

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

**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

特别策划:挥发性有机污染物(VOCs)排放特征、减排控制、环境政策研究专辑(III)

|                                                            |                                          |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 序                                                          | 郝郑平(477)                                 |
| 我国机动车排放 VOCs 及其大气环境影响                                      | 陈天增,葛艳丽,刘永春,贺泓(478)                      |
| 基于 PMF 量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响:以南京市江北工业区为例                | 胡崑,王鸣,郑军,王红丽,卢兴东,景盛翱,陈超(493)             |
| 南京工业源挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估                                   | 张玉欣,安俊琳,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(502)             |
| 某工业园区 VOCs 臭氧生成潜势及优控物种                                     | 武蕾丹,王秀艳,杨文,郭风艳,刘锦(511)                   |
| 某石化工业园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析                                   | 胡天鹏,李刚,毛瑶,郑煌,秦世斌,闵洋,张家泉,邢新丽,祁士华(517)     |
| 某典型石油工业园区冬季大气中 VOCs 污染特征                                   | 毛瑶,李刚,胡天鹏,郑煌,安艺伟,闵洋,邢新丽,祁士华(525)         |
| 杭州市工业源 VOCs 排放清单及排放特征                                      | 卢滨,黄成,卢清,杨强,井宝莉,夏阳,唐伟,顾泽平(533)           |
| 秦皇岛市工业行业挥发性有机物排放特征                                         | 虎啸宇,刘航,王乃玉,王灿,揣莹(543)                    |
| 浙江省汽摩配行业挥发性有机物排放特征及排放系数                                    | 杨忠平,王浙明,何志桥,徐志荣,滕富华,张华岳(551)             |
| 汽车制造企业恶臭来源及影响分析                                            | 石田立,张伟霞,陈小方,张嘉妮,梁小明,范丽雅,叶代启(557)         |
| 典型酿造业厂界无组织排放 VOCs 污染特征与风险评价                                | 高占啟,胡冠九,王荃,朱冰清,陈素兰(567)                  |
| 成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评价                                  | 李友平,唐娅,范忠雨,蒲敏,章金莲,杨铮铮,吴大磊(576)           |
| 上海市住宅区儿童卧室中甲醛和苯系物浓度的现场检测分析                                 | 蒋巧云,刘平平,王雪颖,路荣春,刘炜,周华元,龚莹莹,周亚欣,黄晨(585)   |
| 江苏省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献                                  | 夏思佳,刘倩,赵秋月(592)                          |
| 江门市人为源挥发性有机物排放清单                                           | 陈小方,张伟霞,陈柄旭,张嘉妮,范丽雅,叶代启(600)             |
| 长江三角洲 2014 年天然源 BVOCs 排放、组成及时空分布                           | 刘岩,李莉,安静宇,张伟,严茹莎,黄凌,黄成,王红丽,王卿,王敏(608)    |
| 北京城市副中心(通州区)加油站 VOCs 排放清单                                  | 黄玉虎,胡玮,李贝贝,纪旋,肖宇,任碧琪,秦建平(618)            |
| 公交车使用废食用油制生物柴油的污染物排放及 VOCs 成分谱                             | 胡志远,林骝骑,黄成,王红丽,景盛翱,楼狄明(626)              |
| 生物滴滤塔净化甲基叔丁基醚废气的研究                                         | 褚其英,姚露露,吕雄标,叶杰旭,叶虹霓,潘梁柱,陈建孟,陈东之(633)     |
| 低温等离子体-生物耦合系统对复合 CVOCs 的降解                                 | 郭海倩,缪晶晶,姜理英,张迪(640)                      |
| 水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价                    | 陈峰,唐访良,徐建芬,王奕奕,阮东德,张伟,周姗(648)            |
| 城市自来水管网中挥发性有机物的空间分布特征                                      | 许美佳,王海亮,李春梅,徐雄,王东红(655)                  |
| 不同通勤模式暴露于 VOCs 的健康风险评价                                     | 佟瑞鹏,张磊(663)                              |
| 家具制造过程中 VOCs 的来源分析及环境健康风险评价                                | 佟瑞鹏,张磊,杨校毅,朱旭波,任传耕(672)                  |
| 北京市 PM <sub>2.5</sub> 时空分布特征及其与 PM <sub>10</sub> 关系的时空变异特征 | 杨文涛,姚诗琪,邓敏,王艳军(684)                      |
| 小型池塘水-气界面 CH <sub>4</sub> 冒泡通量的观测                          | 张秀芳,肖薇,张弥,王伟,赵佳玉,胡勇博,谢成玉,张圳,谢燕红,黄文晶(691) |
| 中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险                                     | 王鑫璇,张鸿,王艳萍,罗骥(703)                       |
| 铁岭市河流氮素时空分布及源解析                                            | 杨丽标,雷坤,乔飞,孟伟(711)                        |
| 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                             | 刘堰杨,秦纪洪,刘琛,孙辉,唐翔宇,范诗雨(720)               |
| 宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价                                       | 徐美娟,鲍波,陈春燕,王永川,高夫燕,虞效益(729)              |
| 巢湖水体可溶性重金属时空分布及污染评价                                        | 吴蕾,刘桂建,周春财,刘荣琼(738)                      |
| 广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性                                       | 蓝小龙,宁增平,肖青相,黄正玉,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(748)     |
| 内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制                                        | 郑晓英,朱星,王菊,周翔,徐亚东,韦诚,高雅洁,周敏(758)          |
| 河道型水库支流库湾营养盐动态补给过程                                         | 徐雅倩,徐飘,杨正健,刘德富,马骏(765)                   |
| 降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析                                          | 刘心愿,宋林旭,纪道斌,刘德富,崔玉洁,黄佳维,赵冲,唐咏春,平明明(774)  |
| 城市河流沉水植物与大型底栖动物群落的关系                                       | 梁晓东,余杨,张敏,段龙飞,彭文启(783)                   |
| 三峡库区兰陵溪流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征                                  | 张林,黄志霖,肖文发,曾立雄,宋文梅(792)                  |
| 基于污染评价的地下水中优控污染物筛选                                         | 赵鹏,何江涛,王曼丽,黄德亮,王磊,梁雨(800)                |
| 硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响                                | 陶华强,邵冬海,张超,宋圆圆,逯彩彩,郭建博(811)              |
| 活性炭/高分子复合水凝胶对水中亚甲基蓝和 Cu(II) 的去除性能                          | 孔岩,庄媛,石宝友,韩志勇,郝昊天,韩昆,于建伟(819)            |
| 三维网状 HZO@SGH 对水中氟离子的吸附作用和机制                                | 马福臻,周少奇,刘泽珩,支亮亮,周璇(828)                  |
| MgO/活性炭催化臭氧氧化降解有机物的作用机制                                    | 许珊珊,林存旺,丁亚磊,童少平(838)                     |
| 污水厂二级出水中难凝有机物的臭氧化特性                                        | 侯瑞,金鑫,金鹏康,苟邦耀,王晓昌(844)                   |
| 染料探针技术对二级出水中优势污染物的定量检测                                     | 孟晓荣,王穗桢,王磊,王旭东,乔茹凯,任婷婷,唐卫婷(852)          |
| 污水处理厂厌氧氨氧化工艺小试                                             | 李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏泽,张杰(859)               |
| 间歇曝气模式下曝气量对短程硝化恢复的影响                                       | 刘宏,南彦斌,李慧,王翔,彭永臻,陈永志(865)                |
| 好氧/除磷颗粒对亚硝化颗粒污泥启动的影响                                       | 李冬,郭跃洲,曹美忠,张泽文,李帅,张杰(872)                |
| 处理垃圾渗滤液的 SBR 中微生物种群与污泥比阻                                   | 蔡丽云,黄泽彬,须子唯,江志斌,林莉莉,黄宇(880)              |
| 基于城镇化进程表层土壤多环芳烃来源解析及风险评价                                   | 姚宏,张士超,刘明丽,王静,鲁根涛,于晓华(889)               |
| 西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价                                         | 刘畅,宋波,张云霞,雷梅,田美玲,余元元,庞瑞(899)             |
| 开封城市土壤磷素组成特征及流失风险                                          | 白秀玲,马建华,孙艳丽,刘德新(909)                     |
| 电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价                               | 尹伊梦,赵委托,黄庭,程胜高,赵珍丽,余葱葱(916)              |
| 上海市稻米中有机氯农药残留水平及健康风险评价                                     | 孟媛,刘翠翠,仇雁翎,周轶慧,朱志良(927)                  |
| 四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征                                  | 迟荪琳,王卫中,徐卫红,李桃,李彦华,张春来(935)              |
| 硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤 As-Cd 生物有效性及稻米累积阻控                       | 李园星露,叶长城,刘玉玲,李丹阳,刘寿涛,罗海艳,刘孝利,铁柏清,孙健(944) |
| 电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例                      | 严晓,李淑圆,王美欢,许榕发,郑晶,任明忠(953)               |

# 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

刘堰杨<sup>1</sup>, 秦纪洪<sup>2</sup>, 刘琛<sup>3</sup>, 孙辉<sup>1\*</sup>, 唐翔宇<sup>3</sup>, 范诗雨<sup>1</sup>

