

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)	

长白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征

张文浩¹, 赵铎霖¹, 王晓毓¹, 郝强州¹, 李喜梅², 高鹏程^{1*}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 陕西太白山国家级自然保护区管理局, 杨凌 712100)

摘要: 研究有色溶解有机物 (CDOM) 组成、光谱特征与影响因素, 对了解水体溶解性有机物 (DOM) 来源、水生态及碳循环过程具有重要意义。2019 年夏季在太白山自然保护区山顶湖泊以及霸王河、黑河、石头河与渭水河等 5 个水体中共采集了 71 个水样, 采用紫外-可见吸收光谱与三维荧光光谱, 结合平行因子分析模型与冗余分析进行 CDOM 光学特性、组成及来源解析。结果表明, 保护区湖泊中溶解性有机物含量较少, DOC 与 CDOM 浓度均显著低于 4 条河流 ($P < 0.05$); 水体中 CDOM 包含 2 类 4 种荧光组分, 其中类腐殖质组分 C1 与 C2 是水体中 CDOM 主要组成部分, 4 条河流中类腐殖质组分相对贡献率高达 82% ~ 96%, 远大于湖泊; 所有水体荧光指数 FI 均大于 1.8, 自生源指数 BIX 与新鲜度指数 $\beta:\alpha$ 均为 0.6 左右; 河流水体腐殖化指数 HIX 显著大于湖泊 ($P < 0.01$); 河流 DOM 主要由保护区林地土壤输入, 较少受人类活动影响, 而湖泊水体水质受人类活动影响相对较多。冗余分析表明 EC 对高山湖泊水体 CDOM 光谱特征参数影响较大 ($P < 0.05$), EC、DTN 和 DOC 对 4 条河流水体 CDOM 光谱特征参数影响较大 ($P < 0.01$)。

关键词: 溶解性有机碳 (DOC); 类腐殖质组分; 紫外-可见吸收光谱; 天然水体; 平行因子分析 (PARAFAC)

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)11-4958-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202004165

Absorption and Three Dimensional Fluorescence Spectra of CDOM in the Water of the Taibaishan Nature Reserve

ZHANG Wen-hao¹, ZHAO Duo-lin¹, WANG Xiao-yu¹, HAO Qiang-zhou¹, LI Xi-mei², GAO Peng-cheng^{1*}

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Taibaishan Nature Reservation Administrative Bureau, Yangling 712100, China)

Abstract: It is very important to understand water ecology and the carbon cycle process by studying the composition, source, spectral characteristics, and influence factors of chromophoric dissolved organic matter (CDOM). The optical characteristics, composition, and source of CDOM in 71 water samples were collected from the lakes and four rivers of the Taibaishan Nature Reserve in the summer of 2019. The rivers included the Bawang, Heihe, Shitou, and Xushui Rivers. They were analyzed by UV-Vis spectral and three-dimensional fluorescence spectroscopy, combined with a parallel factor analysis model and redundant analysis. The results showed that CDOM in the water of the Taibaishan Nature Reserve contained two types of four fluorescent components, in which the humus-like components C1 and C2 were the main components of CDOM. The relative contribution of C1 and C2 to the rivers was 82% - 96%, which was significantly larger than the lakes. All fluorescence indexes (FI) were larger than 1.8, the index of recent autochthonous contribution (BIX), and the index of freshness ($\beta:\alpha$) were all approximately 0.6. The humification indexes (HIX) of the rivers were significantly larger than those of the lakes ($P < 0.01$). The DOM in the rivers was mainly from the forest soil of the Nature Reserve, and the water quality of the lakes was affected by tourists to some extent. The results of the redundant analysis show that the CDOM spectral characteristic parameters were significantly influenced by EC for the lakes ($P < 0.05$) and by EC, DTN, and DOC for the rivers ($P < 0.01$).

Key words: dissolved organic carbon (DOC); humus-like components; UV-Vis spectral; natural waters; PARAFAC

溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 是指用 0.45 μm 滤膜过滤后的水体或土壤溶液中可溶态的有机混合物^[1], 作为水域中主要碳源, DOM 是水生环境食物链中重要的一环, 在水体生物地球化学循环及全球碳循环中扮演着重要角色^[2]。此外, DOM 可与金属离子及有机物相结合, 影响其化学形态^[3], 并且在水处理过程中产生消毒副产物、危害水安全^[4]。因此, 研究 DOM 分布特征及其来源, 有助于认识水生生态系统中物质生物化学循环特征, 从而为水生生态系统的保护提供依据^[5]。

有色溶解有机物 (chromophoric dissolved organic matter, CDOM) 是 DOM 中能够强烈吸收紫外辐射及

蓝光波段的那部分有机物^[6], 通过 CDOM 的吸收光谱可以揭示 DOM 的结构组成特征^[7]。利用紫外-可见吸收光谱或三维荧光光谱法 (EEM) 对水体中的 CDOM 进行吸收与三维荧光特征分析, 可以较方便而全面地揭示水体中 DOM 的浓度、组成及来源, 对水质安全具有重要的环境指示意义^[7,8]。近年来, 广泛用于湖泊、河流及海湾中 DOM 特征研究与来源判析^[9-13]。李元鹏等^[14]在千岛湖研究发现陆源类

收稿日期: 2020-04-20; 修订日期: 2020-05-24

基金项目: 太白山国家级自然保护区管理局项目

作者简介: 张文浩 (1996 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水体有机物迁移转化规律, E-mail: zwh9601@nwfau.edu.cn

* 通信作者, E-mail: pengcheng1969@nwsuaf.edu.cn

腐殖酸组分 C1 与微生物源类腐殖酸组分 C4 是水体 CDOM 的主要组成部分,并根据 C1 与 C4 在湖泊中空间分布特征及其与 DOC 显著正相关关系推断出农田土壤是千岛湖有机污染的主要来源;陈昭宇等^[15]则根据水体 CDOM 三维荧光指数 FI 与自生源指数 BIX 得出三峡库区河流 DOM 为外源输入与内源(藻类及微生物)生产共同组成,且以内源为主的结论;而 Tang 等^[16]则基于类腐殖酸组分 C1 与 COD 间的显著相关性,认为 DOM 的光谱特征可以作为河流水质的评价依据。

太白山自然保护区水资源蕴藏丰富,是当地人民生活与生产最主要的水源地,尽管远离人类生活区,但由于景色优美,吸引了大量游客,特别是夏季旅游高峰期,对保护区水质安全及环境管理造成很大压力。本文拟通过对夏季太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与荧光特征的研究,结合 CDOM 荧光参数变化分析,了解水体 DOM 特征与来源,明确保护区不同水体环境的潜在影响因素,旨在为太白山自然保护区水体水质污染防治及环境管理提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

本研究区域为太白山自然保护区。保护区横跨陕西省太白县、眉县与周至县,最高峰拔仙台海拔高度 3 771.2 m,上下海拔高程差达 3 000 m 以上,地理坐标介于北纬 33° 49′ 01″ ~ 34° 08′ 11″、东经 107° 41′ 23″ ~ 107° 51′ 40″,是渭河水系和汉江水系分

水岭的最高地段,遍布多种河流水系,山顶分布有大爷海、二爷海、三爷海与玉皇池等 4 个冰斗湖与冰蚀湖,霸王河、黑河、石头河与渭水河等 4 条河流及其支流沿山体顺流而下。太白山地质构成多为花岗岩,植被垂直分布特征明显,自上而下分别为高山草甸、针阔叶林及落叶阔叶林。

1.2 样品采集与处理

2019 年夏季在陕西太白山国家级自然保护区进行采样,共设置了 71 个采样点,其中高山湖泊设置了 11 个样点(编号 G1 ~ G11),黑河上游支流区设置了 11 个样点(编号 H1 ~ H11),霸王河上游支流区设置了 10 个样点(编号 B1 ~ B10),石头河上游支流区设置了 18 个样点(编号 S1 ~ S18),渭水河上游支流区设置了 21 个样点(编号 X1 ~ X21)。采样点分布如图 1 所示。水样采集后放于 500 mL 聚乙烯瓶中,将采样瓶放置于 4℃ 保温箱内避光保存,并立即带回实验室分析测试。

