

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律	刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)
太原冬季 PM _{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征	杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪娉, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)
盘锦市冬季 PM _{2.5} 水溶性离子特征及来源分析	张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)
广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析	古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)
热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋基烯的排放特征	金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)
天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用	蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬乐 (2548)
亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较	朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)
京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估	卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)
北京北运河河流生态系统健康评价	顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)
长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析	董磊, 汤显强, 林莉, 郇超, 黎睿, 吴敏 (2588)
福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征	张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张炯 (2600)
三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价	方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)
三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征	潘婊娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)
基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源	孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)
天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响	孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧赞 (2632)
重庆雪玉洞滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义	曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)
岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例	刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九继, 王正雄, 段世辉 (2651)
托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义	李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)
五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响	彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)
西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例	张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)
四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子	郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)
营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验	王梦梦, 张伟, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)
植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响	刘森, 陈开宁 (2706)
江汉平原水稻季灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险	华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪媛 (2715)
冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除	柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)
臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制	董秉直, 高昊旻, 胡孟柳 (2732)
中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性	于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)
海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能	曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)
玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性	龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)
硝化细菌的培养及包埋固定化中试	杨宏, 胡银龙 (2763)
不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能	安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)
高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律	詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)
污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化	李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)
丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响	高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)
同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析	孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)
四环素对人工粪堆好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响	时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)
长期定位有机物还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响	袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)
菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)
¹³ C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入	孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)
西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响	杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)
江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布	吕建树, 何华春 (2853)
黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布	于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)
典型小城市土壤重金属空间异质性及其风险评价: 以临安市为例	郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林于也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)
西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价	周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)
典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及其风险评价	张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)
生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响	黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)
厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响	王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)
矿业活动影响稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险	田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)
硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响	刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)
吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征	李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)
喷施锌肥对油菜镉锌生物可给性的影响	王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)
贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征	许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)
废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险	付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)
县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态	孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)
颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响	严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)
防晒剂的海洋环境行为与生物毒性	朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)
《环境科学》征订启事 (2527)	《环境科学》征稿简则 (2723)
信息 (2826, 2852, 2910)	

岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源：以金佛山碧潭河为例

刘跃¹, 贺秋芳^{1,2*}, 刘宁坤¹, 刘九缠¹, 王正雄¹, 段世辉¹

(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)

摘要: 岩溶水体中的有机碳汇是岩溶碳汇的重要组成部分, 为探明地处亚热带的岩溶地表河——碧潭河水体 CDOM 的组成及来源, 于 2017 年 1~3 月开展从上游至下游 9 个点位的调查, 利用三维荧光光谱结合紫外-可见吸收光谱以及常规水化学指标, 分析碧潭河 CDOM 组成和来源及其影响因素。结果表明: ①碧潭河水体中 HCO_3^- 的质量分数 > 70%、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的质量分数 > 80%, 为主要阴阳离子, 水化学性质主要受岩石风化作用的影响; ②水体 CDOM 在旱季主要由类腐殖酸(C1)、类富里酸(C2)和类酪氨酸(C3)组成, FI、BIX、HIX 以及 $\beta:\alpha$ 的平均值分别为 2.06、0.87、4.35 和 0.69, 较高的 FI、BIX、 $\beta:\alpha$ 以及较低的 HIX 显示碧潭河水体 CDOM 在旱季整体而言具有较强的自生源特征; ③水体中 DIC 质量浓度与 C2、C3 荧光强度得分的相关性系数分别为 0.515 ($P < 0.05$) 和 0.644 ($P < 0.01$), 表明水生生物光合作用固定 DIC 对水体中 CDOM 的形成起到重要作用, 该过程是对岩石风化碳汇的转换和稳定。

关键词: 岩溶地表河; 有色溶解有机质 (CDOM); 三维荧光光谱; 平行因子分析; 紫外-可见吸收光谱; 岩溶水化学; 碧潭河
中图分类号: X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2018)06-2651-10 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.201711106

Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season: A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain

LIU Yue¹, HE Qiu-fang^{1,2*}, LIU Ning-kun¹, LIU Jiu-chan¹, WANG Zheng-xiong¹, DUAN Shi-hui¹

(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 Resource & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: Since resistant dissolved organic matter (RDOM) plays a critically important role in a karst carbon sink, one of the most important continental carbon sinks, research focusing on the origination, transportation, and translation of RDOM in a karst water system is important. Currently, 3D-fluorescence EEMs are used to detect the composition and origination of chromophoric dissolved organic matter (CDOM), an important part of RDOM. This is a very fast and efficient method for CDOM analysis. In this study, 3D-fluorescence EEMs combined with UV-visible absorption spectrum were used to analyze the composition and origination of CDOM in the Bitan River at Jinfo Mountain. Samples were collected from nine sampling sites from January to March 2017 and analyzed with CDOM EEMs and UV-visible absorption spectrums. In addition hydrochemical characteristics were determined and then samples were stimulated with PARAFAC to detect the chromophoric fluorescent groups and indexes. The PARAFAC stimulation revealed three chromophoric fluorescent groups in which fulvic acid was the largest component, accounting for about 44%, with a humic acid content of about 32% and tyrosine-like acid content of about 24%. Four indexes: FI, BIX, HIX, and $\beta:\alpha$, were calculated, and the mean values were 2.06, 0.87, 4.35 and 0.69, which showed relatively high FI, BIX, and $\beta:\alpha$ values and a low HIX value, implying that the CDOM was autochthonous and originated from microbes and aquatic plants in the dry season. The spatial dynamic of the index revealed an increased BIX and decreased HIX from the upstream area to the downstream area, implying the impact of land-use and human activities. The forest soil input more humic acid and agriculture input more N and P resulting in flourishing aquatic plants and microbes. Moreover, the correlation coefficients of DIC and humic acid, tyrosine-like acid were 0.515 ($P < 0.05$) and 0.644 ($P < 0.01$), from which it could be inferred that DIC contributed to CDOM formation. The conclusions of this study revealed that DIC would be fixed by karst water aquatic plants and microbes and then sink as autochthonous CDOM and become part of karst water carbon sink.

