

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究

邵田田^{1,2}, 赵莹¹, 宋开山^{1*}, 杜嘉¹, 丁智¹

(1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130102; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 有色溶解有机物 (CDOM) 是一类广泛分布于水体中的溶解有机物 (DOM), 是水环境中最大的溶解有机碳贮库. 辽河是中国七大河流之一, 年径流量为 14.8 亿 m^3 , 因此对于辽河 CDOM 的研究对辽河有机碳通量的估算具有重要意义. 基于吸收光谱和荧光光谱分析了不同季节辽河下游河流中 CDOM 的光学特性. 通过分析 CDOM 的吸收光谱及斜率 (S) 得到春季水样 CDOM 在 355 nm 的吸收系数 [$a_{\text{CDOM}}(355)$] 低于秋季和冬季; 秋季 CDOM 的分子量要小于冬季和春季, 而春季 CDOM 的分子量大于秋、冬季. 通过对比分析 3 期荧光强度及各荧光峰 (类腐殖酸荧光峰, 峰 A、峰 C; 类蛋白质荧光峰, 峰 B、峰 T), 发现辽河下游水体 CDOM 的荧光特性表现明显的季节性, 而且都表现出较强的类蛋白质荧光峰 (峰 B 和峰 T). 春季的两个类腐殖质荧光之间以及秋、冬季两个类蛋白质荧光之间均存在很强的相关性 ($R^2 > 0.9$), 说明来源或性质相同. 春季 CDOM 的两个类蛋白质荧光峰的相关性较差 ($R^2 = 0.21$), 反映了其组分的复杂性和来源的多样性; 春季水体显现出较强的类腐殖酸荧光峰, 说明外源输入是春季水体 CDOM 中类腐殖酸成分的主要来源. 另外, 本研究将 $a_{\text{CDOM}}(355)$ 和 $F_n(355)$ 进行分析发现冬季两者相关性最好 ($R^2 = 0.75$), 秋季次之 ($R^2 = 0.48$), 冬季结果较不理想 ($R^2 = 0.01$). 通过荧光峰值与 CDOM 浓度之间的相关分析可以得到荧光峰 B 是秋、冬季 CDOM 荧光的主要控制发光基团 ($R = 0.66$; $R = 0.89$), 而春季 CDOM 的类腐殖酸荧光 (峰 A 和峰 C) 表现比较突出 ($R = 0.74$; $R = 0.82$).

关键词: 辽河; CDOM; 吸收光谱; 光谱斜率 (S); 荧光强度; 三维荧光光谱

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3755-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.10.016

Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River

SHAO Tian-tian^{1,2}, ZHAO Ying¹, SONG Kai-shan¹, DU Jia¹, DING Zhi¹

(1. Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130102, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Chromophoric dissolved organic matter (CDOM), which is an important part of dissolved organic matter (DOM), is considered as the largest storage of dissolved organic carbon in the aquatic environment. Liaohe River is the seventh largest river in China with annual runoff of 1.48 billion m^3 . As a result, studying on CDOM of Liaohe River is very important in estimating the organic carbon flux into sea. Seasonal optical characteristics of CDOM in the downstream of Liaohe River were investigated using absorbance spectroscopy and fluorescence excitation-emission matrices (EEMs). CDOM absorption coefficient at 355 nm [$a_{\text{CDOM}}(355)$] in spring was lower than that in autumn and winter while low molecular weight substances were found in autumn and high molecular weight substances in spring based on the absorption coefficient and absorption slope (S) of CDOM. Samples in different seasons all exhibited fairly strong protein-like fluorophore (fluorophore B and fluorophore T) in the EEMs but the values showed apparent temporal variations. Based on the analysis of the relationships between different fluorophores, strong correlations ($R^2 > 0.9$) were observed between fluorophore A and C in spring, fluorophore B and T in autumn and winter, which illustrated that they had similar CDOM original sources. However, a weak relationship ($R^2 = 0.21$) was found between fluorophore B and T in spring, demonstrating the complexity and diversity of CDOM sources. Starting from autumn to winter and the subsequent spring, humic-like fluorophores exhibited enhanced fluorescent intensity, which could be ascribed to exogenous input. Furthermore, linear relationship between $a_{\text{CDOM}}(355)$ and $F_n(355)$ in different seasons was examined in the study, and the strongest relationship was obtained in winter ($R^2 = 0.75$), followed by autumn ($R^2 = 0.48$) and spring ($R^2 = 0.01$). This study indicated that fluorophore B in autumn and winter ($R = 0.66$; $R = 0.89$) as well as humic-like fluorophores (A and C, $R = 0.74$; $R = 0.82$) in spring were the main contributors to the CDOM optical characteristics.

Key words: Liaohe River; CDOM; absorption spectrum; absorption slope (S); fluorescence intensity; EEMs

溶解有机质 (dissolved organic matter, DOM) 对水环境生态系统和全球碳估算有着非常重要的作用^[1,2]. 有色溶解有机物 (chromophoric dissolved organic matter, CDOM), 又称黄色物质, 是 DOM 中吸收紫外光和可见光的部分. CDOM 在水生生态系统

收稿日期: 2014-03-18; 修订日期: 2014-04-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (2013CB430401); 国家自然科学基金项目 (41171293)

作者简介: 邵田田 (1986~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水体光学特性, E-mail: shaott@iga.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: songks@iga.ac.cn

中有着重要的作用,能够强烈吸收紫外辐射,从而限制了 UV-B 辐射在水体中的传播并发生光化学降解;将大分子有机物分解成小分子的有机物和无机盐,供微生物和浮游植物的生长,同时释放 CO_2 、 CH_4 等温室气体,加剧全球变暖^[3~5].