1.3 样品分析方法

1.3.1 水质参数测定

所有水样经 0.45 μm 针孔滤膜过滤后测定相关水质参数,其中溶解性有机碳(DOC)采用总有机碳分析仪(岛津 TOC-L)测定;溶解性总氮(DTN)采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636-2012)测定;溶解性总磷(DTP)采用钼酸铵分光光度法(GB 11893-89)测定;铵态氮与硝态氮采用流动分析仪(Seal AA3)测定;pH 采用酸度计(SevenCompact)测定;电导率采用电导率仪(DDS-11A)测定。

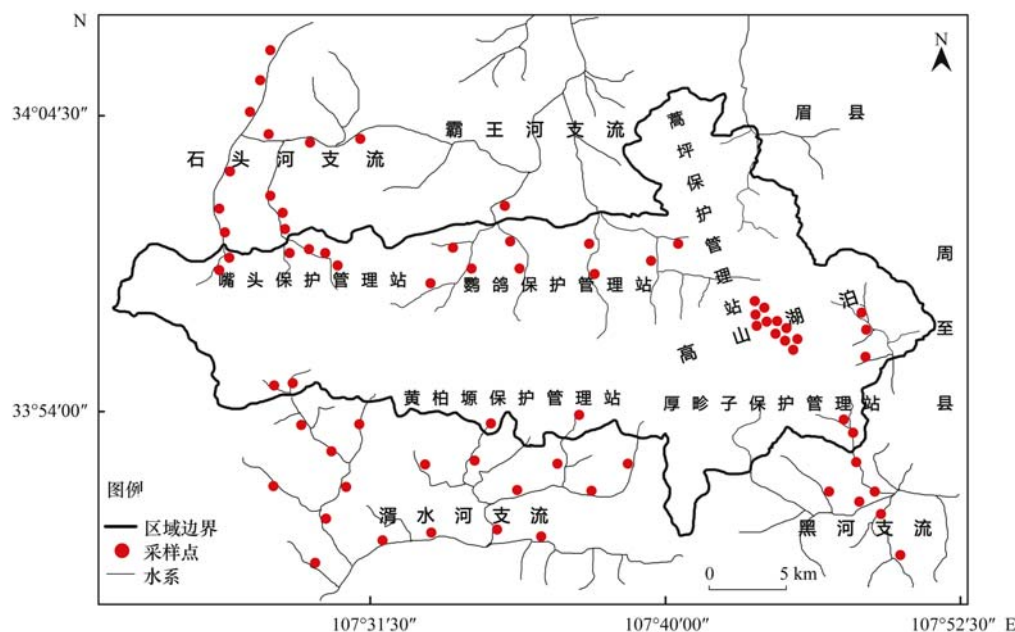


图 1 太白山自然保护区采样点示意

Fig. 1 Sampling points in the Taibaishan Nature Reserve

1.3.2 三维荧光测定

采用荧光分光光度计(日立 F-7000)测定三维荧光.扫描速度:2 400 nm·min⁻¹,扫描范围:激发波长(E_x)为 200 ~ 500 nm,发射波长(E_m)为 250 ~ 550 nm,扫描间隔: $E_x = 5$ nm, $E_m = 2$ nm,用 Mill-Q 水为空白,系统自动处理去除拉曼及瑞利散射,配以 1 cm 石英比色皿.测样前将水样用 0.22 μ m 针孔滤膜过滤,以排除水体中微生物及悬浮物等

物质干扰^[13].分析三维荧光光谱特征参数(FI、BIX、HIX与 β : α),计算方法及意义见表1.利用荧光强度数据计算各组分在每一采样点的相对贡献率[式(1)]:

$$\text{相对贡献率}(\%) = A_{ij}/(A_{1j} + A_{2j} + A_{3j} + A_{4j}) \tag{1}$$

式中, i 为第*i*种组分, j 为第*j*个采样点, A_{ij} 为在第*j*个采样点的第*i*种组分的荧光强度,单位 A. U.

表1 三维荧光光谱特征参数基本信息

Table 1 Basic information of FDOM fluorescent indices

参数名称	计算方法	意义
荧光指数(fluorescence index, FI) ^[17]	激发波长在 370nm 波长下,发射波长在 470nm 与 520nm 波长下荧光强度的比值	FI > 1.8 表征 CDOM 源于藻类物质和一些细菌的渗出液及胞外释放液,此时 CDOM 属于内源产生; FI < 1.2, CDOM 多源于陆生植物和土壤有机质,属于外源输入
腐殖化指数(humification index, HIX) ^[18]	激发波长为 254 nm 时, 435 ~ 480 nm 区域的发射强度除以 300 ~ 345 nm 区域的发射强度	HIX 值较高(10 ~ 16)时,表征 CDOM 为陆源输入的腐殖质;当 HIX < 4 时,有机物为内源贡献
新鲜度指数(β : α) ^[19]	固定激发波长为 310 nm 时,发射波长 380 nm 处的荧光强度与发射波长 420 ~ 435 nm 区间下最大荧光强度的比值	新鲜度指数可以反映出新产生 CDOM 在总 CDOM 中的比例.其中, β 代表新近产生 CDOM, α 代表降解程度较高的 CDOM
自生源指数(index of recent autochthonous contribution, BIX) ^[20]	激发波长 310 nm,发射波长在 380 nm 与 430 nm 处荧光强度的比值	BIX 在 0.6 ~ 0.8 之间表示自生源贡献较少,BIX 在 0.8 ~ 1.0 之间表现新生自生源 CDOM 较多 ^[21]

1.3.3 CDOM 吸收光谱分析

采用岛津-紫外分光光度计 UV-1780PC 测定,以 Mill-Q 水为空白,在 200 ~ 800 nm 范围内扫描测定吸光度,扫描间隔为 1 nm.用所得结果计算 CDOM 吸收系数[式(2)],然后对计算结果进行散射效应校正,得到校正后的吸收系数[式(3)]^[22]:

$$a'(\lambda) = 2.303D(\lambda)/L \tag{2}$$

$$a(\lambda) = a'(\lambda) - a'(700)\lambda/700 \tag{3}$$

式中, $a(\lambda)$ 为波长 λ 下的吸收系数,m⁻¹; $a'(\lambda)$ 为波长 λ 下的未校正吸收系数,m⁻¹; λ 为波长,nm; $D(\lambda)$ 为吸光度; L 为光程路径.

本研究以 355 nm 处的吸收系数 $a(355)$ m⁻¹ 表示 CDOM 的相对浓度^[23,24],由于 CDOM 的光谱特征与 DOM 浓度紧密相关,为了表征单位 DOC 浓度 CDOM 对光的吸收能力,利用式(3)将 CDOM 吸收系数标准化^[25].

$$a^*(\lambda) = a(\lambda)/\text{DOC} \tag{4}$$

相对分子质量参数 M 值可以估算 CDOM 相对分子质量的大小^[26,27], M 值与 CDOM 相对分子质量的大小成反比, M 值越大,相对分子质量越小.其为 250 nm 与 365 nm 波长处吸收系数的比值,即:

$$M = a(250)/a(365) \tag{5}$$

1.4 数据处理分析

本研究所有数据采用 Excel 2016 进行统计.CDOM 三维荧光数据采用 Matlab 2018a 调用 DomFluor 工具箱进行平行因子分析法分析,将所有

样品的荧光矩阵组合,构成一个新的三维矩阵组进行平行因子处理^[24].分析过程包括数据处理,去除异常值并利用核一致性结果,初步确定组分数范围,并进行裂半分析与有效性检验.用三维荧光数据识别荧光组分,分别计算各种荧光参数,并利用荧光强度数据,计算各组分相对贡献率.相关性分析和显著性检验采用 SPSS 25.0;冗余分析采用 CANOCO 5.0;绘图采用 Origin 2018.

2 结果与讨论

2.1 太白山自然保护区水体水质状况

水质参数是用来表示水质状况的重要特征指标.本研究通过 pH、EC、DTP、DTN、NO₃⁻-N、NH₄⁺-N 和 DOC 来反映太白山自然保护区水体水质状况.由于 DOC 与 DOM 具有显著的相关性,而 DOC 可通过 TOC 分析仪进行准确定量,因此,可用 DOC 在一定程度上来表征样品中 DOM 含量^[7,15,28].

