚男[1,3], 唐剑锋[2,3]*

(1. 安徽师范大学生命科学学院, 安徽省高校生物环境与生态安全省级重点实验室, 芜湖 241000; 2. 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021; 3. 中国科学院宁波城市环境观测研究站, 宁波 315830)

摘要: 溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)在水体环境中广泛存在, 对重金属在水环境中的环境行为有重要影响. 本研究为探讨 DOM 与重金属的相关性, 以宁波市城郊流域樟溪和城镇流域芦江为例, 利用三维荧光技术分析不同城镇化梯度下河流水体溶解性有机质(DOM)的结构组成特征, 分析 DOM 各项参数与重金属之间的相关性. 结果表明, 城镇化程度较高的河流水体具有较高的 DOC、有色溶解性有机质(CDOM)和荧光溶解性有机质(FDOM)浓度; 城郊流域与城镇流域水体中 DOM 均含有 4 个荧光峰, 类富里酸荧光峰 A 和 C 以及类蛋白荧光峰 B 和 T, 且城镇流域水体荧光峰 B 和 T 的强度显著高于城郊流域, DOM 腐殖化程度与芳香性也具有同样的趋势; 城镇流域水体中重金属 As、Cu 和 Mn 浓度显著高于城郊流域. DOM 与重金属的相关性结果表明, 城镇河流中 DOM 与 Cu、Cr、Mn、As、Zn 和 Pb 都存在显著的正相关关系, 而城郊河流中 DOM 只与 Mn、Pb 和 Cu 呈显著正相关, 与其它重金属相关性不明显. 总之, 城镇化水平影响河流水体中 CDOM 的浓度和性质, 而 CDOM 浓度和性质与重金属的行为密切相关.

关键词: 溶解性有机质; 三维荧光; 重金属; 相关性; 樟溪; 芦江

中图分类号: X522 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)05-2095-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201710089

Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Heavy Metals in a Peri-urban and an Urban River

LIANG Meng-qi[1], SHAO Mei-ling[1], CAO Chang-li[2,3], ZONG Ya-nan[1,3], TANG Jian-feng[2,3]*

(1. Key Laboratory of Biotic Environment and Ecological Safety in Anhui Province, College of Life Sciences, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China; 2. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 3. Ningbo Urban Environment Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315830, China)

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) is ubiquitous in the aquatic environment, playing an important role in the fate of heavy metals in aquatic systems. In this study, we characterized the DOM and heavy metals and their distribution in a peri-urban river and an urban river in Ningbo city. In addition, the relationship between DOM and dissolved heavy metals was also determined. Results showed that higher DOC, CDOM, and FDOM concentrations were found in the river with the higher urbanization level. Four fluorescence peaks were identified in the excitation-emission matrix (EEM) of DOM, including fulvic acid-like fluorescence peaks A and C and protein-like fluorescence peaks B and T. The higher fluorescence intensities of peak B and T were found in the urban river, and similar trends were also found for the degree of humification and aromaticity of DOM. Similarly, concentrations of heavy metals, such as As, Cu, and Mn, were significantly higher in the urban river. Moreover, DOM had significant positive correlations with Cu, Cr, Mn, As, Zn, and Pb in the urban river, while DOM only exhibited significant positive correlations with Mn, Pb, and Cu in the peri-urban river. In conclusion, urbanization level influenced the characteristics and concentrations of CDOM in rivers which were closely related to the distribution of heavy metals.

Key words: dissolved organic matter; excitation-emission matrix fluorescence; heavy metals; correlation; Zhangxi River; Lujiang River

近年来, 随着城市化的快速发展和人口的不断集中, 城市土地利用方式发生急剧转变并造成水体环境恶化, 影响生态系统服务功能. 流域水体中污染物的迁移转化过程与水体中的溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)密切相关[1]. DOM 是由含氧、氮和硫的氨基酸、芳香族、脂肪族等功能团组成的异质碳氢混合物, 广泛存在于各种天然水体中[2]. 其来源为动植物残体、土壤、藻类活动产生的排泄物以及人类活动排放的环境污染物等[3, 4]. 研究表明, DOM 作为重金属的重要介质, 对重金属在水环境中的迁移转化过程起着至关重要的作用[5, 6]. 在一些淡水水体中, DOM 可以与 Cu、Zn、Cd 和 Ni 产生强烈的络合作用[7]; 日本的 Sagami 河流中 DOM 与 Cu 和 Fe 之间具有较强的亲

收稿日期: 2017-10-13; **修订日期**: 2017-11-13
基金项目: 中国科学院城市环境与健康重点实验室项目(KLUEH-C-201701); 宁波市重大科技计划项目(2015C110001)
作者简介: 梁梦琦(1992 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为水环境与流域生态学, E-mail: mengqiliangcp@163.com
* 通信作者, E-mail: jftang@iue.ac.cn

和力[8]；而在小清河莱州湾河口水体中，Hg 和 DOM 之间无明显联系[9]．由此可见，不同地区不同水体的 DOM 与重金属的研究表明它们之间的相关关系存在不确定性．

随着我国城镇化进程明显加快，2012 年我国城镇人口比例已达到 52.5%，2020 年将上升到 60%，2050 年将达到 80% 左右[10, 11]．在城镇化过程中，由城镇化进程的阶段性而形成城市核心区、郊区（城乡过渡带地区）和乡村地区的三元地域结构，并构成显著的城市化梯度[12~14]．快速的城镇化过程导致了水体中 DOM 浓度与性质的改变[15]，同时城镇化区域的人为活动可以显著增加水体中重金属浓度[16]．我国长三角地区土地利用集约程度高，人口密集，地表水污染严重，是城市化最高的地区之一．在快速城镇化背景下，城镇区域的人类活动对 DOM 的来源尚不清楚，DOM 与重金属之间的关系也还需进一步研究．因此，本文选取长三角地区快速城镇化过程的典型代表宁波市，以城镇化梯度差异明显的 2 个流域：樟溪（城郊）和芦江（城镇）开展对比研究，分析河流水体 DOM 的来源性质，以及 DOM 与重金属污染之间的关系，探讨城镇化背景下人类活动对 DOM 来源，重金属污染及两者之间的关系，研究城镇化对河流水质的影响机制．