(1. 四川大学环境科学与工程系, 四川省土壤环境保护工程技术中心, 成都 610065; 2. 成都大学环境系, 成都 610106; 3. 中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041)

**摘要:** 川西高原草甸和高寒湿地是青藏高原重要土壤碳库之一, 高原河流水体溶解性有机碳特征及其与土壤碳库关系研究, 对于理解高寒区域土壤碳输出通量及强度具有重要意义. 本文对川西高原高山峡谷区河流(岷江上游、杂谷脑河、抚边河)和高原夷平面河流(白河)水体有色溶解性有机质(CDOM)采用三维荧光及平行因子法(EEM-PARAFAC)进行了分析. 结果表明:①高原河流中 CDOM 主要有 3 种组分, 即  $C_1$  (260/480, UVC 类腐殖质)、 $C_2$  [310/420 (570), UVA 类腐殖质] 和  $C_3$  (280/370, 类色氨酸); ②河流沿程变化特征显示, 高山峡谷区河流总荧光强度值较低, 变化范围窄, 高原夷平面河流(白河)与其相反; 同时白河类腐殖质( $C_1$ 、 $C_2$ )荧光强度远高于其他 3 条河流, 表明白河源于沿岸草甸和湿地的陆源腐殖质高, 而其余高山峡谷区 3 条河流陆源腐殖质输入相对低; ③水体荧光特征参数(荧光指数 FI、自生源指数 BIX、腐殖化系数 HIX<sub>b</sub>、新鲜度指数  $\beta:\alpha$ )表明, 高山峡谷区河流 CDOM 来源具有外源兼内源双重特征, 腐殖化程度低; 高原夷平面河流 CDOM 腐殖化程度相对较高且降解程度低; ④相关性分析发现 4 条河流中  $C_1$ 、 $C_2$  极显著正相关, 且白河  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  呈极显著正相关; 所有河流  $\beta:\alpha$  与 BIX 呈极显著正相关, 溶解性有机碳(DOC)与 355 nm 处吸收系数[ $a(355)$ ]相关性不显著.

**关键词:** 三维荧光及平行因子法(EEM-PARAFAC); 有色溶解性有机质; 天然水体; 川西高原河流

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0720-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201708208

## Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Rivers of Western Sichuan Plateau Based on EEM-PARAFAC Analysis

LIU Yan-yang<sup>1</sup>, QIN Ji-hong<sup>2</sup>, LIU Chen<sup>3</sup>, SUN Hui<sup>1\*</sup>, TANG Xiang-yu<sup>3</sup>, FAN Shi-yu<sup>1</sup>

(1. Sichuan Research Center for Soil Environment Protection Engineering and Technology, Department of Environmental Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Department of Environmental Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China; 3. Institute of Mountain Hazard and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** Alpine meadows and wetlands of western Sichuan plateau are essential organic carbon pools for Tibetan plateau; thus, a thorough understanding of the characteristics of dissolved organic carbon (DOC) and its association with soil carbon storage pool helps to reveal the flux and intensity of DOC export in the area. Surface water samples were collected from three rivers (the upper reaches of Min River, Zagunao River, and Fubian River) in the alpine-gorge region and Bai River in the plateau planation surface distributed among the watersheds in western Sichuan plateau, Southwest China. UV absorbance and EEM fluorescence spectroscopy with parallel factor analysis (PARAFAC) was used to characterize chromophoric dissolved organic matter (CDOM). PARAFAC produced a three-component model:  $C_1$  (260/480) and  $C_2$  (310/420) represented terrestrial humic-like fluorophores, and  $C_3$  (280/370) belonged to tyrosine-like substances. The total fluorescence intensity of CDOM in the alpine-gorge region showed fewer changes along the rivers and was lower than that of the Bai River in the hilly plateau. The Bai River had much higher concentrations of humic-like substances ( $C_1$ ,  $C_2$ ) compared to the other three rivers, indicating its terrestrial sources with high humification degree originated from meadows and watersheds along the river. The calculated fluorescence indices (FI, BIX, HIX,  $\beta:\alpha$ ) showed that CDOM in the alpine-gorge region was a mixture with both autochthonous and allochthonous origins with low humification degree, while CDOM in the plateau planation surface had a higher degree of humification and lower extent of degradation. Statistical analysis showed that the  $C_1$  and  $C_2$  components in four rivers were significantly positively correlated, and  $C_1$ ,  $C_2$  and  $C_3$  components in Bai River were significantly positively correlated.  $\beta:\alpha$  and BIX were significantly positively correlated in four rivers, but there was no significant correlation between DOC and CDOM [ $a(355)$ ].

**Key words:** EEM-PARAFAC; chromophoric dissolved organic matter (CDOM); natural waters; rivers in the western Sichuan plateau

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)是指用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后的水体或土壤溶液中可溶态的有机质<sup>[1]</sup>, 尽管 DOM 仅占地球表面碳库极小部分, 因其无处不在且活性高、成分复杂, 联系

收稿日期: 2017-08-24; 修订日期: 2017-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271094)

作者简介: 刘堰杨(1995~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为地表水污染控制, E-mail: vivianalau@qq.com

\* 通信作者, E-mail: sunhui@foxmail.com



着陆地生态系统和水生生态系统(河流、库泊、湿地、海洋等)之间的碳转移,从而在全球碳生物地化循环中扮演着极其重要角色<sup>[2,3]</sup>。很多研究显示在过去几十年北半球的河流和湖泊水体中 DOM 浓度明显升高<sup>[4~6]</sup>。如长期研究显示由于高海拔湿地等土壤有机碳稳定性降低,英国高地河流中 DOM 浓度 10 余年间增加了 65% (平均每年增加 5.4%)<sup>[7]</sup>;北方泥炭地(储存了约全球 20% 土壤碳)亦是如此,进入水体输入海洋的 DOM 通量显著增加<sup>[8]</sup>。尽管水体中 DOM 升高的原因还有很大争论<sup>[9]</sup>,但如果这种变化趋势在自然水体中是确定的,不但对于全球碳循环具有重要影响,而且对生活饮用水源水质、痕量元素和有机微量污染物含量及其对水生生态系统食物链的生态毒理等生态系统结构与功能产生重要影响<sup>[9]</sup>。有色溶解性有机物(chromophoric dissolved organic matter, CDOM)是溶解性有机质(DOM)的最重要组分,且 CDOM 易于利用紫外-可见光谱或三维荧光光谱法(EEM)进行特征分析,可较为全面地揭示水体 DOM 动态过程、DOM 组分及其来源,相关研究日益引起重视。青藏高原作为我国人为干扰和污染较少、土壤碳储量极高的低温生态系统,也是我国主要江河发源地和集水区,该区域自然水体中 CDOM 特征及其变化趋势分析对在全球变化背景下区域环境效应特征研究具有重要理论价值,可为西南诸河上游水陆界面碳交换通量、河流水质变化特征以及水资源管理等研究提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

本研究选取川西北高原 4 条具有代表性的河流,分别是高原夷平面上白河(黄河在四川重要支流),及分布于高山峡谷区的杂谷脑河、抚边河、岷江上游(均属于长江水系)。其中,白河发源于红原县分水岭,流域地形平缓,植被多为高寒草甸、草原以及灌丛草地,进入若尔盖后因地形更加平缓,坡降低至 0.6‰,河流蜿蜒曲折形成河漫滩和沼泽湿地,干流均为土质河床。杂谷脑河为岷江上游最大支流,在汶川汇入岷江;岷江发源于松潘黄龙附近,本次研究采样溯至岷江正源;抚边河是大渡河二级支流,发源于梦笔山,向南至小金汇入小金川后至丹巴注入大渡河。抚边河、杂谷脑河与岷江上游这 3 条河流的共同点是均分布在川西高海拔高山峡谷区,坡降极大水流湍急,为石质或碎石河

床,底泥物质少或无。

### 1.2 样品采集与处理

本研究于 2016 年 10 月沿杂谷脑河、抚边河、白河、岷江上游从源头开始沿程采样。杂谷脑河设置 7 个点(编号 Z1 ~ Z7);抚边河设置 5 个点(编号 F1 ~ F5);白河设置 7 个点(编号 B1 ~ B7);岷江源至镇江关段设置 9 个点(编号 M1 ~ M9)。样点分布如图 1 所示。水样收集于特氟龙采样瓶中。采样瓶使用前先用肥皂水清洗一遍,再用超纯水清洗 6 遍,置于烘箱 60℃ 烘干待用<sup>[10]</sup>。采样前用待测水样润洗采样瓶 3 次,每个点采 3 个重复样。将采样瓶放置于 4℃ 保温箱内避光保存。在采样完毕后,立即将水样运回实验室分析(结果见表 1)。分析前先将水样平衡至室温(25℃),用 0.45 μm 针孔滤膜(PVDF, Millipore, USA)过滤。