如图 2 所示,太白山地区水体 pH 值均介于 8 ~ 9,与当地地质中碳酸盐含量较高有关;电导率(EC)反映水体的溶解性矿质含量情况,所有河流 EC 均明显高于湖泊,主要是由于河流坡陡流急,水蚀作用使得更多的矿质离子溶入河流,而由于霸王河河道比降(73.9‰)远高于石头河(20‰)、黑河(18.6‰)和渭水河(5.6‰),导致霸王河 EC 最高,河道比降最小的渭水河 EC 最低;DTN 呈现出霸王河 > 黑河 > 石头河 > 渭水河 > 高山湖泊的规律,所有水体

NO_3^- -N对 DTN 贡献最大,均值达 70%, NH_4^+ -N贡献较小,仅为 6.85%。值得关注的是,与 4 条河流相反,高山湖泊 NH_4^+ -N浓度最高,超出了我国地表水环境质量 I 类标准;所有水体 DTP 浓度均值均为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,基本符合我国针对自然保护区的地表水环境质量 I 类标准。与 EC 及 DTN 规律相同,湖泊 DOC 最低,仅为 $1.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,除略高于我国西藏高原少数贫

营养化湖泊,均低于我国包括西藏高原的其他湖泊和水库^[29,30],也低于加拿大贫营养化湖泊 DOC^[31];而河流 DOC 介于 $2.92 \sim 5.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,虽低于污染较严重的太湖入湖河口^[32],但却与非自然保护区的青藏高原三江源河流^[33]甚至污染较严重的海河流域部分河流^[34]相当,说明河流 DOM 浓度较高,存在一定的有机污染风险。

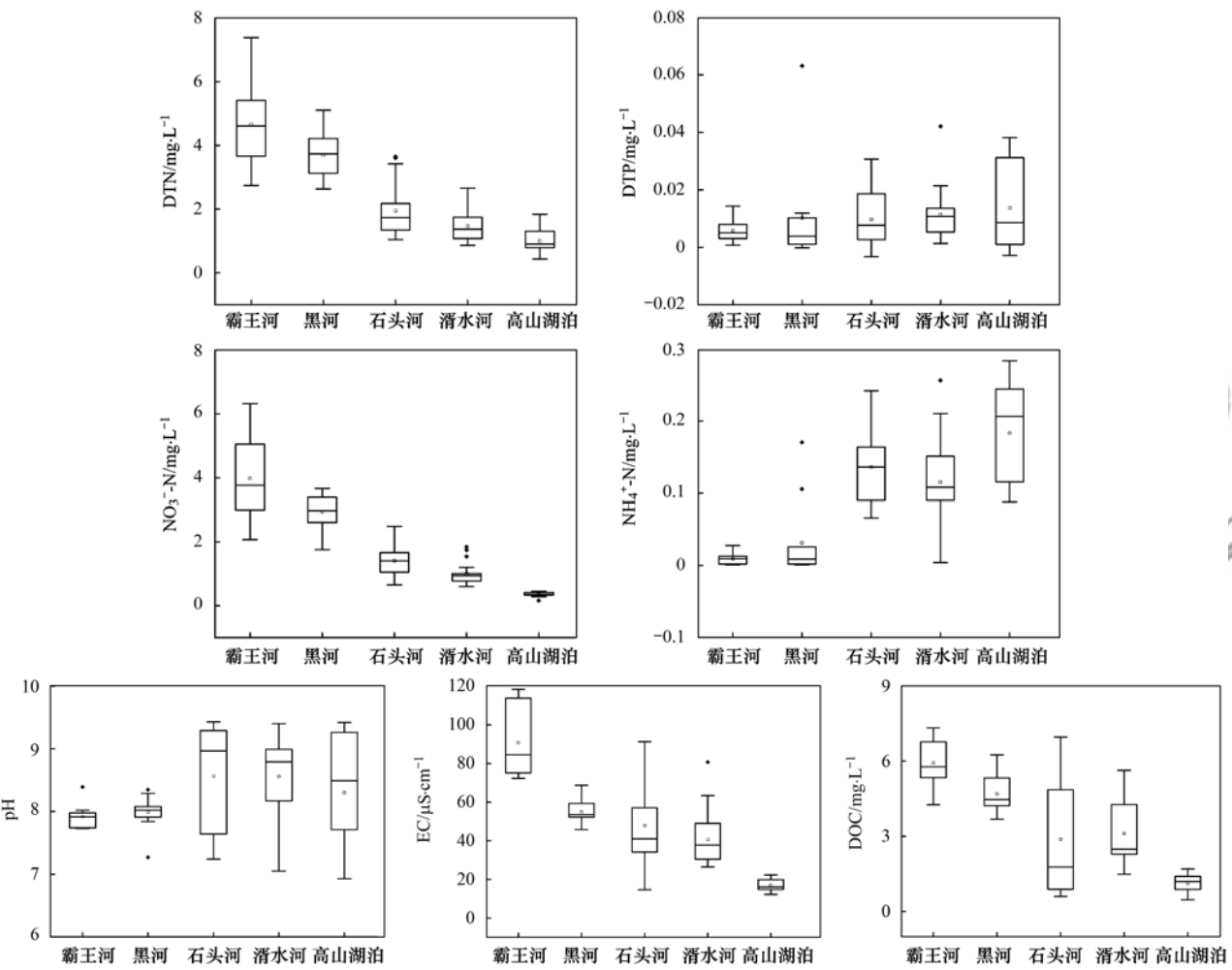


图2 太白山自然保护区水质状况
Fig. 2 Water quality of the Taibaishan Nature Reserve

2.2 太白山自然保护区水体三维荧光光谱

2.2.1 太白山自然保护区水体 CDOM 荧光特征组成

太白山自然保护区水体 CDOM 三维荧光图谱如图 3 所示,光谱特征如表 2 所示。利用 EEM-PARAFAC 模型在太白山自然保护区水体中共鉴别出 4 种组分,其中 C1 与 C2 为紫外类腐殖质组分, C3 与 C4 为类蛋白质组分。

组分 C1 ($E_x = 245 \text{ nm}$, $E_m = 430 \text{ nm}$) 具有一个激发峰和发射峰,位于传统的 A 峰 ($< 250 \text{ nm}/370 \sim 430 \text{ nm}$) 区域,被认为是以较小相对分子量存在的紫外类腐殖质^[35]。组分 C2 ($E_x = 270 \text{ nm}$, $E_m = 482$

nm) 具有一个激发峰和发射峰,位于传统的 T 峰 ($250 \sim 295/478 \sim 504 \text{ nm}$) 区域,被认为是相对分子量较高的芳香氨基酸,荧光特征与富里酸类似较普遍存在的紫外类腐殖质^[36]。组分 C3 ($E_x = 225/280 \text{ nm}$, $E_m = 346 \text{ nm}$) 具有两个激发峰和一个发射峰,具有荧光 T 峰特征,为本地蛋白质类色氨酸物质,游离或结合在蛋白质中,是微生物代谢产物^[37],指示了完整的蛋白质或者较少降解的缩氨酸,可以用其来间接指示微生物活动强度。组成 C4 ($E_x = 220/270 \text{ nm}$, $E_m = 302/410 \text{ nm}$) 具有两个激发峰和两个发射峰,具有荧光 B 峰特征,被定义为类酪氨酸类蛋白质^[38]。

