

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.11
第41卷 第11期

目次

中国工业源挥发性有机物排放清单	梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 叶代启, 陈来国 (4767)
中国水泥排放清单及分布特征	汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 郭静, 王鹏, 翟文慧, 崔维庚, 汪寿阳, 李时蓓, 董广霞 (4776)
环境空气 PM _{2.5} 化学组分监测数据审核指标的建立: 以长三角地区为例	张哲, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 郭会琴, 王红丽, 楼晟荣, 陶士康, 陈长虹 (4786)
南京江北新区大气颗粒物化学组分的粒径分布特征	张毓秀, 于兴娜, 刘偲嘉, 安俊琳, 张程 (4803)
郑州市 PM _{2.5} 化学组分的季节变化特征及来源解析	张剑飞, 姜楠, 段时光, 孙有昌, 郝祺, 张瑞芹 (4813)
山西大学城 PM _{2.5} 中元素特征、来源及健康风险评估	李雪梅, 牟玲, 田妹, 郑利荣, 李杨勇 (4825)
2000~2019 年中国 PM _{2.5} 时空演化特征	夏晓圣, 汪军红, 宋伟东, 程先富 (4832)
北京地区偏南风 and 偏东风条件下污染特征差异	尹晓梅, 乔林, 朱晓婉, 郭恒, 刘湘雪, 熊亚军 (4844)
基于天气背景天津大气污染输送特征分析	蔡子颖, 杨旭, 韩素芹, 姚青, 刘敬乐 (4855)
基于天气分型的上甸子大气本底站臭氧污染气象条件	吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 朱晓婉, 董璠 (4864)
基于环境空气中 VOCs 在线监测数据精准识别化工园区 VOCs 排放源	孙佳宁, 谢绍东 (4874)
芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析	高亢, 章慧, 刘梦迪, 赵晓宇, 吴婷, 贾其娜 (4885)
密云水库上游白河地表水质对不同空间尺度景观格局特征的响应	张微微, 李晓娜, 王超, 赵春桥, 史瑞双 (4895)
北京密云水库流域水体夏季 DOC 和 DIC 质量浓度及同位素组成初探	陈吉吉, 郭婧, 徐苏士, 陶蕾, 荆红卫 (4905)
2009~2018 年太湖湖泛强度变化及其影响因素	辛华荣, 朱广伟, 王雪松, 李骏, 陆隽 (4914)
雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征	张宏鑫, 吴亚, 罗炜宇, 陈雯, 刘怀庆 (4924)
基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪	孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 李多杰, 李健, 李霞, 殷志强 (4936)
会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评价	李军, 邹胜章, 梁永平, 林永生, 周长松, 赵一 (4948)
太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征	张文浩, 赵铎霖, 王晓毓, 郝强州, 李喜梅, 高鹏程 (4958)
强降雨对平原河网区入湖河道氮、磷影响	连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海 (4970)
长江流域淡水生态系统内分泌干扰物、药物和个人护理品的风险排序	苏超, 崔严 (4981)
嘉兴市城市河网区多环芳烃污染源解析及生态风险评价	杨延梅, 赵航晨, 孟睿, 何连生, 赵昊, 杜士林, 丁婷婷 (4989)
污水处理厂对漓江桂林市城区河段淡水生物中微塑料累积的影响	谢元汕, 张清科, 张滴杉, 钟山, 刘俊勇, 侯晓映, 王华, 冯静培, 梁祖鸿, 陈舞阳 (4999)
村镇生活污水处理设施抗生素浓度分布规律	卢亚楠, 郭雅妮, 王坤, 陆伟东, 王拓, 柴玉峰, 柳蒙蒙, 钟慧, 陈梅雪, 魏源送 (5008)
冬季小流域水体微生物多样性及影响因素	朱金山, 秦海兰, 孙启耀, 王宝珍, 高润霞, 郭锐利, 李武斌 (5016)
水库热分层沉积物中有机物特性及对好氧反硝化细菌脱氮的影响	王彤, 文刚, 黄廷林, 司凡, 王晨旭, 路林超, 林薇 (5027)
长三角地区 MBBR 泥膜复合污水厂低温季节微生物多样性分析	韩文杰, 吴迪, 周家中, 何强, 阚渝姣 (5037)
类群划分方法对南亚热带水库夏季浮游植物群落与环境响应关系的影响	郭芳, 顾继光, 赵剑, 余华章, 肖利娟 (5050)
基于决策树的城市黑臭水体遥感分级	李玲玲, 李云梅, 吕恒, 徐杰, 杨子谦, 毕顺, 许佳峰 (5060)
纳米零价铁强化微生物电催化-厌氧膜生物组合反应器抗膜污染能力及其调控机制	潘阳, 牛承鑫, 支忠祥, 王建辉, 陆雪琴, 戴金鑫, 甄广印, 孙彤彤, 康娜英 (5073)
温度和基质浓度对厌氧氨氧化工艺中 N ₂ O 释放的影响	王丝可, 于恒, 左剑恶 (5082)
以污泥发酵液与尾水混合液为补给碳源的 A ² /O 污染物去除特性	荣懿, 邵劲博, 于优城, 石炬, 金鹏康 (5089)
不同停曝比对连续流亚硝化颗粒污泥运行的影响	张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (5097)
中温厌氧消化与高温厌氧消化对污泥重金属风险及稳定性的影响	田中科, 王芬, 闫钊 (5106)
基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价	韩琳, 徐夕博 (5114)
再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险	沈城, 刘馥雯, 吴健, 黄沈发, 王敏, 黄波涛 (5125)
有机改性蒙脱土对苯的吸附机制和影响因子	侯静雯, 施维林, 高娟 (5133)
硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响	李义纯, 陈勇, 唐明灯, 李林峰, 林晓扬, 王艳红, 许迪豪, 艾绍英 (5143)
叶用油菜和孔雀草间作对植物生长和镉累积的影响	闫秀秀, 徐应明, 王林, 陶雪莹, 孙约兵, 梁学峰 (5151)
重金属固定细菌调控土壤铁氧化物阻控小麦 Cd 吸收效应	王晓宇, 韩辉 (5160)
油-稻轮作模式下修复材料对土壤铜修复的持续性影响	赵颖颖, 李虹川, 胡宏祥, 薛中俊, 刘娜, 吴孟君 (5168)
氮肥使用对北方夏玉米季氨挥发的影响	张薇, 倪邦, 许秀春, 杨轩, 孟凡乔 (5176)
生物炭影响下土壤呼吸温度敏感性及其细菌群落结构的变化	曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 黄洋 (5185)
铜尾矿白羊草重金属含量对叶际和根际真菌群落的影响	贾彤, 郭婷艳, 王瑞宏, 柴宝峰 (5193)
典型水环境微生物源异嗅物研究进展	张海涵, 苗雨甜, 黄廷林, 刘凯文, 刘祥, 黄鑫, 杨尚业, 司凡, 李程遥 (5201)
广告: 国家微生物科学数据中心	(前插)
《环境科学》征订启事 (4785) 《环境科学》征稿简则 (4947) 信息 (5015, 5124, 5132)	

北京密云水库流域水体夏季 DOC 和 DIC 质量浓度及同位素组成初探

陈吉吉, 郭婧, 徐蘇士, 陶蕾, 荆红卫*

(北京市环境保护监测中心, 北京 100048)

摘要: 为丰富水库水体碳循环研究, 有效地从源头控制饮用水源水营养盐输入. 以北京境内密云水库及其主要入库河流(密云水库流域水体, 包括白河干支流、潮河干支流和密云水库)为研究对象, 京密引水渠水体为参比, 对比分析了夏季不同水体溶解性有机碳和溶解性无机碳的质量浓度水平及碳同位素组成. 结果表明, 密云水库流域水体夏季溶解性有机碳(DOC)质量浓度的总体变化范围是 $1.07 \sim 5.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值是 $2.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值变化范围为 $-27.4\text{‰} \sim -24.3\text{‰}$, 平均值为 -25.8‰ . 入库河流夏季 DOC 主要来自土壤有机质, 密云水库夏季 DOC 主要来自陆源 C3 植物, 内源物质对流域水体 DOC 同样有一定贡献, 水位升高导致库滨带淹水可能是密云水库 DOC 偏高的重要原因. 研究区域水体夏季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化范围为 $-12.6\text{‰} \sim -5.75\text{‰}$, 平均值为 -9.44‰ , 土壤 CO_2 溶解碳酸盐岩过程是河流溶解性无机碳(DIC)的主要贡献者, 且 DIC 明显被水生生物的光合作用所利用. 密云水库溶解性碳(DOC 和 DIC)浓度显著高于京密引水渠水体($P < 0.01$), 两种水体碳素浓度、组分可能存在差异. 总体上, 除个别点位外, 密云水库流域水体夏季 DOC 受人类生活源影响较小, DIC 转化为 DOC 可能同样是夏季库区水体 DOC 的潜在来源.