Key words: karst surface river; chromophoric dissolved organic matter (CDOM); EEMs; PARAFAC; UV-visible absorption spectrum; karst hydrochemistry characteristics; Bitan River

收稿日期: 2017-11-12; 修订日期: 2017-12-14

基金项目: 重庆自然科学基金项目 (CSTC2017JCYJY0003); 中央高校基本科研业务费专项 (XDJK2017D024)

作者简介: 刘跃 (1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶学与环境变化, E-mail: 18716638665@163.com

* 通信作者, E-mail: hqfeddy@swu.edu.cn

全球变暖使有关碳循环的研究成为当前全球变化的热点关注问题. 近些年的研究表明, 耦合水生光合作用的碳酸盐风化碳汇是重要的稳碳和固碳机制^[1], 该过程产生的有机质有很大一部分以溶解有机质(dissolved organic matter, DOM)的形式沉积下来, 形成稳定的内源有机碳, 成为遗漏碳汇的重要组成部分^[2]. 因此, 了解 DOM 对于了解全球碳循环及岩溶碳汇的稳定性都具有重要意义.

目前, 岩溶区有关 DOM 的研究主要集中于通过碳稳定同位素法、C/N 值法^[3]以及生物标记物等方法对 DOM 的来源、分布规律以及迁移特征进行示踪^[4~6], 对 DOM 的组成特征缺乏整体性的认识, 且 C/N 值法和碳同位素法因在水生环境中易受微生物降解作用的影响而存在指向性模糊、重叠的局限, 难以准确表明内源与外源的差异^[7]. 有色溶解有机质(chromophoric dissolved organic matter, CDOM)是 DOM 中能强烈吸收紫外光及蓝光并着色的部分, 主要由腐殖酸、富里酸、脂肪族及芳香烃类系列物质组成, 结构相当复杂. 且 CDOM 是一类荧光物质, 在紫外光的激发下会发出长于激发波长的荧光^[8]. 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 CDOM 分析中具有成本低、操作简单、信息量大、灵敏度高且不破坏样品结构等优点被广泛应用^[9]. 利用三维荧光光谱法结合紫外可见吸收光谱, 可以快速便捷地分辨出土壤及水域 CDOM 的荧光特征及来源, 该方法在中国黄海海域^[10]、长江流域^[11]、辽河流域^[12]以及

大型水库消落带^[13]等地区都得到运用.

三维荧光光谱法在岩溶区 CDOM 的研究中也有所发展. Birdwell 等^[14]对意大利 Frassassi、美国 Lower Kane 等岩溶洞穴的研究表明, 洞穴水体中的 CDOM 具有强烈的内源微生物荧光特征; 卢晓漩等^[15]对桂林五里峡水库的研究发现, 冬季水库水体的 CDOM 也具有明显的自生源特征, 微型光和生物对水体 CDOM 的形成起到至关重要的作用; 姚昕等^[16]对桂林板寨底岩溶地下河 CDOM 的来源进行分析, 发现 CDOM 以陆源腐殖质荧光组分为主, 夏季丰水期外源输入对地下水系统 CDOM 的影响显著.

综上所述, 目前针对岩溶水体 CDOM 的研究较多, 加之岩溶水文系统本身的结构多样, 有必要在不同种类的岩溶水体中开展研究. 本文对 2017 年旱季金佛山碧潭河进行月度采样, 运用 PARAFAC 模型解析三维荧光光谱, 分析水体 CDOM 的荧光及紫外可见吸收光谱特征, 探究岩溶地表河 CDOM 的组成特征及来源, 并结合岩溶水体的水化学特征和流域内的人类活动分析其影响因素, 以期对岩溶区 CDOM 的生物地球化学循环以及岩溶碳汇的稳定性评估提供基础数据.

1 研究区概况

金佛山(28°50'~29°20'N, 107°00'~107°20'E)位于四川盆地南缘川黔交界地带, 重庆市东南部南川区境内, 主峰风吹岭海拔2 238.2 m. 在地质构

