

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

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

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测	黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)
基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率	李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)
上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析	杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)
广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单	孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)
重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布	李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)
济南市夏、冬季 PM _{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)
聊城冬季一重污染过程 PM _{2.5} 污染特征及成因分析	张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)
夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量	王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)
晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析	杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)
北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价	熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)
合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析	孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏桢, 王凤 (4060)
填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质	李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)
北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征	李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)
基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析	高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王膜, 滕彦国, 王金生 (4086)
透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估	官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)
黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析	赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)
黄河干流宁蒙段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性	席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若绮, 崔锋 (4114)
伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比	李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)
马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素	王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)
柳江盆地浅层地下水硝化型水特征和成因分析	徐进, 何江涛, 彭毅, 曾颖 (4142)
地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性	张雯, 尹琳, 周念清 (4150)
三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征	张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)
蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算	刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)
锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响	何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)
洱海流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响	李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)
我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应	聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)
东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响	储瑜, 何肖微, 曾巾, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)
处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程	汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)
华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征	胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)
制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征	花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)
人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较	赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)
城市污水管网中不同生化作用的基质流向	姚翔译, 石烜, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)
微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性	王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)
UV 强化草酸络合 Fe ³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺	韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)
焦化废水 A/O ² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析	吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)
长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响	俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)
NaCl 盐度对 A ² /O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响	张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)
温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响	陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)
游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验	孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)
HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响	安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)
长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复	李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)
广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析	宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)
紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应	罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)
秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响	李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)
低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力	谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)
臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响	周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殷波 (4359)
再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响	韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)
黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险	李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)
村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析	靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)
《环境科学》征订启事 (3986)	《环境科学》征稿简则 (4050) 信息 (4085, 4104, 4337)

黄河干流宁蒙段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性

席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏*, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若绮, 崔锋

(北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)是天然水体的重要组成部分, 由于化学极性及所含的官能团不同, 其在水体中的化学行为也不同. 本研究以黄河干流宁蒙段为研究对象, 于 2015 年 4 月采集了下河沿至头道拐沿程 7 个断面的水样, 采用 XAD 系列树脂将 DOM 分为疏水性酸(hydrophobic acid, HOA)、疏水性碱(hydrophobic base, HOB)、弱疏水性酸(weak hydrophobic acid, WHOA)和亲水性物质(hydrophilic matter, HYI)这 4 个组分, 探讨了 DOM 组分含量、荧光峰值及其与 Pb、Zn、Cu、Cr、As 这 5 种金属离子之间的相关性. 结果表明, 黄河宁蒙段 DOM 总量由下河沿至头道拐沿程逐渐增加. 各断面 DOM 腐殖化程度较低, 以亲水性的蛋白质类小分子物质(HYI)为主, 疏水性酸(HOA)次之, 这与黄河沿岸排污导致内源作用增强有关. 三维荧光光谱中类腐殖质和类蛋白质荧光峰型显著, 且类腐殖质峰沿程逐渐增强, 进一步证实了内源污水输入的影响. SPSS 相关性分析结果表明, DOM 与 5 种金属离子呈现出不同程度的相关性, 其中与 Cu 离子显著相关; 4 种组分中 HYI 与 Cu 离子的相关性最强, 说明二者在迁移转化过程中存在显著相互作用. 进一步研究发现, 芳香蛋白类物质荧光峰强度随 Cu 离子浓度的升高而降低, 这可能是 Cu 与亲水性组分中的芳香类蛋白质发生络合产生荧光淬灭效应, 从而导致荧光强度降低.

关键词: 溶解性有机物(DOM); XAD 树脂; 亲水性物质; 重金属; 荧光淬灭

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4114-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201712249

Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions

XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, HAN Peng*, YI Ma-lan, ZHENG Tong, JIANG Yong, MA Ruo-qi, CUI Feng
(Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Dissolved organic matter(DOM) is an important element of natural aquatic systems. Due to differences in their hydrophobic/hydrophilic properties and various functional groups, chemical appearances of DOM fractions also vary. In this study, seven natural waters, extending from Xiaheyuan to Toudaoguai along the Ning-Meng section of the Yellow river, were sampled in April 2015. Four DOM fractions were obtained by pumping through XAD-4 and XAD-8 resins, i. e., hydrophobic acid (HOA), hydrophobic base (HOB), weak hydrophobic acid (WHOA), and hydrophilic matter (HYI). Based on detection by three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence (EEM) and correlation analysis, relationships with five metal ions (Pb, Zn, Cu, Cr, As) were analyzed. Results show that DOC gradually increased along an upstream to downstream continuum in the Ning-Meng section. HYI (small molecular proteins) was the main DOM fraction present, followed by HOA, suggesting enhanced microbial-sourced impact from industrial sewage discharges. The significant peaks of humic-like (A, C) and protein-like compounds (T_1) in the EEM chart further highlight the effect of endogenous pollution caused by wastewater. Furthermore, SPSS fitting results indicate that DOM is correlated with all five metal ions, especially with Cu. In terms of the four DOM fractions, HYI showed the strongest correlation with Cu, illustrating the significant relationship between HYI and Cu during the migration and transformation process. Moreover, the fluorescence intensity of protein-like compounds decreased with increasing Cu concentration, possibly due to fluorescence quenching caused by complexation between Cu and proteins in HYI.