尽管 CDOM 在水环境中非常重要,但是现在大多数的研究主要是针对北极地区和亚热带地区的河流和湖泊以及大洋的 I 类水体和河口的混合水体^[6~9],而对于旱/半干旱地区河流、内陆湖泊的研究较少^[10,11]. 有研究表明河流 DOM (CDOM) 的特征受季节变化和周围景观土地利用类型的影响较大^[12~14],比如流经湿地、森林的河流携带更高的 CDOM 浓度^[15];也有研究表明在较短时间内(比如 1d) CDOM 也会因光化学反应和生物作用而发生变化^[16]. 对于 CDOM 的研究主要是通过其吸收光谱和荧光光谱来实现,它们通常被用来研究不同水体(如河口、河流、海洋、海湾、湖泊和地下孔隙水) CDOM 的特征^[7,17,18],区分不同的荧光峰并追踪其来源^[19~21]. S 值是表征 CDOM 吸收光谱特征的重要参数,基于较窄波段计算,可以用来分析 CDOM 分子量及其来源^[22~24];而基于激发-发射矩阵(EEMs)的荧光光谱技术以其操作便捷、方法简单和结果准确的特点被广泛地应用于表征不同水体的 CDOM 组成及来源^[25].

辽河是中国东北地区南部的最大河流,流经吉林省、内蒙古自治区、河北省和辽宁省四省,土地利用类型复杂多样. 另外,流域的过度开发(如土地利用变化、工业发展生产等)使辽河成为全国七大江河中污染最严重的河流之一,进而使水体中 CDOM 的光学特性发生变化. 本研究利用吸收光谱和三维荧光光谱分析方法,对辽河下游水体 CDOM 的特征和组成进行不同季节的分析,对 CDOM 的转化和来源以及辽河水体的污染治理具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 野外样品的采集

于 2012 年 10 月(秋季,2012-10)、2013 年 1 月(冬季,2013-01)和 2013 年 4 月(春季,2013-04)对辽河下游河流进行重复采样,分别采集到 8 组(缺少太子河上、太子河下两点)、10 组、10 组共计 28 组数据,具体位置如图 1 所示.

2012 年 9 月共采集到 42 组数据,其中 8 组是进行的重复采样,用于季节变化研究,其余 34 组用

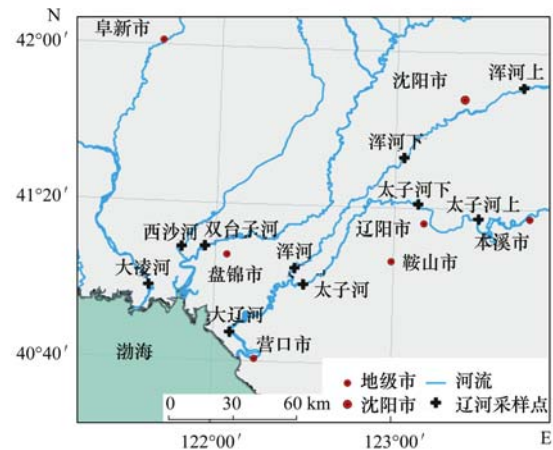


图 1 采样点位置分布示意

Fig. 1 Map of Location of sampling stations

作辅助说明数据. 每个样点采集 2 500 mL 水样并立刻放在车载冰箱里冷藏,送至实验室测量其光学参数,整个测试过程需要 2~3 d.

1.2 CDOM 吸收和荧光光谱的获取

将水样依次经过 0.7 μm 的玻璃纤维微孔滤膜、0.22 μm 的聚碳酸酯膜过滤后进行 CDOM 吸收及荧光的测试. 其中,CDOM 吸收光谱是采用 UV-2600 紫外分光光度计测得吸光度,波长扫描范围是 200~800 nm. 然后根据式(1)计算得到波长的吸收系数.

$$a_{\text{CDOM}}(\lambda') = 2.303 D(\lambda) / l \quad (1)$$

式中, $a(\lambda')$ 为未校正的吸收系数(m^{-1}); $D(\lambda)$ 为吸光度; l 为光程路径(m).

为消除过滤液中残留细小颗粒物的散射,本研究用 750 nm 处吸收系数进行校正^[26],如式(2),得到校正后的吸收系数(m^{-1}).

$$a_{\text{CDOM}}(\lambda) = a_{\text{CDOM}}(\lambda') - a_{\text{CDOM}}(750)(\lambda/750) \quad (2)$$

常用特定波长(如 254、355 和 440 nm)的吸收系数来表征 CDOM 的浓度^[9,27,28]. 为了便于与荧光值进行分析,本研究采用 CDOM 在 355 nm 的吸收系数 $[a_{\text{CDOM}}(355)]$ 来表示 CDOM 浓度.

荧光光谱测定在 Hitachi F-7000 型荧光光谱分析仪上进行,以 Milli-Q 作空白. EEMs 激发波长的扫描范围是 200~450 nm,发射波长的扫描范围是 250~600 nm. 荧光强度是以 355 nm 激发、450 nm 发射的荧光信号来表示,采用同步测定的硫酸奎宁进行参照,用 QSU 单位表示.

1.3 其他水质参数的获取

叶绿素 a (Chl-a) 浓度的获取是通过 90% 的丙

酮溶液来萃取,并用 UV-2600 紫外分光光度计分别测得 630、647、664 和 750 nm 处的吸光度,计算出叶绿素 a 的浓度^[29,30]. 总悬浮颗粒物浓度(TSM)的测定采用称重法获得;总氮(TN)通过碱性过硫酸钾紫外分光光度法测得;总磷(TP)采用钼蓝分光光度法测得,具体步骤详见文献[30].

1.4 S 值得获取

S 值是 CDOM 吸收系曲线的斜率,可以反映 CDOM 组成分子的大小,追踪 CDOM 的来源^[24, 31]. 对于 S 值的获得主要基于吸收波谱波段以及拟合方法的选择^[32,33]. 本研究选择 275 ~ 295 nm,根据式(3)采用非线性拟合方法进行 S 值的求算.

$$a_{\text{CDOM}}(\lambda) = a_{\text{CDOM}}(\lambda') - a_{\text{CDOM}}(750)(\lambda/750)$$

(3)

式中, $a_{\text{CDOM}}(\lambda)$ 是 CDOM 在特定波长的吸收系数; $a_{\text{CDOM}}(\lambda_0)$ 是参考波段(通常选择 440 nm)的吸收系数.