关键词: 溶解有机碳(DOC); 溶解无机碳(DIC); 碳稳定同位素; 来源; 夏季; 密云水库流域水体

中图分类号: X131.2; X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)11-4905-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202002185

Concentration and Carbon Isotope Composition of DOC and DIC in the Miyun Reservoir Watershed in Summer

CHEN Ji-ji, GUO Jing, XU Su-shi, TAO Lei, JING Hong-wei*

(Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China)

Abstract: This study aims to complement existing research on the carbon cycle of water in reservoirs, for the effective control of nutrient input in drinking water. The content and isotopic compositions of water dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC) from the Miyun Reservoir watershed in Beijing were studied, and water from the Jingmi diversion canal was also studied as a baseline reference. The results showed that the content of DOC in the Miyun Reservoir watershed in summer varied from 1.07 to $5.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, with an average value of $2.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. DOC in tributaries was lower than that of most rivers in China and globally, while DOC in reservoirs, particularly in Miyun Reservoir, was high. The high water level might be the main reason for the high DOC in the Miyun Reservoir. In summer, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ in the Miyun Reservoir watershed ranged from -27.4‰ to -24.3‰ , with an average value of -25.8‰ . Results from the isotopic analysis showed that the water in the Miyun Reservoir watershed was less affected by human sources, with the exception of some points. In summer, DOC in tributaries and in the Miyun Reservoir was mainly derived from soil organic matter and terrestrial C3 plants. In addition, endogenous substances also contributed to DOC in the watershed. DOC concentration increased along the Chao and Bai Rivers, and DOC from soil erosion and human sources was higher in the Chao River. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the study area varied from -12.6‰ to 5.75‰ , with a mean value of -9.44‰ . The weathering of carbonate rocks accounted for the major river DIC, and DIC had been clearly assimilated by the phytoplankton by photosynthesis. DOC and DIC in the Miyun Reservoir were significantly higher than in the Jingmi diversion canal ($P < 0.01$), and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the Miyun Reservoir showed a clear positive deviation. This indicated that there were differences in carbon concentration and components in the two kinds of water, which might affect the denitrification capacity of the water in the Miyun Reservoir after mixing. In general, the dissolved carbon in the water of the Miyun Reservoir watershed is less affected by human sources. The conversion of DIC to DOC may also be a potential source of DOC in the study area.

Key words: dissolved organic carbon(DOC); dissolved inorganic carbon(DIC); carbon isotope; sources; summer; water from Miyun Reservoir watershed

密云水库是北京市重要的水源地之一, 长期面临总氮偏高的问题, 有机碳作为异养微生物的碳源和能源, 在天然水体脱氮过程中发挥着重要作用. 溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)是全球碳循环的重要组成部分, 据估计, 陆地生态系统每年通过河流径流向海洋输送的 $4 \times 10^{14} \text{ g}$ 有机碳中,

DOC 占 60% 左右^[1]. 作为碳循环中最活跃、最敏感的指标, DOC 通过与颗粒态有机碳 (particle organic

收稿日期: 2020-02-25; 修订日期: 2020-05-02

基金项目: 密云水库水环境风险及水生态调查评估项目

作者简介: 陈吉吉(1989~), 女, 博士, 主要研究方向为水体碳氮循环, E-mail: cateapple@163.com

* 通信作者, E-mail: jinghongwei@bjmemc.com.cn

carbon, POC) 和溶解性无机碳 (dissolved inorganic carbon, DIC) 之间的转化关系, 以及与其他养分 (氮、磷和硅) 之间的耦合关系, 影响水体污染物质的迁移转化过程^[2]. 此外, 岩溶地质作用产生的 DIC 同样可能会通过初级生产者的光合作用转化为 DOC^[2,3], 从而达到增汇的作用. 然而, 北京境内密云水库流域水体 DOC 和 DIC 的浓度水平, 以及两者间的转化关系, 目前还不清楚.

碳稳定同位素对分析水体碳循环、污染物迁移转化, 进而确定自然因素和人类活动对水生态系统的影响具有重要作用, 并日益成为示踪水生态系统中 DOC 和 DIC 来源的有效工具之一^[4~7]. 本文以北京境内密云水库流域水体为研究对象, 分析了夏季水体 DOC 和 DIC 的浓度水平; 利用稳定同位素技术, 探讨了夏季水体 DOC 和 DIC 的潜在来源; 根据水体测量结果, 对比分析南水与密云水库水体碳素浓度和组成的差异, 以期揭示北京境内密云水库流域水体夏季碳的迁移转化过程和南水入库对密云水库水生态的潜在影响提供关键信息, 并为有效控制饮用水源水营养盐输入、降低水体富营养化风险提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

密云水库介于北纬 $40^{\circ}23'34'' \sim 41^{\circ}03'30''$ 、东经 $116^{\circ}06'16'' \sim 117^{\circ}30'24''$ 之间, 是北京重要的地表水型饮用水源地. 密云水库所在流域地势西北高、东南低, 属于暖温带半湿润半干旱大陆性季风气候, 研究

区属海河流域潮白河水系, 主要土壤类型为褐土. 研究区海拔 800 m 以上的植被以落叶阔叶林、针叶林和油松-栎类林为主, 800 m 以下以灌草丛和草甸为主, 农作物以谷子、莜麦和玉米为主^[8].

采样工作于 2018 年 8 月进行, 采集主要入库河流表层水样 10 L. 采样点位覆盖了密云水库及其主要入库河流, 共采集河流样品 25 个 (其中白河干支流样品 15 个, 潮河干支流样品 10 个), 水库样品 5 个 (其中密云水库样品 2 个, 白河堡水库、半城子水库和遥桥峪水库样品各 1 个), 同时采集京密引水渠水体样品 4 个作为参比. 34 个样品的点位的分布情况见图 1.

1.2 样品前处理及分析测试

对于 DOC, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径石英滤膜将表层水样过滤至 100 mL 棕色玻璃瓶中 (样品瓶经超纯水洗净 2~3 次, 放马弗炉 450°C , 灼烧 6 h, 去除有机碳), 加入纯磷酸, 调节 $\text{pH} = 2$ 左右, 超声振荡 5 min. 取一定量水样用总有机碳分析仪-稳定同位素质谱联用仪 (vario cubeTOC-isoprime100, Elementar 公司) 测定样品中 DOC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值.

对于 DIC, 在 12 mL 的顶空样品瓶中 (Labco) 加入 5 滴无水磷酸, 旋盖密闭, 依次对每一个密闭的顶空样品瓶进行 300s 的 He 气 (纯度 $>99.999\%$, 流速 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 排空处理. 随后, 在经过排空处理的顶空样品瓶中加入 0.2 mL 的表层水样, 超声振荡 10 min, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 用 PAL 自动进样器加定量环 ($100 \mu\text{L}$) 进样, 高纯氦气和 CO_2 混合气经 70°C 的气相色谱柱而与其他杂质气体得到分离.