Key words: dissolved organic matter(DOM); XAD resin; hydrophilic matter(HYI); heavy metal; fluorescence quenching

黄河干流宁蒙段自中卫市南昌滩流入宁夏回族自治区, 由石嘴山市麻黄沟流出进入内蒙古自治区, 最后于准格尔旗马乡流出, 全长 1 227 km, 流域面积 20.99 万 km², 形成了广阔的宁夏平原和河套平原^[1,2]. 宁蒙段是沿岸工农业生产以及居民生活用水的重要来源, 也是重要的纳污河道. 春季河

流解冻, 土壤消融, 工厂废水以及烟气、矿渣等废物的处理会释放重金属物质, 通过土壤下渗、污水

收稿日期: 2017-12-29; 修订日期: 2018-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51508006); 深圳市科技计划项目(CXZZ20150806155143919)

作者简介: 席玥(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水资源和水沙环境, E-mail: xiyue_1102@163.com

* 通信作者, E-mail: hanpeng@iee.pku.edu.cn

排放及大气迁移等方式进入黄河水体; 部分金属甚至吸附到沉积物表面或通过富集作用进入生物体内, 严重危害了动植物生长和人体健康^[3~5].

地表水中的腐殖质是土壤腐殖质、水生植物以及浮游生物的分解产物在自然界的长期作用下形成的^[6], 主要包括腐殖酸(humic acid, HA)、富里酸(fulvic acid, FA)和胡敏素(humin, HU), 这3种物质占水中溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)的50%~80%^[7,8], 是导致水体色度的主要原因^[9]. DOM表面含有苯环、羧基、酚羟基等基团^[10,11], 这些基团可与营养元素、痕量金属或疏水性有机物发生相互作用^[12,13], 进而影响其毒性或迁移转化规律. 由于不同DOM组分的亲疏水性及官能团结构不同, 其对金属离子的络合能力及毒性影响也不同^[14,15]. 基于XAD大孔吸附树脂的DOM组分提取是广泛使用的方法. 近年来, 不同DOM组分与金属离子相关性的研究已有大量报道. 例如, Matar等^[16]的研究表明亲水性DOM组分可以通过络合作用降低Cu的生物有效性; 闻怡等^[17]发现疏水性组分中包含的FA可以促进Cu与水体悬浮颗粒物之间的吸附作用, 使得Cu最终沉淀进而降低其毒性.

本文以黄河干流宁蒙段(下河沿至头道拐)为研究区域, 采用XAD-4和XAD-8树脂提取法, 将水样中的DOM分为疏水性酸(HOA)、疏水性碱(HOB)、弱疏水性酸(WHOA)和亲水性物质(HYI)这4个组分, 重点分析了DOM及其组分的沿程分布规律, 以及与Cu、Pb、Zn、Cr、As这5种金属离子之间的相互作用关系, 以期为该段水质监测及沿岸饮水工程建设提供参考依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析

2015年春季(4月)在黄河干流宁蒙段控制断面7个水文站采集水样(见图1), 样品采集参考HJ 494-2009水质 采样技术指导、HJ/T 91-2002地表水和污水监测技术规范、HJ 493-2009水质 样品的保存和管理技术规定、HJ/T 372-2007水质 自动采样器技术要求及检测方法, 使用三线九点等体积汇合法. 混合水过0.45 μm滤膜后冷冻(-20℃)保存, 测试前置于常温条件下解冻.

溶解性有机物的极性分离参考文献^[18]的方法. 利用XAD-8和XAD-4树脂串联, 将水体中的天然有机物分为疏水性酸(HOA)、疏水性碱(HOB)、

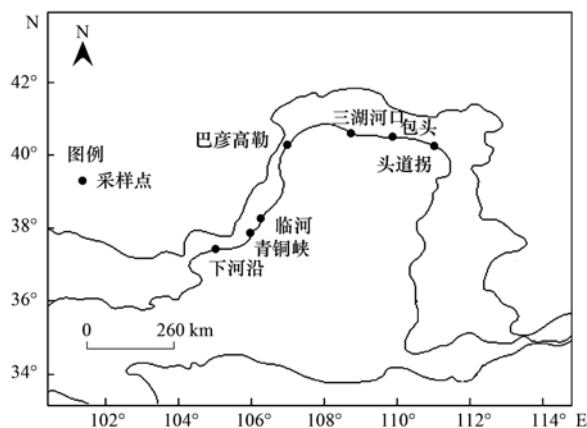


图1 黄河宁蒙段采样点位分布示意

Fig. 1 Map of sampling sites along the Ning-Meng section of the Yellow River

亲水物质(HYI)和弱疏水酸(WHOA)这4个组分. 溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)的测定参考国标HJ 501-2009, 使用岛津TOC-V_{CPN}总有机碳分析仪进行测定. 紫外可见光谱检测采用岛津UV-1800紫外可见光光度计, 扫描范围200~700 nm, 参比为超纯水. 三维荧光光谱采用Cary Eclipse型荧光分光光度计, 激发波长为200~450 nm, 扫描间隔5 nm; 发射波长为270~570 nm, 扫描间隔1 nm; 激发光和发射光的带宽均为10 nm; 扫描速度600 nm·min⁻¹, 扫描电压800 V, 参比为超纯水. 测试结果扣除超纯水空白以消除仪器背景值和拉曼散射, 同时扣除 $E_m < E_x + 20$ nm以及 $E_m < 2E_x - 20$ nm区域以零值替换来消除瑞利散射的影响^[19]. 重金属含量参照国标HJ 700-2014, 水样过0.45 μm滤膜后加酸, 采用电感测量耦合等离子体质谱(ICP-MS, Thermo Scientific, X2)进行测定, 测试过程中同时测定质控、空白、加标样品, 确保测试结果的准确性.