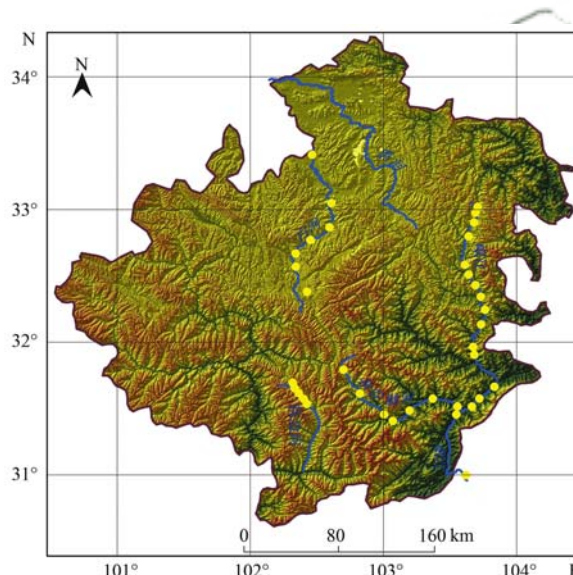


图 1 川西高原河流 CDOM 水样采样点分布示意

Fig. 1 Sampling sites of CDOM in the plateau rivers in western Sichuan, Southwest China

### 1.3 样品分析方法

所有水样 CDOM 三维荧光光谱及紫外-可见光谱采用 Horiba 公司 Aqualog 荧光光谱仪进行测定。测定条件为:150 W 氙灯为激发光源, PMT 电压设为 700 V, 配以 1 cm 石英比色皿;扫描光谱进行仪器自动校正;扫描波长范围为激发波长(excitation wavelength,  $E_x$ ) 为 240 ~ 550 nm, 发射波长(emission wavelength,  $E_m$ ) 为 214 ~ 619 nm;间隔和狭缝宽度分别为 3.0 nm 和 2.5 nm。采用 Millipore 超纯水作空白,系统自动处理去除拉曼及瑞利散射。荧光强度大小以单位 R. U. (Roman Unit) 标注。CDOM 光吸收系数  $a(\lambda)$  采用非线性回归方法进行



计算,以 355 nm 处的吸收系数 $[a(355)](m^{-1})$ 表示 CDOM 的相对浓度<sup>[11]</sup>.

所有水样中溶解性有机碳(DOC)、溶解性氮(TDN)浓度采用总有机碳总氮分析仪(Milti N/C 2100S,德国 Jena),采用 Millipore 超纯水作空白.

1.4 数据处理分析

CDOM 三维荧光数据采用 Matlab 2014a 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.整个分析过程包括数据处理(扣除空白、去除瑞利和拉曼散射),去除异常值并利用核一致性结果及激发、发射光谱的误差平方和曲线,初步确定组分数范围,确定组分数并进行裂半分析与有效性检验.利用三维荧光数据识别荧光组分,分别计算荧光指数 FI、自生源指标 BIX、腐殖化指数 HIX<sub>b</sub>、新鲜度指数 $\beta:\alpha$ 以及 $a(355)$ ,结果见表 1.采样点分布图用 ArcMap 10.3 绘制.

表 1 川西高原 4 条河流沿程采样点水样主要性质

| Table 1 Parameters of water samples along plateau rivers in western Sichuan |                        |                        |      |      |                |                 |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------|------|----------------|-----------------|------------------|
| 采样点                                                                         | TDN/mg·L <sup>-1</sup> | DOC/mg·L <sup>-1</sup> | FI   | BIX  | $\beta:\alpha$ | $a(355)/m^{-1}$ | HIX <sub>b</sub> |
| B1                                                                          | 0.72                   | 2.53                   | 1.47 | 1.15 | 1.09           | 2.69            | 0.82             |
| B2                                                                          | 0.68                   | 3.92                   | 1.52 | 1.12 | 1.05           | 5.05            | 0.81             |
| B3                                                                          | 1.17                   | 4.31                   | 1.41 | 0.88 | 0.87           | 1.91            | 0.86             |
| B4                                                                          | 0.72                   | 3.08                   | 1.43 | 0.95 | 0.94           | 6.88            | 0.89             |
| B5                                                                          | 1.43                   | 4.27                   | 1.46 | 1.01 | 0.97           | 6.11            | 0.85             |
| B6                                                                          | 1.17                   | 3.79                   | 1.42 | 0.83 | 0.81           | 6.06            | 0.87             |
| B7                                                                          | 0.90                   | 3.70                   | 1.42 | 0.93 | 0.91           | 4.40            | 0.88             |
| F1                                                                          | 0.71                   | 2.61                   | 1.51 | 1.39 | 1.31           | 1.67            | 0.78             |
| F2                                                                          | 0.84                   | 3.16                   | 1.57 | 0.99 | 1.00           | 1.76            | 0.79             |
| F3                                                                          | 0.88                   | 2.81                   | 1.58 | 1.78 | 1.55           | 1.66            | 0.74             |
| F4                                                                          | 0.89                   | 3.09                   | 1.63 | 1.12 | 1.07           | 0.91            | 0.76             |
| F5                                                                          | 0.78                   | 3.32                   | 1.58 | 1.36 | 1.25           | 1.66            | 0.79             |
| M1                                                                          | 1.01                   | 4.78                   | 1.53 | 1.20 | 1.13           | 1.92            | 0.80             |
| M2                                                                          | 0.98                   | 3.72                   | 1.63 | 1.30 | 1.20           | 1.34            | 0.75             |
| M3                                                                          | 1.06                   | 3.99                   | 1.64 | 1.00 | 0.97           | 1.41            | 0.78             |
| M4                                                                          | 0.96                   | 5.66                   | 1.64 | 1.44 | 1.30           | 1.36            | 0.74             |
| M5                                                                          | 0.91                   | 4.62                   | 1.46 | 1.15 | 1.10           | 2.35            | 0.84             |
| M6                                                                          | 0.96                   | 4.44                   | 1.59 | 1.26 | 1.18           | 2.31            | 0.77             |
| M7                                                                          | 1.32                   | 4.97                   | 1.60 | 1.25 | 1.19           | 2.20            | 0.79             |
| M8                                                                          | 1.04                   | 3.59                   | 1.55 | 1.06 | 1.01           | 6.42            | 0.81             |
| M9                                                                          | 1.51                   | 5.30                   | 1.52 | 1.33 | 1.21           | 2.01            | 0.79             |
| Z1                                                                          | 0.90                   | 2.63                   | 1.59 | 1.33 | 1.23           | 1.36            | 0.69             |
| Z2                                                                          | 1.39                   | 6.18                   | 2.19 | 1.31 | 1.19           | 3.10            | 0.75             |
| Z3                                                                          | 1.47                   | 3.46                   | 1.85 | 1.61 | 1.42           | 1.07            | 0.65             |
| Z4                                                                          | 1.18                   | 2.82                   | 1.60 | 1.56 | 1.38           | 1.38            | 0.65             |
| Z5                                                                          | 1.13                   | 2.93                   | 1.77 | 1.42 | 1.34           | 1.72            | 0.69             |
| Z6                                                                          | 1.38                   | 3.62                   | 1.70 | 1.17 | 1.09           | 2.06            | 0.68             |
| Z7                                                                          | 1.37                   | 3.31                   | 1.67 | 1.44 | 1.28           | 2.24            | 0.72             |

2 结果与讨论

2.1 水体 CDOM 的荧光特征组分

基于 PARAFAC 模型分析所有水样的三维

荧光数据,结果显示这 4 条高原河流中的 CDOM 荧光特征呈现 3 个荧光组分.这 3 个荧光团组分及特征见表 2,激发和发射波长载荷见图 2.

表 2 高原河流水体中 CDOM 荧光团组分特征

| Table 2 Fluorescent characteristics of CDOM in plateau rivers in western Sichuan |              |            |                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 组分                                                                               | $E_x/E_m/nm$ | 类型         | 同类研究比较/nm                                                                                               |
| C <sub>1</sub>                                                                   | 260/480      | UVC 类腐殖质   | <250/448 <sup>[12]</sup> ; 270(360)/478 <sup>[13]</sup> ; 260(370)/490 <sup>[14]</sup>                  |
| C <sub>2</sub>                                                                   | 310/420(570) | UVA 类腐殖质   | <250(360)/440 <sup>[12]</sup> ; 330/390(430) <sup>[15]</sup> ; 315(250)/400 <sup>[16]</sup>             |
| C <sub>3</sub>                                                                   | 280/370      | 类蛋白质(类色氨酸) | 280(<240)/368 <sup>[13]</sup> ; 270~280/330~368 <sup>[17]</sup> ; 270~280(<240)/330~370 <sup>[18]</sup> |