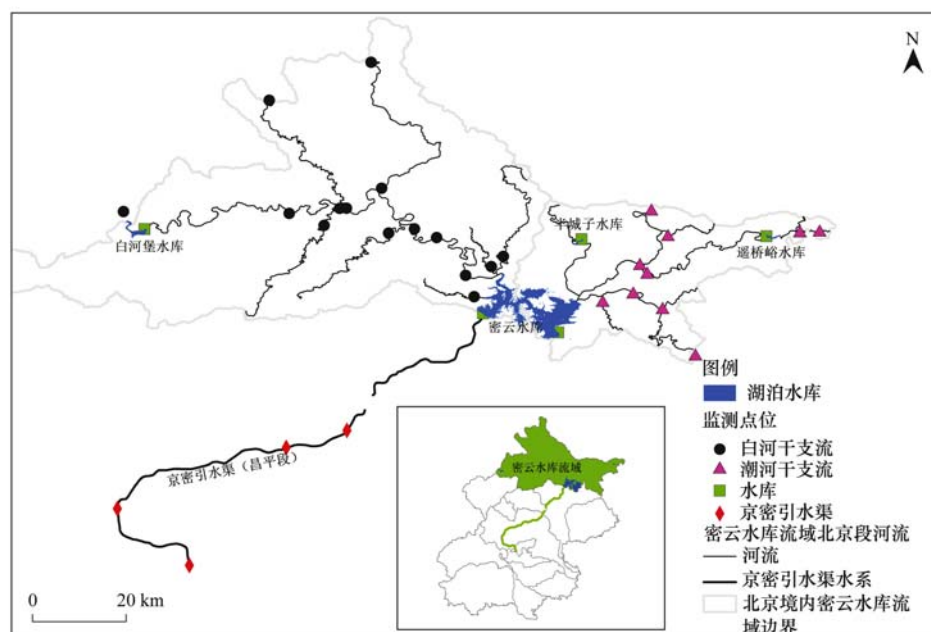


图 1 密云水库流域水体采样点位分布示意

Fig. 1 Map of water sampling points in the Miyun Reservoir watershed

分离后的 CO_2 由氦气带入 Delta V 检测器, 测定碳同位素比值。配置 5 种不同浓度的 CO_2 标样, 利用同位素质谱测定的 CO_2 峰面积与其浓度做 CO_2 的标准曲线, 根据标准曲线计算样品中 CO_2 的浓度, 最终换算为水中 DIC 的浓度。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 以 PDB 国际标准作为参考标准, 按以下公式计算:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{sample}})}{R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{VPDB}})} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中, $R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{VPDB}})$ 为国际标准物 VPDB (vienna peedee belemnite) 的碳同位素丰度比值, 实验室碳氮同位素标准物质的 $\delta^{13}\text{C} = -29.5\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N} = 1.18\text{‰}$, 分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

利用 YSI 600-VZ 型水质分析仪对密云水库两个样品叶绿素 a 进行了测定。

1.3 数据处理与分析

本实验数据采用 Sigmaplot 12.5 作图。利用 SPSS 20.0 分析软件进行方差分析。

2 结果与讨论

2.1 水体 DOC 浓度特征

DOC 是维系和影响水生生态系统的重要环境因子。一方面, 水体过高的 DOC 浓度会影响水质色度及气味, 降低水体透光性, 造成水体酸化, 一旦作

为饮用水源, 会增加细菌在输水管道中繁殖的风险, 威胁饮用水安全。另一方面, DOC 作为异养微生物的碳源, 是生态系统异养微生物生命活动的基础^[4]。不同河流因所处的地理位置、气候和流域土壤有机质含量等的不同, 导致河流 DOC 来源不同, DOC 浓度出现差异。如高山和冰川中的河流 DOC 浓度偏低, 而流经生产量较高地区如沼泽地、泥炭地的河流中 DOC 浓度则会很高^[7]。

密云水库流域水体夏季 DOC 浓度的总体变化范围是 $1.07 \sim 5.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $2.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中白河干支流、潮河干支流 DOC 浓度均值分别为 $2.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 2)。对比不同水体 DOC 浓度发现, 研究区域内入库河流 DOC 浓度高于雅鲁藏布江^[9]、桂江^[6]和西江^[5], 但低于国内外大部分河流及世界河流 DOC 浓度均值 $5.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1)。空间层面上, 从入境断面到入库断面, 潮河干流和白河干流 DOC 浓度均呈增加趋势 (图 2)。水体 DOC 浓度的变化趋势与流域关键区识别结果相一致, 认为密云水库流域侵蚀度较大的区域集中在密云水库中下游临近河道的区域^[10]。同时, 随着海拔降低, 河流进入农耕区和城市生活区, 农业面源、生活源等陆源 DOC 输入量增加。此外, 随着海拔降低, 河道变宽, 河流流速降低, 河流沉积物中 DOC 再悬浮也会增加水体 DOC 浓度。

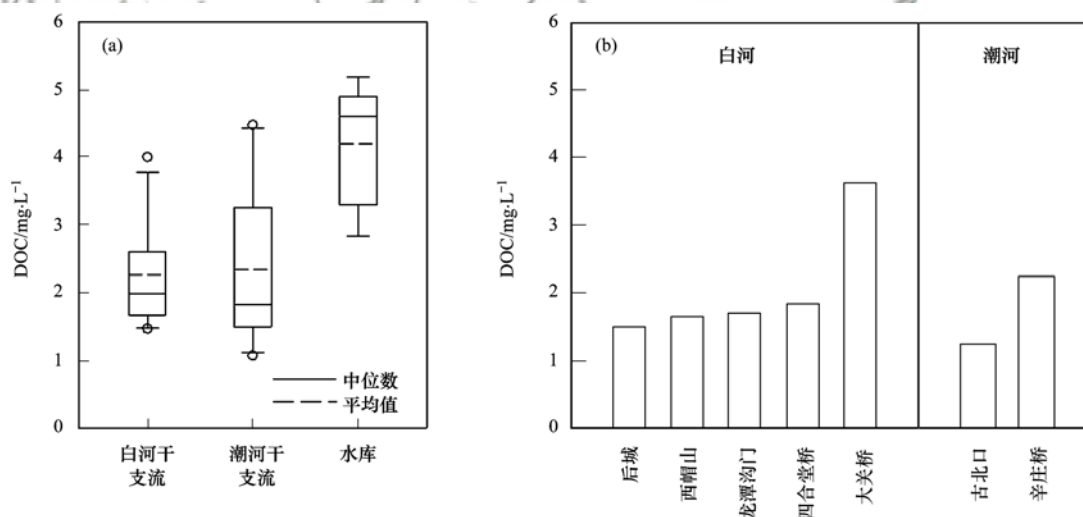


图 2 研究区域水体夏季 DOC 浓度范围及两条主要入库河流 DOC 沿程变化

Fig. 2 DOC concentration and the changes of DOC along the two main inflow rivers in summer

研究区域内水库 DOC 浓度显著高于潮河干支流和白河干支流 ($P < 0.05$), 平均浓度为 $4.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中密云水库 DOC 浓度最高, 为 $4.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。密云水库 DOC 浓度高于水布垭水库^[11]、桂林五里峡水库^[12]、三峡水库^[13]、周村水库^[14]、百花湖^[15]、太湖^[16]、九龙江^[17]和珠江口^[18], 以及芬兰卫生组织规定的饮用水中 $\text{DOC} \leq 2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的限

值^[19], 与张金流等^[20] 2016 在巢湖所测得 DOC 浓度接近, 但密云水库两个点位叶绿素 a 浓度较低, 均为 $3.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对部分河流湖库 8 月表层水体 DOC 和叶绿素 a 进行统计分析^[12, 15 ~ 18, 21, 22], 结果显示两变量间存在显著的线性相关关系 (图 3), 公式如下:

$$y = 9.72x - 7.13 \quad (2)$$

通过式 (2) 对密云水库 DOC 浓度进行估算, 结

果显示实测值 ($4.90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 显著高于估算值 ($1.04\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),表明浮游植物不是密云水库水体 DOC 偏高的主要原因,外源输入或其他内源物质对水体 DOC 浓度有较大贡献.