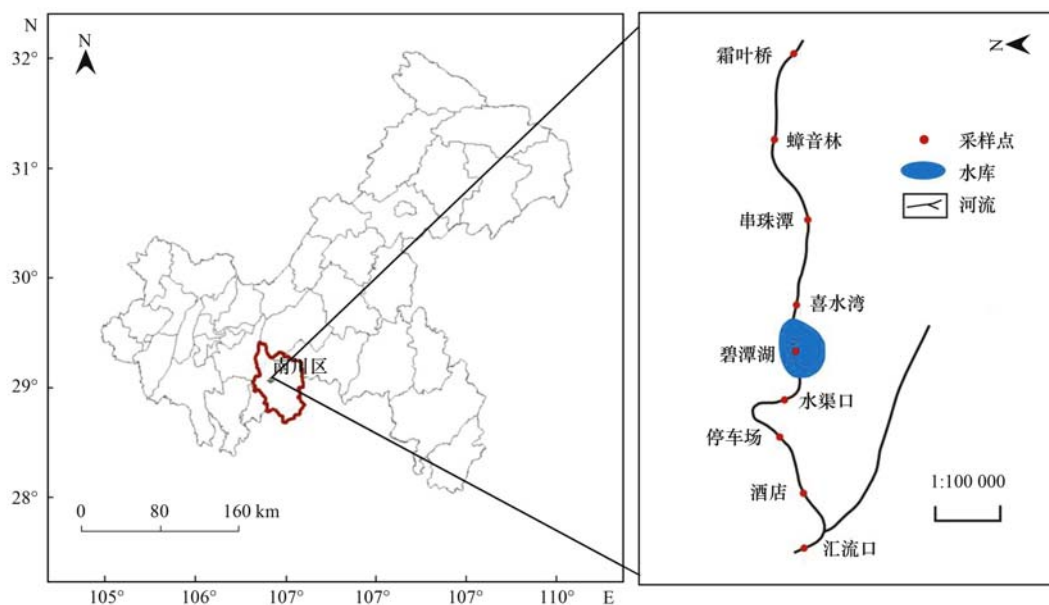


图1 研究区位置及采样点分布示意

Fig. 1 Map of the study area location and sampling point distribution

造上金佛山处于宽缓向斜的轴部, 山体上部由二叠系灰岩构成, 中部由志留系的页岩、粉砂岩构成, 出露标高为1 000 ~ 1 500 m; 山体下部由寒武系白云岩和奥陶系石灰岩构成. 金佛山地处亚热带季风气候区, 由于山体相对高差大, 山地垂直气候分带明显, 亚热带季风性湿润气候为山体下部的气候类型, 温带气候的某些特征在山体上部出现, 多年平均气温 8.2℃, 降水量1 434.5 mm, 降水集中分布于4 ~ 10月^[17]. 土壤类型由下到上依次为黄壤、暗黄壤、黄棕壤、棕壤和山地草甸土, 植被类型由常绿阔叶-落叶阔叶混交林、暖性落叶阔叶林过渡到落叶阔叶林, 山顶零星分布亚高山草甸^[18]. 碧潭河发源于二叠系上统长兴组灰岩区, 途径南川区、涪陵区最终汇入乌江. 全长约 19.3 km, 全年平均流量约 336 L·s⁻¹.

2 材料与方法

2.1 基本水化学指标的测定

利用德国的多参数水质分析仪 (WTW3430) 现场测定水体的 pH、水温、溶解氧、电导率 (EC)、溶解性固体总量 (TDS) 等指标, 测试精度分别为 0.01、0.01℃、0.01 mg·L⁻¹、0.1 μS·cm⁻¹、0.1. 使用碱度计 (德国默克公司) 滴定水样的 HCO₃⁻, 精度 0.1 mmol·L⁻¹. 采集水样之前均先用水样将采样瓶润洗 3 遍. 取 500 mL 水样于聚乙烯瓶中, 用于主要阴离子的测试; 用醋酸纤维膜 (直径 50 mm, 孔径 0.45 μm) 过滤水样, 取 50 mL 装于事先用酸洗过的聚乙烯瓶中, 之后立即加入 1:1 优级纯硝酸 2 ~ 3 滴, 使水样 pH < 2, 用于阳离子分析. 样品在测试之前均密封冷藏于 4℃ 冰箱中. K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等阳离子利用 ICP-OES (Optima 2100DV, 美国 Perkin-Elmer 公司) 测定, 测试精度为 0.01 mg·L⁻¹, 分析误差 < 5%. SO₄²⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 等阴离子的测试仪器为紫外分光光度计 (UV2450, 日本岛津公司), 其中 NO₃⁻、PO₄³⁻ 测试精度为 0.01 mg·L⁻¹, SO₄²⁻ 测试精度为 0.1 mg·L⁻¹; Cl⁻ 测试采用 AgNO₃ 滴定法. 测试工作在西南大学地球化学与同位素实验室完成.

2.2 光谱测定

水样经 0.45 μm 混合纤维素酯材质的无菌滤膜过滤后用于测定 CDOM 的吸收和荧光光谱. 采用 UV-2450 紫外可见分光光度计, 以超纯水为参照, 用 1 cm 石英比色皿在 200 ~ 800 nm 区间对水样进行扫描, 间隔为 0.5 nm. CDOM 的吸收系数按式 (1)

进行计算和校正^[19]:

$$\alpha(\lambda) = 2.303/L \cdot [A(\lambda) - A(700)] \quad (1)$$

式中, $\alpha(\lambda)$ 是波长 λ 处的光吸收系数 (m⁻¹); $A(\lambda)$ 是波长 λ 处的吸光值; $A(700)$ 用于校正仪器噪声等产生的影响; L 是光程路径 (m). 研究表明可用 α_{355} 表征 CDOM 的质量浓度^[16].

光谱斜率 (S) 以 250 ~ 290 nm 波长作为拟合区间. S 值采用式 (2) 求解^[20]:

$$\alpha(\lambda) = \alpha(\lambda_0) \exp[-S(\lambda - \lambda_0)] + K \quad (2)$$

式中, $\alpha(\lambda)$ 是校正后 λ 波长下的 CDOM 光谱吸收系数 (m⁻¹); $\alpha(\lambda_0)$ 是参考波段 (本文选择 355 nm) 的吸收系数 (m⁻¹), K 为背景常数项. S 是 CDOM 吸收光斜率, S 值是用来表征 CDOM 吸收系数随波长增加而递减的参数, 可用来分析 CDOM 组成的分子量大小, 一些学者的研究显示 CDOM 的组成分子随 S 的减小而增大, 两者存在一定的负相关性^[21].

在进行三维荧光光谱扫描之前先对水样进行吸光度扫描, 确保样品在 230 ~ 500 nm 范围内的吸收系数低于 0.02 cm⁻¹ 以最小化内滤效应. 三维荧光光谱采用具有 700 W 氙灯的 RF-5301PC 荧光分光光度计 (日本, 岛津) 进行测定, 配以 1 cm 的石英比色皿. 以 Mill-Q 超纯水为空白, 在室温下进行荧光扫描. 扫描速度设置为: Fast, 激发波长 (E_x) 范围设置为 220 ~ 500 nm, 间隔 5 nm; 发射波长 (E_m) 设置为 220 ~ 600 nm, 间隔 1 nm, 激发及发射波长的带宽均为 5 nm.

荧光参数可用于鉴别 CDOM 的特征及来源, 本文参考的荧光参数包括 FI、BIX、HIX 及 $\beta:\alpha$. 荧光指数 FI 为激发波长 370 nm 时, 发射波长在 470 nm 和 520 nm (也有研究记录为发射波长 450 nm 和 500 nm^[14]) 处荧光强度的比值, 是表征水体 CDOM 来源的重要指标^[22]. 自生源指标 BIX 通常用来表征水体 CDOM 自生源的贡献率, 是激发波长 310 nm, 发射波长在 380 nm 处的荧光强度与发射波长在 430 nm 处荧光强度的比值^[23]. 腐殖化指数 HIX 是反映水体 CDOM 腐殖化程度的指标, 为激发波长在 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^[24]. 新鲜度指数 $\beta:\alpha$ 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, 是反映新生 CDOM 在整体 CDOM 中所占比例大小的指标^[25].