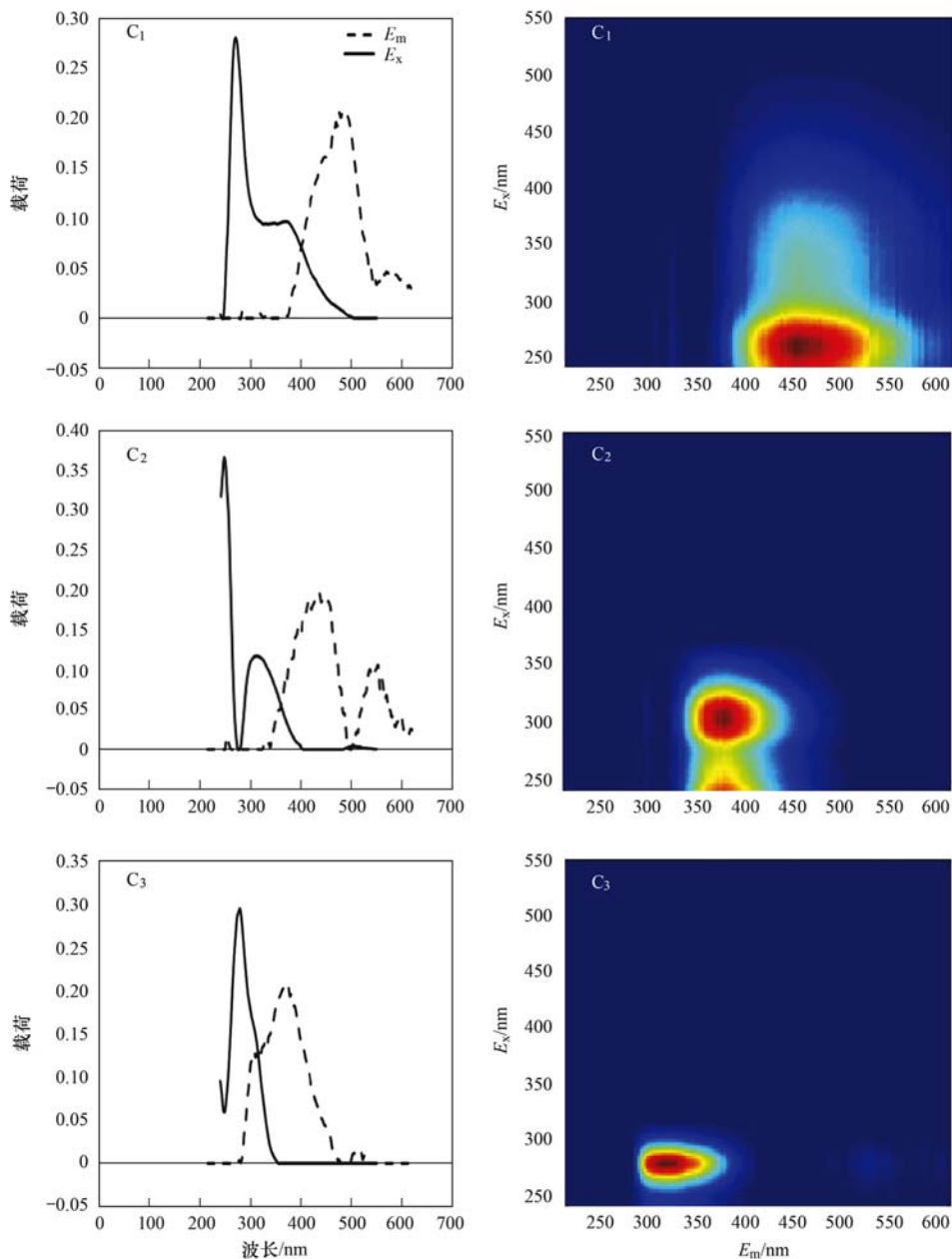


图 2 高原河流水体中 CDOM 的 3 个组分 EEMs 及载荷

Fig. 2 EEMs and loadings of three components of CDOM in four plateau rivers

组分  $C_1$  ( $E_x$ : 260/ $E_m$ : 480) 具有一个激发峰和发射峰, 位于传统的 A 峰 (230 ~ 260 nm/380 ~ 460 nm) 区域<sup>[16]</sup>, 被认为是以分子量较大的芳香氨基酸腐殖物质的 UVC 类腐殖质, 以陆源为主, 也有自生源. 该类物质在湿地和森林环境中含量最高.

组分  $C_2$  [ $E_x$ : 310/ $E_m$ : 420(570)] 具有一个激发峰和两个发射峰, 被认为主要是分子量较高的荧光特征与富里酸类似的 UVA 类腐殖质, 位于传统的 M 峰 (290 ~ 310 nm/370 ~ 420 nm) 区域<sup>[19]</sup>. 一般来自陆生植物或土壤有机物.

组分  $C_3$  ( $E_x$ : 280/ $E_m$ : 370) 具有一个激发峰和发

射峰, 主要体现的是类色氨酸类蛋白质. 该类物质是荧光特征类似于游离色氨酸, 被认为是陆生植物或土壤有机质自生源产生过程产生的蛋白质或较少降解的缩氨酸<sup>[13,17,20]</sup>.

**2.2 高原河流水体 CDOM 荧光强度沿程变化**

杂谷脑河、抚边河、岷江、白河的荧光强度沿程变化如图 3 所示. 从 CDOM 各组分贡献率分析, 对于高山峡谷区河流, 杂谷脑河沿程类蛋白类物质贡献率均高于类腐殖质物质, 抚边河 (点 F3 除外) 与岷江沿程 3 个成分贡献率相差不大. 对于白河, 沿程  $C_1$  和  $C_2$  组分的变化导致总 CDOM 变化, 因此陆源输入

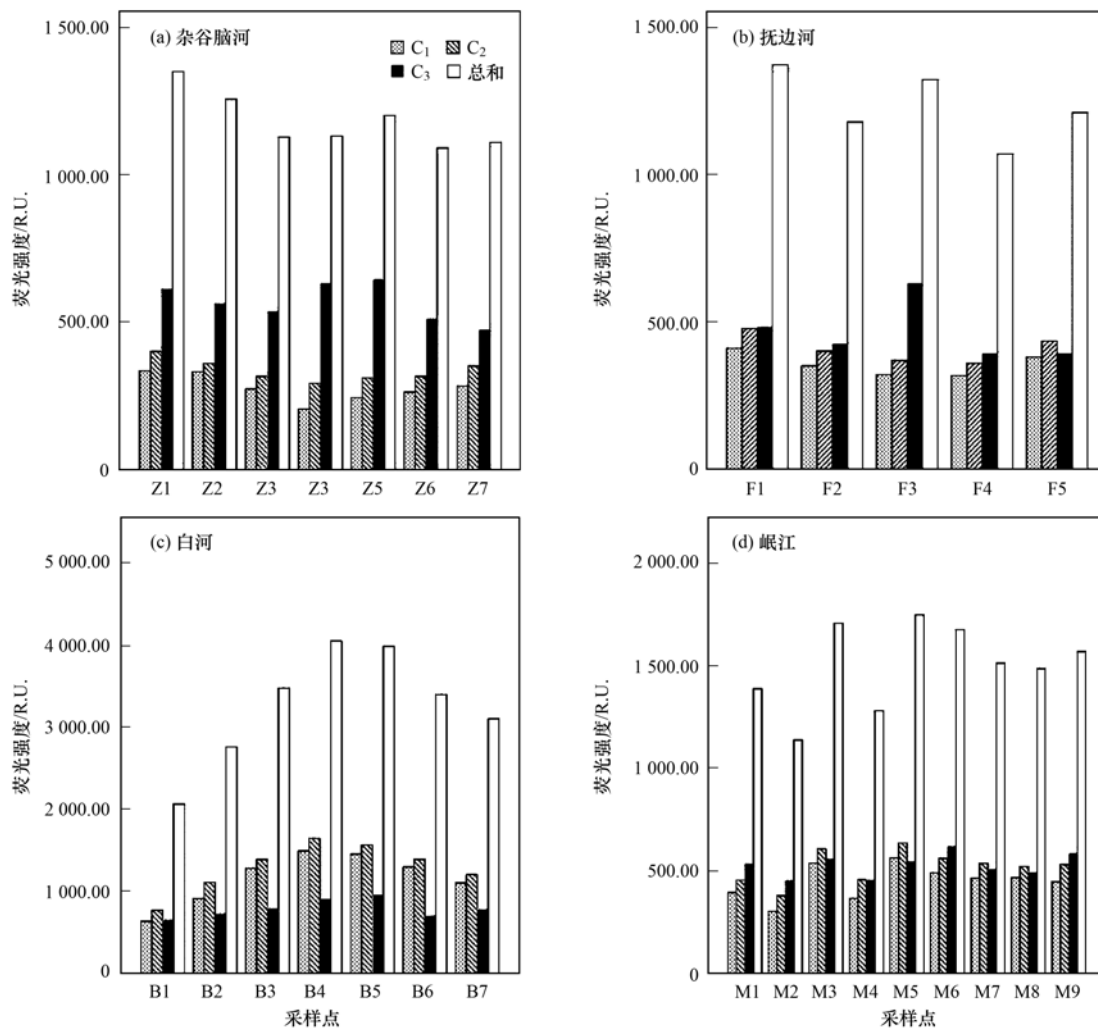


图3 4条高原河流 CDOM 及各组分荧光强度沿程变化

Fig. 3 Fluorescent intensities of components along four plateau rivers in western Sichuan

特征显著,而  $C_3$  组分在沿程变化幅度很小。

通常,自然河流中类蛋白质荧光组分( $C_3$ )含量较低,而在受到人为源(如生活源和农业非点源)输入河流中类蛋白荧光组分比例较高。杂谷脑河  $C_3$  较高,可能与流域农地分布较多而且居民点众多导致农业面源和生活源输入,引起及水体中微生物通过代谢活动释放出大量类蛋白物质有关。抚边河的 F3 点处类蛋白组分  $C_3$  贡献率较高,是由于该点是一个村落人口较为集中且耕地分布较多,同样是因为人为源输入增加引起的。有意思的是,岷江上游沿途同样非常多的居民点,但  $C_3$  贡献率及其变化不大,这可能与岷江沿途接纳较多的雪山融水及岷江干流流速快和径流量大的强烈稀释作用,以及与松潘以下江段海拔降低水体自净作用增强有关。