1.2 数据处理与分析

数据分析与制图采用SPSS 18.0与Origin 9.0软件. 对各采样点原水及4种组分的有机碳含量、荧光峰值及重金属含量做Pearson相关性分析, 相关性分析中均以 $P < 0.05$ 表示显著性差异水平.

2 结果与分析

2.1 DOM沿程变化特征

宁蒙段水体DOC含量及组分变化如图2所示, 7个站点原水DOC含量在2.60~6.39 mg·L⁻¹范围内. 从宁蒙段上游下河沿站至下游头道拐站, DOC值沿程逐渐增加, 其中包头站DOC值最大, 为6.39 mg·L⁻¹. 从DOM组分来看, 除下河沿以外, DOM组

分均以亲水性物质 HYI 为主, 占比 58.9% ~78.2%; 其次是疏水性酸 HOA, 占比 12.3% ~34.2%. 下河沿站 DOM 组分以疏水性有机酸 HOA 为主 (58.9%), 亲水性物质 HYI 次之 (33.4%). Hu 等^[20]对黄河干流郑州段水体进行组分分析也得到了相似的结果. 有研究表明^[15, 21], 疏水性组分主要包含富里酸 FA 和腐殖酸 HA, 亲水性组分则为小分子有机物如多糖、蛋白质等, 此外还含有微量的 FA.

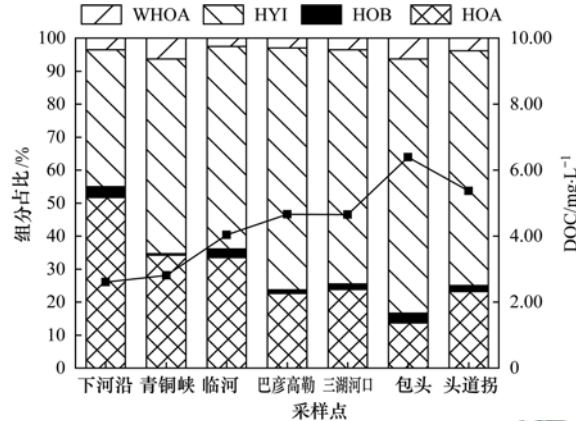


图2 宁蒙段水体 DOC 总量及组分沿程变化情况
Fig. 2 Changes in DOC and DOM fractions along the Ning-Meng section of the Yellow River

通常情况下, 未受污染的天然水体腐殖化程度较高, DOM 中疏水性组分比重较大, 尤其是富里酸. 而对于作为纳污河流的宁蒙段水体来说, 废水中较多微生物的排入导致河流有机物在分解作用下形成了大量小分子亲水性物质, 因此亲水性组分含量较高, 水体腐殖化程度下降^[21]. 在饮用水工程中, 亲水性组分和疏水性组分分别具有较高的三卤甲烷生成势和含氮消毒副产物生成势, 易产生具有致癌作用的消毒副产物, 因此, 控制 DOM 组分含量对于饮用水安全有重要作用^[20].

2.2 DOM 光谱学特征

表 1 列出了宁蒙段各站点水体比紫外吸收值 $SUVA_{254}$ 和荧光指数 FI 值. $SUVA_{254}$ 为 UV_{254} 与 DOC 的比值, 可以反映水中天然存在的腐殖质类大分子有机物及含有 C=C 双键、C=O 双键的芳香族化合物的多少. 宁蒙段水体 $SUVA_{254}$ 变化范围在 1.31 ~ 0.63 之间, 均小于 2, 其中下河沿站最高, 表明该断面水体腐殖化程度最高. Edzwald 等^[22]的研究结果表明, $SUVA_{254}$ 小于 2 的水体有机质芳香性基团含量较少, 以腐殖化程度较低的亲水性小分子为主, 这与 DOM 组分表征结果一致.

表 1 宁蒙段水体水质参数及紫外与荧光特性比较

Table 1. Comparison of water quality parameters, UV, and fluorescence characteristics of DOM along the Ning-Meng section						
采样点	pH	氨氮/ $mg \cdot L^{-1}$	COD/ $mg \cdot L^{-1}$	$SUVA_{254}$	FI	
下河沿	7.92	0.29	14.0	1.31	1.48	
青铜峡	7.91	0.34	18.1	1.18	1.61	
临河	7.84	0.31	18.5	0.99	1.67	
巴彦高勒	7.64	0.50	18.4	0.79	1.71	
三湖河口	7.73	0.49	25.4	0.93	1.58	
包头	8.00	0.58	21.4	0.63	1.68	
头道拐	8.00	0.56	26.5	0.90	1.69	