2.3 数据处理

EEMs 的 PARAFAC 分析运用 Matlab2012a 下

DOMFluor 工具箱,按照 Stemon 的教程进行操作^[26],由于仪器检测精度缘故,采用 EEMcut 函数将 EEMs 中激发波长 $\leq 300\text{ nm}$ 及 $\geq 500\text{ nm}$ 区域剔除.文中采样点分布图采用 ArcGIS 10.0 及 CorelDRAWX 4 绘制,相关性分析采用 SPSS 16.0 和 Origin 9.0 进行拟合.

3 结果与分析

3.1 碧潭河旱季水化学特征

从图 2 可知,研究区岩溶地表水以 HCO_3^- 为主要阴离子,质量分数大于 70%;以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主要阳离子,质量分数大于 80%,其中 Mg^{2+} 的质量分数均小于 30%. $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 的质量分数很低,样点集中于阳离子三角图的右下角,区内水化学类型

为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型和 Ca(Mg)-HCO_3 型,体现出了区内石灰岩及白云岩广布的特点.

吉布斯的半对数坐标图解可以对河水水化学的主要来源进行分析.吉布斯图可以较直观地反映出河水主要组分趋于“降水控制型”、“岩石风化型”或“蒸发-浓缩型”,是定性判断区域岩石、大气降水及蒸发-浓缩作用等对河流水化学影响的重要手段^[27].将碧潭河流域 1~3 月地表水的离子质量浓度值绘制于图 3 中,可以看出,研究区各个采样点样品 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 或 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 的比值均小于 0.2,且都位于图的中部($10^2 \sim 10^3$ 之间),反映出碧潭河流域的水化学类型为“岩石风化型”,说明岩石风化作用对该流域水体的离子组成影响显著.

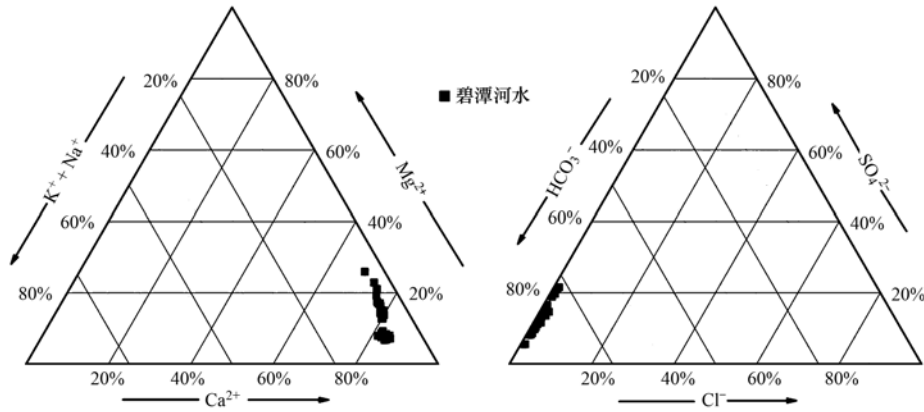


图 2 碧潭河旱季水体 Piper 三线图
Fig. 2 Piper trilinear chart of the Bitan River

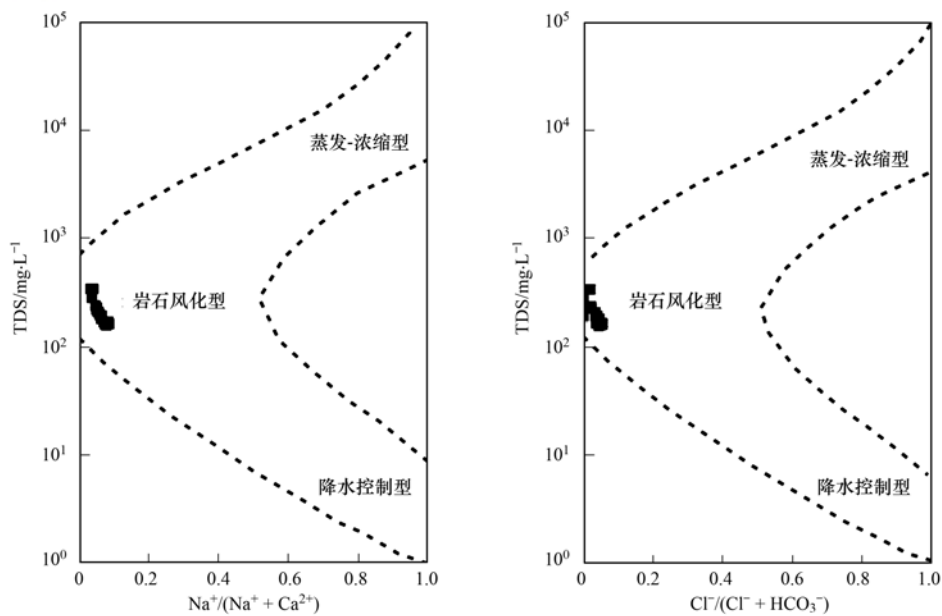


图 3 碧潭河旱季水体 Gibbs 图
Fig. 3 Gibbs graphs of the Bitan River

3.2 碧潭河旱季 CDOM 组成特征

利用 PARAFAC 模型对碧潭河 1~3 月的 CDOM 荧光组分进行识别,发现碧潭河旱季的 CDOM 样品中有 3 个荧光组分(图 4、表 1),分别为 C1(240, 325/425 nm)、C2(355/460 nm)和 C3(225, 275/310 nm)。C1 具有 2 个激发峰和 1 个发射峰,其中 240/425 nm 峰位于传统的 A 峰(230~260/420~460 nm)区域^[14],而 325/425 nm 峰对应于传统的 C 峰(320~360/420~460 nm)区域^[28],主要体现为以富里酸为代表的短波类腐殖质。C2(355/460 nm)位于传统的 C 峰区域(320~360/420~460 nm),主要体现为以腐