1 材料与方法

1.1 区域概况

樟溪位于浙江省宁波市鄞州区，地处长三角核心区域，全长 13.9 km，河宽 60 ~ 80 m，平均深度为 2.5 m（图 1）．樟溪属于城郊自然流域，受人类活动影响较少，周围土地类型以农田、林地和果园为主．贯穿章水镇和龙观乡，其中，2016 年章水镇的人口数量为 2.6 万人，龙观乡的人口数量为 1.1 万人；2016 年章水镇 GDP 为 6.9 亿元，龙观乡 GDP 为 7.7 亿元[17]．芦江位于浙江省宁波市北仑区柴桥镇，属于城镇流域，流域内工业化程度较高，主河道总长约 9 km，是柴桥镇境内最重要的排水河道．2015 年柴桥镇人口达到 4.0 万人，2016 年北仑区 GDP 达到1 153.1亿元[18]，随着城镇化的快速发展，芦江流域水质氮磷污染严重[19]．

1.2 样品采集

于 2016 年 12 月对樟溪和芦江进行了采样，采样点分布如图 1 所示，分别在樟溪流域的上、中、下游设置 19 个样点以及芦江流域不同人类活动区域如农业区、生活区、工业区及无污染区域设置 11 个样点．采集的水样装入 4 L 棕色玻璃瓶运回实验室，用 0.45 μm 滤膜过滤后放在 4℃ 冰箱保存，并在 48 h 内完成水样指标的检测．

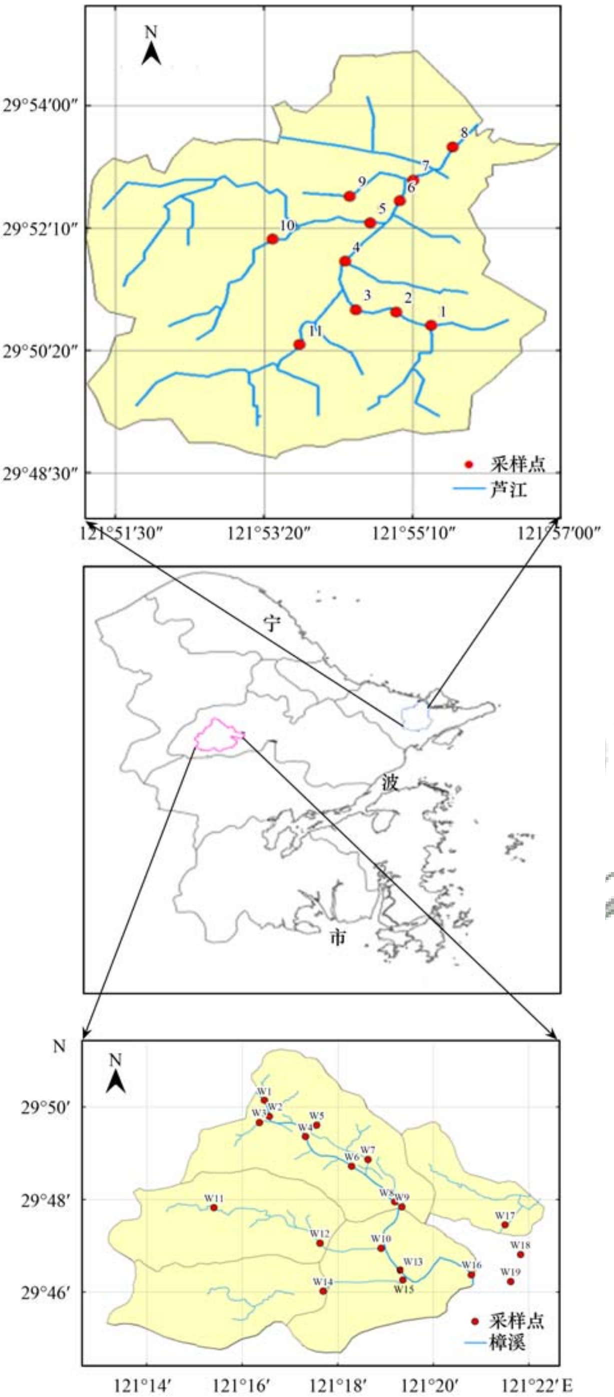

图 1 樟溪和芦江的样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites in Zhangxi River and Lujiang River

1.3 理化指标检测

采用多参数数字化分析仪（美国哈希，HQ40D）现场测定温度、pH、盐度和溶解氧（DO）；参照《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）进行 DOC 与

重金属的测量：采用 TOC 仪（德国 Elementar, Vario TOC）测定溶解性有机碳（DOC）；采用 ICP-MS（赛默飞, icap Q）测定水体 As、Cu、Zn、Pb、Mn 和 Cr 的元素含量.

1.4　荧光光谱检测

采用荧光分光光度计（日立 F-4600）进行水体 DOM 的三维荧光光谱测定，配以 1 cm 石英比色皿. 以 Milli-Q 超纯水为实验空白，对水样进行三维荧光扫描. 仪器光源为 150 W 氙灯，光电倍增电压为 800 V，激发和发射狭缝宽度均设置为 5 nm，相应时间 0.1 s，激发波长（E_x）为 220 ~ 450 nm，扫描间隔 5 nm；发射波长（E_m）260 ~ 600 nm，扫描间隔 1 nm；扫描速度为 2 400 nm·min^{-1}. 所有水样的三维荧光均需减去空白光谱，以消除拉曼散射的影响[20]；并将发射波长等于激发波长与发射波长等于 2 倍激发波长包围外的区域光谱值赋值为零，以修正瑞利散射的影响[2].