荧光指数 FI 表示激发波长 370 nm 条件下, 发射波长在 450 nm 和 500 nm 处荧光强度的比值. 其可以用来判断有机物的来源^[23], 当 FI 在 1.7 ~ 2.0 范围时, 表示水中有机物为生物来源 (内源), 如水体中的藻类、细菌及水生植物所产生的有机物和底泥释放的有机物; FI 在 1.3 ~ 1.4 范围则表示有机物主要为陆源 (外源), 例如地表径流和浅层地下水从土壤中渗沥出的有机物, 这种水体腐殖质含量通常较大且通常含有较高的 HOA^[24]. 本研究宁蒙段 7 个水样 FI 在 1.48 ~ 1.71 范围内变化, 平均值为 1.63, 表明其为陆源和内源的共同作用. 其中, 下河沿站 FI 指数最低, 陆源作用最为明显, 水体腐殖化程度最高; 其他断面 FI 指数靠近 1.7, 内源作用

稍占优势, 水中生物分解作用较强, 这与 $SUVA_{254}$ 所得结果一致.

宁蒙段水体三维荧光光谱 (EEM) 如图 3 所示, 表 2 给出了各站点溶解性有机物 3 种荧光峰激发/发射波长以及峰强 I_m . 对比已有研究结果 (表 3) 可知, 7 个站点水体 DOM 共出现 3 个荧光峰, 峰 A: $E_x/E_m = 220 \sim 260 \text{ nm}/390 \sim 480 \text{ nm}$ (紫外区类腐殖质), 主要为类富里酸; 峰 C: $E_x/E_m = 300 \sim 320 \text{ nm}/400 \sim 430 \text{ nm}$ (可见区类腐殖质), 主要为类腐殖酸, 两者产生的荧光峰与羧基、羟基的存在有关^[25, 26]; 峰 T_1 : $E_x/E_m = 230 \text{ nm}/320 \sim 350 \text{ nm}$ (色氨酸, 类蛋白质), 该峰的产生与水生生物残体蛋白质降解产物有关, 还可能来自于污水的排入^[27, 28].