2 结果与讨论

2.1 辽河下游基本水质参数

叶绿素 a 浓度(Chl-a)、总悬浮物浓度(TSM)、总氮(TN)、总磷(TP)是描述水体水质特征的基本参数,本研究将辽河下游水体水质参数的统计值进行了分析研究(如表 1).

表 1 辽河下游水体基本水质参数

Table 1 General water quality parameters in the downstream of Liaohe River						
时间	样品	统计值	Chl-a / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	TSM / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TN / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TP / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
2012-10	水样	最小值	3.00	13.50	3.13	0.09
		最大值	86.52	124.67	10.74	0.56
		平均值	44.20	59.61	6.28	0.26
2013-01	水样	最小值	0.30	3.00	3.93	0.12
		最大值	5.55	27.00	17.95	0.72
		平均值	1.98	10.83	10.34	0.37
2013-01	冰样	最小值	0.00	4.00	0.33	0.01
		最大值	0.86	222.66	1.64	0.14
		平均值	0.41	36.47	0.81	0.03
2013-04	水样	最小值	8.65	18.67	5.14	0.04
		最大值	118.94	302.66	9.39	0.29
		平均值	41.77	93.55	7.50	0.16

从表 1 中可以看到各期水体的基本水质参数的变化范围较大,说明辽河下游河流特征的空间差异性较大. 另外,各参数浓度随季节变化的波动性较为明显,特别是叶绿素 a 的浓度. 2012 年秋季 Chl-a 浓度均值为 $44.20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而 2013 年冬季水样的 Chl-a 浓度均值仅有 $1.98\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,冰样则为 $0.41\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 2013 年冬季水样的 TN、TP 浓度大于 2012

年秋季和 2013 年春季;冬季冰样的各基本水质参数浓度均小于水样的浓度(TSM 除外).

2.2 CDOM 吸收光谱特征

辽河下游河流 CDOM 的吸收光谱在 700 nm 之后基本为 0,而在短波波段(280 ~ 500 nm)呈指数增长(如图 2). 3 个季节 CDOM 的吸收光谱趋势基本一致,但数值差别较大.

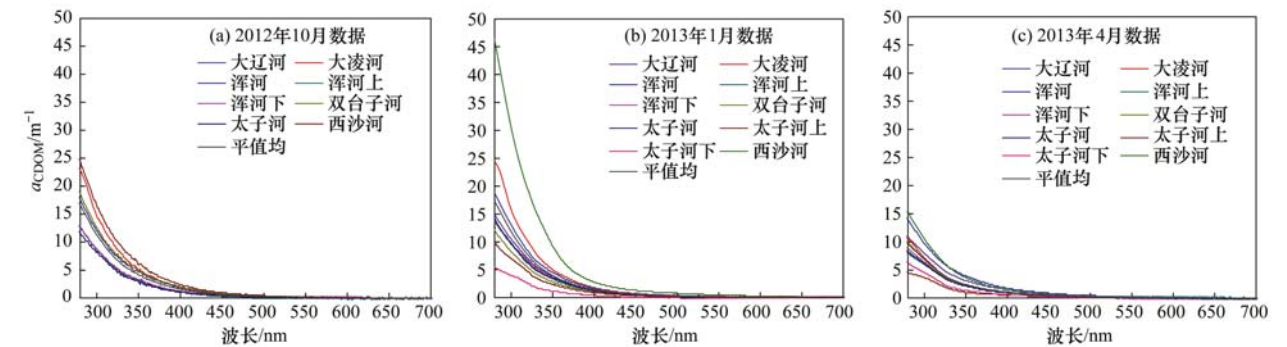


图 2 CDOM 吸收系数的季节变化特征

Fig. 2 Seasonal variation characteristics of CDOM absorption coefficient

对比分析 3 个季节水样中 CDOM 的吸收光谱 (280 ~ 500 nm), 虽然在同一位置点、不同时段 CDOM 的吸收光谱特征差距较大, 但都基本遵循一个规律: 冬季的值最高, 秋季次之, 春季的值最小. 在秋季 (10 月), 浮游植物处于衰退期, 其腐烂降解的产物对水体中 CDOM 吸收光谱产生重要影响^[34]; 而冬季 CDOM 吸收较高, 一方面是浮游植物降解的影响, 另一方面是因为河流结冰, 浓缩了水中 CDOM 的浓度. 分析各时期的 $a_{\text{CDOM}}(355)$ (如图 3), 秋季样品浓度范围为 $2.64 \sim 5.65 \text{ m}^{-1}$, 均值为 3.80 m^{-1} ; 冬季 CDOM 浓度范围为 $1.14 \sim 8.06 \text{ m}^{-1}$, 均值为 3.58 m^{-1} ; 春季范围是 $0.92 \sim 3.58 \text{ m}^{-1}$, 均值 2.18 m^{-1} . 对比 3 期数据得出春季河水 CDOM 浓度始终处于最小值, 而冬季浓度基本大于秋季 (大凌河和双台子河除外).

另外, 本研究将冬季同一采样点冰样的 CDOM 浓度跟水样的浓度对比分析, 发现其远小于水样中

的 CDOM 浓度. 为了确定该冬季水中 CDOM 的主要来源, 本研究对冬季水体和春季水体中 Chl-a 含量与 CDOM 浓度的空间分布进行分析 (图 4). 冬季水体中 CDOM 在 355 nm 的吸收系数与 Chl-a 相关性较高, 为 0.82; 而春季水体中两者的相关系数仅有 0.48, CDOM 浓度与 TSM 浓度的相关系数为 0.28. 这说明冬季水体 CDOM 主要来自浮游植物的分解产物, 陆源的相对较小; 对于春季水体, CDOM 的来源比较复杂, 浮游植物的分解产物、陆源物质都是其 CDOM 的主要来源^[34~36], 而浮游植物的分解产物占据主导作用, 与冬季水体 CDOM 的来源相似. 另外本研究对冬季冰样和水样的 CDOM 浓度进行分析发现两者的相关性较低, 为 0.20. CDOM 随冰溶解的注入也会影响水中 CDOM 的浓度. 因而认为河冰的融化是影响 4 月 CDOM 浓度的主要因素. 河流结冰, 相当于对水体中各组分浓度的浓缩过程, 而河冰的融化相当于一个稀释的过程. 1 月冰样中 CDOM 的浓度远小于其他月份 (图 3), 冰的融化稀释了原本水中的 CDOM 浓度, 因而 4 月 CDOM 浓度低于 1 月浓度.