殖酸为代表的长波类腐殖质^[29]。C1 和 C2 这两个组分通常代表较难降解的 CDOM,可能来源于陆源,也可能来源于细菌降解过程中呼吸作用的副产物^[30]。组分 C3 同样具有 2 个发射峰和一个激发峰。其中 275/310 nm 峰位于传统的 B 峰区域(270~280/300~315 nm),225/310 nm 峰比较靠近传统的 T 峰区域(225~230/340~350 nm)^[14],发射波长相对于传统的类色氨酸峰发生了蓝移。C3 属于类蛋白质物质,反映的是来源于藻类、微生物降解产生的类酪氨酸物质,代表由微生物降解作用产生的含有芳香性蛋白质结构的荧光基团^[31]。

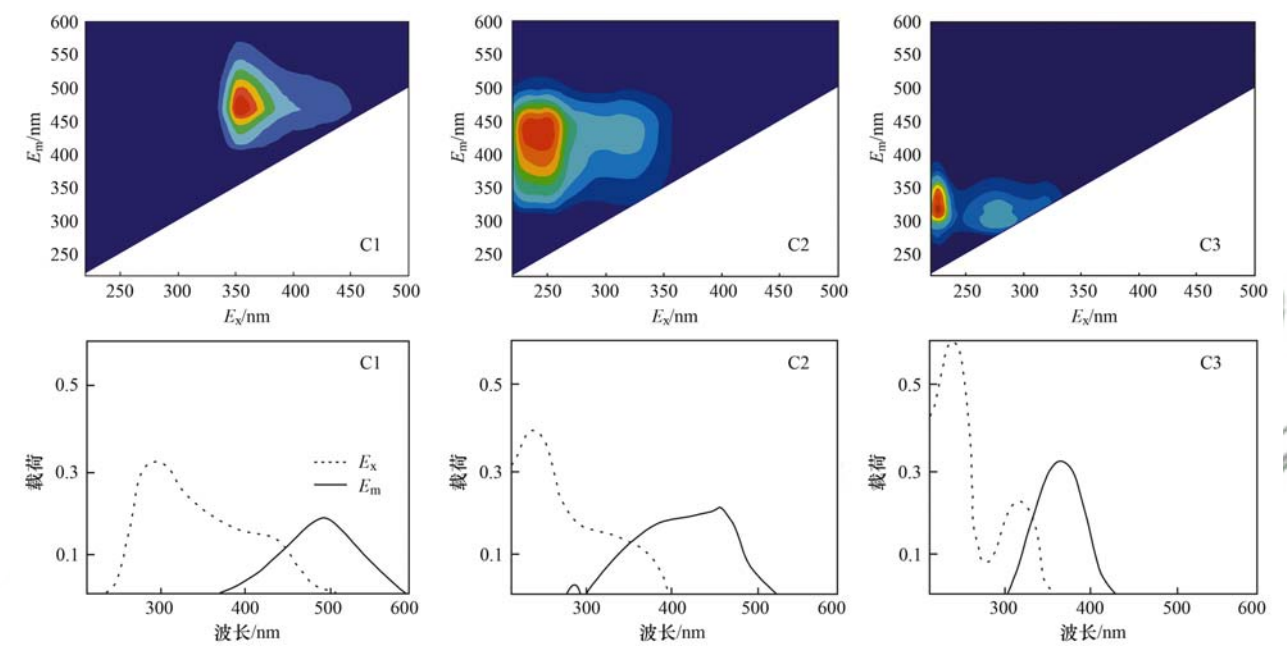


图 4 碧潭河 CDOM 荧光组分三维荧光图及折半检验

Fig. 4 EEMs contours of the three fluorescent components identified by PARAFAC

表 1 PARAFAC 解析出旱季碧潭河 3 个荧光组分的特征

Table 1 Characteristics of the three different components identified by the PARAFAC model in the Bitan River

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	240, 325/425 nm	250, 320 nm/400 nm	[32]
			260 nm/380~460 nm	[33]
			237~260 nm/400~500 nm	[34]
C2	类腐殖酸	355, /460 nm	260, 370 nm/480 nm	[35]
			320~360 nm/420~480 nm	[36]
C3	类酪氨酸	225, 275/310 nm	280 nm/360 nm	[35]
			270~290 nm/320~370 nm	[31]

用各组分的荧光强度得分来表示 CDOM 不同组分质量分数的高低,由图 5 可知,碧潭河各采样点水体 CDOM 中,不同组分所占的比例大体相当。其中类富里酸所占的比重最大,介于 40.5%~

47.8%,平均约为 44%。类腐殖酸所占比重介于 19.5%~27%,平均值约为 24%。类酪氨酸所占比重介于 28.7%~35.6%,平均约为 32%。

通过对 3 个荧光组分的荧光强度得分以及 DIC 的质量浓度进行相关性分析(表 2)可知:碧潭河水体 CDOM 的 3 个荧光组分(C1、C2、C3)之间没有明显的相关性,说明水体中类蛋白质与类腐殖质在组成和来源上不尽相同。结合 C1 和 C3 荧光强度得分的空间分布特征可以看出,C1 荧光强度最小的区域分布于水流流速最慢且光照条件最好(湖面较开阔,免受树荫遮挡等影响)的碧潭湖区域,而 C3 荧光强度得分较大的区域主要集中在水生生物量较大的河流中下游。这说明,C1 可能来源于两岸的陆源有机质,C3 则主要来源于藻类、微生物等自生源物质。此外,DIC 质量浓度与 C1 荧光强度的相关性

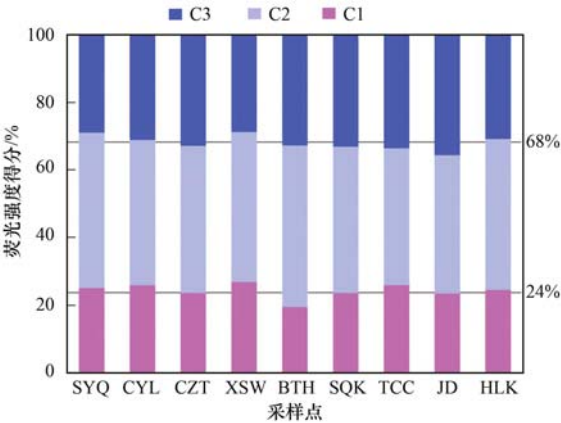


图5 碧潭河 CDOM 荧光组分的相对比例
Fig. 5 Relative proportions of CDOM fluorescent components in the Bitan River

不显著,说明水体 DIC 对 C1 的形成影响不大. 但 DIC 的质量浓度与 C2、C3 的荧光强度呈显著正相关,证明 DIC 对该区 CDOM 中 C2、C3 的形成有一定贡献, C2 和 C3 中有一部分是由 DIC 经水生生物光合作用转化而来的.