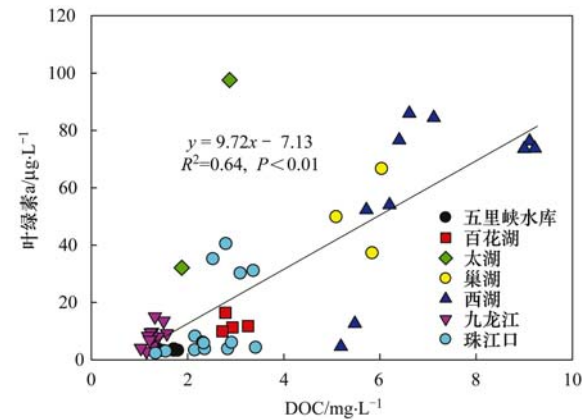


图3 部分河流湖库夏季表层水体 DOC 浓度和叶绿素 a 浓度关系图

Fig. 3 Diagram of the relationship between DOC and chlorophyll a concentrations in surface waters of some rivers, reservoirs and lakes in summer

2.2 水体 DOC 来源分析

水体有机碳来源主要包括外源和内生有机碳. 外源 DOC 主要来自土壤有机质和生活源,土壤有机质是由分解的植物残体逐渐转化和积累起来的^[6],其碳同位素首先继承了其上植被的同位素特征, $\delta^{13}\text{C}$ 值在流域植物和土壤 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围之内,整体不会发生太大变化;与此相反,生活源会明显影响水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$,导致各采样点 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 出现明显差异. 内源性 DOC 主要包括浮游植物的释放、浮游动物的新陈代谢、细菌的活动和 POC、DIC 的转化等.

2.2.1 入库河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 变化特征及来源分析

夏季入库河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 介于 $-27.0\text{‰} \sim -24.3\text{‰}$ 之间,潮河和白河干支流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 均值分别为 -25.7‰ 和 -25.4‰ (图 4),总体位于潮白河流域 C3 植物 ($\delta^{13}\text{C}$: $-30\text{‰} \sim -23\text{‰}$,端源值: -27‰)、土壤有机质 ($\delta^{13}\text{C}$: $-26\text{‰} \sim -21\text{‰}$,端源值: -24‰) 和水生维管束植物 ($\delta^{13}\text{C}$: $-30\text{‰} \sim -16\text{‰}$,端源值 -28.6‰) ^{13}C 的变化范围之内^[26],距离污水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ (-22.3‰) 和浮游生物 ($\delta^{13}\text{C}$: $-42\text{‰} \sim$

表 1 国内外不同河流和湖库 DOC 浓度比较

Table 1 Comparison of DOC concentrations in rivers, reservoirs and lakes worldwide

项目	DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	文献	项目	DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	文献
雅鲁藏布江	1.80	[9]	水布垭水库	2.14	[11]
桂江	1.39	[6]	桂林五里峡水库	1.46	[12]
纳木错河	2.43 ~ 8.08	[3]	三峡库区	3.86	[13]
西江	1.54	[5]	周村水库	2.25	[14]
大清河	5.14	[7]	百花湖	2.58	[15]
脱甲河	3.09	[23]	九龙江	1.28	[17]
尼罗河	2.92	[24]	珠江口	2.51	[18]
莱茵河	5.33	[24]	巢湖	5.66	[20]
亚马逊河	4.46	[24]	巢湖	2.85 ~ 4.20	[21]
密西西比河	8.79	[24]	西湖	7.00	[22]
世界河流均值	5.75	[1]	长寿湖水库	5.92	[25]

-24‰ ,端源值: -30‰) 端源值较远^[15],反映入库河流 DOC 可能主要来自流域 C3 植物降解产生的土壤有机质和水生维管束植物,受人类生活源影响较小. 根据双组分混合模型计算土壤有机质和水生维管束植物的贡献[式(3)],计算结果显示,土壤有机质和水生维管束植物对河流 DOC 的贡献分别为 65.9% 和 34.1%.

$$X = f_s X_s + f_p X_p \tag{3}$$

式中, X 、 X_s 和 X_p 分别代表样品、土壤有机质端源 (-24.0‰) 和水生维管束植物 (-28.6‰); f_s 和 f_p 代表土壤有机质和水生维管束植物的贡献.

密云水库最大的两条入库河流中,白河沿程 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值随着水体 DOC 浓度的增加呈偏负趋势,潮河 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值则相反,且与白河相比,潮河下游 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值偏正(图 4). 结合潮河 DOC 浓度较高(图 2),氮

磷污染较重,山体切割较深刻、坡度大,更易造成水土流失,非点源污染状况较为严重的特点^[10],推测与白河相比,潮河土壤侵蚀、生活源对 DOC 的贡献量更高.

2.2.2 密云水库 DOC 浓度特征及来源分析

白河、潮河和京密引水渠入库断面 DOC 浓度分别为 3.62 、 4.47 和 $2.78\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,低于密云水库 DOC 均值 ($4.90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),来水或许不是导致密云水库 DOC 偏高的主要原因.

DOC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 测量结果显示,密云水库两个采样点位 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 分别为 -27.4‰ 和 -26.8‰ ,与陆地 C3 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值相似,同时处于水体浮游植物 ($\delta^{13}\text{C}$: $-30\text{‰} \sim -20\text{‰}$,端源值: -25‰)、水生维管束植物和浮游生物 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围之内. 考虑到陆源 C3 植物分解为可溶态土壤有机碳过程中碳同位素变重幅

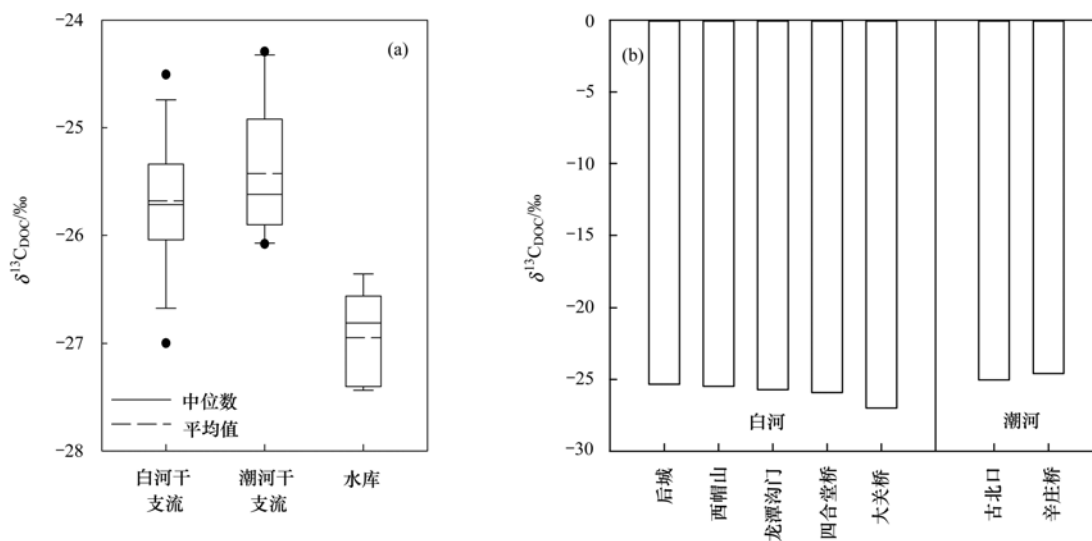


图4 研究区域水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 变化范围及两条主要入库河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 沿程变化

Fig. 4 The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ and the changes of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ along the two main inflow rivers in summer

度达到 4‰~5‰^[6], 且与入库河流相比, 密云水库 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值明显偏负 ($P < 0.05$). 因此可以推测, 土壤侵蚀对库区水体的 DOC 影响较小.

陆源 C3 植物输入和内源物质可能是库区水体夏季 DOC 的主要来源. 水库较长的水力停留时间有利于水体 DIC、POC 转化为 DOC^[13,13]. 自南水入库后, 密云水库水位上升 10 m 左右, 库滨带大量 C3 植物淹入水体, 这些枯枝落叶、陆源植物在夏季温度较高的条件下在库区被快速分解^[3,13,27], 可能是导致研究期间密云水库 DOC 浓度偏高的重要原因. 同时, 本次采样时间处于汛期, 流域内大量枯枝落叶随河流进入水库, 亦会增加陆源 C3 植物对水体 DOC 的贡献. 其次, 库区适宜的温度和静水环境有利于浮游生物、水生植物等的生长, 富营养化湖库会因浮游植物生消导致 DOC 浓度高于寡营养和中度富营养化湖库中 DOC 浓度. 密云水库多年来水质平稳保持在中营养到轻度富营养的水平, 且 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值处于水体浮游生物¹³C 的变化范围之内, 因此, 内源物质对水体 DOC 的贡献不容忽视. 此外, 前人研究结果显示, 密云水库表层沉积物中 TOC 含量为 $15.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[28], 高于加拿大安大略省环境和能源部 (1992) 提出的沉积物中能引起最低级别生态毒性效应的 TOC 含量限制 ($10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[29], 汛期上游入流 (异重流影响) 和水体结构失稳等会导致库区底层水体和沉积物中各类营养盐等被转移到表层, 对表层水体 DOC 浓度产生影响.