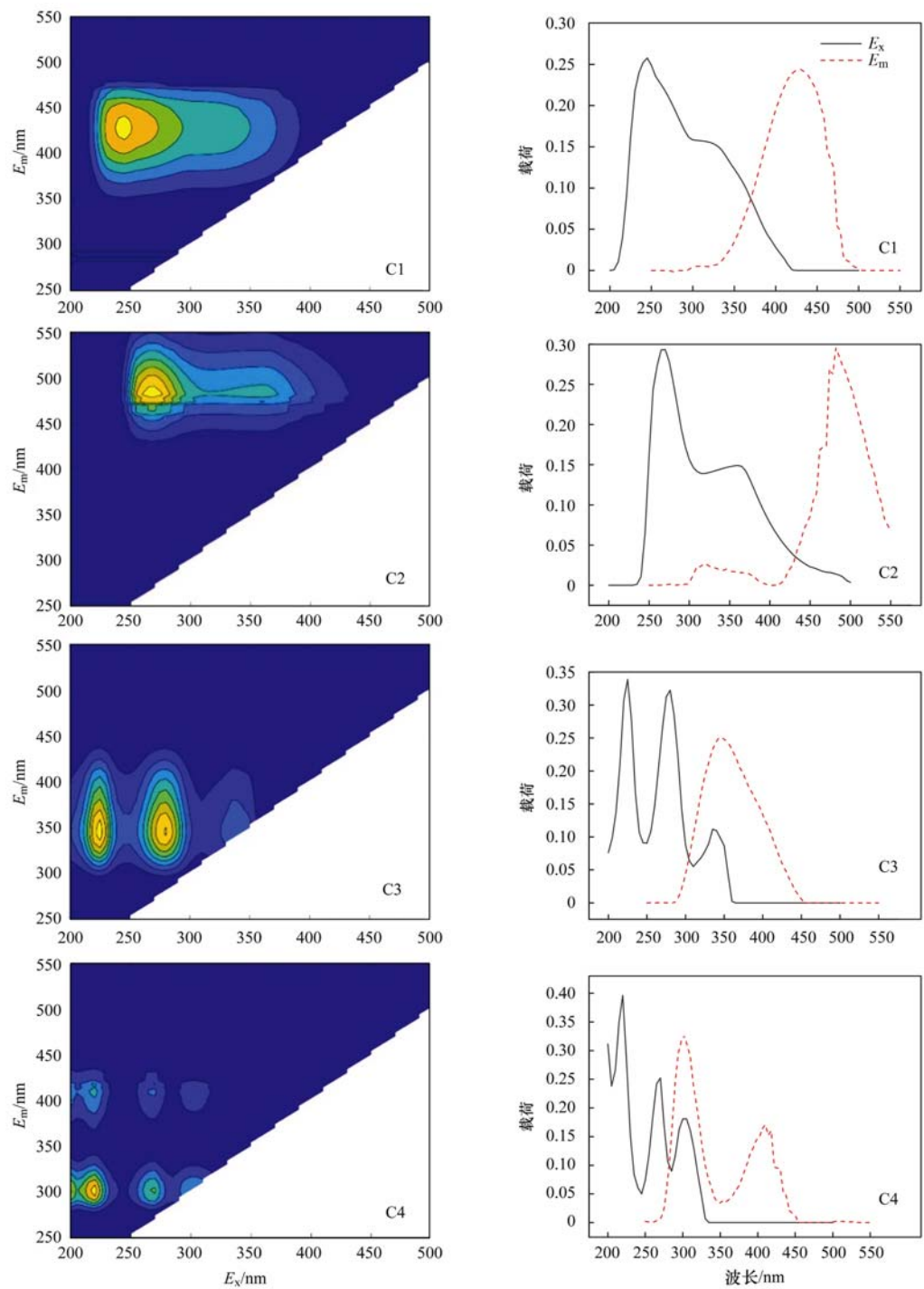


图 3 太白山自然保护区水体 CDOM 三维荧光图谱

Fig. 3 EEM spectrum of CDOM in the water of the Taibaishan Nature Reserve

表 2 4 种荧光组分光谱特征

Table 2 Spectral characteristics of four fluorescent components

组分	类别	本研究		其他研究	
		激发波长/nm	发射波长/nm	激发波长/nm	发射波长/nm
C1	紫外类腐殖质	245	430	<250 ^[35] 250~300 ^[39]	370~430 ^[35] 380~480 ^[39]
C2	紫外类腐殖质	270	482	250~295 ^[36] 270 ^[40]	478~504 ^[36] 478 ^[40]
C3	类色氨酸物质	225/280	346	250~300 ^[39] 275 ^[41]	330~380 ^[39] 342 ^[41]
C4	类络氨酸物质	220/270	302/410	210~230 ^[38] 270 ^[42]	280~310 ^[38] 315 ^[42]

太白山自然保护区水体 4 种组分荧光强度变化如图 4 所示. 为了更好地说明各组分的相对贡献情况, 利用各组分荧光强度数据, 计算各组分相对贡献率(图 5). 分析结果显示, 高山湖泊水体各样点中类

蛋白质组分(C4)与紫外类腐殖质组分(C1 和 C2)均占据较大的贡献率, 而 4 条河流中均以紫外类腐殖质为主(C1 和 C2).

自然水体中 CDOM 组分通常以腐殖质型为

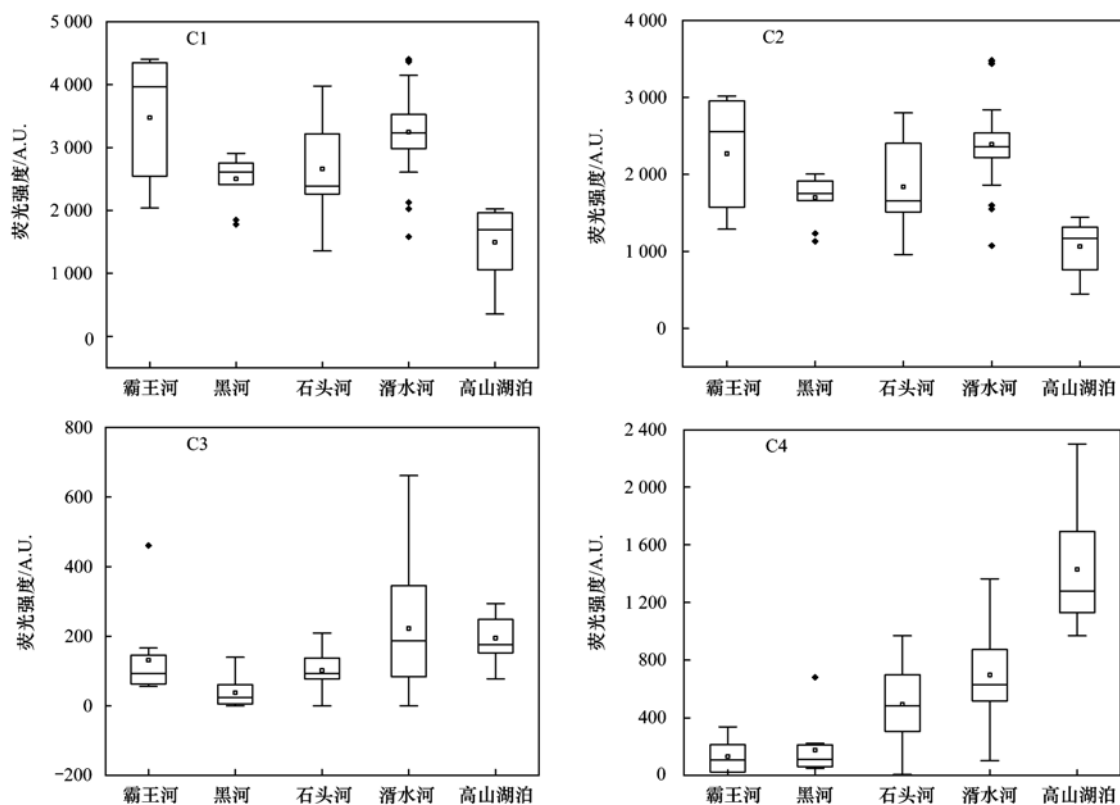


图 4 太白山自然保护区水体 CDOM 各组分荧光强度

Fig. 4 Fluorescent intensities of components in the water of the Taibaishan Nature Reserve

主^[24], 而受到人类活动与微生物代谢影响的水体类蛋白质组分含量较高. 太白山自然保护区河流中类腐殖质型组分均占据较大比例(82%~96%), 说明河流中的有机物组分受到人类活动的影响小. 河流水体 DOM 主要来源于河流底部沉积物或水生植物根际有机质溶出, 河道比降越大, 水流愈急, DOM 越易释入水体, 呈现出河道比降最大的霸王河 DOC 含量最高而最小的渭水河 DOC 含量最低的特征. 与河流相比, 湖泊中类腐殖质型组分相对含量占比较低, 而类蛋白含量相对较高, 一方面是由于相比河流, 湖泊有利于藻类生长的水文条件增加了水体的藻类类蛋白代谢产物, 同时, 不排除夏季游客活动可能的污染风险(湖泊水体较高的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度也是受人类活动影响的特征之一); 另一方面由于湖泊水体中较低的 DOM 含量, 提高了类蛋白组分的相对贡献率.