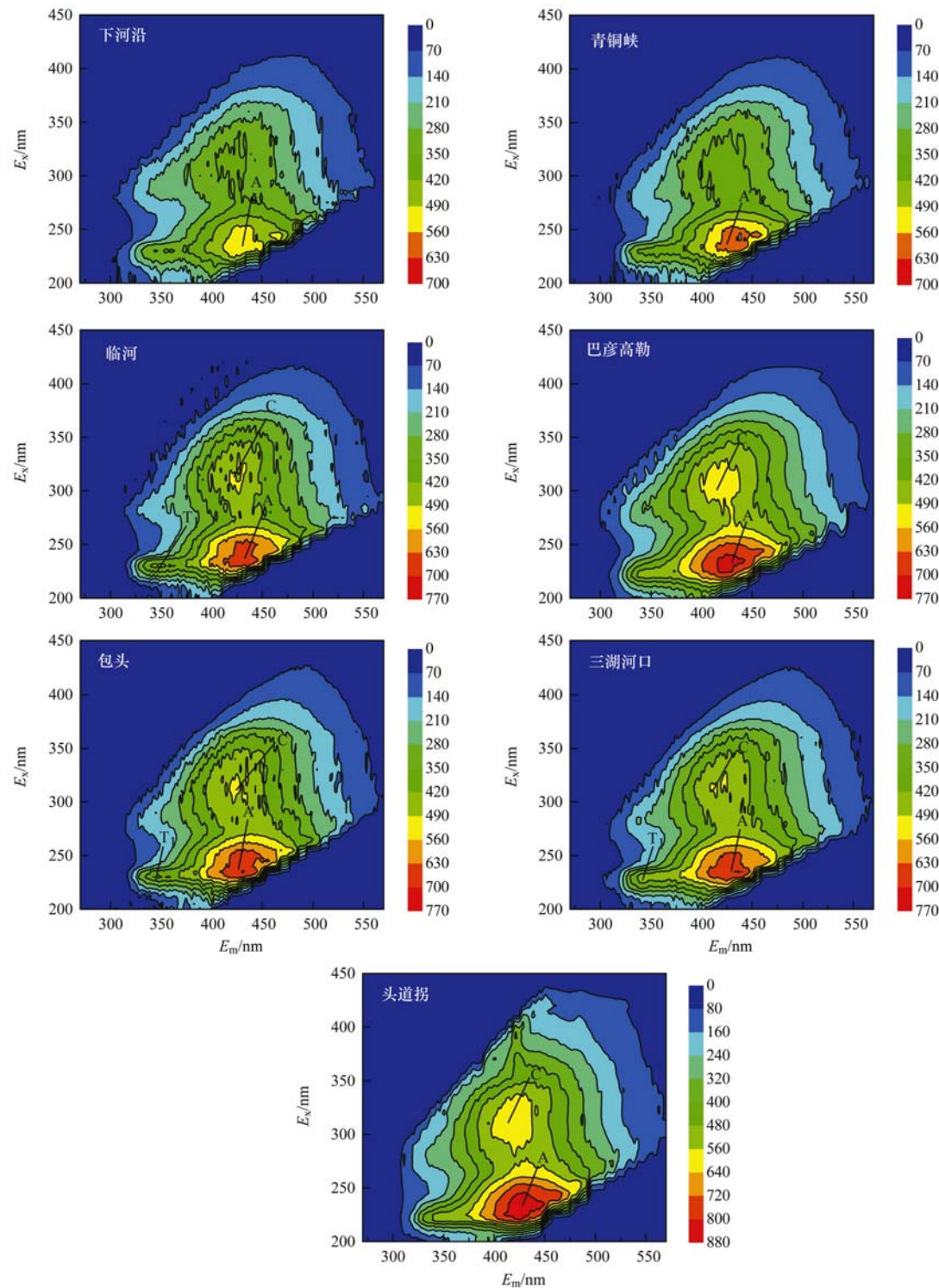


图3 宁蒙段各站点水体 DOM 三维荧光光谱图

Fig. 3 EEM contour of DOM along Ning-Meng section of the Yellow River

对比3种荧光峰可以发现，峰强 $A > C > T_1$ ，这是由于富里酸含有较多芳香性结构及荧光增强基团，如羟基、羧基等，导致A峰荧光强度较高。此外，水温、离子强度等也会影响荧光峰的强度^[21]。从沿程变化来看，下河沿至头道拐站，水中有有机物

成分逐渐复杂，临河站开始出现较明显的C峰和 T_1 峰，且强度逐渐增大，结合该段水体氨氮和COD含量升高的特点，说明水体受污水排放的影响程度逐渐增大，微生物分解作用逐渐增强，进而导致水体腐殖化程度逐渐降低。

表 2 宁蒙段水体溶解性有机物三维荧光特征

采样点	峰 A		峰 C		峰 T ₁	
	$E_x/E_m/\text{nm}$	I_M	$E_x/E_m/\text{nm}$	I_M	$E_x/E_m/\text{nm}$	I_M
下河沿	245/477	703	310/422	431	230/345	412
青铜峡	250/430	635	305/428	461	230/348	448
临河	250/433	710	315/419	568	230/342	514
巴彦高勒	250/426	748	315/424	612	230/346	538
三湖河口	250/430	721	310/415	553	230/345	570
包头	250/434	874	315/419	695	230/348	610
头道拐	250/431	883	315/425	716	230/343	602

表 3 EEM 荧光基团及特征吸收峰位置^[26, 29, 30]

Table 3 Excited and emitted wavelength of fluorescent monomers in EEM plots from the literature

荧光峰	$E_x/E_m/\text{nm}$	荧光基团
A	230 ~ 260/380 ~ 480	紫外区类腐殖质
B	270 ~ 280/300 ~ 320	酪氨酸, 类蛋白质
C	300 ~ 380/400 ~ 480	可见区类腐殖质
D	390/509	土壤富里酸
E	455/521	土壤富里酸
M	290 ~ 320/370 ~ 420	海洋腐殖质
N	280/370	浮游植物降解产物
T ₁	220 ~ 230/320 ~ 350	色氨酸, 类蛋白质
T ₂	270 ~ 280/320 ~ 350	色氨酸, 类蛋白质

2.3 重金属含量

宁蒙段水体中 Cu、Pb、Zn、Cr、As 这 5 种金属离子沿程变化如图 4 所示. 可以看出, 水中 5 种金属离子含量均较低 ($< 6.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 且满足地表水环境质量标准 (GB 3838-2002) I 类水体标准; 从下河沿至头道拐站, 各站点 Pb 含量接近于 $0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Zn、As、Cr 含量较高且沿程变化较大, Cu 含量沿程逐渐上升. 临河和包头重金属含量高于其他断面, 这可能与该区域人类活动较强有关. 水中重金属含量受到 pH 值、离子强度及有机物形态等

多方面因素的综合影响. 黄河水体中较高的悬浮物也会吸附重金属离子并沉积下来, 这可能是导致水中溶解重金属含量较低的原因之一.^[31~34]

3 讨论

3.1 DOM 三维荧光峰与各组分的相关性

采用 SPSS 考察了下河沿至头道拐各站点 DOM 3 类荧光峰峰强与 4 种 DOM 组分占比的关系, 结果如表 4 所示. 可知 T₁ 峰和 C 峰与 HYI 组分占比之间呈显著正相关性. 随着 HYI 组分含量的升高, C 峰和 T₁ 峰强度有所增大, 说明 HYI 组分含有的芳香类蛋白质及腐殖酸类物质对这 2 类荧光峰峰强起主导作用. 此外, 组分 HOA 与 T₁ 峰和 C 峰呈现出显著负相关性, 这是因为 HOA 中含有更多可产生类腐殖质荧光峰的 FA 和 HA, 负相关性可能与 HOA 组分有机物浓度较高而产生荧光淬灭效应有关^[27]; HOB 和 WHOA 组分含量较低, 对有机物荧光强度的影响较弱, 因此相关性较低.