表2 3个荧光组分荧光强度得分与 DIC 质量浓度的相关性分析¹⁾

Table 2 Correlation between fluorescence intensity of the three fluorescent components and concentration of DIC

	C1	C2	C3	DIC
C1	1	0.223	-0.179	-0.023
C2		1	-0.064	0.518 *
C3			1	0.644 **

1) *表示 $P < 0.05$, **表示 $P < 0.01$

3.3 碧潭河旱季 CDOM 来源

一般来讲,水环境中 CDOM 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、细菌降解和浮游细菌细胞渗漏等^[37];而外源主要来自于周围土壤中动植物残体有机质以及工业废水等^[38]. 为明确碧潭河水体旱季 CDOM 的来源,需要对 FI、HIX、BIX、 $\beta:\alpha$ 这些荧光光谱参数进行分析.

荧光指数 FI 是表征水体 CDOM 来源的重要指标^[22]. Birdwell 等^[14]认为 $FI < 1.4$ 时 CDOM 以陆源输入为主; $FI > 1.8$ 时以自生源输入为主; $1.4 < FI < 1.8$ 时则表明 CDOM 受陆源物质和内源物质的综合影响. 通过分析发现(图6):碧潭河旱季水体的 FI 值介于 1.66~2.45,平均值为 2.06. 有研究指出 FI 值与 CDOM 的芳香性呈负相关关系, FI 值越高, CDOM 的芳香性越弱,自生源特性越强^[14],由此表

明旱季碧潭河水体 CDOM 生物来源作用比陆源作用显著, CDOM 应主要来源于内源物质.

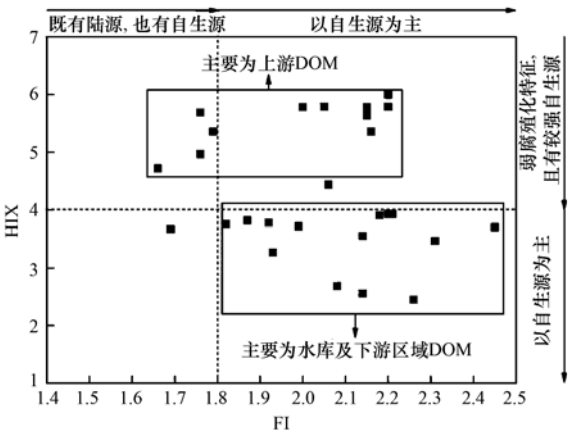


图6 碧潭河 CDOM 样本的 FI-HIX 分布
Fig. 6 FI-HIX distributions of CDOM from the Bitan River

腐殖化指数 HIX 是反映水体 CDOM 腐殖化程度的指标^[24]. 有研究报道,当 HIX 小于 4 时,表明 CDOM 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的自生源特征;在 6~10 之间则表明 CDOM 具有较强的腐殖化特征及较弱的自生源特征; HIX 大于 16 时表明 CDOM 具有强腐殖化特征,陆源物质是其主要的输入源^[24]. 旱季碧潭河的 HIX 值介于 2.45~5.97,平均值为 4.35. 表明旱季碧潭河 CDOM 兼具腐殖化特征和自生源特征,但自生源特征较强.

自生源指标 BIX 通常用来表征水体 CDOM 自生源的贡献率^[23]. BIX 值在 0.6~0.8 之间表明自生源贡献少,主要以陆源贡献为主;在 0.8~1.0 之间,则表示水体中新生自生源 CDOM 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^[14]. 从图7中可以看到本研究区旱季的 BIX 值介于 0.65~1.23 之间, BIX 均值为 0.87,由此表明旱季碧潭河水体 CDOM 来源受内源和外源的双重影响,但内源所占的比重较大.

新鲜度指数 $\beta:\alpha$ 是反映新生 CDOM 在整体 CDOM 中所占比例大小的指标. 碧潭河 $\beta:\alpha$ 值介于 0.58~0.8 之间,平均值为 0.69,相对较大的新鲜度指数表明水体新生的 CDOM 在整体 CDOM 中所占的比例大,水体浮游生物的活性较高,内源特征较明显.

通过以上各个荧光参数的分析,较高的 BIX、 $\beta:\alpha$ 、FI 和较低的 HIX 对 CDOM 来源有较好的指示性. 旱季碧潭河水体 CDOM 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、藻类等内源

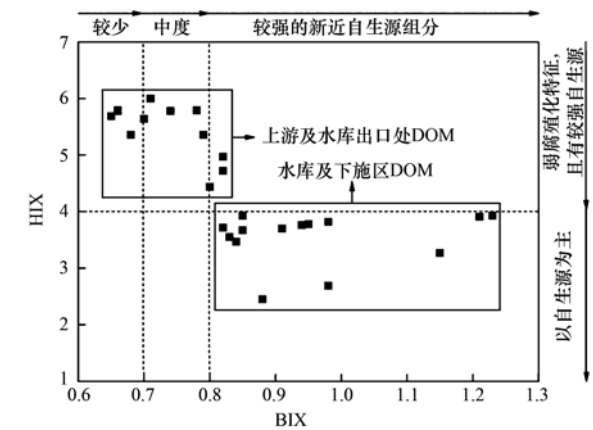


图7 碧潭河 CDOM 样本的 BIX-HIX 分布

Fig. 7 BIX-HIX distributions of CDOM from the Bitan River

物质应是碧潭河旱季水体溶解有机质的主要来源.