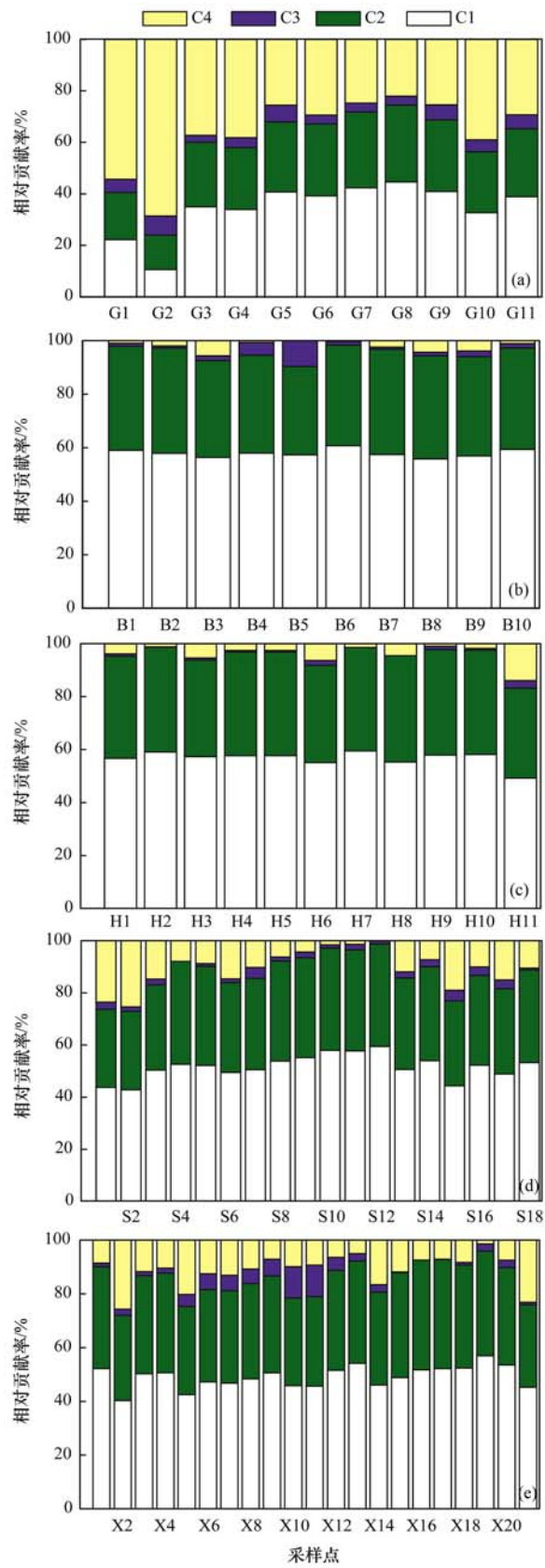
2.2.2 太白山自然保护区水体 CDOM 荧光参数变化分析

荧光指数(FI)可以反映芳香性与非芳香性氨基酸对 CDOM 荧光强度的贡献, 因此常作为 CDOM 物质的来源及其降解程度的指示参数^[17]. 图 6 显

示, 太白山 5 种水体 FI 值差异不大, 均大于 1.8, 介于 2.0~2.1, 说明水体中 CDOM 多为内源^[43].

腐殖化指数(HIX)是表征 CDOM 腐殖化程度的重要指标^[44], 且可在一定程度上反映 CDOM 输入源特征, HIX 值越大, 表明 CDOM 腐殖化程度越高, 芳香性越强^[45]. 由图 6 可知, 霸王河支流的 HIX 值最高, 平均值为 7.05 ± 1.85 , 而高山湖泊大多数点位 HIX 值小于 4, 均值为 2.97 ± 1.06 . 4 条河流 HIX 值显著大于湖泊($P < 0.01$), 表明与湖泊相比河流中有机质腐殖化程度更高. 这主要是由于保护区湖泊区海拔高、气温低、植被稀少, 湖泊水体更新缓慢, 内源物累积较多, 而河流水体四周植被茂盛, 土壤有机质含量高, 通过径流进入河流腐殖酸类 DOM 量较多. 虽然保护区河流 DOC 含量与湟水^[46]相当, 但 HIX 却高于后者, 表明保护区河流 CDOM 腐殖化程度高于湟水, 主要是由于二者不同的土地利用模式所致, 太白山河流主要为林草地, 而湟水则为草地与耕地.

一般认为自生源指数(BIX)越高, 表明新生自生源 CDOM 越多, BIX 在 0.8~1.0 之间体现新生自



(a) 高山湖泊; (b) 霸王河支流; (c) 黑河支流;
(d) 石头河支流; (e) 渭水河支流

图5 太白山自然保护区水体荧光组分相对贡献率

Fig. 5 Relative contribution rate of fluorescent components in the water of the Taibaishan Nature Reserve

生源 CDOM 较多, 0.6 ~ 0.8 之间表示自生源贡献

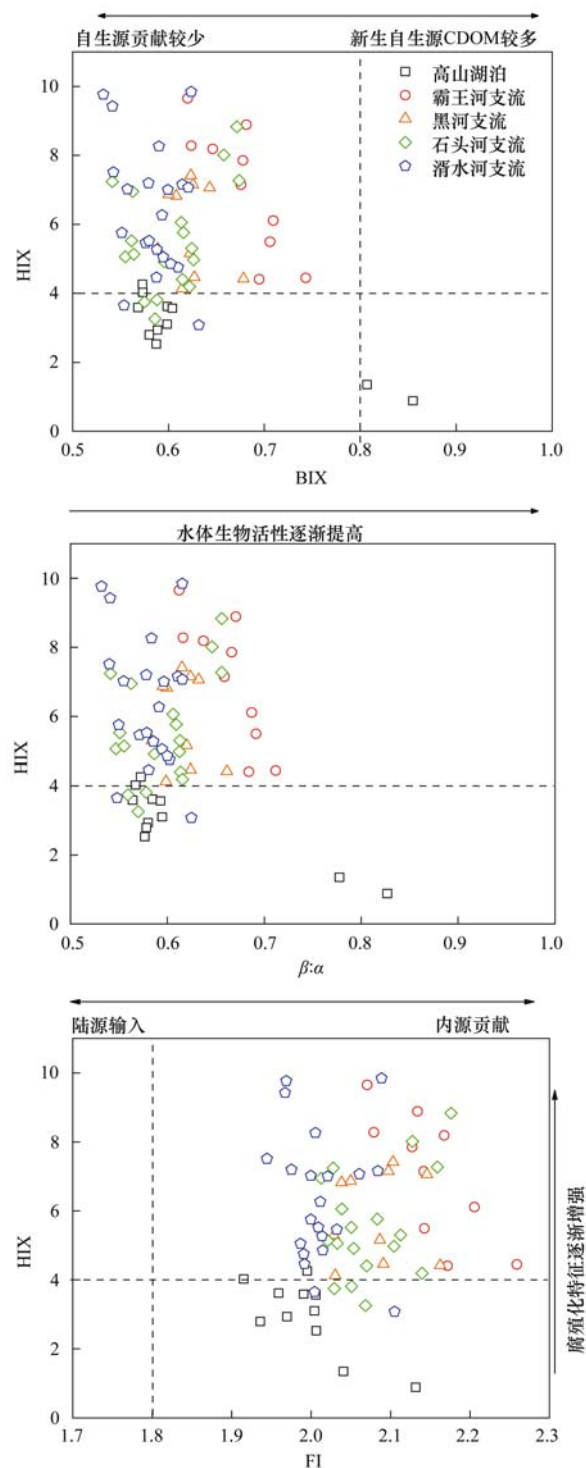


图6 太白山自然保护区水体 CDOM 样本的 BIX-HIX、
 $\beta:\alpha$ -HIX 和 FI-HIX 分布

Fig. 6 BIX-HIX, $\beta:\alpha$ -HIX, and FI-HIX distributions of CDOM samples in the water of the Taibaishan Nature Reserve