1.5　数据分析

采用 Origin8.0 分析处理数据，SPSS 22.0 对数据进行 Pearson 相关系数的计算，采用 Matlab 进行三维荧光图谱绘制.

2　结果与讨论

2.1　城郊流域与城镇流域的 DOM、CDOM 和 FDOM 的丰度

结果表明（表 1），城镇流域（芦江）水体中 DOC 浓度略高于城郊流域（樟溪），但二者差异不显著（$P > 0.05$），其浓度分别为 0.83 ~ 3.45 mg·L^{-1}、0.84 ~ 3.53 mg·L^{-1}，均值分别为（2.27 ± 0.86）mg·L^{-1}、（1.92 ± 0.65）mg·L^{-1}，变异系数分别为 37.89%、33.85%. 芦江的变异系数略高于樟溪，可能由于芦江受人类活动影响较多，导致其 DOC 浓度波动范围较樟溪更大.

国内外的研究中，一般以 355 nm 处的吸收系数 $a(355)$ 代表有色溶解性有机质（CDOM）相对浓度[21, 22]. $F_n(355)$ 是 $E_x = 355$ nm、$E_m = 450$ nm 时荧光强度，用 $F_n(355)$ 表示荧光溶解性有机质（FDOM）的相对浓度[23, 24]. 本研究也用 $a(355)$ 和 $F_n(355)$ 代表 CDOM 和 FDOM 的相对浓度. 结果显示，城镇化程度较高的芦江河流水体中的 CDOM 和 FDOM 相对浓度显著高于樟溪，其 CDOM 和 FDOM 的浓度均值分别为樟溪的 2.6 倍和 2.3 倍. $a_g^*(355)$ 是 CDOM 与 DOC 浓度之比，该值表示 CDOM 在 DOM 中所占比例[25, 26]. 樟溪的 $a_g^*(355)$ 值为 0.00 ~ 1.18 L·(mg·m)$^{-1}$，芦江的 $a_g^*(355)$ 值为 0.54 ~ 1.61 L·(mg·m)$^{-1}$，芦江水体的 $a_g^*(355)$ 值显著高于樟溪（$P < 0.05$）. 综上所述，芦江水体的 DOC、CDOM、FDOM 浓度以及 CDOM 所占比值都高于樟溪，这可能与前者的城镇化水平较高有关，区域内频繁的工业活动带来更多的外源性 DOM. 水体中的 DOC 与 CDOM 和 FDOM 之间往往存在显著的正相关关系[27~29]. 本研究结果也表明，CDOM 和 FDOM 均与 DOC 呈显著正相关（$P < 0.05$）（图 2）.

表 1　$a(355)$、$F_n(355)$、DOC、$a_g^*(355)$ 范围及均值描述统计

Table 1　Descriptive statistics of range and average concentrations of DOC, $a(355)$, $F_n(355)$, and $a_g^*(355)$

样点	$a(355)$/m^{-1}		$F_n(355)$		DOC/mg·L^{-1}		$a_g^*(355)$/L·(mg·m)$^{-1}$	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
樟溪	0.00 ~ 1.52	0.82 ± 0.55	5.76 ~ 31.17	18.22 ± 6.44	0.84 ~ 3.53	1.92 ± 0.65	0.00 ~ 1.18	0.43 ± 0.33
芦江	0.99 ~ 3.66	2.16 ± 0.82	13.57 ~ 58.76	41.02 ± 16.83	0.83 ~ 3.45	2.27 ± 0.86	0.54 ~ 1.61	1.02 ± 0.36

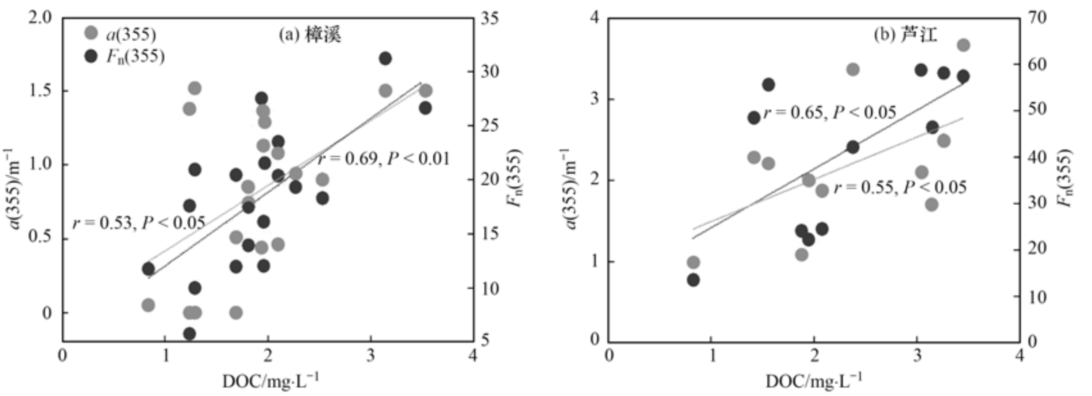

图 2　CDOM、FDOM 与 DOC 的相关性分析

Fig. 2　Correlation analysis between CDOM, FDOM, and DOC

2.2 城郊流域与城镇流域 DOM 的 SUVA 值

通过 DOM 的吸收光谱特性可了解 DOM 的性质和结构特征. $SUVA_{254}$为 254 nm 处 UV 的吸收系数与 DOC 浓度之比，可表示 DOM 的芳香性，该值越大，表明芳香化程度越高[30]. $SUVA_{260}$为 260 nm 处 UV 的吸光系数与 DOC 浓度之比，用来表示 DOM 中疏水性组分的含量，$SUVA_{260}$的值越大，表明 DOM 疏水组分所占比例越高[31]. 城镇流域(芦江)的 $SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{260}$ 均显著高于城郊流域的樟溪($P<0.05$，表 2)，表明芦江水体中 DOM 的芳香化程度和 DOM 的疏水组分比例远高于樟溪.