本研究基于式 (3) 拟合水样 CDOM 吸收曲线的斜率值 (S 值), 如表 2 所示.

秋季 S 值得变化范围为 $0.0169 \sim 0.193 \text{ nm}^{-1}$, 均值为 0.0183 nm^{-1} ; 冬季 S 值得变化范围为 $0.0145 \sim 0.188 \text{ nm}^{-1}$, 均值为 0.0168 nm^{-1} ; 春季 S 值得变化范围为 $0.0106 \sim 0.175 \text{ nm}^{-1}$, 均值为 0.0154 nm^{-1} . 一般说来, S 值越大表示 CDOM 的组成越趋向于小分子的富里酸或芳烃化合物^[24, 31]. 因而表明秋季 CDOM 中富里酸的比例更高, 而冬季

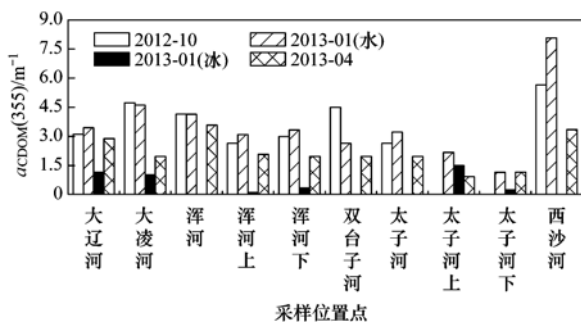


图 3 不同采样点 CDOM 浓度的季节变化

Fig. 3 Seasonal variation of CDOM concentration at different sampling stations

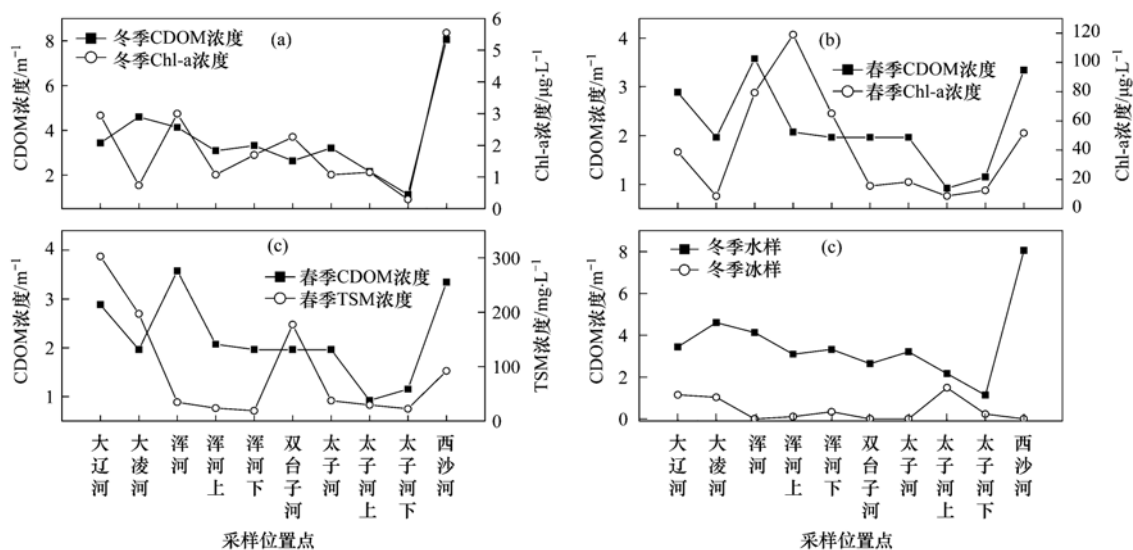


图 4 CDOM 浓度与 Chl-a 浓度及 TSM 浓度的分布空间关系

Fig. 4 Spatial relationship of $a_{\text{CDOM}}(355)$ and chlorophyll-a and TSM concentration in Liaoh River

和春季水体的 CDOM 分子量相对较大,腐殖酸的比例相对较高.

表 2 辽河下游河流 CDOM 吸收斜率($S_{275-295}$)变化
Table 1 Variation of $S_{275-295}$ of CDOM absorption in the

downstream of Liao River			
采样点	2012-10	2013-01	2013-04
大辽河	0.018 1	0.016 3	0.014 3
大凌河	0.018 1	0.015 8	0.017 1
浑河	0.018 6	0.016 7	0.016 9
浑河上	0.018 4	0.017 3	0.013 7
浑河下	0.019 3	0.016 3	0.015 6
双台子河	0.018 4	0.017 5	0.016 2
太子河	0.016 9	0.018 3	0.014 7
太子河上	— ¹⁾	0.016 1	0.010 6
太子河下	—	0.014 5	0.016 9
西沙河	0.018 2	0.018 8	0.017 5
最小值	0.016 9	0.014 5	0.010 6
最大值	0.019 3	0.018 8	0.017 5
平均值	0.018 3	0.016 8	0.015 4

1) 表示文献中没有相关数据

2.3 CDOM 三维荧光光谱特征

本研究对 28 组数据三维荧光光谱进行分析,得到样品的荧光强度及荧光峰值(表 3). 荧光峰主要包括类蛋白质荧光峰(类酪氨酸荧光峰 B, $E_x/E_m = 220 \sim 225/340 \sim 380$ 或 $E_x/E_m = 270 \sim 280/305 \sim 320$; 类色氨酸荧光峰 T, $E_x/E_m = 230 \sim 235/345 \sim 390$)和类腐殖质荧光峰(紫外区类腐殖酸荧光峰 A, $E_x/E_m = 230 \sim 270/440 \sim 455$; 可见光区类腐殖酸荧光峰 C, $E_x/E_m = 305 \sim 340/410 \sim 450$)^[25].