总荧光强度体现了 CDOM 中每个荧光团综合贡献,能较全面反映 CDOM 荧光团浓度<sup>[21]</sup>。从总荧光强度值分析,杂谷脑河、抚边河、岷江、白河

的变化范围分别为 1 090.88 ~ 1 349.97、1 070.87 ~ 1 372.95、1 136.82 ~ 1 745.19 和 2 064.00 ~ 4 048.36 R. U.; 均值分别为  $(1\ 181.37 \pm 66.90)$ 、 $(1\ 231.11 \pm 119.71)$ 、 $(1\ 498.67 \pm 203.31)$  和  $(3\ 260.15 \pm 697.00)$  R. U.。与高山峡谷区杂谷脑河、抚边河、岷江相比,高原夷平面的白河总荧光强度明显较高,即白河 CDOM 含量较高。究其原因,可能是因为白河流经富含泥炭和腐殖质的泥炭沼泽和高寒草甸,冻融侵蚀及壤中流等携带大量有色溶解性有机质汇入河流水体,导致河流中接受了较多的陆源 CDOM; 同时白河沿程地势较为平缓,降水后地表汇流缓慢有利于土壤溶解性有机碳充分浸出,河流平缓也导致沿岸和底泥中 CDOM 充分进入水体,而且沿河海拔较高(均在 3 000 m 以上)气温低,微生物活性低,水中 CDOM 生物转化过程受到限制有利于 CDOM 在水体中积累。在高山峡谷区,土壤有机质相比草甸和湿地含量低,无泥炭



层, 山体坡降大流速快、降水汇流快而且汇流区面积较小, 加上积雪融水等稀释作用强烈, 即使有人为输入(岷江上游部分位点)CDOM 也迅速扩散, 对河流总 CDOM 影响不大. 因此高山峡谷区这 3 条河流整体总荧光强度也相对较低.

表 3 高原河流 CDOM 荧光参数特征

| Table 3 Characteristics of fluorescent indices of CDOM in plateau rivers in western Sichuan |             |             |                  |                |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|------------------|----------------|-------|
| 河流                                                                                          | FI          | BIX         | HIX <sub>b</sub> | $\beta:\alpha$ | 河流类型  |
| 杂谷脑河                                                                                        | 1.68 ± 0.10 | 1.46 ± 0.17 | 0.69 ± 0.03      | 1.32 ± 0.13    | 高山峡谷区 |
| 抚边河                                                                                         | 1.57 ± 0.04 | 1.33 ± 0.30 | 0.77 ± 0.02      | 1.24 ± 0.22    | 高山峡谷区 |
| 岷江                                                                                          | 1.58 ± 0.06 | 1.22 ± 0.13 | 0.78 ± 0.03      | 1.15 ± 0.10    | 高山峡谷区 |
| 白河                                                                                          | 1.44 ± 0.04 | 0.98 ± 0.12 | 0.84 ± 0.03      | 1.09 ± 0.10    | 高原夷平面 |

荧光指数 (fluorescence Index, FI) 是指样品在 370 nm 波长下,  $E_m$  在 470 nm 与 520 nm 波长处荧光强度的比值. 荧光指数反映了芳香与非芳香氨基酸对 CDOM 荧光强度的相对贡献率, 作为衡量 CDOM 来源及降解程度的指标<sup>[22~24]</sup>. 同时, FI 与 CDOM 的骨架特征有显著的相关性, 尤其是芳香性指数<sup>[21]</sup>, 以及分子结构的共轭程度<sup>[25]</sup>. FI 值 > 1.9 表示 CDOM 源于细菌和藻类的胞外释放以及渗出血, 具有显著的内源产生特征; FI 值 < 1.4 则体现了源于陆生植物和土壤有机质等外源输入为主的特征. 由此看来, 高山峡谷区 3 条河流 CDOM 兼有内外源特征, 其中杂谷脑河内源特征较强, 而岷江上游和抚边河外源性特征较强; 白河 CDOM 则具有极强的外源性特征.

自生源指标 (index of recent autochthonous contribution, BIX) 为  $E_x = 310$  nm、 $E_m$  在 380 nm 与 430 nm 处荧光强度比值<sup>[26]</sup>. 有研究认为 BIX 在 0.8 ~ 1.0 之间体现新生自生源 CDOM 较多, 0.6 ~ 0.8 之间表示自生源贡献较少<sup>[27]</sup>, 这个参数反映了新产生的 CDOM 在整体 CDOM 中所占的比例, 自生源指数越高表明 CDOM 降解程度增加、内源碳产物越容易生成<sup>[28]</sup>. 高山峡谷区 3 条河流 BIX 值均大于 1.0, 其自生源组分特征明显, 而高原夷平面的白河有较强新近自生源组分.

腐殖化指数 (humification index, HIX) 是评价 CDOM 腐殖化程度的重要指标, 能一定程度上反映 CDOM 输入源特征<sup>[29]</sup>. 采用归一化 HIX (HIX<sub>b</sub>) 以消除内滤效应干扰, HIX<sub>b</sub> 是 254 nm 激发波长下  $E_m$  在 435 ~ 480 nm 荧光强度积分值除以 300 ~ 345 nm 与 435 ~ 480 nm 间荧光强度积分值之和, HIX<sub>b</sub> 高表明 CDOM 腐殖化程度高<sup>[30]</sup>. 总体来看, 白河 CDOM 腐殖化程度均高于其他 3 条河流, 显示白河

2.3 水体荧光特征参数分析

本文选取了荧光指数 FI、自生源指标 BIX、腐殖化指数 HIX<sub>b</sub> 和新鲜度指数  $\beta:\alpha$  对川西高山峡谷区的杂谷脑河、抚边河、岷江及高原夷平面的白河水体中 CDOM 的来源进行分析. 各特征参数的均值见表 3.

具有更显著的外源腐殖质输入特征.

新鲜度指数 ( $\beta:\alpha$ ) 为 310 nm 激发波长下, 380 nm 发射波长处荧光强度与 420 ~ 435 nm 区间最大荧光强度的比值 ( $E_x = 310$  nm,  $E_m$  380/ $E_{m\max}$  420 ~ 435 nm), 反映新产生 CDOM 在总 CDOM 中的比例. 其中,  $\beta$  代表新近产生 CDOM,  $\alpha$  代表降解程度较高的 CDOM<sup>[28]</sup>, 可为定量评估水体生物活性提供依据. 4 条河流水体中 CDOM 按新鲜度指数排序, 最高和最低分别是杂谷脑河、白河, 抚边河、岷江介于两者之间, 这表明高山峡谷区的河流新鲜度均高于高原夷平面的河流.

综上所述, 高山峡谷区河流 CDOM 来源既有外源输入也有内源产生, 都具有较强新近自生源组分; 高原夷平面河流的外源特征更明显, 自生源特征相对较弱; FI、BIX 和  $\beta:\alpha$  值按照杂谷脑河、抚边河、岷江、白河的顺序递减, 而 HIX<sub>b</sub> 趋势则相反. 这些指标均表明, 高山峡谷区的河流内源和自生源特征更加明显, 而高原夷平面河流则腐殖化和外源输入特征显著 (图 4). 总体上, 与 Ohno 等<sup>[30]</sup> (FI 值与 DOM 芳香性成负相关关系, FI 越高芳香性越弱, 腐殖化程度越低)、Huguet<sup>[31]</sup> (以陆源输入为主的水体 CDOM 腐殖化程度较高)、以及 Williams<sup>[32]</sup> (在人为活动影响的土地类型中 FI 普遍较高, 自生源 BIX 程度高, 与  $\beta:\alpha$  成正比, 而湿地中类腐殖质较多) 的研究结果是一致的.