表 2　$SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{260}$ 范围及均值描述统计

Table 2　Descriptive statistics for range and average concentrations of $SUVA_{254}$ and $SUVA_{260}$

样点	$SUVA_{254}$		$SUVA_{260}$	
	范围	均值	范围	均值
樟溪	0.78 ~ 4.14	2.38 ± 0.83	0.71 ~ 3.98	2.22 ± 0.77
芦江	3.94 ~ 10.59	5.65 ± 1.83	3.38 ~ 8.23	4.69 ± 1.32

如图 3 所示，芦江与樟溪水体 DOM 的 $SUVA_{254}$ 与 $SUVA_{260}$ 都呈极显著正相关($P<0.01$)，表明水体的芳香性结构与疏水性组分所占比例关系密切，即芳香性结构均主要存在于疏水性组分当中，此结果与江韬等人的研究结果相似[9]. 本研究发现，人类活动越频繁，流域水体中的 SUVA 值越高，水体 DOM 的芳香化程度和 DOM 的疏水性组分比例越高.

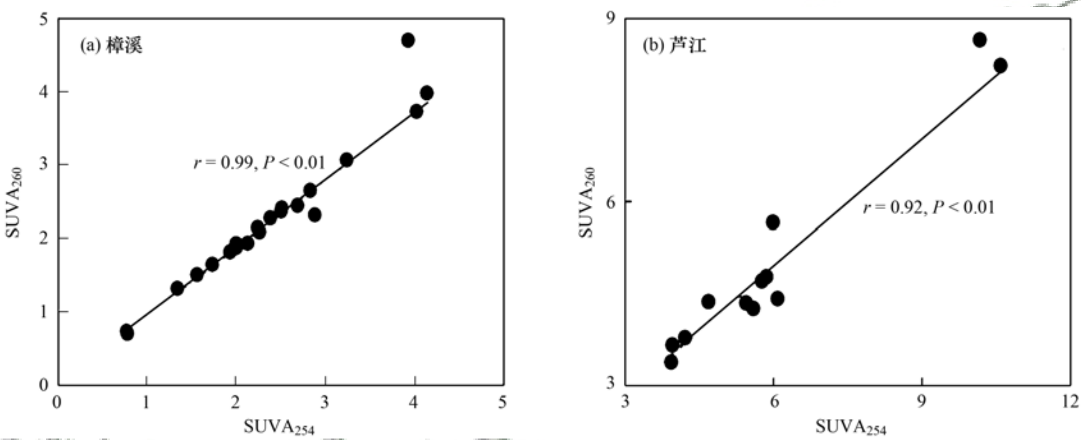

图 3　$SUVA_{260}$ 与 $SUVA_{254}$ 的相关性分析

Fig. 3　Correlation analysis between $SUVA_{260}$ and $SUVA_{254}$

2.3 DOM 的荧光特性

2.3.1 荧光峰

樟溪与芦江各采样点 DOM 的三维荧光光谱图类似，主要为 4 个峰. 在两条河流中各选择一个有代表性的样点绘制三维荧光光谱图，如图 4 所示. 其中，荧光峰 A (E_x/E_m = 220 ~ 250/380 ~ 480 nm) 为紫外光区类富里酸荧光峰，荧光峰 C (E_x/E_m = 260 ~ 360/380 ~ 480 nm) 为可见光区类富里酸荧光峰，荧光峰 A 和 C 共同组成类腐殖质组分；荧光峰 B (E_x/E_m = 220 ~ 240/300 ~ 380 nm) 为类酪氨酸荧光峰，荧光峰 T (E_x/E_m = 260 ~ 290/310 ~ 360 nm) 为类色氨酸荧光峰，荧光峰 B 和 T 为类蛋白质组分[32, 33]. 类腐殖质组分主要来自于陆源输入的腐殖类物质，类蛋白组分主要是由浮游植物和微生物的作用所产生，但也会受到外源生活污水排放和农业用水的影响[34]. 芦江水体 DOM 中类蛋白物质 (Peak B 和 Peak T) 的荧光强度大于樟溪，表明芦江水体中类蛋白物质含量较高，可能与快速的城镇化发展导致生活污水和农业用水排放量增加有关，此外随着大量氮、磷等营养物质排放到水体中，促使微生物和浮游植物代谢活跃，有助于产生类蛋白物质.

2.3.2 荧光参数

荧光指数(FI)是指在激发光谱为 370 nm 时，470 nm 处发射光谱的荧光强度与 520 nm 处发射光谱的荧光强度的比值，已被广泛地用来区分 DOM 的主要来源，例如：主要由微生物或藻类活动所产生的内源性 DOM(FI > 1.9)和以陆源输入为主的外源性 DOM(FI < 1.4)[35, 36]. 结果显示，樟溪的 FI 值为 1.42 ~ 1.99(均值 1.68 ± 0.13)，芦江的 FI 值