利用双组分混合模型估算陆源 C3 植物和内源物质 (以水生维管束植物为代表) 对库区水体 DOC 的贡献比例, 两者对库区水体 DOC 的贡献量分别为 93.7% 和 6.25%, 但是, 考虑到陆源 C3 植物可能主

要来自库滨带淹水, 该途径对水体 DOC 的贡献将随库区水位的稳定而被忽略, 表明自然条件下内源物质对密云水库水体 DOC 贡献明显被低估.

2.2.3 DOC 及其同位素的相关性分析

研究区域内大部分采样点 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值随着 DOC 浓度的增加而呈偏负趋势 (图 5), 表明研究区域水体中内源物质对水体 DOC 浓度有一定贡献, 因为与人为排放源 (污水) 和土壤有机质相比, 内源 DOC 中藻类、水生维管束植物和浮游生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负. 魏秀国等^[5]的研究结果亦显示, 流域从严重土壤侵蚀向生态环境整体改善转变的过程中, 随着陆源 DOC 输入量的降低, 碳稳定同位素值有明显偏负趋势. 与上述情况相反, 石佛桥、汤河村西南和辛庄桥这 3 个采样点位的 DOC 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 与其他点位差异明显 (图 5), $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值偏正且 DOC 浓度较高, 反映出上述点位土壤侵蚀和生活源对水体 DOC 浓度有明显影响, 应严控此类点位周边生态环境, 降低外源 DOC 输

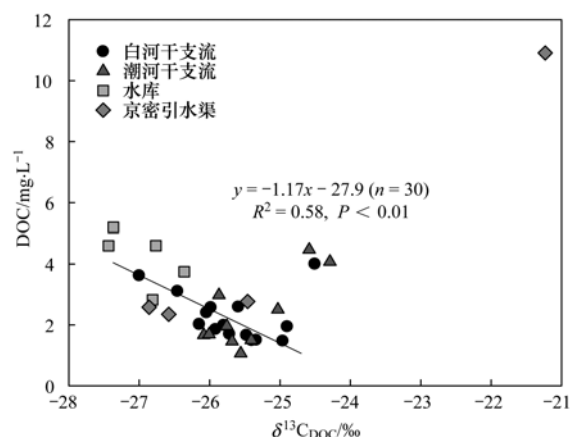


图5 研究区域水体 DOC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 关系

Fig. 5 Relationship between DOC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ in the study area

入量.

2.3 水体 DIC 浓度特征及影响其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的主要因素探讨

DOC 可通过微生物摄取或光解转化为 DIC, DIC 则可通过水生生物光合作用转化为有机碳, 两者的耦合关系对碳的生物地球化学循环具有重要意义^[2]. 研究区域内入库河流的 DIC 浓度变化范围为 $3.20 \sim 30.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $19.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 水库的 DIC 浓度变化范围为 $12.6 \sim 22.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $16.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 水体 DIC 浓度与欧洲河流平均值 $18.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 接近, 低于国内海河流域 DIC 平均值 $46.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 后者被认为是中国 DIC 浓度最高的水体^[30].

水体 DIC 的来源主要有水气交换、土壤 CO_2 、化学风化过程、光合作用和呼吸作用, 大气沉降中 DOC 浓度很低, 介于 $1 \sim 50 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 因此降水对 DIC 的贡献可以忽略. ①水气交换过程中, 大气 CO_2 与水中 DIC 建立平衡时, 水体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 1‰ ; ②研究区域土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -24‰ ^[26], 即有机质降解产生 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 不应高于 -24‰ . 土壤 CO_2 气体融进水体时, 会发生 -1.2‰ 左右的分馏, 故溶解 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 大约为 -25.2‰ ; ③土壤层中有机质分解产生的 CO_2 溶于水形成的 H_2CO_3 , 是岩石风化酸性介质的主要来源, CO_2 风化碳酸盐岩产生两份 HCO_3^- , 分别来自土壤 CO_2 (约为 -25.2‰) 和碳酸盐岩 (约为 0‰), 则 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 -12.6‰ . 硅酸盐风化产生的 HCO_3^- 全部来自土壤 CO_2 , 则 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 -25.2‰ . 外源酸 (硫酸和硝酸) 参与的岩石风化 HCO_3^- 全部来自碳酸盐矿物, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值约为 0‰ . ④光合作用和呼吸作用会导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正或偏负, 两个过程的相对强弱取决于河

流的水文过程和河水的滞留时间^[31]. 由图 6(a) 可见, 研究区域水体夏季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化范围为 $-12.6\text{‰} \sim -5.75\text{‰}$, 平均值为 -9.44‰ , 入库河流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值集中在土壤 CO_2 溶解碳酸盐岩的理论值附近, 表明碳酸盐风化过程是河流夏季 DIC 的主要贡献者, 且必然还有其他过程改造 DIC, 使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较土壤 CO_2 溶解碳酸盐岩理论值偏正.

除了化学风化, 水生生物光合作用和呼吸作用同样会对水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值产生影响. 呼吸作用分解有机质优先释放“轻”碳性质的 DIC, 导致水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值负移, 这与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值分布区间不符. 研究区域内水体 DIC 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值负相关 ($P < 0.05$), 且与入库河流相比, 部分水库点位 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值明显偏正, 白河干支流和水库水体 DOC 浓度随 DIC 的降低出现增加趋势. 因此, 水生生物光合作用优先利用 DIC 中偏轻的 $\delta^{12}\text{C}$, 导致水体 DIC 浓度降低、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 偏正^[32], 该过程可能是影响研究区域水体 DIC 稳定同位素组成的重要过程, DIC 转化为 DOC 可能同样是库区水体 DOC 的潜在来源.

外源酸 (硫酸或硝酸等) 溶解碳酸盐岩同样会影响水体 DIC 浓度, 使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值产生正漂移. 由图 6(a) 可见, 潮河干支流 70% 的点位 DIC 浓度高于研究区域其他水体, 结合潮河营养元素 (NO_3^- 和 TN 等) 高于白河的特点, 或许可以推测潮河干支流部分点位硝酸溶解碳酸盐岩活性增强, 导致水体 DIC 浓度升高. Brunet 等^[33] 的研究结果显示, 农业还原态氮氧化生成的硝酸盐会参与岩石风化, 该过程的碳通量可占全球岩石风化碳通量的 $1.3\% \sim 3.1\%$. 但是, 由于潮河干支流 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 无明显偏正现象, 因此该观点还需要进一步论证. 此外, 不能排除水气交换过程对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的影响, 研究区域较低的水动力条

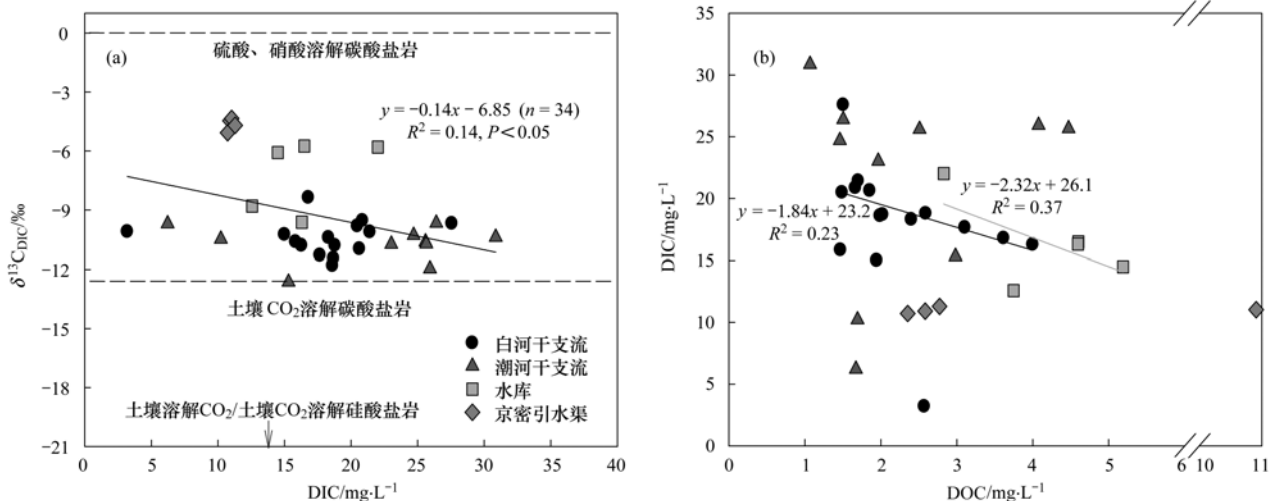


图 6 DIC 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 和 DOC 关系

Fig. 6 Relationship between DIC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and DOC in the study area