2.4 CDOM 荧光特征与溶解性碳氮组分的相关性

荧光组分、荧光参数 (FI、BIX、 $\beta:\alpha$ 、HIX<sub>b</sub>)、水体碳氮特征 (DOC、DIC、TDN) 及  $a(355)$  进行相关性分析结果表明 (表 4), 4 条河流中类腐殖质组分之间 ( $C_1$ 、 $C_2$ ) 相关达到显著水平, 显示了高原河流水体中 CDOM 的陆源共性特征. 白河中类腐殖质组分 ( $C_1$ 、 $C_2$ ) 与类蛋白组分 ( $C_3$ ) 间极显著相关性,

表 4 川西高原典型河流的荧光组分、荧光参数与 TDN、DOC、DIC、a(355) 相关性分析结果<sup>1)</sup>

| Table 4 Correlations among three fluorescent components, three fluorescent indices, and TDN, DOC, DIC, <i>a</i> (355) |       |         |         |        |         |                  |                |                |                |                |                  |         |         |        |             |         |                  |                |                |                |                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|--------|---------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|---------|---------|--------|-------------|---------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 杂谷<br>脑河                                                                                                              | TDN   | DOC     | DIC     | FI     | BIX     | HIX <sub>b</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | <i>a</i> (355) | 抚边河              | TDN     | DOC     | DIC    | FI          | BIX     | HIX <sub>b</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | <i>a</i> (355) |
| $\beta:\alpha$                                                                                                        | -0.53 | -0.249  | -0.013  | 0.111  | 0.981** | -0.183           | -0.215         | 0.030          | 0.617**        | -0.060         | $\beta:\alpha$   | 0.205   | -0.298  | 0.226  | -0.097      | 0.988** | -0.435           | 0.294          | 0.181          | 0.412          | 0.266          |
| TDN                                                                                                                   |       | 0.537*  | -0.219  | 0.480* | -0.240  | -0.142           | 0.285          | 0.058          | 0.121          | 0.084          | TDN              |         | 0.339   | 0.271  | 0.638*      | 0.234   | -0.784**         | -0.073         | -0.378         | -0.307         | -0.108         |
| DOC                                                                                                                   |       |         | -0.479* | 0.378  | 0.029   | -0.244           | 0.091          | 0.060          | 0.229          | 0.255          | DOC              |         |         | -0.183 | 0.548±0.242 |         | -0.213           | -0.144         | -0.165         | -0.040         | -0.340         |
| DIC                                                                                                                   |       |         |         | -0.139 | -0.058  | 0.452            | 0.198          | 0.059          | -0.456*        | -0.317         | DIC              |         |         |        | 0.258       | 0.287   | -0.324           | -0.382         | -0.454         | 0.032          | -0.205         |
| FI                                                                                                                    |       |         |         |        | 0.036   | -0.229           | -0.013         | -0.173         | 0.117          | -0.326         | FI               |         |         |        |             | -0.093  | -0.698**         | 0.240          | -0.446         | -0.309         | -0.522         |
| BIX                                                                                                                   |       |         |         |        |         | -0.211           | -0.215         | 0.057          | 0.653**        | -0.004         | BIX              |         |         |        |             |         | -0.455           | 0.249          | 0.134          | 0.403          | 0.280          |
| HIX <sub>b</sub>                                                                                                      |       |         |         |        |         |                  | 0.416          | 0.265          | -0.601**       | 0.110          | HIX <sub>b</sub> |         |         |        |             |         |                  | -0.002         | 0.305          | 0.144          | 0.231          |
| C <sub>1</sub>                                                                                                        |       |         |         |        |         |                  |                | 0.877**        | 0.059          | 0.547*         | C <sub>1</sub>   |         |         |        |             |         |                  |                | 0.899**        | -0.071         | -0.061         |
| C <sub>2</sub>                                                                                                        |       |         |         |        |         |                  |                |                | 0.360          | 0.665*         | C <sub>2</sub>   |         |         |        |             |         |                  |                |                | 0.228          | -0.093         |
| C <sub>3</sub>                                                                                                        |       |         |         |        |         |                  |                |                |                | 0.352          | C <sub>3</sub>   |         |         |        |             |         |                  |                |                |                | 0.013          |
| 岷江                                                                                                                    | TDN   | DOC     | DIC     | FI     | BIX     | HIX <sub>b</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | <i>a</i> (355) | 白河               | TDN     | DOC     | DIC    | FI          | BIX     | HIX <sub>b</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | <i>a</i> (355) |
| $\beta:\alpha$                                                                                                        | 0.113 | 0.284   | 0.333   | 0.299  | 0.986** | -0.344           | 0.015          | 0.008          | -0.417*        | -0.248         | $\beta:\alpha$   | -0.455* | -0.427  | -0.104 | 0.649**     | 0.993** | -0.560**         | -0.324         | -0.263         | -0.139         | -0.168         |
| TDN                                                                                                                   |       | 0.784** | 0.649** | 0.155  | 0.099   | -0.287           | -0.286         | -0.341         | -0.531**       | 0.059          | TDN              |         | 0.649** | 0.122  | -0.316      | -0.446* | 0.095            | 0.464*         | 0.432          | 0.363          | 0.022          |
| DOC                                                                                                                   |       |         | 0.832** | 0.180  | 0.268   | -0.258           | -0.378         | -0.359         | -0.524**       | -0.136         | DOC              |         |         | 0.297  | -0.182      | -0.400  | 0.082            | 0.365          | 0.364          | 0.409          | 0.080          |
| DIC                                                                                                                   |       |         |         | 0.051  | 0.327   | -0.335           | -0.326         | -0.284         | -0.405*        | -0.440         | DIC              |         |         |        | -0.103      | -0.100  | -0.220           | -0.059         | -0.061         | -0.087         | -0.703**       |
| FI                                                                                                                    |       |         |         |        | 0.304   | -0.435*          | -0.371         | -0.353         | -0.291         | -0.219         | FI               |         |         |        |             | 0.695** | -0.651**         | -0.285         | -0.221         | -0.039         | -0.010         |
| BIX                                                                                                                   |       |         |         |        |         | -0.424*          | -0.011         | -0.005         | -0.371         | -0.254         | BIX              |         |         |        |             |         | -0.598**         | -0.359         | -0.292         | -0.122         | -0.154         |
| HIX <sub>b</sub>                                                                                                      |       |         |         |        |         |                  | 0.483*         | 0.429*         | 0.199          | 0.303          | HIX <sub>b</sub> |         |         |        |             |         |                  | 0.468*         | 0.404          | 0.160          | 0.429          |
| C <sub>1</sub>                                                                                                        |       |         |         |        |         |                  |                | 0.963**        | 0.370          | 0.235          | C <sub>1</sub>   |         |         |        |             |         |                  |                | 0.990**        | 0.591**        | 0.384          |
| C <sub>2</sub>                                                                                                        |       |         |         |        |         |                  |                |                | 0.505*         | 0.170          | C <sub>2</sub>   |         |         |        |             |         |                  |                |                | 0.641**        | 0.400          |
| C <sub>3</sub>                                                                                                        |       |         |         |        |         |                  |                |                |                | -0.048         | C <sub>3</sub>   |         |         |        |             |         |                  |                |                |                | 0.349          |

1) \* 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; \*\* 表示在 0.05 水平(双侧)上相关

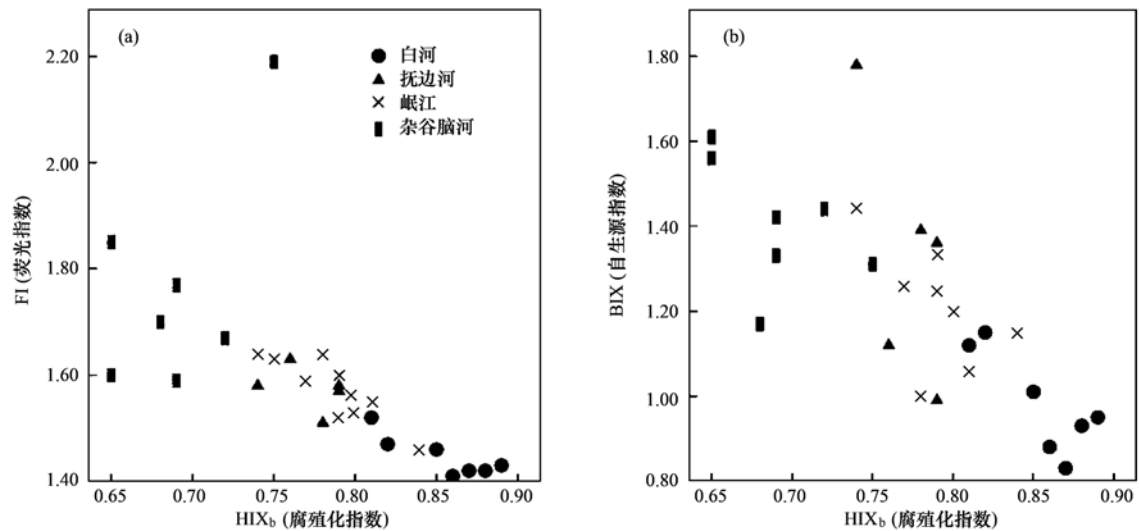


图4 川西高原河流 CDOM 的 FI-HIX、BIX-HIX 相互关系

Fig. 4 Relationship between FI and HIX, BIX and HIX in plateau rivers in western Sichuan

这可能表明它们关系密切。4 条河流中  $\beta:\alpha$  与 BIX 存在着极显著相关; 白河中  $\beta:\alpha$  与 FI、BIX 正相关, 与 HIX<sub>b</sub> 负相关; FI 与 BIX 正相关; HIX<sub>b</sub> 与 FI、BIX 负相关。4 条河流的 DOC 浓度与 CDOM 相对浓度 [ $a(355)$ ] 相关性均未达显著性水平, 这表明这 4 条高原河流或这些河流的某些区段水体中可能还存在大量具有非生色团的溶解性有机物, 通过 CDOM 可能无法较为全面反映水体 DOM 的特征, 特别是在水陆碳交换通量以及水体中 CDOM 动态特征研究方面需要将二者结合起来。对于高原河流, 微生物为主的内源过程活性远低于低海拔水体, 因此溶解性氮 (TDN) 主要涉及到类蛋白组分  $C_3$  等相关性并不显著, 这也显示高原河流水体中 TDN 组分可能并不是 CDOM 微生物转化和矿化过程的制约因素。