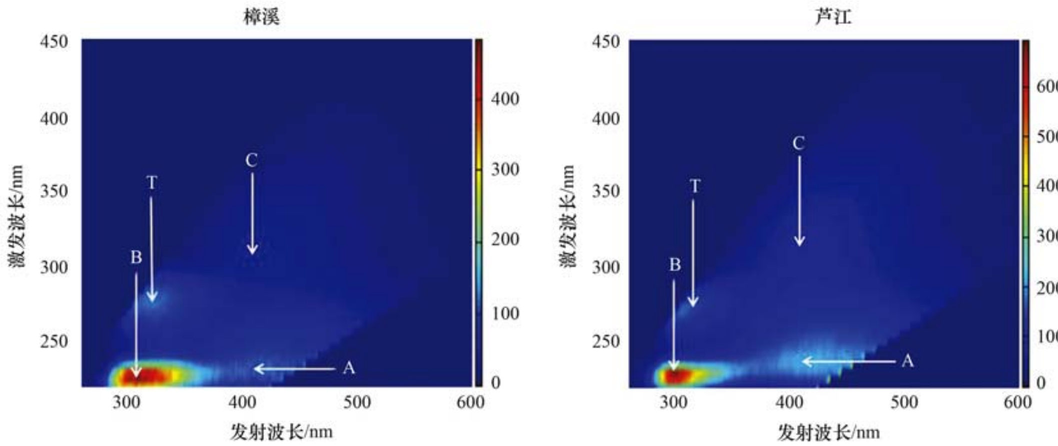

图 4　不同类型水体 DOM 的典型荧光光谱

Fig. 4　Typical fluorescence spectra of DOM in different types of water

为 1.62 ~ 1.88(均值 1.75 ± 0.07)，两条河流无显著性差异($P > 0.05$)．其中，樟溪有一个样点的 FI 值大于 1.9，表明这个样点的 DOM 来源主要为微生物或藻类活动所产生的内源性 DOM，此样点周围有一所学校且农业用地居多，频繁的人类活动可能导致水体 DOM 类蛋白组分的增加，从而水体中的 DOM 大多以内源性 DOM 为主[31]；其余样点的 FI 值都在 1.4 ~ 1.9 之间，表明这些样点的 DOM 来源组成是混合型的，既包含内源性 DOM，也包含以陆源输入为主的外源性 DOM[图 5(a)]．而芦江所有样点的 FI 值全都在 1.4 ~ 1.9 之间，表明芦江 DOM 的来源组成全部是混合型的[图 5(a)]．由于芦江所有样点的 DOM 来源均是内、外源混合型，所有样点的 FI 值分布较为集中且均值高于樟溪，这可能与人类的频繁活动有关．而属于城郊流域的樟溪，DOM 来源组成呈现出两种不同的类型，并且样点的 FI 值分布比较分散，波动较大，这可能与个别样点受人类活动影响较大有关．

腐殖化指数(HIX)是指在激发光谱为 255 nm 时，435 ~ 480 nm 发射光谱值的和与 300 ~ 345 nm 发射光谱值的和的比值[37]．结果表明，樟溪的 HIX 值范围为 0.35 ~ 2.66(均值 1.49 ± 0.50)，芦江的 HIX 值为 1.15 ~ 2.16(均值 1.80 ± 0.30)，两条河流的 HIX 值差异不显著($P > 0.05$)．HIX 值通常用来表征 DOM 的腐殖化程度，HIX 值越高表明腐殖化程度越高，DOM 较稳定[37]．本研究结果显示，芦江与樟溪水体的 HIX 值均小于 3[图 5(b)]，表明两条河流的腐殖化程度相对较低，DOM 较不稳定．但芦江水体 HIX 均值高于樟溪，样点间数值分布比较集中且波动较小，表明芦江水体中 DOM 具有更强的腐殖化和芳香性特征．

自生源指数(BIX)是指在激发光谱为 310 nm 时，380 nm 处发射光谱的荧光强度与 430 nm 处发射光谱的荧光强度的比值，是反映水体 DOM 自生来源相对贡献的指示者[38]．当 BIX < 0.8 时，DOM 中自生组分贡献较少，而 BIX > 0.8 则表示 DOM 中存在较多的自生源组分[36]．樟溪与芦江 BIX 值的范围分别为 0.73 ~ 0.91 和 0.76 ~ 1.05，均值分别

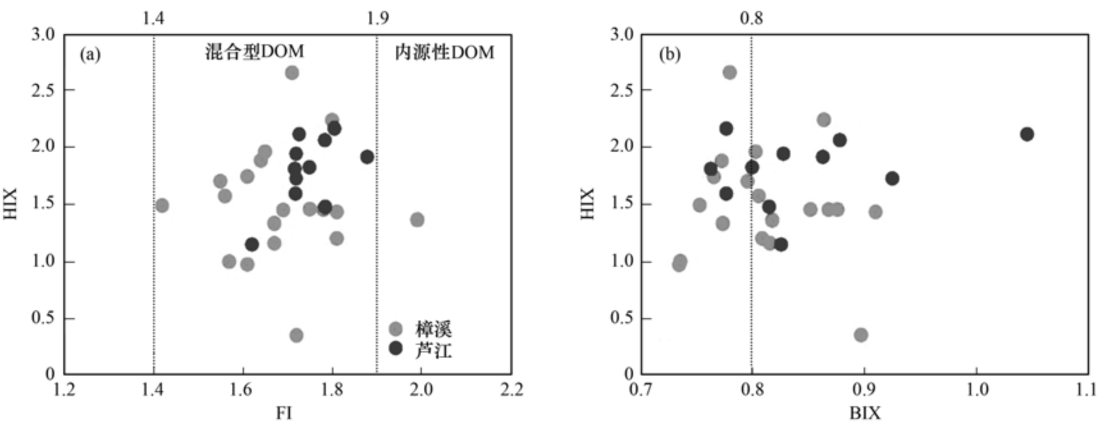

图 5　水体 DOM 的 FI-HIX 和 BIX-HIX 分布

Fig. 5　Distribution of FI-HIX and BIX-HIX values of the water DOM in Zhangxi River and Lujiang River

为 0.81 ± 0.05 和 0.85 ± 0.08，差异不显著（$P > 0.05$），樟溪 52.6% 的样点的 BIX 值大于 0.8，而芦江 63.6% 的样点 BIX 值高于 0.8 [图 5(b)].