荧光强度与荧光峰随采样点空间位置的变化而呈现较大差别. 对比分析 3 期数据(位置相同的 8 个采样点,太子河上与太子河下除外),不难发现秋季和冬季水样荧光强度最高值均出现在西沙河,最低值均出现在大凌河. 春季样品的最高值出现在浑河上,最小值为双台子河,与秋冬季的极值位置点不同. 从而说明,CDOM 的荧光光谱特性随季节的变化而变化.

表 3 辽河下游 CDOM 的荧光强度和主要荧光峰的分布¹⁾

Table 3 Fluorescence intensity and distribution of major fluorophores of CDOM in the downstream of Liaoh River

时间	编号	$F_n(355)$ (QSU)	A 峰	B 峰	C 峰	T 峰	$a_{CDOM}(355)/m^{-1}$	位置
2012-10(秋季)	1	2.53	—	11.74	—	25.40	3.10	大辽河
	2	2.48	—	8.54	6.81	14.23	4.73	大凌河
	3	3.59	—	9.79	10.53	26.14	4.15	浑河
	4	2.75	—	8.97	—	25.78	2.64	浑河上
	5	2.88	—	9.54	—	28.83	2.99	浑河下
	6	3.58	—	—	8.32	15.74	4.50	双台子河
	7	2.63	—	17.34	—	39.56	2.64	太子河
	8	6.06	—	50.69	—	116.56	5.65	西沙河
2013-01(冬季)	1	5.72	—	16.78	—	30.11	3.44	大辽河
	2	3.78	—	14.78	—	14.77	4.61	大凌河
	3	7.71	20.07	—	14.61	21.12	4.13	浑河
	4	4.99	—	10.33	—	19.34	3.09	浑河上
	5	5.79	—	12.28	—	20.59	3.32	浑河下
	6	4.19	9.85	6.38	5.97	—	2.64	双台子河
	7	4.91	—	35.58	—	58.53	3.21	太子河
	8	3.00	—	9.18	—	20.32	2.17	太子河上
	9	1.69	—	4.50	—	8.81	1.14	太子河下
	10	58.67	—	277.50	—	—	8.06	西沙河
2013-04(春季)	1	3.82	—	12.91	—	19.69	2.88	大辽河
	2	6.95	10.80	14.95	9.81	6.44	1.96	大凌河
	3	4.18	—	—	—	14.90	3.58	浑河
	4	17.26	27.28	21.86	20.36	20.85	2.07	浑河上
	5	2.52	—	8.10	—	11.59	1.96	浑河下
	6	2.37	6.61	9.74	—	6.59	1.96	双台子河
	7	5.32	9.50	15.83	7.58	32.00	1.96	太子河
	8	1.24	—	2.84	—	5.89	0.92	太子河上
	9	3.36	5.20	5.89	4.83	6.31	1.15	太子河下
	10	14.08	26.98	15.70	22.55	36.00	3.35	西沙河

1) “—”表示数据未表现该荧光峰

另外,可以看出在 3 期荧光数据中呈现较多的是类蛋白质荧光峰(荧光峰 B 和荧光峰 T),而显示

出类腐殖质荧光峰(荧光峰 A 和荧光峰 C)的样本相对较少。秋季数据未表现出明显的荧光峰 A, 冬季数据也仅仅有两组数据包含类腐殖酸荧光峰, 而春季数据则表现出明显的荧光峰 A 和荧光峰 C。这表明不同位置点的 CDOM 的来源存在明显的差异, 导致 CDOM 的荧光基团不同, 从而表现出不同位置的荧光峰^[37]。

一般认为 B、T 峰通常反映的是生物降解来源的色氨酸和酪氨酸所形成的荧光峰值, 而 C、A 峰则反映的是外源输入的腐殖酸和富里酸形成的荧光峰值^[38,39]。另外, 也有部分研究认为浮游植物生长过程中也会产生 C、A 峰等类腐殖质荧光^[40]。对比分析秋季、冬季和春季这 3 个时期的荧光数据可以发现, 随着季节的变化, 类腐殖酸荧光峰越来越突显出来, 这说明外源输入是辽河春季水体 CDOM 中类腐殖酸成分的主要来源。同时, 4 月各种浮游植物开始复苏生长, 从而也是春季水体中 C、A 峰较为明显的不可忽视的另外一个原因。

还有学者研究认为, 河流 CDOM 一般仅仅表现出类腐殖酸峰^[37,42], 但是如果受人类活动污染影响较大则会在 3D-EEMs 上表现出很强的类蛋白质峰^[38,42]。辽河流经沈阳、辽阳以及铁岭等城市, 受到较强的人为干扰, 下游汇集了上游所有的污染物, 因此三维荧光表现出很强的类蛋白质峰。对于冬季和春季 CDOM 的类蛋白质峰来说, 生物降解的作用

较小, 主要原因是采样点周边地区的工农业生产及生活污水的污染比较严重^[42]; 秋季(10 月), 河流中的藻类逐渐消亡, CDOM 较强的类蛋白质荧光峰也主要是受到人类活动的影响。另外, 辽河口周围分布有辽河油田(图 5), 河流容易受到原油的污染。原油进入水体不容易被分解, 通过微生物的作用可将其分解为小分子的有机物, 如蛋白质、氨基酸等^[43]。从而使下游各采样点整体表现出较强的类蛋白质荧光峰, 特别是西沙河的样品。