### 3 结论

(1) 4 条高原河流水体中 CDOM 组分均呈 2 类 3 个组分, 即  $C_1$  (260/480, UVC 类腐殖质)、 $C_2$  [310/420(570), UVA 类腐殖质] 和  $C_3$  (280/370, 类色氨酸类)。其中,  $C_1$ 、 $C_2$  属于类腐殖质类,  $C_3$  属于类蛋白质类物质。

(2) 白河类腐殖质 ( $C_1$ 、 $C_2$ ) 含量较类蛋白类组分 ( $C_3$ ) 高, 且总荧光强度高于高山峡谷区河流 (杂谷脑河、抚边河和岷江); 高山峡谷区河流的类蛋白类物质组分 ( $C_3$ ) 贡献率均高于类腐殖质物质 ( $C_1$  或  $C_2$ ); 白河沿程总 CDOM 变化主要是  $C_1$  和  $C_2$  组分变化所致。

(3) 白河 CDOM 由陆源输入为主, 类腐殖质含量较高, 腐殖化特征系数高, CDOM 降解程度较低, 且强度高于高山峡谷区河流, 而高山峡谷区河流 CDOM 则体现出外源兼内源特征, 腐殖化程度较低, CDOM 降解程度高, 自生源特征相对更强, 新生自生源贡献更大。

(4) 4 条河流中类腐殖质  $C_1$  和  $C_2$  呈显著相关, 白河中类腐殖质 ( $C_1$ 、 $C_2$ ) 与类蛋白组分 ( $C_3$ ) 相关性显著;  $\beta:\alpha$  与 BIX 极显著相关, 白河中参数  $\beta:\alpha$  与 FI、BIX 正相关、与 HIX<sub>b</sub> 负相关; 高原河流中 DOC 浓度与 CDOM 相对浓度 [ $a(355)$ ] 相关未达到显著水平, 表明 CDOM 荧光特征不足以全面反映高原水体 DOM 特征。

致谢: 感谢沈丹杰、胡伟协助完成采样工作, 感谢鲜青松、刘慧云为水样分析提供技术支持。

### 参考文献:

- [1] Thurman E M. Organic Geochemistry of Natural Waters [M]. Dordrecht: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, 1985. 165-166.
- [2] Battin T J, Luyssaert S, Kaplan L A, *et al.* The boundless carbon cycle[J]. Nature Geoscience, 2009, 2(9): 598-600.
- [3] Randerson J T, Chapin III F S, Harden J W, *et al.* Net ecosystem production: a comprehensive measure of net carbon accumulation by ecosystems[J]. Ecological Applications, 2002, 12(4): 937-947.
- [4] Roulet N, Moore T R. Environmental chemistry: browning the waters[J]. Nature, 2006, 444(7117): 283-284.
- [5] Skjelkvåle B L, Stoddard J L, Jeffries D S, *et al.* Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990-2001 [J]. Environmental Pollution, 2005, 137(1): 165-176.
- [6] Worrall F, Burt T, Shedden R. Long term records of riverine dissolved organic matter[J]. Biogeochemistry, 2003, 64(2):