2.4 城郊流域与城镇流域的重金属丰度

图 6 为 2 个流域重金属浓度统计分布图，结果表明，城镇河流（芦江）水体中 As、Cu 和 Mn 的浓度显著高于城郊河流（樟溪）（$P < 0.05$）. 其中，芦江水体 As 浓度均值是樟溪的 1.4 倍，而 Cu 和 Mn 浓度均值分别为樟溪的 2.8 倍和 2.7 倍. 城镇河流（芦江）水体中 Zn 和 Pb 浓度均值分别为（4.01 ± 4.93）$\mu g \cdot L^{-1}$、（0.12 ± 0.10）$\mu g \cdot L^{-1}$，均略高于城郊河流（樟溪）. 而 Cr 是个例外，虽然樟溪水体中 Cr 含量显著高于城镇河流（芦江）（$P < 0.05$），但二者的浓度均低于 0.01 $mg \cdot L^{-1}$（国家地表水 I 类标准），表明 2 个流域中 Cr 污染较轻，城郊河流 Cr 浓度高于城镇河流，可能与其背景值有关（而城镇河流中尚无 Cr 污染源）. 研究表明，城市化区域的人为活动可以显著增加水体中重金属浓度[16]. 本研究结果也发现城镇化程度高的芦江流域水体中显示出较高的重金属浓度.

2.5 DOM 与重金属含量的相关性分析

DOC、$SUVA_{254}$、CDOM、FDOM、FI、HIX 和 BIX 与重金属元素 As、Cu、Zn、Pb、Mn 和 Cr 之间的相关性分析结果表明，樟溪水体中 Mn 与 DOC、CDOM、FDOM、FI 和 BIX 呈显著正相关（$P < 0.05$）；Cu 和 Zn 均与 DOC 呈极显著正相关（$P < 0.01$），并且 Cu 还与 FDOM 呈显著正相关；Pb 只与 FDOM 呈显著负相关，而元素 As 和 Cr 与 DOM

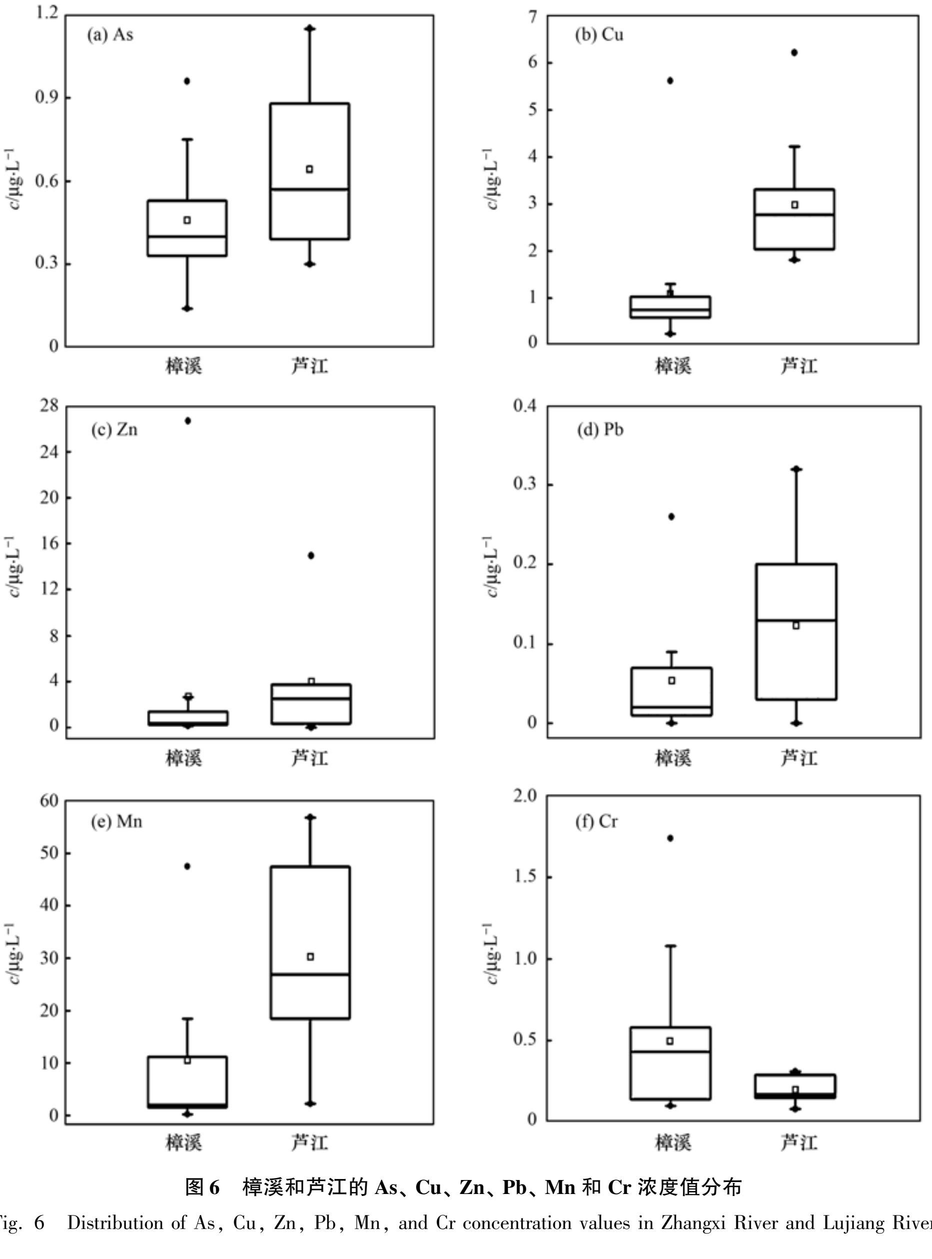

图 6 樟溪和芦江的 As、Cu、Zn、Pb、Mn 和 Cr 浓度值分布

Fig. 6 Distribution of As, Cu, Zn, Pb, Mn, and Cr concentration values in Zhangxi River and Lujiang River