件有利于 DIC 与大气 CO_2 之间建立同位素平衡,使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值产生正漂移。

2.4 密云水库和京密引水渠水体溶解态碳浓度对比

京密引水渠在南水入京前,为密云水库向市区供水的引水渠道,自 2014 年底南水北调中线一期工程通水后,京密引水渠反向输送南水至密云水库,是北京市最重要的供水线路。本研究中 4 个采样点均位于水源保护管理条例划定的一级保护区范围之内,理论上不存在排污现象,同时,整个南水北调工程采取挖明渠和钻隧道,全程封闭式管理等手段,最大限度地避免水体二次污染。因此,京密引水渠水质基本可以代表丹江口水库水质特征。

4 个京密引水渠采样点中,去除一个 DOC 极高值 $10.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 外,其余点位 DOC 浓度变化范围为 $2.35 \sim 2.77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 $2.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,因此,以此代表京密引水渠的 DOC 浓度。对比密云水库和京密引水渠水体 DOC 浓度可以看出,密云水库 DOC 浓度 ($4.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 显著高于京密引水渠 DOC 浓度 ($P < 0.01$)。这与孙福强等^[34]的研究结果一致,认为密云水库原水溶解性有机物 (DOC) 浓度及其各化学分级组分溶解性有机物 (DOC) 均稍高于丹江口水库, Li 等^[35]的研究结果也显示,丹江口水库的总有机碳夏季的变化范围在 $1.8 \sim 3.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,明显低于密云水库。

两种水体 DIC 浓度同样存在显著差异,密云水库 DIC 浓度 ($15.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 显著高于京密引水渠 ($P < 0.01$),后者 DIC 浓度为 $11.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,且 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显偏正。以此或许可以认为,密云水库流域岩石风化活性高于丹江口水库,同时,由于南水输送过程中水体密闭且流速较慢,有利于水体 DIC 与大气 CO_2 之间建立同位素平衡,从而使京密引水渠水体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 正向偏移^[31,32]。赖冬蓉等^[32]的研究结果显示,完全封闭且封闭时间最长的湖泊,春秋两季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值都明显高于该市湖水的平均值,且均为最高值。

密云水库 DOC 和 DIC 浓度显著高于京密引水渠 ($P < 0.01$),且后者 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显偏正,反映了两种水体碳素浓度、组分存在差异。不同来源有机质在物质化学结构组成和分子量级等方面的差异,会影响碳的生物可利用性和其在食物网中的传递效率,DOC 作为异养微生物的碳源和能源,在天然水体脱氮过程中发挥着重要作用。密云水库长期面临总氮浓度偏高的问题,因此,后续可就南水入库前后水体脱氮能力展开研究,分析南水进入密云水库后,是否会对库区生态系统的整体氮去除能力产生影响。

3 结论

(1) 密云水库流域水体夏季 DOC 浓度的变化范围是 $1.07 \sim 5.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值是 $2.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。入库河流 DOC 浓度低于国内外大部分河流,但库区水体、尤其是密云水库 DOC 浓度偏高,水位升高导致库滨带淹水可能是密云水库 DOC 偏高的重要原因。

(2) 密云水库流域水体夏季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 值变化范围为 $-27.4\text{‰} \sim -24.3\text{‰}$,平均值为 -25.8‰ 。除个别点外,密云水库流域水体受人类生活源影响较小。夏季入库河流 DOC 主要来自土壤有机质,密云水库 DOC 主要来自陆源 C3 植物,内源物质对流域水体 DOC 同样具有一定贡献。从入境到入库断面,白河和潮河 DOC 浓度均呈增加趋势,后者土壤侵蚀和生活源对 DOC 的贡献量更高。

(3) 密云水库流域水体夏季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化范围为 $-12.6\text{‰} \sim -5.75\text{‰}$,平均值为 -9.44‰ ,土壤 CO_2 溶解碳酸盐岩过程是夏季河流 DIC 的主要贡献者,且 DIC 明显被水生生物的光合作用所利用。

(4) 密云水库 DOC 和 DIC 浓度显著高于京密引水渠 ($P < 0.01$),且后者 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显偏正,两种水体碳素浓度、组分存在差异,混合后可能对密云水库水体脱氮能力产生影响。

参考文献:

- [1] Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers[J]. *American Journal of Science*, 1982, **282**(4): 401-450.
- [2] 王伟颖, 吕昌伟, 何江, 等. 湖泊水-沉积物界面 DIC 和 DOC 交换通量及耦合关系[J]. *环境科学*, 2015, **36**(10): 3674-3682.
Wang W Y, Lü C W, He J, et al. Exchange fluxes and coupling relationship of dissolved inorganic carbon and dissolved organic carbon across the water-sediment interface in lakes [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(10): 3674-3682.
- [3] Liu Z H, Zhao M, Sun H L, et al. "Old" carbon entering the South China Sea from the carbonate-rich Pearl River Basin: coupled action of carbonate weathering and aquatic photosynthesis [J]. *Applied Geochemistry*, 2017, **78**: 96-104.
- [4] 开金磊, 王君波, 黄磊, 等. 西藏纳木错及其入湖河流溶解有机碳和总氮浓度的季节变化[J]. *湖泊科学*, 2019, **31**(4): 1099-1108.
Kai J L, Wang J B, Huang L, et al. Seasonal variations of dissolved organic carbon and total nitrogen concentrations in Nam Co and inflowing rivers, Tibet Plateau [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2019, **31**(4): 1099-1108.
- [5] 魏秀国, 李宁利, 沈承德, 等. 西江水体有机碳含量变化及悬浮物碳同位素的意义[J]. *地理科学*, 2011, **31**(2): 166-171.
Wei X G, Li N L, Shen D C, et al. Riverine organic carbon content and significance of carbon isotopic composition in the Xijiang River, China [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2011, **31**(2): 166-171.