表 4 宁蒙段 DOM 三维荧光峰强度与各组分占比的相关系数¹⁾

Table 4 Correlation coefficients of EEM fluorescence maxima and DOM fractions along the Ning-Meng section

荧光峰	HYI	HOA	HOB	WHOA
A	0.544	-0.591	0.480	0.086
C	0.802 *	-0.820 *	0.180	0.062
T ₁	0.840 *	-0.831 *	0.149	0.024

1) * 表示双边检验 $P < 0.05$

3.2 DOM 组分与金属离子的相关性

水中 5 种金属离子与 DOM 各组分含量相关性结果如表 5 所示. 可以看出, DOM 与 5 种重金属之间存在一定程度的相关性, 其中与 Cu 呈显著正相关性 ($R = 0.921, P < 0.01$). 对应 DOM 的 4 种有机组分发现, Cu 与 HYI 之间呈显著正相关性 ($R = 0.824, P < 0.05$), 而与 HOA 呈负相关 ($R = -0.785, P < 0.05$), 表明宁蒙段水体中 HYI 组分在 DOM 与 Cu 的络合过程中发挥主

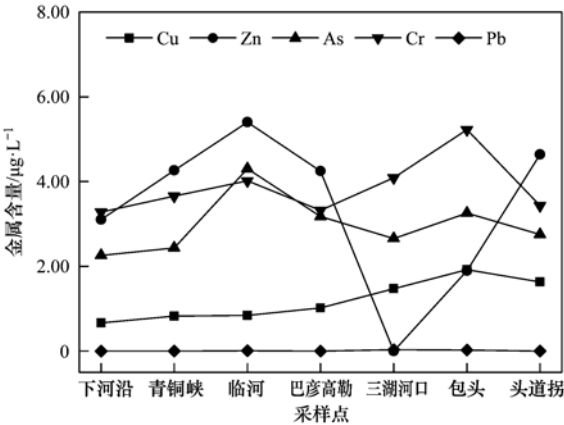


图 4 宁蒙段各站点水体重金属含量变化情况

Fig. 4 Distribution of heavy metals in waters of the Ning-Meng section

表 5 宁蒙段 DOM 组分与重金属之间的相关关系¹⁾

Table 5 Correlation matrix of DOM fractions and heavy metals along the Ning-Meng section

	Cu	As	Cr	Pb	Zn	DOM	HOA	HOB	HYI	WHOA
Cu	1.00									
As	0.048	1.00								
Cr	0.659	0.365	1.00							
Pb	0.720	-0.064	0.603	1.00						
Zn	-0.470	0.381	-0.462	-0.689	1.00					
DOM	0.921**	0.358	0.641	0.620	-0.267	1.00				
HOA	-0.785*	-0.027	-0.736	-0.543	0.395	-0.782*	1.00			
HOB	0.661	0.453	0.679	0.397	-0.232	0.731	-0.589	1.00		
HYI	0.824*	0.267	0.393	0.621	-0.221	0.892**	-0.562	0.380	1.00	
WHOA	0.753	-0.119	0.664	0.454	-0.293	0.623	-0.800*	0.244	0.579	1.00

1) * 表示双边检验 $P < 0.05$; ** 表示双边检验 $P < 0.01$

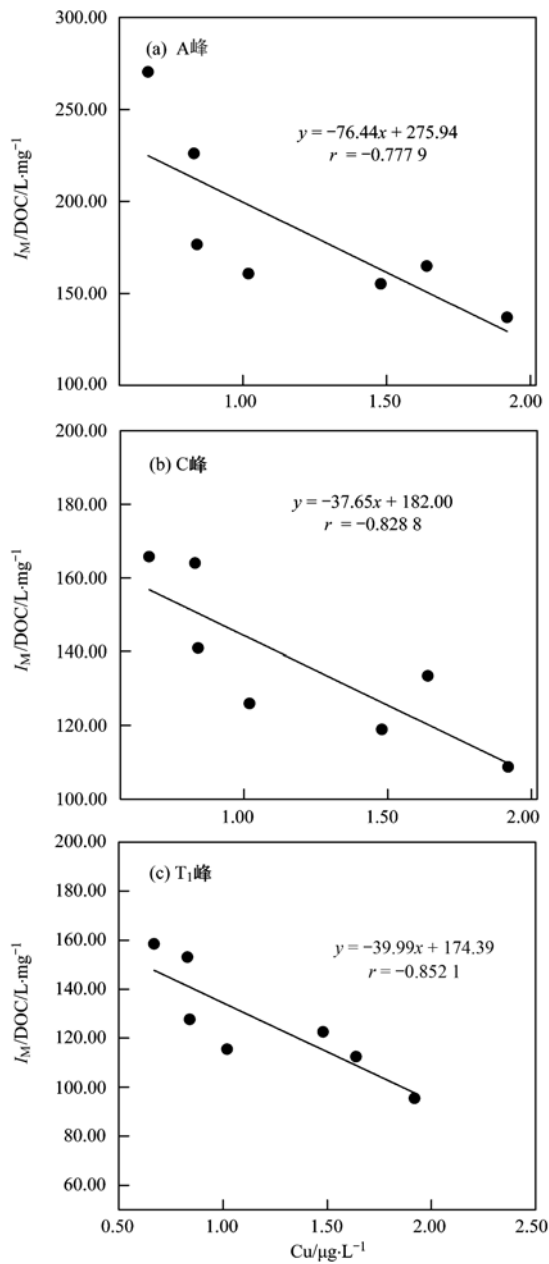


图 5 宁蒙段 DOM 荧光峰强度和有机碳浓度比值与 Cu 的相关性

Fig. 5 Relationship between I_M/DOC and Cu along the Ning-Meng section

要作用。

树脂分离富集的 HYI 组分主要包含多糖、蛋白质等小分子有机物以及微量的腐殖质, 研究表明, 该组分含有的少量亲水性羧基和羟基可以与 Cu 发生络合反应, 该反应结合程度较低但反应速度较快^[15, 35]。同时, 对于 Cu 离子浓度较低的水体, 氨基酸中的含氮基团在与 Cu 离子的络合过程中也发挥重要的作用^[36]。