的这些参数均无显著相关性(表3). 研究发现，朝鲜半岛西南部的 Hwangryong River 水体中 DOM 与 Mn 之间存在正相关关系[39]，本研究结果与其类似，樟溪河流 DOM 与元素 Mn 也具有强烈的正相关关系. 此外，本研究的樟溪水体中 DOM 与 Cu 和 Zn 也呈显著正相关.

表 3　樟溪 DOM 各项参数与重金属元素的相关性分析1)

Table 3　Correlation analysis between DOM characteristics and heavy metals in Zhangxi River

	As	Cu	Zn	Pb	Mn	Cr
DOC	0.002	0.684**	0.594**	−0.269	0.743**	0.138
$SUVA_{254}$	0.345	−0.196	−0.254	−0.232	0.020	0.187
$a(355)$	−0.075	0.356	0.258	−0.380	0.558**	0.336
$F_n(355)$	0.374	0.398*	0.288	−0.395*	0.728**	0.060
FI	0.322	0.229	0.196	−0.223	0.464*	0.057
HIX	−0.048	0.002	−0.029	−0.042	−0.133	0.340
BIX	−0.088	0.331	0.308	−0.251	0.450*	0.180

1) * 表示在 0.05 水平(单侧)上显著相关；* * 表示在 0.01 水平(单侧)上极显著相关，下同

城镇河流(芦江)的 DOM 与重金属的相关性分析结果见表 4，芦江水体 DOM 与重金属元素 Cu、Mn 和 Cr 之间呈显著正相关($P < 0.05$)，而元素 As、Zn 和 Pb 只与一、两种 DOM 参数之间存在相关性，表明芦江水体中 DOM 对 As、Zn 和 Pb 的影响较小. 有研究表明，人类活动所产生的大量生活污水以及工农业废水排放到水体中，会影响 DOM 与重金属元素之间的关系[22,39]. 本研究发现，城镇河流(芦江)受人类活动影响频繁，水体中的 DOM 与每种重金属元素之间均存在显著相关性，并且与 Mn、Cu 和 Zn 的相关性系数明显高于樟溪.

表 4　芦江 DOM 各项参数与重金属元素的相关性分析

Table 4　Correlation analysis between DOM characteristics and heavy metals in Lujiang River

	As	Cu	Zn	Pb	Mn	Cr
DOC	0.754**	0.703**	0.457	0.114	0.809**	0.728**
$SUVA_{254}$	0.107	−0.163	−0.342	0.074	−0.073	−0.316
$a(355)$	0.467	0.752**	0.877**	0.577*	0.638*	0.578*
$F_n(355)$	0.879**	0.676*	0.394	0.432	0.879**	0.471
FI	0.440	0.738**	0.624*	0.455	0.644*	0.710**
HIX	0.492	0.429	0.283	0.493	0.617*	0.190
BIX	0.250	0.053	−0.049	0.292	0.290	0.196

3　结论

(1)城镇化程度显著影响流域水体 DOM 浓度和性质，城镇流域(芦江)水体的 CDOM 和 FDOM 相对浓度显著高于城郊流域(樟溪).

(2)三维荧光光谱分析 CDOM 的组分结果表明，樟溪和芦江水体中 CDOM 的主要成分为类富里酸物质、类酪氨酸物质、类色氨酸物质，城镇化程度高的流域水体呈现出较高的类蛋白组分含量.

(3)CDOM 的各项荧光参数结果表明，城镇化程度较高的流域水体中 CDOM 显示出较高的腐殖化程度与芳香性度.

(4)城镇化程度显著影响水体中重金属浓度，受人类活动影响越频繁，城镇化程度越高的水体(芦江)中重金属的浓度也越高.

(5)DOM 各项参数与重金属的相关性分析显示，城镇化程度越高的河流，CDOM 与重金属之间的联系越密切.

参考文献：

[1] Park J H, Kalbitz K, Matzner E, *et al*. Resource control on the production of dissolved organic carbon and nitrogen in a deciduous forest floor[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2002, **34**(6): 813-822.

[2] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al*. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(24): 5701-5710.

[3] Borisover M, Laor Y, Parparov A, *et al*. Spatial and seasonal patterns of fluorescent organic matter in Lake Kinneret (Sea of Galilee) and its catchment basin[J]. Water Research, 2009, **43**(12): 3104-3116.

[4] Vazquez E, Amalfitano S, Fazi S, *et al*. Dissolved organic matter composition in a fragmented Mediterranean fluvial system under severe drought conditions[J]. Biogeochemistry, 2011, **102**(1-3): 59-72.

[5] Prasad M, Xu H Y, Saxena S. Multi-component sorption of Pb

(Ⅱ), Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) onto low-cost mineral adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **154**(1-3): 221-229.

[6] Ferrand E, Dumat C, Leclerc-Cessac E, *et al*. Phytoavailability of zirconium in relation to its initial added form and soil characteristics[J]. Plant and Soil, 2006, **287**(1-2): 313-325.

[7] Baken S, Degryse F, Verheyen L, *et al*. Metal complexation properties of freshwater dissolved organic matter are explained by its aromaticity and by anthropogenic ligands[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(7): 2584-2590.