4 讨论

4.1 土地利用方式对碧潭河水体旱季 CDOM 来源的影响

整体而言, 碧潭河 CDOM 在旱季具有较强的自生源特征, 但在不同河段 CDOM 的来源呈现出差异性(图 7). 河流上游及水库出口处水体 CDOM 具有较高的 HIX 值和较低的 BIX 值, 体现了上游土地利用类型以森林为主, 土壤腐殖质发育程度高的特点. 沿岸的枯枝落叶进入水体, 其后续的降解也成为 CDOM 的重要来源, 而且上游区河流落差大、河道狭窄, 因而河水流速快, 快速的水流对沿岸进行冲刷可携带更多的强腐殖化特征物质进入水体. 与此相反, 水库以及河流下游水体的 CDOM 其 BIX 值较高, HIX 值较低, 更多地体现水生生物和微生物作用主导的自生源特征, 具有较弱的腐殖化特征.

此外, 冬季浮游植物的死亡和分解以及人为扰

动也有可能是导致下游水体类蛋白质量分数升高的主要原因. Wilson 等^[39]认为水位下降, 土壤露出水面后逐渐风干会导致临近水体中 CDOM 结构的复杂程度降低, 形成较多的类蛋白质. 旱季碧潭湖的水位降低, 微生物有氧分解作用导致沿岸出露的底泥有机质腐殖化程度降低. 以此同时, 冬季气温降低, 表层水体和下层水体的温差引起上下层水体在垂直方向上对流混合^[40], 导致湖底积累的沉积物的释放也可能是该水库 CDOM 自生源特征明显的重要原因. 另外, 下游周围的土地利用类型以农田为主, 土壤腐殖质发育程度低于森林系统, 从陆源输入的腐殖质其结构和组成也比森林来源简单. 已有的研究表明, 无机氮磷是浮游植物等初级生产者所需要的, 能够促进水体的初级生产力^[41]. 下游区周边人为扰动较大, 水体中 NO_3^- 的平均质量浓度为 $4.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于上游的 $3.66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和中游的 $2.87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 下游水体中 PO_4^{3-} 的平均质量浓度为 $0.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 同样高于上游的 $0.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和中游的 $0.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可见水体 CDOM 来源除了两岸林地的输入之外, 还受周边居民从事农业活动所产生的氮磷输入影响, 这些元素的输入导致该区浮游植物的生物量大于上游和下游区, 冬季下游区浮游植物死亡分解, 形成更多结构较为简单的内源类蛋白质.

4.2 水-岩作用对碧潭河水体旱季 CDOM 来源的影响

碧潭河水体主要受控于岩石风化作用, 属于岩溶水体, HCO_3^- 质量分数较高, 占溶解无机碳 (DIC) 的 70% 以上. 已有的研究表明岩石风化产生的 DIC 可被水生浮游生物光合作用转化为有机质^[5]. 碧潭河水体的紫外光谱分析中, α_{355} 可用来表征 CDOM 的相对质量浓度水平, $S_{250-290}$ 可用来表

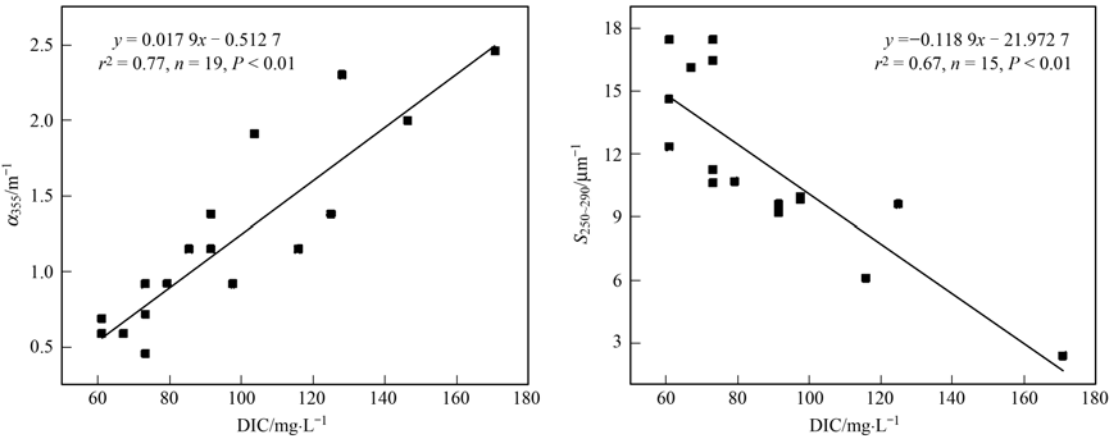


图8 α_{355} 、 $S_{250-290}$ 与 DIC 质量浓度的相关性分析

Fig. 8 Correlation among α_{355} , $S_{250-290}$, and DIC

征 CDOM 的分子量大小. 如图 8 所示, 将 α_{355} 、 $S_{250-290}$ 分别与 DIC 质量浓度进行相关性分析, 结果表明二者与 DIC 均呈现较为显著的相关关系. 在旱季, 碧潭河水体中 DIC 质量浓度升高伴随 CDOM 的相对质量浓度上升, 分子量下降, 说明 DIC 对该研究区 CDOM 的形成有一定的贡献.

水体中的 DIC 可被水生浮游生物利用从而转化成有机质, 水体中的 CDOM 可能由 DIC 经水生浮游生物光合作用转化而来. 本研究中 $S_{250-290}$ 与 DIC 的质量浓度呈负相关, 印证了碧潭河水体中的 CDOM 部分来源于 DIC 的转化. 伴随 DIC 质量浓度的上升, CDOM 中小分子量物质所占的比重上升, 内源 CDOM 的质量分数上升. 高质量浓度的 DIC 可以为水生植物以及其他自养微生物提供碳源, 促进其生长繁殖, 带来较多的内源 CDOM 成分在水体中积累, 此过程是对岩石风化碳汇的转换和稳定^[42].

5 结论

(1) 利用 PARAFAC 模型识别出碧潭河旱季水体中 CDOM 有类腐殖酸、类富里酸、类酪氨酸 3 个荧光组分, 其中类富里酸所占比重最大, 平均值约为 44%, 其次为类酪氨酸平均值约为 32%, 类腐殖酸所占比重最小平均值约为 24%.