较少^[24]. 太白山 5 个水体中 BIX 的均值均在 0.6 左右, 低于川西高原河流 (大于 1.0), 与湟水 (0.61 ± 0.11) 相当, 说明与湟水相同, 太白山 5 个水体自生源贡献也均较少, 这与太白山水体温度较低, 水体 TDP 等矿质营养物质含量极低、不利于微生物生长有关. 另有研究表明, 自生源指数可以反映 CDOM 的类蛋白质物质含量, 自生源指数越大, 类蛋白组分贡

献越大,反之亦然^[15],这一规律在本研究中得到进一步印证。

新鲜度指数($\beta:\alpha$)是评估水体生物活性的重要依据^[7], $\beta:\alpha$ 越大表明水体生物活性越强。太白山 5 个水体 $\beta:\alpha$ 均在 0.6 左右,5 个水体 $\beta:\alpha$ 值均不高。 $\beta:\alpha$ 结果与太白山 5 个水体中 BIX 值相似,表明太白山自然保护区水体中生物活性不高,这与太白山水体常年温度较低,矿质营养物质含量极低,不利于水体中生物的生长活动有关。

2.3 太白山自然保护区水体紫外-可见吸收光谱特征

太白山自然保护区水体 CDOM 相对浓度 $a(355)$ 、CDOM 的比吸收系数 $a^*(355)$ 和 CDOM 的相对分子质量参数 M 如表 3 所示。

由表 3 可知,CDOM 的相对浓度 $a(355)$ 最高值出现在渭水河,均值为 $(5.61 \pm 2.12) \text{ m}^{-1}$,而最低值出现在高山湖泊,均值为 $(1.85 \pm 0.76) \text{ m}^{-1}$ 。高山湖泊水体 CDOM 相对浓度低于太湖(均值为 3.36 ± 1.77)^[13]。4 条河流中的 CDOM 浓度均值大于高山湖泊区,这与图 2 中 DOC 浓度结果一致,并与中国水库型湖泊长寿湖^[23] $a(355)$ 所得到的结果相似

[均值为 $(4.92 \pm 1.73) \text{ m}^{-1}$]。DOC 可用以表征水体中的 DOM 含量,而 CDOM 又是水体中 DOM 的重要组成部分^[47],因此,CDOM 与 DOC 浓度之间存在显著的正相关关系^[10]。与 DOC 相同,本研究中湖泊水体中 CDOM 浓度均显著低于 4 条河流($P < 0.05$)。CDOM 的比吸收系数 $a^*(355)$ 可以间接表征 CDOM 对光的吸收能力,5 个水体 CDOM 比吸收系数的平均值以石头河支流与渭水河支流最高,霸王河支流与黑河支流最低。整体上来看太白山地区水体的 $a^*(355)$ 值,与周村水库^[27] 结果相似[平均值为 $(1.56 \pm 0.18) \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$]。

CDOM 的相对分子质量参数 M 可以反映腐殖酸所占比例的情况,腐殖酸所占比例越高则 M 值越小,并且 M 值越大则相对分子质量越小^[48]。本研究中湖泊水体的 M 值最大,均值为 5.97 ± 1.67 ,说明湖泊水体的 CDOM 相对分子质量最小,腐殖酸所占比例最小,与 HIX 结果相同,再次印证了湖泊水体腐殖化程度低的结果。有研究表明,陆源性物质输入往往使腐殖酸的比例偏大^[49],从而导致 CDOM 相对分子质量参数 M 值变小,进一步说明林地土壤是河流 DOM 的主要来源。

表 3 太白山自然保护区水体光谱吸收参数特征

项目	$a(355)/\text{m}^{-1}$		$a^*(355)/\text{L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$		M	
	均值	范围	均值	范围	均值	范围
高山湖泊	1.85 ± 0.76	0.46 ~ 2.76	1.83 ± 0.84	0.30 ~ 3.20	5.97 ± 1.67	4.50 ~ 10.50
霸王河	4.51 ± 1.11	2.19 ~ 6.57	0.77 ± 0.18	0.41 ~ 1.06	5.10 ± 0.57	4.34 ~ 6.44
黑河	3.33 ± 1.46	0.92 ~ 5.64	0.72 ± 0.33	0.20 ~ 1.30	5.31 ± 1.53	3.94 ~ 9.25
石头河	3.08 ± 1.58	1.04 ~ 7.37	2.07 ± 1.36	0.18 ~ 4.02	5.62 ± 1.36	4.12 ~ 9.40
渭水河	5.61 ± 2.12	2.7 ~ 10.25	1.96 ± 0.62	0.44 ~ 3.06	4.89 ± 0.35	4.50 ~ 5.84

2.4 水质参数与 CDOM 吸收及荧光参数分析

将太白山自然保护区水体分为 2 个组分,湖泊为组分 1,4 条河流为组分 2,对其进行水质参数与 CDOM 吸收及荧光参数分析。将水质参数作为一组数据矩阵,荧光参数与紫外吸收光谱参数作为另一组数据矩阵,采用 Canoco 5.0 软件进行 RDA 分析,确定各个参数之间的关系,为了统一数据量纲,使数据获得正态分布,对各参数原始数据采用 $\lg(x+1)$ 的转换,并进行标准化中心化处理^[46]。

由图 7(a)可知,湖泊水体第一、第二排序轴特征值分别为 0.449 7 和 0.070 9,分析结果表明 EC 对高山湖泊水体 CDOM 光谱特征参数的解释度为 29.8% ($P < 0.05$)。EC 与荧光组分 C1 和 C2、荧光参数 HIX 以及 $a^*(355)$ 呈负相关关系,说明湖泊水体 EC 与 CDOM 非同源。

4 个河流水体第一、第二排序轴特征值分别为 0.337 1 和 0.123 6 [图 7(b)],分析结果表明 EC、

DTN 和 DOC 对河流 CDOM 光谱特征参数的解释度分别为 30.8% ($P < 0.01$)、30.3% ($P < 0.01$) 和 22.9% ($P < 0.01$),说明河流 EC、DTN 及 DOC 与 CDOM 具有同源性,主要来源于河流周边森林土壤。DOC 与 HIX 呈正相关关系,进一步说明富含腐殖酸的森林土壤是河流水体 DOC 的重要来源。

太白山湖泊与河流 pH 与荧光组分 C1 和 C2 呈负相关关系,这一结果与王涛等^[46] 在中高海拔地区 pH 升高会降低 DOM 的荧光强度的结论相一致。DTN 和 EC 则与 BIX、FI 和 $\beta:\alpha$ 呈正相关关系。C1 和 C2 与 C3 和 C4 相关性不高甚至呈负相关关系,显现出太白山水体类腐殖质组分 C1 和 C2 与类蛋白质组分 C3 和 C4 的异源性。

2.5 太白山自然保护区水体 CDOM 环境指示意义

太白山自然保护区水体溶解性氮、磷等矿质元素含量较低。然而,除山顶湖泊外,4 条河流 DOC 含量均处于较高水平,虽低于受人类活动影响频繁的

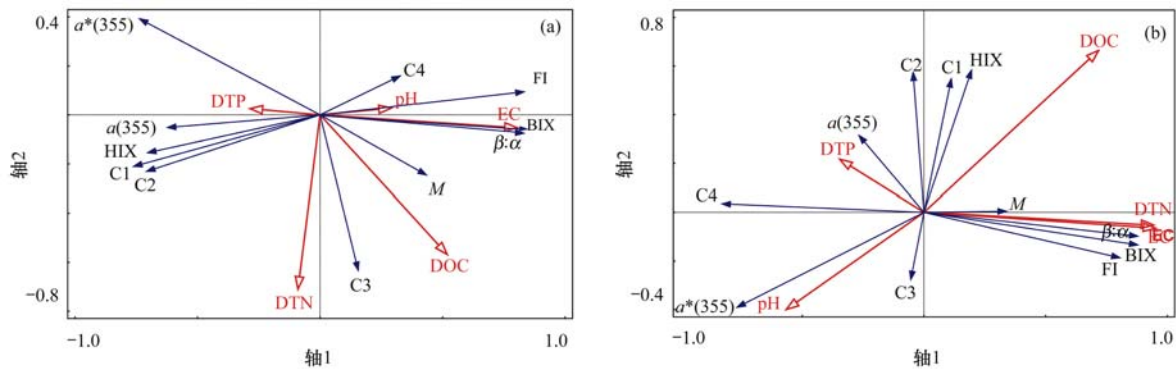


图7 水质参数与 CDOM 光谱特征的冗余分析

Fig. 7 Redundancy analysis of water quality parameters and CDOM spectral characteristics