[8] Kikuchi T, Fujii M, Terao K, *et al*. Correlations between aromaticity of dissolved organic matter and trace metal concentrations in natural and effluent waters: a case study in the Sagami River Basin, Japan [J]. Science of the Total Environment, 2017, **576**: 36-45.

[9] Jiang T, Skyllberg U, Björn E, *et al*. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) and relationship with dissolved mercury in Xiaoqing River-Laizhou Bay estuary, Bohai Sea, China [J]. Environmental Pollution, 2017, **223**: 19-30.

[10] 王桂新. 城市化基本理论与中国城市化的问题及对策[J]. 人口研究, 2013, **37**(6): 43-51.
Wang G X. The basic theory of urbanization and problems and countermeasures of China's urbanization [J]. Population Research, 2013, **37**(6): 43-51.

[11] 杨旭, 袁崇法, 白南风, 等. 第一部分 2013 中国城市发展报告(中文版)[R]. 中国城市科学发展综合评价报告, 2013.

[12] Cilliers S S, Bredenkamp G J. Vegetation of road verges on an urbanisation gradient in Potchefstroom, South Africa [J]. Landscape and Urban Planning, 2000, **46**(4): 217-239.

[13] 李贞, 刘静艳, 张宝春, 等. 广州市城郊景观的生态演化分析[J]. 应用生态学报, 1997, **8**(6): 633-638.
Li Z, Liu J Y, Zhang B C, *et al*. Ecoevolutionary analysis of Guangzhou suburban landscape[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 1997, **8**(6): 633-638.

[14] Wang Y Q, Moskovits D K. Tracking fragmentation of natural communities and changes in land cover: applications of Landsat data for conservation in an urban landscape (Chicago Wilderness)[J]. Conservation Biology, 2001, **15**(4): 835-843.

[15] 于会彬, 高红杰, 宋永会, 等. 城镇化河流 DOM 组成结构及与水质相关性研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(2): 435-441.
Yu H B, Gao H J, Song Y H, *et al*. Study on composition structure of DOM and its correlation with water quality in an urbanized river[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(2): 435-441.

[16] Yu S, Wu Q, Li Q L, *et al*. Anthropogenic land uses elevate metal levels in stream water in an urbanizing watershed[J]. Science of the Total Environment, 2014, **488-489**: 61-69.

[17] 宁波市鄞州区地方志办公室. 鄞州年鉴. 2016[M]. 北京:方志出版社, 2016.

[18] 宁波市北仑区统计局. 2016 北仑统计年鉴[EB/OL]. http://blxxgk. bl. gov. cn/xxgk/jcms_files/jcms1/web38/site/art/2017/10/18/art_6610_89288. html, 2017-10-18.

[19] 曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 等. 城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性:以宁波市北仑区芦江为例[J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1560-1567.
Cao C L, Liang M Q, He G Y, *et al*. Fluorescent dissolved organic matter and its correlation with water quality in a urban river: A case study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo [J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1560-1567.

[20] Murphy K R, Hambly A, Singh S, *et al*. Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: toward a unified PARAFAC model [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(7): 2909-2916.

[21] 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.

[22] 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): 51-59.
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): 51-59.

[23] 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.

[24] 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.

[25] 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.
Li L L, Jiang T, Yan J L, *et al*. Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils and sediments of typical water-level fluctuation zones of Three Gorges Reservoir Areas [J]. Environmental Science, 2014, **35**(3): 933-941.

[26] 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.
Li L L, Jiang T, Lu S, *et al*. Using Ultraviolet-Visible (UV-Vis) absorption spectrum to Estimate the dissolved organic matter (DOM) concentration in water, soils and sediments of typical water-level fluctuation zones of the Three Gorges Reservoir Areas [J]. Environmental Science, 2014, **35**(9): 3408-3416.

[27] Spencer R G M, Butler K D, Aiken G R. Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2012, **117**(G3): G03001.

[28] Kowalczuk P, Zabłocka M, Sagan S, *et al*. Fluorescence measured in situ as a proxy of CDOM absorption and DOC concentration in the Baltic Sea[J]. Oceanologia, 2010, **52**(3): 431-471.

[29] Yang L Y, Hong H S, Chen C T A, *et al*. Chromophoric dissolved organic matter in the estuaries of populated and mountainous Taiwan[J]. Marine Chemistry, 2013, **157**: 12-23.

[30] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic

substances[J]. Environmental Science & Technology, 1994, **28** (11): 1853-1858.

[31] 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.
Wang Q L, Jiang T, Zhao Z, *et al*. Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and fluorescence spectral characteristics of soil dissolved organic matter (DOM) in typical agricultural watershed of Three Gorges Reservoir region[J]. Environmental Science, 2015, **36** (3): 879-887.

[32] 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.

[33] 田雨, 王学东, 陈潇霖, 等. 土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2338-2344.
Tian Y, Wang X D, Chen X L, *et al*. Fluorescence spectroscopic characteristics and Cu^{2+}-complexing ability of soil dissolved organic matter[J]. Environmental Science, 2016, **37** (6): 2338-2344.

[34] 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.
Gao J, Jiang T, Li L L, *et al*. Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils of water-level fluctuation zones of the Three Gorges Reservoir region[J]. Environmental Science, 2015, **36** (1): 151-162.

[35] 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.

[36] 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.

[37] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(4): 742-746.

[38] Wilson H F, Xenopoulos M A. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter[J]. Nature Geoscience, 2009, **2**(1): 37-41.

[39] Park J H. Spectroscopic characterization of dissolved organic matter and its interactions with metals in surface waters using size exclusion chromatography[J]. Chemosphere, 2009, **77**(4): 485-494.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 5

May 15, 2018

CONTENTS