(2) 通过对 FI、BIX、HIX、 $\beta:\alpha$ 等荧光参数的分析发现, 微生物以及藻类等内源物质是碧潭河旱季水体 CDOM 的主要来源.

(3) 土地利用方式和人为扰动带来的内源污染对碧潭河旱季 CDOM 的来源产生影响, 内源有机质对岩石风化碳汇的贡献不容忽视.

致谢: 史志超、孙喜利、房君佳、郑振泽、刘宁在采样、实验和模型模拟过程中提供了帮助, 在此一并感谢!

参考文献:

- [1] Nimick D A, Gammons C H, Parker S R. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review[J]. *Chemical Geology*, 2011, **283**(1-2): 3-17.
- [2] Yang R, Chen B, Liu H, *et al.* Carbon sequestration and decreased CO₂ emission caused by terrestrial aquatic photosynthesis: Insights from diel hydrochemical variations in an epikarst spring and two spring-fed ponds in different seasons[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, **63**: 248-260.
- [3] 赵海娟, 肖琼, 吴夏, 等. 漓江地表水体有机碳来源[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3200-3208.
Zhao H J, Xiao Q, Wu X, *et al.* Sources of organic carbon in the surface water of Lijiang River [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3200-3208.
- [4] 张媚, 孙玉川, 谢正兰, 等. 雨季不同土地利用下表层岩溶泉中脂肪酸来源分析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 3049-3057.
Zhang M, Sun Y C, Xie Z L, *et al.* Impacts of land use on the source of dissolved fatty acids in epikarst spring during rainy season[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 3049-3057.
- [5] 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.
- [6] 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 等. 岩溶地下水水中多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(7): 2547-2555.
Xie Z L, Sun Y C, Zhang M, *et al.* Distribution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons, fatty acids in water of karst underground river[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2547-2555.
- [7] Cloern J E, Canuel E A, Harris D. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system [J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(3): 713-729.
- [8] Zhang Y L, Zhang E L, Yin Y, *et al.* Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(6): 2645-2659.
- [9] 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.
- [10] 药怡良, 赵卫红, 苗辉. 基于三维荧光光谱结合平行因子分析对春季北黄海有色溶解有机物的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, **36**(8): 2532-2537.
Yao Y L, Zhao W H, Miao H. Studied on colored dissolved organic matter of spring in North Yellow Sea with three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, **36**(8): 2532-2537.
- [11] 甘淑钗, 吴莹, 鲍红艳, 等. 长江溶解有机质三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(6): 1045-1052.
Gan S C, Wu Y, Bao H Y, *et al.* Characterization of DOM (dissolved organic matter) in Yangtze River using 3-D fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis[J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(6): 1045-1052.
- [12] 王雪纯. 三维荧光光谱结合平行因子分析在大辽河溶解有机质研究中的应用[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2015.
Wang X C. The application of excitation/emission matrix spectroscopy combined with parallel factor analysis in the study of dissolved organic matter in Daliao River [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2015.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 卢晓漩, 彭文杰, 李强, 等. 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[J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4120-4129.
- Lu X X, Peng W J, Li Q, *et al.* 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[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4120-4129.
- [16] 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.
- [17] 师阳. 重庆金佛山土壤中 PAHs 的海拔梯度分布及来源路径分析[D]. 重庆: 西南大学, 2015.
- Shi Y. Altitudinal gradient distribution and source path analysis of PAHs in soil of Jinfo Mountain, Chongqing[D]. Chongqing: Southwest University, 2015.
- [18] 肖可. 金佛山地区地下水与地表水水文地球化学及氢氧同位素特征分析[D]. 重庆: 西南大学, 2015.
- Xiao K. Analysis of hydrogeochemistry and hydrogen and oxygen isotopes of surface water and groundwater in Jinfo Mt [D]. Chongqing: Southwest University, 2015.
- [19] Bricaud A, Morel A, Prieur L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains[J]. *Limnology and Oceanography*, 1981, **26**(1): 43-53.
- [20] Twardowski M S, Boss E, Sullivan J M, *et al.* Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter[J]. *Marine Chemistry*, 2004, **89**(1-4): 69-88.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 程远月, 王帅龙, 胡水波, 等. 海草生态系统中 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 肖时珍. 亚热带典型白云岩流域化学剥蚀速率及碳汇潜力——以贵州施秉杉木河流域为例[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- Xiao S Z. Chemical weathering rate and karst carbon sink of typical dolomite catchment in subtropical area: with a special reference to Shanmuhe Catchment in Shibing of Guizhou [D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [28] 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.
- [29] 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: 中国科学院研究生院(地球化学研究所), 2004.
- Fu P Q. Dissolved organic matter in natural aquatic environments and its complexation with metal ions: A study based on fluorescence spectroscopy[D]. Guiyang: Graduate University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Geochemistry), 2004.
- [30] 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.
- [31] Chen J, Leboeuf E J, Dai S, *et al.* Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(5): 639-647.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 王凤娟. 天津市典型排污河水体有色溶解有机质光学特性研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] Wilson H F, Xenopoulos M A. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter[J]. Nature Geoscience, 2008, **2**: 37-41.
- [40] 李思佳, 宋开山, 赵莹, 等. 查干湖和新立城水库秋季水体悬浮颗粒物和 CDOM 吸收特性[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 112-122.
- Li S J, Song K S, Zhao Y, *et al.* Absorption characteristics of particulates and CDOM in waters of Chagan Lake and Xinlicheng Reservoir in autumn[J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 112-122.
- [41] 焦念志, 张传伦, 李超, 等. 海洋微生物碳泵储碳机制及气候效应[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, **43**(1): 1-18.
- Jiao N Z, Zhang C L, Li C, *et al.* Controlling mechanisms and climate effects of microbial carbon pump in the ocean [J]. Scientia Sinica Terrae, 2013, **43**(1): 1-18.
- [42] De Montety V, Martin J B, Cohen M J, *et al.* Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river [J]. Chemical Geology, 2011, **283**(1-2): 31-43.



CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-qin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, GAO Hao-yang, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysosporum ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)