如图 6 所示, 将所有样品所表现出来的荧光峰

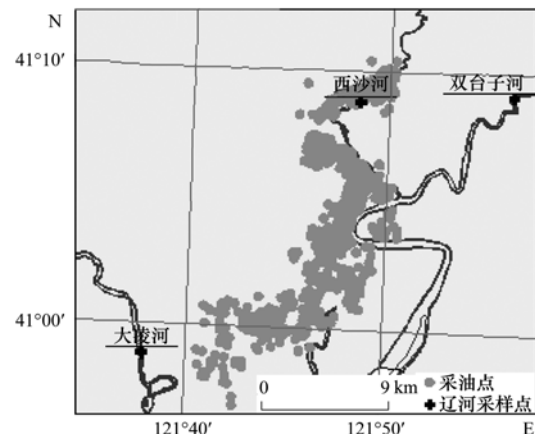


图 5 辽河下游采油点的分布

Fig. 5 Distribution of the main oil pump stations in downstream and estuary of Liaohe River

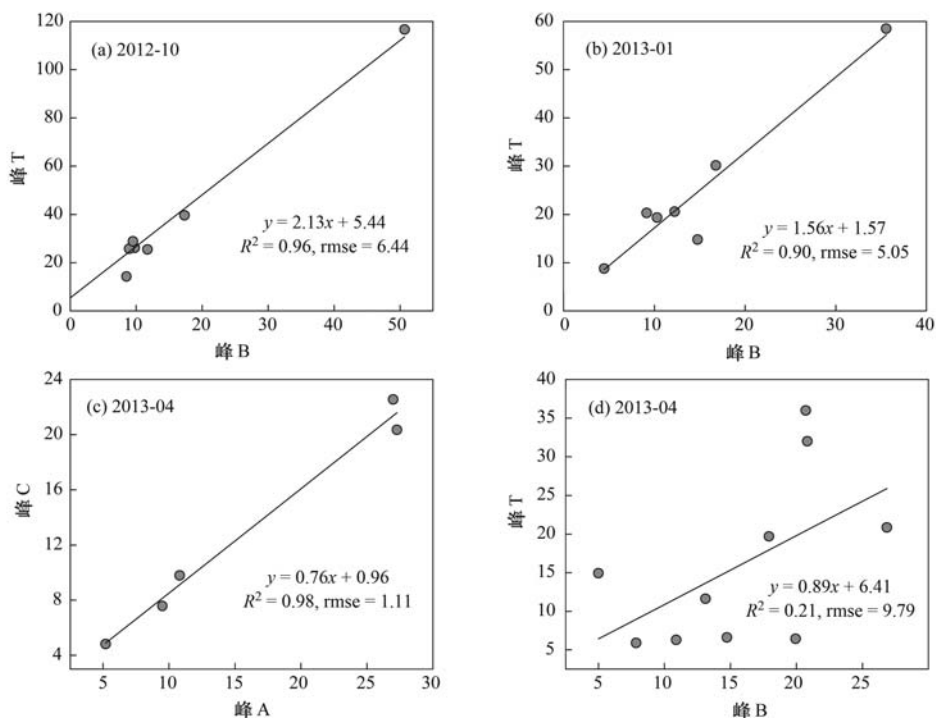


图 6 峰 A 和峰 C 以及峰 B 和峰 T 之间的相关关系

Fig. 6 Relationships between peak C, A and peak B, T extracted from EEMs

值进行相关分析(类腐殖酸峰 A、C,类蛋白质峰 B、T). 由图 6(a)~6(c)可以看出,不管是 B、T 峰之间还是 A、C 峰之间的相关性都极好,决定系数达到 0.9 以上. 这说明各时间段 CDOM 类蛋白质荧光或者类腐殖酸荧光的来源是基本一致的^[44]. 而与 10 月、1 月不同,4 月 B、T 峰之间的相关性较差 ($R^2 = 0.21$),表明春季水体中 CDOM 的类蛋白质成分的来源是有差异的,一部分来源于春季融雪带来的不同溶解有机物有关^[42],而另一部分则来源于城市污染物的排放.

2.4 CDOM 荧光强度与吸收之间的关系

CDOM 的组成成分很多,化学特性复杂,但其与荧光强度有很强的相关性^[7, 45]. 本研究将 3 期数据分别对 $F_n(355)$ 和 $a_{CDOM}(355)$ 进行回归分析[如图 7(a)~7(c)],发现冬季 $a_{CDOM}(355)$ 和荧光强度的相关性最好,秋季次之,春季最差,数据离散,规律性不强. 同时利用整个辽河流域的秋季数据进行 $F_n(355)$ 和 $a_{CDOM}(355)$ 的分析,其相关性高于任何季节的下游数据.

在春季,冰融水的大量供给对河流的 CDOM 浓度产生不同程度的稀释,造成水体中 CDOM 浓度与荧光强度的相关性较差. 各期数据整体效果不太理想,与前人研究结果不同^[8, 24]. 秋季所有数据的荧光强度与 CDOM 浓度的相关性较各期辽河下游 CDOM 荧光与浓度的相关性好,一方面因为在整个辽河流域,河流上、中、下游水质特征差别较大,具有一定的梯度;另一方面辽河下游受到人为干扰所产生的污染比较严重,使水体呈现出一定的相似性,故而相关性比较不理想,特别是春季.

将 CDOM 的各荧光峰值与 $a_{CDOM}(355)$ 分别进行相关分析(表 4),可以看出不同季节荧光峰与 CDOM 浓度相关性的强弱有很大差异. 在秋季,样品的类蛋白质荧光峰 B 是 CDOM 荧光的主要控制发光基团(图 7,表 4). 同样,冬季样品中峰 B 也是 CDOM 荧光的主要贡献者. 而春季,荧光强度与 CDOM 浓度相关性较差,峰 A、C 与 CDOM 浓度的相关性却较好,类腐殖酸荧光峰表现比较突出.