- [6] 黄奇波, 覃小群, 唐萍萍, 等. 桂江流域河流有机碳特征[J]. 地质科技情报, 2014, **33**(2): 148-153.
Huang Q B, Qin A Q, Tang P P, *et al.* Characteristics of riverine organic carbon in Guijiang Watershed, Guangxi [J]. Geological Science and Technology Information, 2014, **33**(2): 148-153.
- [7] 孔凡亭. 大沽河溶解性有机碳时空分布特征和通量研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2014. 9-10.
Kong F T. Study on temporal-spatial distribution and the flux of dissolved organic carbon in Dagou River [D]. Qingdao: Qingdao University, 2014. 9-10.
- [8] 王家骥. 应用卫星遥感技术调查和评价潮白河密云水库流域的植被[J]. 生态与农村环境学报, 1989, **5**(1): 26-30.
Wang J J. A study and assessment of the distribution of vegetation in the Miyun Reservoir basin of Chaobai river by remote sensing [J]. Rural Eco-environment, 1989, **5**(1): 26-30.
- [9] 包宇飞. 雅鲁藏布江水文水化学特征及流域碳循环研究[D]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2019. 62-64.
Bao Y F. The study of hydrochemical characteristics and carbon cycles in the Yarlung Zangbo River Basin [D]. Beijing: China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2019. 62-64.
- [10] 赵刚, 徐宗学, 董晴晴, 等. 不同管理措施对密云水库流域水量水质变化的影响[J]. 南水北调与水利科技, 2017, **15**(2): 80-88.
Zhao G, Xu Z X, Dong Q Q, *et al.* Effects of different management measures on water quantity and quality of the Miyun Reservoir catchment [J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2017, **15**(2): 80-88.
- [11] 赵登忠, 肖潇, 汪朝辉, 等. 水布垭水库水体碳时空变化特征及其影响因素分析[J]. 长江流域资源与环境, 2017, **26**(2): 149-158.
Zhao D Z, Xiao X, Wang Z H, *et al.* Spatial and temporal distribution of carbon concentration in surface water from the Shuibuya Reservoir [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2017, **26**(2): 149-158.
- [12] 卢晓漩, 李强, 靳振江, 等. 桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(5): 2075-2085.
Lu X X, Li Q, Jin Z J, *et al.* Water chemistry and characteristics of dissolved organic carbon during the wet season in Wulixia Reservoir, SW China [J]. Environmental Science, 2018, **39**(5): 2075-2085.
- [13] 范志伟, 郝庆菊, 黄哲, 等. 三峡库区水体中可溶性 C、N 变化及影响因素[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 129-137.
Fan Z W, Hao Q J, Huang Z, *et al.* Change and influencing factors of dissolved carbon and dissolved nitrogen in water of the Three Gorges Reservoir [J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 129-137.
- [14] 方开凯, 黄廷林, 张春华, 等. 淮河流域周村水库夏季 CDOM 吸收光谱特征、空间分布及其来源分析[J]. 湖泊科学, 2017, **29**(1): 151-159.
Fang K K, Huang T L, Zhang C H, *et al.* Summer absorption characteristics, spatial distribution and source analysis of CDOM in Zhoucun Reservoir in Huaihe Catchment [J]. Journal of Lake Sciences, 2017, **29**(1): 151-159.
- [15] 徐丹, 陈敬安, 杨海全, 等. 贵州百花湖分层期水体有机碳及其稳定碳同位素组成分布特征与控制因素[J]. 地球与环境, 2014, **42**(5): 597-603.
Xu D, Chen J A, Yang H Q, *et al.* Stable isotopic composition and distribution characteristics of organic carbon in the stratified column of Lake Baihua, Guizhou Province [J]. Earth and Environment, 2014, **42**(5): 597-603.
- [16] 叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 等. 太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 914-921.
Ye L L, Wu X D, Kong F X, *et al.* Sources of dissolved organic carbon and the bioavailability of dissolved carbohydrates in the tributaries of Lake Taihu [J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 914-921.
- [17] 谢建明, 高春柏, 欧光南, 等. 九龙江口浮游生物群落呼吸速率及其影响因素[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2019, **24**(5): 343-351.
Xie J M, Gao H B, Ou G N, *et al.* Factors regulating pelagic community respiration in Jiulong River estuary [J]. Journal of Jimei University (Natural Science), 2019, **24**(5): 343-351.
- [18] 郭威, 叶丰, 连忠廉, 等. 珠江口水体有机碳的季节性变化[J]. 热带海洋学报, 2016, **35**(4): 40-50.
Guo W, Ye F, Lian Z L, *et al.* Seasonal changes of organic carbon in the Pearl River estuary [J]. Journal of Tropical Oceanography, 2016, **35**(4): 40-50.
- [19] Lindroos A J, Kitunen V, Derome J, *et al.* Changes in dissolved organic carbon during artificial recharge of groundwater in a forested esker in Southern Finland [J]. Water Research, 2002, **36**(20): 4951-4958.
- [20] 张金流, 鲍祥, 汪文强, 等. 巢湖水体颗粒和溶解有机碳浓度的时空动态变化及其来源初探[J]. 世界科技研究与发展, 2016, **38**(2): 306-311, 335.
Zhang J L, Bao X, Yao W Q, *et al.* Spatial-temporal variations and sources of particulate and dissolved organic carbon in Chaohu Lake [J]. World Sci-Tech R & D, 2016, **38**(2): 306-311, 335.
- [21] 叶琳琳, 吴晓东, 刘波, 等. 巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素[J]. 环境科学, 2015, **36**(9): 3186-3193.
Ye L L, Wu X D, Liu B, *et al.* Temporal and spatial distribution characteristics of dissolved organic matter and influencing factors in Lake Chaohu [J]. Environmental Science, 2015, **36**(9): 3186-3193.
- [22] 张运林, 秦伯强, 朱广伟, 等. 杭州西湖水体光学状况及影响因子分析[J]. 长江流域资源与环境, 2005, **14**(6): 744-749.
Zhang Y L, Qin B Q, Zhu G W, *et al.* The light condition and affect factors in Hangzhou West Lake [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2005, **14**(6): 744-749.
- [23] 吴红宝, 秦晓波, 吕成文, 等. 脱甲河流域水体溶解有机碳时空分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, **35**(10): 1968-1976.
Wu H B, Qin X B, Lü C W, *et al.* Spatial and temporal distribution of dissolved organic carbon in Tuojia River watershed [J]. Journal of Agriculture Environment Science, 2016, **35**(10): 1968-1976.
- [24] Thurman E M. Organic geochemistry of natural waters [M]. Dordrecht: Springer, 1985.
- [25] 江韬, 卢松, 王齐磊, 等. 三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2073-2081.
Jiang T, Lu S, Wang Q L, *et al.* Absorption spectral characteristic dynamics of dissolved organic matter (DOM) from a typical reservoir Lake in inland of Three Gorges Reservoir areas: implications for Hg species in waters [J]. Environmental Science, 2016, **37**(6): 2073-2081.
- [26] 卢风云. 北京北部水系中有机质来源的碳氮稳定同位素研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2011. 20-48.

- Lu F Y. Carbon and nitrogen isotopes of source organic matter in northern Beijing river system [D]. Beijing: Capital Normal University, 2011. 20-48.
- [27] 张馨月, 高千红, 闫金波, 等. 三峡水库近坝段水面漂浮物对水质的影响[J]. 湖泊科学, 2020, **32**(3): 609-618.
Zhang X Y, Gao Q H, Yan J B, *et al.* Water quality affected by floating debris near the dam section of Three Gorges Reservoir [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2020, **32**(3): 609-618.
- [28] 房吉敦, 熊永强, 吴丰昌, 等. 典型水库沉积有机质组成特征及其源解析[J]. 环境科学与技术, 2018, **41**(2): 41-46.
Fang J D, Xiong Y Q, Wu F C, *et al.* Composition and source identification of organic matter in sediments from typical reservoirs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **41**(2): 41-46.
- [29] 黄廷林, 刘飞, 史建超. 水源水库沉积物中营养元素分布特征与污染评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 166-172.
Huang T L, Liu F, Shi J C. Distribution characteristics and pollution status evaluation of sediments nutrients in a drinking water reservoir[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 166-172.
- [30] 李朝君, 王世杰, 白晓永, 等. 全球主要河流域碳酸盐岩风化碳汇评估[J]. 地理学报, 2019, **74**(7): 1319-1332.
Li C J, Wang S J, Bai X Y, *et al.* Estimation of carbonate rock weathering-related carbon sink in global major river basins[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2019, **74**(7): 1319-1332.
- [31] 唐文魁, 陶贞, 高全洲, 等. 桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程[J]. 环境科学, 2014, **35**(6): 2099-2107.
- Tang W K, Tao Z, Gao Q Z, *et al.* Biogeochemical processes of the major ions and dissolved inorganic carbon in the Guijiang River [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(6): 2099-2107.
- [32] 赖冬蓉, 严兆彬, 陈益平, 等. 南昌市湖水可溶解无机碳与碳同位素特征及其影响因素分析[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2012, **35**(2): 143-148.
Lai D R, Yan Z B, Chen Y P, *et al.* Dissolved inorganic carbon isotopes' characteristics and their influencing factors of lakes in Nanchang[J]. *Journal of East China Institute of Technology*, 2012, **35**(2): 143-148.
- [33] Brunet F, Potot C, Probst A, *et al.* Stable carbon isotope evidence for nitrogenous fertilizer impact on carbonate weathering in a small agricultural watershed[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, **25**(19): 2682-2690.
- [34] 孙福强, 顾军农, 赵顺萍, 等. 丹江口水库与密云水库水质对比及对现行工艺的影响分析[J]. 给水排水, 2013, **39**(4): 39-43.
Sun F Q, Gu J N, Zhao S P, *et al.* Comparison of water quality between Danjiangkou Reservoir and Miyun Reservoir and analysis of its influence on the current process[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2013, **39**(4): 39-43.
- [35] Li S, Shi W Z, You M T, *et al.* Antibiotics in water and sediments of Danjiangkou Reservoir, China: spatiotemporal distribution and indicator screening [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **246**: 435-442.