长江中下游河流^[50],却与非保护区的青藏高原三江源河流^[33]、湟水与无定河^[46]相当,使得对太白山自然保护区河流水体存在游客人为污染的问题产生疑虑。

本研究对保护区水体 CDOM 荧光特征、组成及参数变化分析结果显示,湖泊水体中类蛋白含量相对较高,人类活动对 DOM 的相对贡献率较高,但由于 DOC 总量极低,人类活动对湖泊水质影响有限。河流中 CDOM 以紫外类腐殖质为主(C1、C2; 82%~96%),而高腐殖化指数 HIX 值、低自生源指数(BIX)与相对分子质量参数 M 均充分说明了河流 CDOM 高腐殖化程度的特征,表明 CDOM 主要来源于陆源性物质输入^[49],与保护区河流陡坡林地的陆地环境相契合,对比保护区湖泊低 DOC 含量及裸石为主的陆地环境,可以确定,太白山自然保护区河流中的 DOM 主要来源于腐殖质型林地土壤输入而非人类活动;荧光指数 FI 分析结果也表明保护区水体中 CDOM 多为内源。然而,尽管具有自然来源属性,由于 DOC 与 COD 极强的相关性^[27]以及作为饮用水消毒副产物前驱物^[51~52],太白山自然保护区河流作为饮用水水源时存在一定的风险,必须做相应的处理以保证使用的安全。

本研究是以太白山为例对我国自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征的进一步探索,保护区河流较高的 DOM 含量为开展 CDOM 吸收与三维荧光特征研究创造了条件。结果表明 CDOM 三维荧光特征可用于研究保护区水质状况以及 DOM 来源分析。然而,太白山自然保护区多陡峻峡谷,样品采集极为困难,加之本研究设置了较多的采样点,使得采样时间持续了近 1 个月,可能会对本研究结果的准确性产生一定的影响。因此,针对太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征及其对 DOM 来源与影响因素需要做进一步地研究,以期得到更为精确可靠的研究方法与结果。

3 结论

(1)太白山自然保护区 5 个水体 DOC 含量为 $1.13 \sim 5.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,河流 DOC 浓度显著高于高山湖泊。

(2)保护区水体 CDOM 包括类腐殖质组分 C1 及 C2 与类蛋白质组分 C3 及 C4 等 4 个组分,湖泊水体中 CDOM 组成以 C1、C2 与 C4 为主,河流水体中 CDOM 组成以类腐殖质组分 C1 与 C2 为主。

(3)保护区水体 CDOM 多为内源,受人类活动影响较小,河流水体的腐殖化程度显著高于湖泊水体($P < 0.01$)。

(4)保护区河流水体 CDOM 相对浓度 $a(355)$ 显著高于高山湖泊($P < 0.05$),高山湖泊 CDOM 相对分子质量最小,腐殖酸占比最小。

参考文献:

- [1] 赵海超,李艳平,王圣瑞,等.洱海沉积物有色可溶性有机物(CDOM)三维荧光空间分布特性及指示意义[J].湖泊科学,2019,31(2):507-516.
Zhao H C, Li Y P, Wang S R, et al. The spatial distribution and its significance of three-dimensional fluorescence characteristics of CDOM in sediments from Lake Erhai [J]. Journal of Lake Sciences, 2019, 31(2): 507-516.
- [2] Liu D, Du Y X, Yu S J, et al. Human activities determine quantity and composition of dissolved organic matter in lakes along the Yangtze River [J]. Water Research, 2020, 168: 115132.
- [3] Huang M, Li Z W, Luo N L, et al. Application potential of biochar in environment: Insight from degradation of biochar-derived DOM and complexation of DOM with heavy metals[J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 220-228.
- [4] 刘堰杨,孙辉,刘琛,等.川西高原河流水体 CDOM 的光化学降解特性[J].环境科学,2019,40(12):5318-5329.
Liu Y Y, Sun H, Liu C, et al. Characteristics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in natural rivers of western Sichuan plateau [J]. Environmental Science, 2019, 40(12): 5318-5329.
- [5] 张柳青,杨艳,李元鹏,等.高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物来源组成特征[J].湖泊科学,2020,32(2):428-439.

- Zhang L Q, Yang Y, Li Y P, *et al.* Sources and optical dynamics of chromophoric dissolved organic matter in Lake Gaoyou, Nansi, and Dongping[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2020, **32**(2): 428-439.
- [6] Jiang T, Wang D Y, Wei S Q, *et al.* Influences of the alternation of wet-dry periods on the variability of chromophoric dissolved organic matter in the water level fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir area, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 249-259.
- [7] 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.
- [8] 张柳青, 彭凯, 杨艳, 等. 不同水文情景下洪泽湖、骆马湖有色可溶性有机物生物可利用性特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, **40**(1): 85-90.
- Zhang L Q, Peng K, Yang Y, *et al.* The bioavailability characteristics of CDOM in Lake Hongze and Lake Luoma under different hydrological scenarios[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, **40**(1): 85-90.
- [9] 邵田田, 李柳阳, 王涛, 等. 辽河流域河流秋季 CDOM 光学特性及影响因素研究[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(4): 1558-1568.
- Shao T T, Li L Y, Wang T, *et al.* CDOM optical characteristics and influences factors affected on them for rivers in Liaohe River watershed in autumn[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(4): 1558-1568.
- [10] 任倩倩, 邹立, 于格, 等. 环胶州湾河流入海口 CDOM 吸收光谱特征[J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(8): 1407-1416.
- Ren Q Q, Zou L, Yu G, *et al.* Optical absorption properties of CDOM at the estuaries of Jiaozhou Bay [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(8): 1407-1416.
- [11] 刘丽贞, 黄琪, 吴永明, 等. 鄱阳湖 CDOM 三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(1): 293-302.
- Liu L Z, Huang Q, Wu Y M, *et al.* Fluorescent characteristics of CDOM in Poyang Lake analyzed by three-dimensional excitation-emission matrix spectroscopy and parallel factor analysis[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(1): 293-302.
- [12] Andrew A A, Del Vecchio R, Subramaniam A, *et al.* Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Equatorial Atlantic Ocean; optical properties and their relation to CDOM structure and source[J]. *Marine Chemistry*, 2013, **148**: 33-43.
- [13] Yao X, Zhang Y L, Zhu G W, *et al.* Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries[J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(2): 145-155.
- [14] 李元鹏, 石玉, 张柳青, 等. 千岛湖有色可溶性有机物光谱学特征及环境指示意义[J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(11): 3856-3865.
- Li Y P, Shi Y, Zhang L Q, *et al.* Spectral characteristics and environmental significance of chromophoric dissolved organic matter in Lake Qiandao, a large drinking water reservoir[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(11): 3856-3865.
- [15] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征[J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5309-5317.
- Chen Z Y, Li S Y. Absorption and fluorescence spectra of dissolved organic matter in rivers of the Three Gorges Reservoir area under the background of urbanization[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5309-5317.
- [16] Tang J F, Li X H, Cao C L, *et al.* Compositional variety of dissolved organic matter and its correlation with water quality in peri-urban and urban river watersheds[J]. *Ecological Indicators*, 2019, **104**: 459-469.
- [17] 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.
- [18] 陈丙法, 冯慕华, 尚丽霞, 等. 秋季聚积蓝藻打捞对蓝藻生长及水质影响的原位实验[J]. *湖泊科学*, 2016, **28**(2): 253-262.
- Chen B F, Feng M H, Shang L X, *et al.* Effects on cyanobacterial growth and water quality after harvesting accumulated cyanobacteria in autumn: an in-situ experiment in Lake Chaohu[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2016, **28**(2): 253-262.
- [19] Parlanti E, Würz K, Geoffroy L, *et al.* Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(12): 1765-1781.
- [20] 卢松, 江韬, 张进忠, 等. 两个水库型湖泊中溶解性有机质三维荧光特征差异[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 516-523.
- Lu S, Jiang T, Zhang J Z, *et al.* Three-dimensional fluorescence characteristic differences of dissolved organic matter (DOM) from two typical reservoirs[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(2): 516-523.
- [21] 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.
- [22] Zhang Y L, Yin Y, Feng L Q, *et al.* Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis[J]. *Water Research*, 2011, **45**(16): 5110-5122.
- [23] 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.
- [24] 刘堰杨, 秦纪洪, 刘琛, 等. 基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体 CDOM 特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 720-728.
- Liu Y Y, Qin J H, Liu C, *et al.* Characteristics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rivers of western Sichuan plateau based on EEM-PARAFAC analysis[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 720-728.
- [25] 陈雪霜, 江韬, 卢松, 等. 典型水库型湖泊中 CDOM 吸收及荧光光谱变化特征: 基于沿岸生态系统分析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4168-4178.
- Chen X S, Jiang T, Lu S, *et al.* Spectral characteristics of chromophoric dissolved organic matter (DOM) from a typical reservoir lake from inland of Three Gorges Reservoir areas: in the