表 4 $a_{CDOM}(355)$ 与 CDOM 荧光峰的皮尔逊相关系数¹⁾

Table 4 Pearson's correlation coefficients between major CDOM fluorophores and $a_{CDOM}(355)$

吸收系数	2012-10		2013-01		2013-04			
	峰 B	峰 T	峰 B	峰 T	峰 A	峰 C	峰 B	峰 T
$a_{CDOM}(355)/m^{-1}$	0.66 *	0.51	0.89 **	0.19	0.74 *	0.82 *	0.61	0.57

1) * 为 $P < 0.05$, ** 为 $P < 0.01$

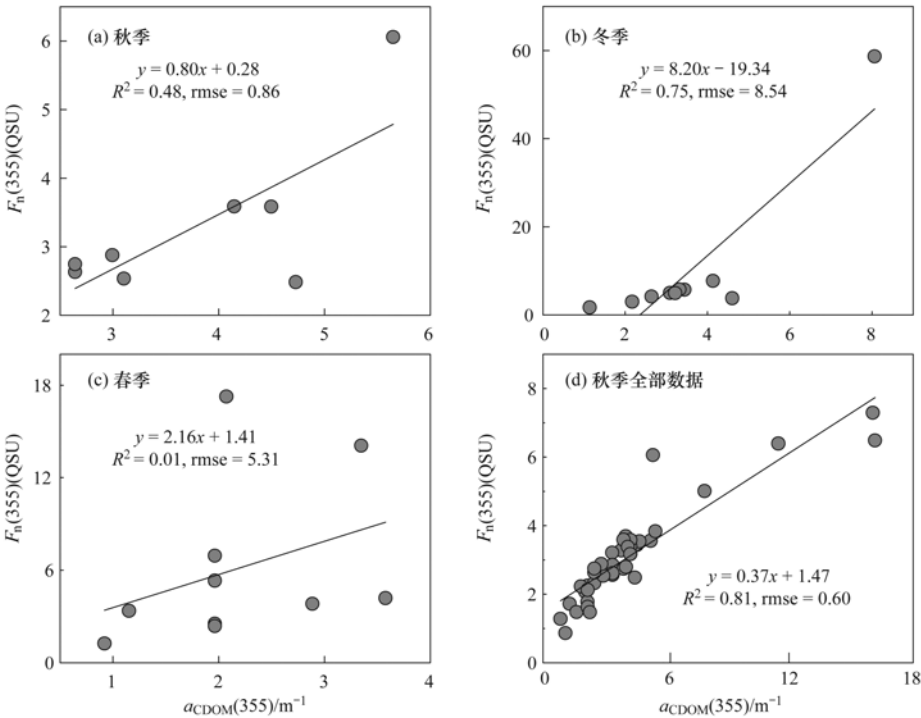


图 7 $a_{CDOM}(355)$ 和荧光强度的相关关系

Fig. 7 Relationships between CDOM fluorescence intensity and $a_{CDOM}(355)$

3 结论

(1)本研究通过分析辽河下游水体中 CDOM 在不同季节的吸收和荧光等光学特性发现春季水样的 $a_{\text{CDOM}}(355)$ 始终处于最小值,秋季次之,冬季的 $a_{\text{CDOM}}(355)$ 最高;秋季 CDOM 的组成以小分子量物质为主而春季 CDOM 的组成则更倾向于大分子的腐殖酸。

(2)秋季和冬季的 2 个类腐殖质荧光峰之间以及 2 个类蛋白质荧光峰之间均存在一定的正相关性,其来源或性质相同;而春季 CDOM 中两个类蛋白质荧光峰的相关性较差,组成成分比较复杂。

(3)由于受到人类活动的影响较大,下游汇集了各支流的污染物和城市生活生产废水,使 3 期数据的辽河下游河流 CDOM 表现出较高的类蛋白质荧光峰。因此,下一步工作需要进一步确认城市与工业排污对 CDOM 组分与来源的贡献。

致谢:非常感谢王治良博士及硕士研究生关莹、刘蕾、魏锦宏在数据采集与分析中给予的帮助。

参考文献:

- [1] Spencer R G M, Stubbins A, Hernes P J, *et al.* Photochemical degradation of dissolved organic matter and dissolved lignin phenols from the Congo River [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, **114**: G03010.
- [2] Zhang Y L, Zhang E L, Yin Y, *et al.* Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(6): 2645-2659.
- [3] Stedmon C A, Markager S, Tranvik L, *et al.* Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2007, **104**(3-4): 227-240.
- [4] Tranvik L J, Downing J A, Cotner J B, *et al.* Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate [J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, **54**(6): 2298-2314.
- [5] Del Vecchio R, Blough N V. Spatial and seasonal distribution of chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Middle Atlantic Bight [J]. *Marine Chemistry*, 2004, **89**(1): 169-187.
- [6] Stedmon C A, Markager S, Kaas H. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2000, **51**(2): 267-278.
- [7] Singh S, D'Sa E J, Swenson E M. Seasonal variability in CDOM absorption and fluorescence properties in the Barataria Basin, Louisiana, USA [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(10): 1481-1490.
- [8] Fichot C G, Benner R. A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, **38**(3): L03610.
- [9] Spencer R G M, Butler K D, Aiken G R. Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, **117**(G3): G03001.
- [10] Xu J G, Xi B D, Yu H B, *et al.* The structure and origin of dissolved organic matter studied by UV-vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy in lake in arid and semi-arid region [J]. *Water Science and Technology*, 2011, **63**(5): 1011-1018.
- [11] Song K S, Li L, Tedesco L P, *et al.* Remote estimation of chlorophyll-a in turbid inland waters: Three-band model versus GA-PLS model [J]. *Remote Sensing of Environment*, 2013, **136**: 342-357.
- [12] Park J H, Lee J H, Kang S Y, *et al.* Hydroclimatic controls on dissolved organic matter (DOM) characteristics and implications for trace metal transport in Hwangryong River Watershed, Korea, during a summer monsoon period [J]. *Hydrological Processes*, 2007, **21**(22): 3025-3034.
- [13] Piirsoo K, Viik M, Koiv T, *et al.* Characteristics of dissolved organic matter in the inflows and in the outflow of Lake Võrtsjärv, Estonia [J]. *Journal of Hydrology*, 2012, **475**: 306-313.
- [14] Catalan N, Obrador B, Alomar C, *et al.* Seasonality and landscape factors drive dissolved organic matter properties in Mediterranean ephemeral washes [J]. *Biogeochemistry*, 2013, **112**(1-3): 261-274.
- [15] Griffin C G, Frey K E, Rogan J, *et al.* Spatial and interannual variability of dissolved organic matter in the Kolyma River, East Siberia, observed using satellite imagery [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* (2005-2012), 2011, **116**(G3): G03018.
- [16] Spencer R G M, Pellerin B A, Bergamaschi B A, *et al.* Diurnal variability in riverine dissolved organic matter composition determined by in situ optical measurement in the San Joaquin River (California, USA) [J]. *Hydrological Processes*, 2007, **21**(23): 3181-3189.
- [17] Ferrari G M, Dowell M D. CDOM absorption characteristics with relation to fluorescence and salinity in coastal areas of the southern Baltic Sea [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, **47**(1): 91-105.
- [18] Chen Z Q, Hu C M, Conmy R N, *et al.* Colored dissolved organic matter in Tampa Bay, Florida [J]. *Marine Chemistry*, 2007, **104**(1-2): 98-109.
- [19] 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 II*, 1998, **45**(10-11): 2195-2223.
- [20] Del Castillo C E, Coble P G, Morell J M, *et al.* Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1999, **66**(1-2): 35-51.