CONTENTS

Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, XU Jian-tie, <i>et al.</i> (4767)
Contribution of Emissions from Cement to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (4776)
Audit Indicators and Suggested Ranges for Data Validation of Chemical Components in Ambient PM _{2.5} : A Case Study of the Yangtze River Delta	 ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (4786)
Size Distribution of Particulate Chemical Components in Nanjing Jiangbei New Area	ZHANG Yu-xiu, YU Xing-na, LIU Si-jia, <i>et al.</i> (4803)
Seasonal Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhengzhou	ZHANG Jian-fei, JIANG Nan, DUAN Shi-guang, <i>et al.</i> (4813)
Characteristics, Sources, and Health Risks of Elements in PM _{2.5} in Shanxi University Town	LI Xue-mei, MU Ling, TIAN Mei, <i>et al.</i> (4825)
Spatio-temporal Evolution of PM _{2.5} Concentration During 2000-2019 in China	XIA Xiao-sheng, WANG Jun-hong, SONG Wei-dong, <i>et al.</i> (4832)
Differences in Pollution Characteristics Under the Southerly and Easterly Wind in Beijing	YIN Xiao-mei, QIAO Lin, ZHU Xiao-wan, <i>et al.</i> (4844)
Transport Characteristics of Air Pollution in Tianjin Based on Weather Background	CAI Zi-ying, YAN Xu, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4855)
Influence of Meteorological Conditions on Ozone Pollution at Shangdianzi Station Based on Weather Classification	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4864)
Accurate Identification of Ambient VOCs Emission Sources in an Industrial Park Using On-Line Monitoring Data	SUN Jia-ning, XIE Shao-dong (4874)
Characteristics, Atmospheric Reactivity, and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Wuhu	GAO Kang, ZHANG Hui, LIU Meng-di, <i>et al.</i> (4885)
Water Quality Response to Landscape Pattern at Different Spatial Scales in Baihe River in the Upper Reaches of the Miyun Reservoir ...	ZHANG Wei-wei, LI Xiao-na, WANG Chao, <i>et al.</i> (4895)
Concentration and Carbon Isotope Composition of DOC and DIC in the Miyun Reservoir Watershed in Summer	CHEN Ji-ji, GUO Jing, XU Su-shi, <i>et al.</i> (4905)
Variation and Driving Factors of Black Water Event Intensity in Lake Taihu During 2009 to 2018	XIN Hua-rong, ZHU Guang-wei, WANG Xue-song, <i>et al.</i> (4914)
Hydrogeochemical Investigations of Groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula	ZHANG Hong-xin, WU Ya, LUO Wei-yu, <i>et al.</i> (4924)
Source of Groundwater Nitrate in Luanping Basin Based on Multi-environment Media Nitrogen Cycle and Isotopes	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, JIA Feng-chao, <i>et al.</i> (4936)
Metal Distributions and Human Health Risk Assessments on Waters in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, LIANG Yong-ping, <i>et al.</i> (4948)
Absorption and Three Dimensional Fluorescence Spectra of CDOM in the Water of the Taibaishan Nature Reserve	ZHANG Wen-hao, ZHAO Duo-lin, WANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (4958)
Effect of Heavy Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Concentrations in Rivers at River-net Plain	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4970)
Risk Ranking of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in the Aquatic Environment of the Yangtze River Basin	SU Chao, CUI Yan (4981)
Sources and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiaxing River Network	YANG Yan-mei, ZHAO Hang-chen, MENG Rui, <i>et al.</i> (4989)
Impact of a Sewage Treatment Plant on the Accumulation of Microplastics in Freshwater Organisms in the Lijiang River of the Guilin Urban Section	 XIE Yuan-shan, ZHANG Qing-ke, ZHANG Li-shan, <i>et al.</i> (4999)
Distribution of Antibiotic Concentration in Domestic Wastewater Treatment Facilities in Villages and Towns	LU Ya-nan, GUO Ya-ni, WANG Kun, <i>et al.</i> (5008)
Microbial Diversity and Influencing Factors in a Small Watershed in Winter	ZHU Jin-shan, QIN Hai-lan, SUN Qi-yao, <i>et al.</i> (5016)
Characteristics of Organic Matter in Sediments During the Thermal Stratification of a Reservoir and Effects on an Aerobic Denitrifier	WANG Tong, WEN Gang, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5027)
Microbial Diversity Analysis of WWTPs Based on Hybrid-MBBR Process in a Low Temperature Season in the Yangtze River Delta	HAN Wen-jie, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (5037)
Effects of Phytoplankton Classifications on the Relationship Between Phytoplankton Community and Environment in Summer Subtropical Reservoirs, Southern China	 GUO Fang, GU Ji-Guang, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (5050)
Remote Sensing Classification of Urban Black-odor Water Based on Decision Tree	LI Ling-ling, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (5060)
Enhanced Membrane Anti-fouling Ability of Anaerobic Membrane Bioreactor Equipped with Bio-electrochemical System Using Nano-zero-valent Iron and Its Regulation Mechanism	 PAN Yang, NIU Cheng-xin, ZHI Zhong-xiang, <i>et al.</i> (5073)
Effects of Temperature and Substrate Concentration on N ₂ O Release of ANAMMOX Process	WANG Si-ke, YU Heng, ZUO Jian-e (5082)
Characteristics of Nutrient Removal in a Pilot-scale A ² /O with Mixture of Sludge Fermentation Liquor and Tail Water as External Carbon Source	 RONG Yi, SHAO Jin-bo, YU You-cheng, <i>et al.</i> (5089)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Operation of a Continuous-Flow Reactor with Partial Nitrification Granules	 ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i> (5097)
Effects of Mesophilic Anaerobic Digestion and Thermophilic Anaerobic Digestion on the Risk and Stability of Heavy Metals in Sludge	TIAN Zhong-ke, WANG Fen, YAN Zhao (5106)
Quantitative Evaluation of Human Health Risk of Heavy Metals in Soils Based on Positive Matrix Factorization Model and Geo-statistics	HAN Lin, XU Xi-bo (5114)
Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in the Soil of Redevelopment Industrial Sites	SHEN Cheng, LIU Fu-wen, WU Jian, <i>et al.</i> (5125)
Investigating Adsorption of Naphthalene to Organo-Modified Montmorillonites and Influencing Factors	HOU Jing-wen, SHI Wei-lin, GAO Juan (5133)
Effects of Ferrous Sulfate and Ferric Nitrate on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, CHEN Yong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (5143)
Effects of Intercropping of <i>Brassica chinensis</i> L. and <i>Tagetes patula</i> L. on the Growth and Cadmium Accumulation of Plants	YAN Xiu-xiu, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (5151)
Effects of Heavy Metal-immobilizing Bacteria on Reducing Wheat Uptake Cd by Regulation Soil Iron Oxides	WANG Xiao-yu, HAN Hui (5160)
Sustained Effects of Remediation Materials on Soil Copper Remediation Under Oil-Rice Rotation	ZHAO Ying-ying, LI Hong-chuan, HU Hong-xiang, <i>et al.</i> (5168)
Impacts of Nitrogen Application on Ammonia Volatilization During Maize Season in Northern China	ZHANG Wei, NI Bang, XU Xiu-chun, <i>et al.</i> (5176)
Effect of Biochar on Changes of the Temperature Sensitivity of Soil Respiration and Bacterial Community Structure	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (5185)
Effects of Heavy Metal Contents on Phyllosphere and Rhizosphere Fungal Communities for <i>Bathriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings Area	 JIA Tong, GUO Ting-yan, WANG Rui-hong, <i>et al.</i> (5193)
Advances in Microbe-Derived Taste and Odor Compounds in Typical Aquatic Ecosystems	ZHANG Hai-han, MIAO Yu-tian, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5201)