- view of riparian ecosystem analysis[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4168-4178.
- [26] 牛城, 张运林, 朱广伟, 等. 天目湖流域 DOM 和 CDOM 光学特性的对比[J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(9): 998-1007.
Niu C, Zhang Y L, Zhu G W, *et al.* Comparison of optical properties of DOM and CDOM in Lake Tianmuhu catchment[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(9): 998-1007.
- [27] 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.
- [28] 梁晓文, 邵田田, 王涛. 黄土高原高浑浊水体 CDOM 光学特性及影响因素[J]. *环境科学*, 2020, **41**(3): 1217-1226.
Liang X W, Shao T T, Wang T. CDOM optical characteristics and related environmental factors of high-turbidity waters on the Loess Plateau[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1217-1226.
- [29] Song K S, Wen Z D, Xu Y J, *et al.* Dissolved carbon in a large variety of lakes across five limnetic regions in China[J]. *Journal of Hydrology*, 2018, **563**: 143-154.
- [30] Song K S, Wen Z D, Shang Y X, *et al.* Quantification of dissolved organic carbon (DOC) storage in lakes and reservoirs of mainland China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **217**: 391-402.
- [31] Imtiaz M N, Paterson A M, Higgins S N, *et al.* Dissolved organic carbon in eastern Canadian Lakes: novel patterns and relationships with regional and global factors[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **726**: 138400.
- [32] 刘明亮, 张运林, 秦伯强. 太湖入湖河口和开敞区 CDOM 吸收和三维荧光特征[J]. *湖泊科学*, 2009, **21**(2): 234-241.
Liu M L, Zhang Y L, Qin B Q. Characterization of absorption and three-dimensional excitation-emission matrix spectra of chromophoric dissolved organic matter at the river inflow and the open area in Lake Taihu[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2009, **21**(2): 234-241.
- [33] 马小亮, 吴晓东, 叶琳琳, 等. 青藏高原腹地不同植被下河流溶解性有机碳特征[J]. *环境科学与技术*, 2018, **41**(9): 79-84, 89.
Ma X L, Wu X D, Ye L L, *et al.* Research of rivers in the Qinghai-Tibet Plateau with different types of vegetation regarding DOC content[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **41**(9): 79-84, 89.
- [34] Wen Z D, Song K S, Liu G, *et al.* Characterizing DOC sources in China's Haihe River basin using spectroscopy and stable carbon isotopes[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **258**: 113684.
- [35] 程艳, 胡霞, 杜加强, 等. 西北内陆河城区段入河水体 CDOM 三维荧光光谱特征[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(7): 2680-2690.
Cheng Y, Hu X, Du J Q, *et al.* Characteristics of three-dimensional fluorescence on CDOM of the sewage into city segment of a typical northwest inland river [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(7): 2680-2690.
- [36] 刘笑茜, 张运林, 殷燕, 等. 三维荧光光谱及平行因子分析法在 CDOM 研究中的应用[J]. *海洋湖沼通报*, 2012, (3): 133-145.
Liu X H, Zhang Y L, Yin Y, *et al.* Application of three-dimensional fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis in CDOM study[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2012, (3): 133-145.
- [37] 于会彬, 高红杰, 宋永会, 等. 城镇化河流 DOM 组成结构与水质相关性研究[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.
- [38] 李晓洁, 高红杰, 郭冀峰, 等. 三维荧光与平行因子研究黑臭河流 DOM[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(1): 311-319.
Li X J, Gao H J, Guo J F, *et al.* Analyzing DOM in black and odorous water bodies using excitation-emission matrix fluorescence with PARAFAC [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(1): 311-319.
- [39] He W, Hur J. Conservative behavior of fluorescence EEM-PARAFAC components in resin fractionation processes and its applicability for characterizing dissolved organic matter [J]. *Water Research*, 2015, **83**: 217-226.
- [40] 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.
- [41] Baker A, Curry M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills[J]. *Water Research*, 2004, **38**(10): 2605-2613.
- [42] 陈文昭, 易月圆, 余翔翔, 等. 小球藻来源溶解有机质的光化学降解特性[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(5): 1095-1103.
Chen W Z, Yi Y Y, Yu X X, *et al.* Photochemical degradation of autochthonous dissolved organic matter from the culture media of *Chlorella* spp. [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(5): 1095-1103.
- [43] 梁俭, 江韬, 魏世强, 等. 夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析[J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 888-897.
Liang J, Jiang T, Wei S Q, *et al.* Absorption and fluorescence characteristics of dissolved organic matter (DOM) in rainwater and sources analysis in summer and winter season [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 888-897.
- [44] 朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 等. 亚热带河口陆基养虾塘水体 CDOM 三维荧光光谱平行因子分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 164-171.
Zhu A J, Sun D Y, Tan J, *et al.* Parallel factor analysis of fluorescence excitation emission matrix spectroscopy of CDOM from the mid-culture period of shrimp ponds in a subtropical estuary[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 164-171.
- [45] 蔡文良, 许晓毅, 罗固源, 等. 长江重庆段溶解性有机物的荧光特性分析[J]. *环境化学*, 2012, **31**(7): 1003-1008.
Cai W L, Xu X Y, Luo G Y, *et al.* Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the Chongqing section of Yangtze River [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **31**(7): 1003-1008.
- [46] 王涛, 邵田田, 梁晓文, 等. 夏季高原河流 CDOM 光学特性、组成及来源研究[J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(3): 668-678.
Wang T, Shao T T, Liang X W, *et al.* Optical characteristics, composition and sources of colored dissolved organic matter in plateau rivers in summer [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*,

- 2019, **39**(3): 668-678.
- [47] 姚昕, 吕伟伟, 刘延龙, 等. 东平湖 CDOM 吸收光谱特性及其来源解析[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(8): 3079-3086.
Yao X, Lü W W, Liu Y L, *et al.* Absorption characteristics and source analysis of the CDOM in Dongping Lake [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(8): 3079-3086.
- [48] Zhang Y L, Yin Y, Liu X H, *et al.* Spatial-seasonal dynamics of chromophoric dissolved organic matter in Lake Taihu, a large eutrophic, shallow lake in China [J]. Organic Geochemistry, 2011, **42**(5): 510-519.
- [49] Ma R, Tang J, Dai J, *et al.* Absorption and scattering properties of water body in Taihu Lake, China: absorption [J]. International Journal of Remote Sensing, 2006, **27**(19): 4277-4304.
- [50] 陈小锋, 揣小明, 刘涛, 等. 江苏省西部湖泊溶解性有机物光谱学特征和来源解析[J]. 湖泊科学, 2012, **24**(2): 259-266.
Chen X F, Chuai X M, Liu T, *et al.* Characteristics and source identification of the dissolved organic matter in the lakes of west Jiangsu by spectroscopy [J]. Journal of Lake Sciences, 2012, **24**(2): 259-266.
- [51] Ritson J P, Graham N J D, Templeton M R, *et al.* The impact of climate change on the treatability of dissolved organic matter (DOM) in upland water supplies; a UK perspective [J]. Science of the Total Environment, 2014, **473-474**: 714-730.
- [52] Li L, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds [J]. Water Research, 2012, **46**(4): 1233-1240.



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)