- [21] Stedmon C A, Markager S. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, **50**(5): 1415-1426.
- [22] Carder K L, Steward R G, Harvey G R, *et al.* Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll [J]. *Limnology and Oceanography*, 1989, **34**(1): 68-81.
- [23] Sedmon C A, Markager S. The optics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Greenland Sea: An algorithm for differentiation between marine and terrestrially derived organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, **46**(8): 2087-2093.
- [24] Helms J R, Stubbins A, Ritchie J D, *et al.* Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(3): 955-969.
- [25] 黄昌春, 李云梅, 王桥, 等. 基于三维荧光和平行因子分析法的太湖水体 CDOM 组分光学特征[J]. *湖泊科学*, 2010, **22**(3): 375-382.
- [26] Bricaud A, Morel A, Prieur L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains [J]. *Limnology and Oceanography*, 1981, **26**(1): 43-53.
- [27] Zhang Y L, Qin B Q, Zhu G W, *et al.* Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) absorption characteristics in relation to fluorescence in Lake Taihu, China, a large shallow subtropical lake [J]. *Hydrobiologia*, 2007, **581**(1): 43-52.
- [28] Wang Y, Zhang D, Shen Z Y, *et al.* Characterization and spacial distribution variability of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Yangtze Estuary [J]. *Chemosphere*, 2014, **95**: 353-362.
- [29] Song K S, Wang Z M, Blackwell J, *et al.* Water quality monitoring using Landsat Thematic Mapper data with empirical algorithms in Chagan Lake, China [J]. *Journal of Applied Remote Sensing*, 2011, **5**(1): 053506.
- [30] Song K S, Zang S Y, Zhao Y, *et al.* Spatiotemporal characterization of dissolved carbon for inland waters in semi-humid/semiarid region, China [J]. *Hydrology and Earth System Sciences Earth Discuss*, 2013, **10**(5): 6559-6597.
- [31] Blough N V, Green S A. Spectroscopic characterization and remote sensing of nonliving organic matter [A]. In: *The role of nonliving organic matter in the Earth's carbon cycle* [M]. Chichester: John Wiley and Sons, 1995. 23-45.
- [32] Binding C E, Jerome J H, Bukata R P, *et al.* Spectral absorption properties of dissolved and particulate matter in Lake Erie [J]. *Remote Sensing of Environment*, 2008, **112**(4): 1702-1711.
- [33] Astoreca R, Rousseau V, Lancelot C. Colored dissolved organic matter (CDOM) in Southern North Sea waters: Optical characterization and possible origin [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, **85**(4): 633-640.
- [34] 张运林, 秦伯强, 马荣华, 等. 太湖典型草、藻型湖区有色可溶性有机物的吸收及荧光特性[J]. *环境科学*, 2005, **26**(2): 142-147.
- [35] 施坤, 李云梅, 王桥, 等. 太湖, 巢湖水体 CDOM 吸收特性和组成的异同[J]. *环境科学*, 2010, **31**(5): 1183-1191.
- [36] 张运林, 吴生才, 秦伯强, 等. 太湖梅梁湾有色可溶性有机物对光的吸收[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(4): 405-413.
- [37] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(5): 948-953.
- [38] 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.
- [39] 郭卫东, 程远月, 吴芳. 海洋荧光溶解有机物研究进展[J]. *海洋通报*, 2007, **26**(1): 98-106.
- [40] 任保卫, 赵卫红, 王江涛, 等. 胶州湾围隔实验中溶解有机物三维荧光特征[J]. *环境科学*, 2007, **28**(4): 712-718.
- [41] 傅平青, 刘丛强, 尹祚莹, 等. 腐殖酸三维荧光光谱特性研究[J]. *地球化学*, 2004, **33**(3): 301-308.
- [42] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(7): 1377-1382.
- [43] Kim M, Hong S H, Won J, *et al.* Petroleum hydrocarbon contaminations in the intertidal seawater after the Hebei Spirit oil spill effect of tidal cycle on the TPH concentrations and the chromatographic characterization of seawater extracts [J]. *Water Research*, 2013, **47**(2): 758-768.
- [44] 程远月, 郭卫东, 龙爱民, 等. 利用三维荧光光谱和吸收光谱研究雨水中 CDOM 的光学特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(9): 2413-2416.
- [45] Hoge F E, Vodacek A, Blough N V. Inherent optical properties of the ocean: retrieval of the absorption coefficient of chromophoric dissolved organic matter from fluorescence measurements [J]. *Limnology and Oceanography*, 1993, **38**(7): 1394-1402.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行