3.3 DOM 三维荧光峰与 Cu 的相关性

基于上述研究结果, 进一步分析了宁蒙段 DOM 3 类荧光峰与 Cu 离子的相互关系, 考虑到有机物浓度也会对荧光强度产生影响, 以 DOM 三维荧光峰强度 I_M 和有机碳含量 DOC 的比值与 Cu 离子进行相关性分析, 结果见图 5。可以看出, I_M/DOC 值与 Cu 离子均呈现出显著的负相关性。由于 Cu 离子是顺磁性金属离子, 与 DOM 的络合作用会导致荧光淬灭效应, 因此荧光峰强度降低^[37, 38]。此外, Cu 与 T_1 峰的相关性好于 A 峰和 C 峰, 说明水中 Cu 主要与芳香蛋白质发生络合作用, 而经树脂分级后的芳香类蛋白质主要存在于 HYI 组分中, 因此 HYI 与 Cu 相关性最强。

4 结论

(1) 黄河宁蒙段水体溶解性有机物 (DOM) 的产生过程包含陆源和生物来源两种类型。整体上, DOM 总量由下河沿至头道拐沿程逐渐增加。XAD 树脂分离结果表明, 各断面 DOM 腐殖化程度较低, 以亲水性的蛋白质类小分子物质 (HYI) 为主, 疏水性酸 (HOA) 次之, 这与黄河沿岸排污导致内源作用增强有关。三维荧光光谱图可明显发现类腐殖质和类蛋白质荧光峰, 且从下河沿至头道拐类腐殖质峰逐渐增强, 进一步证实了内源污水输入的影响。 T_1 类蛋白峰和 C 可见区类腐殖质峰与 HYI 组分占比呈现出显著正相关性, 说明 HYI 作为主要组分对有

机物荧光的主导作用。

(2)SPSS 相关性分析结果表明, DOM 与 Pb、Zn、Cu、Cr、As 这 5 种金属离子之间呈现不同程度的相互关系, 其中与 Cu 离子呈显著正相关; 4 种组分中 HYI 与 Cu 离子相关性最好. 这主要因为 HYI 组分与 Cu 的络合速度更快而优先发生络合作用, 在金属含量较低的水体中表现更为明显. 进一步研究发现, T_1 类蛋白峰与 DOC 的比值与 Cu 离子呈显著负相关, 芳香蛋白类物质荧光峰强度随 Cu 离子浓度的升高而降低, 这可能是 Cu 与 HYI 中的芳香类蛋白质发生络合产生荧光淬灭效应, 从而导致荧光强度降低.

参考文献:

- [1] 刘晓峰, 李科社, 高宏伟, 等. 黄河干流宁蒙段渔业资源调查及保护对策[J]. 水生态学杂志, 2010, **3**(4): 135-141.
Liu X F, Li K S, Gao H W, *et al.* Research and protective strategy of the fishery resource in Ningxia-Neimeng River reach of Yellow River trunk stream[J]. Journal of Hydroecology, 2010, **3**(4): 135-141.
- [2] 秦毅. 黄河上游河流环境变化与河道响应机理及其调控策略——宁蒙河段为对象[D]. 西安: 西安理工大学, 2009.
- [3] 张妍, 李发东, 欧阳竹, 等. 黄河下游引黄灌区地下水重金属分布及健康风险评估[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 121-128.
Zhang Y, Li F D, Ouyang Z, *et al.* Distribution and health risk assessment of heavy metals of groundwaters in the irrigation district of the lower reaches of Yellow River[J]. Environment Science, 2013, **34**(1): 121-128.
- [4] Burton G A Jr. Metal bioavailability and toxicity in sediments[J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2010, **40**(9-10): 852-907.
- [5] Ahmad J U, Goni M A. Heavy metal contamination in water, soil, and vegetables of the industrial areas in Dhaka, Bangladesh[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, **166**(1-4): 347-357.
- [6] 冯华军, 胡立芳, 单丹, 等. 水体腐殖质危害及去除的研究进展[J]. 科技通报, 2008, **24**(4): 553-558.
Feng H J, Hu L F, Shan D, *et al.* Assessment on the risk of aquatic humics and prospect on its removal technology[J]. Bulletin of Science and Technology, 2008, **24**(4): 553-558.
- [7] Klavins M, Eglite L. Immobilisation of humic substances[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, **203**(1-3): 47-54.
- [8] 田林锋, 胡继伟, 李存雄, 等. 通过 DOM 的光谱特性对长江源头典型高原深水湖泊进行评价[J]. 中国工程科学, 2010, **12**(6): 80-84, 112.
Tian L F, Hu J W, Li C X, *et al.* Evaluation of a typical plateau deep lake by DOM spectral characteristics[J]. Engineering Sciences, 2010, **12**(6): 80-84, 112.
- [9] Leenheer J A, Croue J P. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(1): 18A-26A.
- [10] Smith D S, Kramer J R. Multi-site proton interactions with natural organic matter[J]. Environment International, 1999, **25**(2-3): 307-314.
- [11] Al-Rasheed R, Cardin D J. Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters: Part 2. Effects of various photocatalytic materials[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, **246**(1): 39-48.
- [12] Kang K H, Shin H S, Park H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications[J]. Water Research, 2002, **36**(16): 4023-4032.
- [13] Fookien U, Liebezeit G. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy[J]. Marine Geology, 2000, **164**(3-4): 173-181.
- [14] Leenheer J A, Brown G K, MacCarthy P, *et al.* Models of metal binding structures in fulvic acid from the Suwannee River, Georgia[J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(16): 2410-2416.
- [15] Ma H Z, Allen H E, Yin Y J. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent[J]. Water Research, 2001, **35**(4): 985-996.
- [16] Matar Z, Chebbo G, Troupel M, *et al.* Influence of organic matter from urban effluents on trace metal speciation and bioavailability in river under strong urban pressure[A]. In: Xu J M, Wu J J, He Y. Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment[C]. Dordrecht: Springer, 2013: 1-4.
- [17] 闻怡, 陶树, 龙爱民, 等. 胡敏酸对铜的鱼鳃生物有效性影响的计算机模拟[J]. 环境科学, 2001, **22**(2): 36-40.
Wen Y, Tao S, Long A M, *et al.* Computer simulation of ha influence on copper bioavailability to the fish gills[J]. Environmental Science, 2001, **22**(2): 36-40.
- [18] Malcolm R L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments[J]. Analytica Chimica Acta, 1990, **232**: 19-30.
- [19] 王书航, 王雯雯, 姜霞, 等. 基于三维荧光光谱-平行因子分析技术的蠡湖 CDOM 分布特征[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(2): 517-524.
Wang S H, Wang W W, Jiang X, *et al.* Distribution of chromophoric dissolved organic matter in Lihu Lake using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(2): 517-524.
- [20] Hu C Y, Zhu H Z, Lin Y L, *et al.* Dissolved organic matter fractions and disinfection by-product formation potential from major raw waters in the water-receiving areas of south-to-north water diversion project, China[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, **56**(6): 1689-1697.
- [21] 吴丰昌. 天然有机质及其与污染物的相互作用[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 132-135.
- [22] Edzwald J K, Tobiason J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view[J]. Water Science and Technology, 1999, **40**(9): 63-70.
- [23] 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.

- [24] 隋志男, 郅二铨, 姚杰, 等. 三维荧光光谱区域积分法解析辽河七星湿地水体 DOM 组成及来源[J]. 环境工程技术学报, 2015, **5**(2): 114-120.
- Sui Z N, Zhi E Q, Yao J, *et al.* Characterization of DOM composition and origin using three-dimensional fluorescence spectroscopy coupled with region integration method in Qixing Wetland[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, **5**(2): 114-120.
- [25] Senesi N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals: Part II. The fluorescence spectroscopy approach[J]. Analytica Chimica Acta, 1990, **232**: 77-106.
- [26] Wu F C, Tanoue E. Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(18): 3646-3652.
- [27] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(12): 2024-2028.
- Fu P Q, Liu C Q, Wu F C. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, **25**(12): 2024-2028.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 1998, **45**(10-11): 2195-2223.
- [31] 徐亚岩, 宋金明, 李学刚, 等. 渤海湾表层沉积物各形态重金属的分布特征与生态风险评价[J]. 环境科学, 2012, **33**(3): 732-740.
- Xu Y Y, Song J M, Li X G, *et al.* Variation characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in the surface sediments of Bohai Bay [J]. Environmental Science, 2012, **33**(3): 732-740.
- [32] 刘志杰, 李培英, 张晓龙, 等. 黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价[J]. 环境科学, 2012, **33**(4): 1182-1188.
- Liu Z J, Li P Y, Zhang X L, *et al.* Regional distribution and ecological risk evaluation of heavy metals in surface sediments from coastal wetlands of the Yellow River Delta [J]. Environmental Science, 2012, **33**(4): 1182-1188.
- [33] Bai J H, Huang L B, Yan D H, *et al.* Contamination characteristics of heavy metals in wetland soils along a tidal ditch of the Yellow River Estuary, China [J]. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 2011, **25**(5): 671-676.
- [34] 吴斌, 宋金明, 李学刚. 黄河口表层沉积物中重金属的环境地球化学特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1324-1332.
- Wu B, Song J M, Li X G. Environmental characteristics of heavy metals in surface sediments from the Huanghe estuary [J]. Environmental Science, 2013, **34**(4): 1324-1332.
- [35] Pernet-Coudrier B, Clouzot L, Varrault G, *et al.* Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: characterization and influence on copper toxicity [J]. Chemosphere, 2008, **73**(4): 593-599.
- [36] Croue J P, Benedetti M F, Violleau D, *et al.* Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(2): 328-336.
- [37] 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.
- [38] 施俊. 基于三维荧光光谱的污水处理厂水质快速分析[D]. 扬州: 扬州大学, 2011.

CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM _{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River	 ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO ₃ Type Water in Shallow Groundwater in Lujiang Basin	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution	 ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir	 ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment	 LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-liang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O ² and A/O/H/O Processes	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extract on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A ² /O Process	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite	 XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment	 LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)