- 165-178.
- [7] Freeman C, Evans C D, Monteith D T, *et al.* Export of organic carbon from peat soils[J]. *Nature*, 2001, **412**(6849): 785-785.
- [8] Evans C D, Freeman C, Monteith D T, *et al.* Climate change (Communication arising): terrestrial export of organic carbon[J]. *Nature*, 2002, **415**(6874): 861-862.
- [9] Solomon C T, Jones S E, Weidel B C, *et al.* Ecosystem consequences of changing inputs of terrestrial dissolved organic matter to lakes: current knowledge and future challenges[J]. *Ecosystems*, 2015, **18**(3): 376-389.
- [10] Wurl O. Practical guidelines for the analysis of seawater[M]. Florida: CRC Press, 2009. 81-83.
- [11] 郭卫东, 杨丽阳, 王福利, 等. 水库型河流溶解有机物三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(2): 427-430.
- Guo W D, Yang L Y, Wang F L, *et al.* Parallel factor analysis for excitation emission matrix fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter from a reservoir-type river [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(2): 427-430.
- [12] Stedmon C A, Markager S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, **50**(2): 686-697.
- [13] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 239-254.
- [14] Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, *et al.* Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2008, **108**(1-2): 40-58.
- [15] 闫丽红, 陈学君, 苏荣国, 等. 2010年秋季长江口外海域CDOM的三维荧光光谱-平行因子分析[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 51-60.
- Yan L H, Chen X J, Su R G, *et al.* Resolving characteristic of CDOM by excitation-emission matrix spectroscopy combined with parallel factor analysis in the seawater of outer Yangtze Estuary in autumn in 2010[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(1): 51-60.
- [16] 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.
- [17] Fellman J B, Hood E, Spencer R G M. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: a review[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(6): 2452-2462.
- [18] Ohno T, Bro R. Dissolved organic matter characterization using multiway spectral decomposition of fluorescence landscapes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, **70**(6): 2028-2037.
- [19] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [20] Nelson N B, Carlson C A, Steinberg D K. Production of chromophoric dissolved organic matter by Sargasso Sea microbes [J]. *Marine Chemistry*, 2004, **89**(1-4): 273-287.
- [21] 高洁, 江韬, 李璐璐, 等. 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 151-162.
- Gao J, Jiang T, Li L L, *et al.* Ultraviolet-visible (UV-Vis) and fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils of water-level fluctuation zones of the Three Gorges Reservoir Region[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 151-162.
- [22] 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.
- [23] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, **28**(11): 1853-1858.
- [24] Mladenov N, McKnight D M, Macko S A, *et al.* Chemical characterization of DOM in channels of a seasonal wetland[J]. *Aquatic Sciences*, 2007, **69**(4): 456-471.
- [25] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced Quinones in dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(21): 8142-8149.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 张运林, 秦伯强, 龚志军. 太湖有色可溶性有机物荧光的空间分布及其与吸收的关系[J]. *农业环境科学学报*, 2006, **25**(5): 1337-1342.
- Zhang Y L, Qin B Q, Gong Z J. Spatial distribution of chromophoric dissolved organic matter fluorescence and its relation with absorption in Lake Taihu [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, **25**(5): 1337-1342.
- [30] Ohno T, Fernandez I J, Hiradate S, *et al.* Effects of soil acidification and forest type on water soluble soil organic matter properties[J]. *Geoderma*, 2007, **140**(1-2): 176-187.
- [31] Huguet A, Vacher L, Relexans S, *et al.* Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(6): 706-719.
- [32] Williams C J, Yamashita Y, Wilson H F, *et al.* Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(3): 1159-1171.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                                          |                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Preface .....                                                                                                                                                                                                            | HAO Zheng-ping ( 477 )                                                      |
| VOCs Emission from Motor Vehicles in China and Its Impact on the Atmospheric Environment .....                                                                                                                           | CHEN Tian-zeng, GE Yan-li, LIU Yong-chun, <i>et al.</i> ( 478 )             |
| Quantification of the Influence of Industrial Emissions on Volatile Organic Compounds ( VOCs ) Using PMF Model; A Case Study of Jiangbei Industrial Zone in Nanjing .....                                                | ..... HU Kun, WANG Ming, ZHENG Jun, <i>et al.</i> ( 493 )                   |
| Source Analysis of Volatile Organic Compounds in the Nanjing Industrial Area and Evaluation of Their Contribution to Ozone .....                                                                                         | ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jun-xiu, <i>et al.</i> ( 502 )               |
| Ozone Formation Potential and Priority Species of VOCs in an Industrial Park .....                                                                                                                                       | WU Lei-dan, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> ( 511 )                   |
| Characteristics and Source Apportionment of VOCs of a Petrochemical Industrial Park During Autumn in China .....                                                                                                         | HU Tian-peng, LI Gang, MAO Yao, <i>et al.</i> ( 517 )                       |
| Characteristics of VOCs Pollution in the Winter Atmosphere of a Typical Petrochemical Industry Park .....                                                                                                                | MAO Yao, LI Gang, HU Tian-peng, <i>et al.</i> ( 525 )                       |
| Emission Inventory and Pollution Characteristics of Industrial VOCs in Hangzhou, China .....                                                                                                                             | LU Bin, HUANG Cheng, LU Qing, <i>et al.</i> ( 533 )                         |
| Industrial VOCs Emission in Qinhuangdao .....                                                                                                                                                                            | HU Xiao-yu, LIU Hang, WANG Nai-yu, <i>et al.</i> ( 543 )                    |
| Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Auto/motorcycle Parts & Accessories Manufacturing in Zhejiang Province .....                                                       | ..... YANG Zhong-ping, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> ( 551 )    |
| Stench Sources and Impact Analysis in Automobile Making .....                                                                                                                                                            | SHI Tian-li, ZHANG Wei-xia, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> ( 557 )           |
| Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs Fugitively Emitted from Typical Brewers .....                                                                                                               | GAO Zhan-qi, HU Guan-ju, WANG Hui, <i>et al.</i> ( 567 )                    |
| Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in Chengdu .....                                                                                                                                | LI You-ping, TANG Ya, FAN Zhong-yu, <i>et al.</i> ( 576 )                   |
| Indoor Formaldehyde and Benzene Series in Shanghai Residences and Their Associations with Building Characteristics and Lifestyle Behaviors .....                                                                         | ..... JIANG Qiao-yun, LIU Ping-ping, WANG Xue-ying, <i>et al.</i> ( 585 )   |
| Emission Inventory of Anthropogenically Sourced VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Jiangsu Province .....                                                                                                   | XIA Si-jia, LIU Qian, ZHAO Qiu-yue ( 592 )                                  |
| Emission Inventory of Anthropogenic VOCs in Jiangmen City .....                                                                                                                                                          | CHEN Xiao-fang, ZHANG Wei-xia, CHEN Bing-xu, <i>et al.</i> ( 600 )          |
| Emissions, Chemical Composition, and Spatial and Temporal Allocation of the BVOCs in the Yangtze River Delta Region in 2014 .....                                                                                        | LIU Yan, LI Li, AN Jing-yu, <i>et al.</i> ( 608 )                           |
| VOCs Emission Inventory of Service Stations in a Subcenter (Tongzhou District) of the City of Beijing .....                                                                                                              | HUANG Yu-hu, HU Wei, LI Bei-bei, <i>et al.</i> ( 618 )                      |
| Pollutant Emissions from Diesel Buses Fueled with Waste Cooking Oil Based Biodiesel .....                                                                                                                                | HU Zhi-yuan, LIN Biao-qi, HUANG Cheng, <i>et al.</i> ( 626 )                |
| Treatment of the Waste Gas Containing Methyl <i>tert</i> -Butyl Ether via a Biotrickling Filter .....                                                                                                                    | CHU Qi-ying, YAO Lu-lu, LÜ Xiong-biao, <i>et al.</i> ( 633 )                |
| Composite CVOCs Removal in a Combined System of Nonthermal Plasma and a Biotrickling Filter .....                                                                                                                        | GUO Hai-qian, MIAO Jing-jing, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> ( 640 )          |
| Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds ( VOCs ) and Semi-volatile Organic Compounds ( SVOCs ) in Qiantang River's Hangzhou Section During a Water Odor Pollution Event ..... | CHEN Feng, TANG Fang-liang, XU Jian-fen, <i>et al.</i> ( 648 )              |
| Occurrence and Spatial Distribution of Volatile Organic Compounds in Urban Drinking Water Distribution Systems .....                                                                                                     | XU Mei-jia, WANG Hai-liang, LI Chun-mei, <i>et al.</i> ( 655 )              |
| Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds for Different Commuting Modes .....                                                                                                                                 | ..... TONG Rui-peng, ZHANG Lei ( 663 )                                      |
| Source Analysis and Environmental Health Risk Assessment of VOCs in Furniture Manufacturing .....                                                                                                                        | TONG Rui-peng, ZHANG Lei, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> ( 672 )               |
| Spatio-temporal Distribution Characteristics of PM <sub>2.5</sub> and Spatio-temporal Variation Characteristics of the Relationship Between PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> in Beijing .....                      | ..... YANG Wen-tao, YAO Shi-qi, DENG Min, <i>et al.</i> ( 684 )             |
| Quantification of Methane Ebullition Flux from Small Ponds Using the Inverted-Funnel Method .....                                                                                                                        | ZHANG Xiu-fang, XIAO Wei, ZHANG Mi, <i>et al.</i> ( 691 )                   |
| Contamination Levels and Exposure Risk via Drinking Water from Perfluoroalkyl Acids in Seven Major Drainage Basins of China .....                                                                                        | ..... WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, WANG Yan-ping, <i>et al.</i> ( 703 )       |
| Spatio-temporal Distribution and Source Apportionment of Nitrogen in Rivers of Tieling .....                                                                                                                             | YANG Li-biao, LEI Kun, QIAO Fei, <i>et al.</i> ( 711 )                      |
| Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter ( CDOM ) in Rivers of Western Sichuan Plateau Based on EEM-PARAFAC Analysis .....                                                                               | ..... LIU Yan-yang, QIN Ji-hong, LIU Chen, <i>et al.</i> ( 720 )            |
| Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk of Surface Waters in the City of Ningbo, China .....                                                                                                           | XU Mei-juan, BAO Bo, CHEN Chun-yan, <i>et al.</i> ( 729 )                   |
| Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake .....                                                                                                                    | WU Lei, LIU Gui-jian, ZHOU Chun-cai, <i>et al.</i> ( 738 )                  |
| Spatial Distribution, Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River, Southern China .....                                                                                      | ..... LAN Xiao-long, NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, <i>et al.</i> ( 748 ) |
| Mechanism on Enhanced Nitrogen Removal in Municipal Secondary Effluent via Internal-Electrolysis Constructed Wetlands at Low Temperature in Winter .....                                                                 | ..... ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, WANG Ju, <i>et al.</i> ( 758 )             |
| Dynamic Replenishment Process of Nutrients in Tributary of Channel Reservoir .....                                                                                                                                       | XU Ya-qian, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> ( 765 )                 |
| Effect of the Rainfall on Extinction of Cyanobacteria Bloom and Its Mechanism Analysis .....                                                                                                                             | LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> ( 774 )                |
| Relationship Between Macrophyte Communities and Macroinvertebrate Communities in an Urban Stream .....                                                                                                                   | QU Xiao-dong, YU Yang, ZHANG Min, <i>et al.</i> ( 783 )                     |
| Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output in Runoff and Rainfall Runoff in Lanlingxi Watershed, Three Gorges Reservoir Area .....                                                                                | ..... ZHANG Lin, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> ( 792 )          |
| Screening Method of Priority Control Pollutants in Groundwater Based on Contamination Assessment .....                                                                                                                   | ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> ( 800 )                 |
| Effect of Sulfur to Quartz Sand Ratios on the Removal of High-Concentration Perchlorate in Packed-Bed Reactors .....                                                                                                     | TAO Hua-qiang, SHAO Dong-hai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> ( 811 )             |
| Adsorption of Methylene Blue and Cu( II ) by Activated Carbon/Macromolecule Composite Hydrogel .....                                                                                                                     | KONG Yan, ZHUANG Yuan, SHI Bao-you, <i>et al.</i> ( 819 )                   |
| Adsorption Performance and Mechanism of HZO@SGH for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution .....                                                                                                                  | MA Fu-zhen, ZHOU Shao-qi, LIU Ze-jun, <i>et al.</i> ( 828 )                 |
| Mechanism of MgO/GAC Catalyzed Ozonation of Organic Compounds .....                                                                                                                                                      | XU Shan-shan, LIN Cun-wang, DING Ya-lei, <i>et al.</i> ( 838 )              |
| Ozonation Characteristics of Low Coagulability Organic Matter from the Secondary Effluent of WWTPs .....                                                                                                                 | HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> ( 844 )                      |
| Quantitative Analysis of Dominant Pollutants in Secondary Effluent via Dye Probe Technology .....                                                                                                                        | MENG Xiao-rong, WANG Cong-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> ( 852 )              |
| Lab-scale ANAMMOX Process in a Wastewater Treatment Plant .....                                                                                                                                                          | LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> ( 859 )                   |
| Effect of Aeration Rate on Shortcut Nitrification Recovery in Intermittent Aeration Mode .....                                                                                                                           | LIU Hong, NAN Yan-bin, LI Hui, <i>et al.</i> ( 865 )                        |
| Effect of Aerobic/Phosphorus Granules on Start-up of Partial Nitrification Granular Sludge .....                                                                                                                         | LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> ( 872 )                 |
| Microbial Communities and Sludge Specific Resistance in Two SBRs Treating Leachate .....                                                                                                                                 | CAI Li-yun, HUANG Ze-bin, XU Zi-wei, <i>et al.</i> ( 880 )                  |
| Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Urbanization Process of Topsoil .....                                                                                                           | YAO Hong, ZHANG Shi-chao, LIU Ming-li, <i>et al.</i> ( 889 )                |
| Spatial Variability and Contamination of Arsenic in Soils of Xijiang River Basin .....                                                                                                                                   | LIU Chang, SONG Bo, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> ( 899 )                    |
| Characterization of Phosphorus in Urban Surface Soils in Kaifeng City and Its Risk of Loss .....                                                                                                                         | BAI Xiu-ling, MA Jian-hua, SUN Yan-Li, <i>et al.</i> ( 909 )                |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Rice System in an E-waste Dismantling Area .....                                                                                       | YIN Yi-meng, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> ( 916 )                |
| Residue Levels and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Rice from Shanghai .....                                                                                                                       | MENG Yuan, LIU Cui-cui, QIU Yan-ling, <i>et al.</i> ( 927 )                 |
| Effects of Tetracycline Antibiotics on Growth and Characteristics of Enrichment and Transformation in Two Vegetables .....                                                                                               | CHI Sun-lin, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong, <i>et al.</i> ( 935 )             |
| Bioavailability of Silicon Fertilizer Coupled Water Management on Soil Bioavailability and Cumulative Control of Rice in Compound Contaminated Paddy Soils .....                                                         | ..... LI Yuan-xing-lu, YE Chang-cheng, LIU Yu-ling, <i>et al.</i> ( 944 )   |
| Liver and Kidney Function of E-waste Dismantling Workers and Potential Influencing Factors .....                                                                                                                         | YAN Xiao, LI Shu-yuan, WANG Mei-huan, <i>et al.</i> ( 953 )                 |