

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

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

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值	王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)
2015年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征	张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)
北京市建筑类涂料 VOCs 排放清单编制技术方法及应用	邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)
基于实测的建筑类涂料挥发性有机物 (VOCs) 含量水平及组分特征	高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)
2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析	王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)
北京市大气环境 PM _{2.5} 和 PM ₁ 及其碳质组分季节变化特征及来源分析	樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)
南京春季北郊地区大气 PM _{2.5} 中主要化学组分及碳同位素特征	周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)
热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物	马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)
杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系	王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)
基于远程通讯技术的混动公交车 SCR 系统运行及 NO _x 排放特征	杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)
基于环境风险排序的流域优先污染物筛选	李奇峰, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)
重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)
黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征	宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)
脱甲河水系 N ₂ O 关键产生过程及氮素来源探讨	赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)
生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响	王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)
黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复	史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)
城市黑臭水体的吸收特性分析	丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)
岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化	范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)
防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征	林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)
基于 ⁸ 15N和 ⁸ 18O的农业区地下河硝酸盐污染来源	盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)
垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征	彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)
铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为	梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)
基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制	张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)
AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性	李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)
抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除	李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)
磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响	刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)
海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能	杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)
低温下 A ² /O-BAF 反硝化除磷脱氮特性	黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)
O ₃ -BAC 深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析	张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)
基于 MBR 不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析	吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)
3 种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响	温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)
硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制	张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)
包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析	杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)
中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析	尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)
典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价	马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)
秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响	黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)
不同肥料施用对设施蔬菜地 NH ₃ 挥发和 N ₂ O 排放的影响	山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)
施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响	田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)
长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响	王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)
典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征	陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)
凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制	陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)
天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果	刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)
水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响	万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)
窖水中微生物降解污染物的关键细菌	杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)
砷氧化菌对砷酸根 As(Ⅲ) 的氧化作用	李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)
海域高温油田 1 株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制	杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)
1 株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Zobellella</i> sp. B307 的分离及脱氮特性	白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岍然 (4793)
1 株镰刀菌属 KY123915 的分离及其对 17β-雌二醇的降解特性	吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)
氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响	李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)
林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析	任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张宝宝 (4817)
DEP 对蚯蚓抗氧化酶系的影响及 DNA 损伤	平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)
生活垃圾焚烧灰灰矿物学特性及重金属分布	李建陶, 曾鸣 (4834)
《环境科学》征订启事 (4429) 《环境科学》征稿简则 (4471) 信息 (4529, 4777, 4816)	

垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征

彭莉¹, 虞敏达^{2,3}, 何小松^{2,3}, 刘思佳^{2,3}, 张鹏^{1*}

(1. 重庆市市政环卫监测中心技术服务科, 重庆 401121; 2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3. 中国环境科学研究院, 国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室, 北京 100012)

摘要: 垃圾填埋为我国垃圾处理的最主要途径, 填埋过程中渗滤液的泄漏将导致附近地下水污染。地下水中溶解性有机物 (DOM) 能示踪外来污染物的来源、形态和迁移转化过程, 其组成、结构和分布的差异具有重要的环境指示意义。联合现代光谱技术及多元统计分析方法, 研究了不同运行年限填埋场地下水中 DOM 来源、组成和分子结构特征, 探究了不同年限地下水 DOM 动力学演化规律。结果表明, 填埋场地下水 DOM 以微生物来源为主, 其次为自生生源。填埋前期阶段其微生物来源 DOM 较多, 而在填埋后期微生物来源 DOM 减弱。填埋年限较短的填埋场地下水 DOM 主要为一些新生成腐殖化程度较低的易降解类色氨酸和酪氨酸, 其促进微生物活性, 且各点位差异性较大, 应提高预警措施。填埋时间相对较长的填埋场地下水有机质腐殖化率高, 难降解的大分子物质累积, 微生物活性减弱, 填埋垃圾趋向稳定对地下水影响减弱。

关键词: 填埋场; 地下水; 荧光光谱; 来源; 溶解性有机物

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4556-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201802136

Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater

PENG Li¹, YU Min-da^{2,3}, HE Xiao-song^{2,3}, LIU Si-jia^{2,3}, ZHANG Peng^{1*}

(1. Technical Services Section, Chongqing Municipal and Environmental Sanitation Monitoring Department, Chongqing 401121, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Landfills have been the most common methods of organized waste disposal in China posing an incredible groundwater pollution threat. Dissolved organic matter (DOM) can be used to trace the source, species and migration of contaminants in groundwater, and the investigations of its composition, structure, and distribution play a role in environmental protection. This study investigated the DOM source, composition, and molecular structure in groundwater at landfills for different years of operation, and explored the dynamics of groundwater DOM evolution over time, using modern spectroscopy in combination with multivariate statistical analysis. The results showed that DOM in landfill groundwater was initially dominated by outputs from microbial activities, and this was followed by autogenous terrigenous input. In the early stages of landfilling, the DOM of microbial origin was significant; however, towards the late stages of landfilling, the presence of microbial DOM has weakened. The groundwater DOM with short landfill times were mainly composed of newly produced tryptophan and tyrosine, which had low humification, aromaticity, and molecular weight. Microbial activity was strong, and while there were initial, significant differences between sampling points, evidence of its presence could be used for early warning of contamination and monitoring should be conducted for its presence. Microbial activity weakened with longer landfill operation time, landfill waste tended towards stability, and the DOM in groundwater with high humification, aromaticity and molecular weight, was able to reduce the landfill impact on groundwater.

Key words: landfill; groundwater; fluorescence spectra; source; dissolved organic matter

生活垃圾填埋场是一种非常重要的垃圾处理设施。垃圾在填埋过程中由于有机物的分解和雨水的浸淋作用, 将产生大量的垃圾渗滤液。垃圾渗滤液中含有溶解性有机物、无机盐、重金属及异质性有机物。当填埋场未铺设防渗膜或防渗膜破裂时, 渗滤液经包气带土壤进入含水层, 将造成地下水污染^[1]。有研究表明, 我国的河南^[2]、贵州^[3]、上海^[4]等省市垃圾填埋场附近地下水均遭受不同程度污染。然而, 在受垃圾渗滤液污染的地下水中时有检出多环芳烃、全氟化合物、多氯联苯等疏水性强、溶解度低的有机污染物。近年来研究认为^[5],

广泛存在于地下水中的溶解性有机质 (DOM) 含有多种疏水和亲水性官能团, 能够增强疏水性有机物的溶解度, 促进有机污染物的迁移。此外, 垃圾渗滤液或沉积物等多种来源的有机物进入地下环境后不仅能促进微生物代谢活动, 还能作为电子穿梭体促进地下矿物金属的释放, 并参与重金属元素的竞争

收稿日期: 2018-02-26; 修订日期: 2018-04-06

基金项目: 北京市自然科学基金项目 (8182057); 重庆市市政行业科研课题项目 (201309)

作者简介: 彭莉 (1980~), 女, 高级工程师, 主要研究方向为固体废物处置及环境工程技术, E-mail: pengli2003@126.com

* 通信作者, E-mail: shuye80@163.com

吸附、络合和转化等过程^[5,6]。因此,研究地下水中 DOM 的来源、分布、组成等特征,对阐明渗滤液在地下水的分布和转化过程,具有非常重要意义。

目前针对地下水 DOM 来源及组成特征上,国内外已有相关研究。Postma 等^[7]对重金属砷严重污染的孟加拉地下水研究显示,该地区 DOM 主要来源于含水层中沉积物的释放,其生物可利用性受沉积物发育时间密切相关。郭卉等^[8]对我国太湖流域浅层地下水研究表明,陆源和生物内源为地下水中 DOM 主要来源,重金属 Cu、Ni 与小分子 DOM 络合紧密。Christensen 等^[9]对受污染地下水 DOM 组成研究发现,类富里酸占总有机物的 60%,而亲水性组分和胡敏酸含量较少。于静等^[10]对华北种植区受污染地下水研究发现,新近污染的地下水 DOM 主要为小分子类蛋白,其次为类富里酸物质。在研究渗滤液对地下水污染过程及受污染地下水组成特征上,近年来基于现代光谱技术的化学法,在地下水污染物源解析和预警上应用较为广泛。如 Lapworth 等^[11]采用荧光技术分析了含水层中有机物来源和地下水流向。何小松等^[1]的研究表明,结合光谱技术与多元统计分析,可识别受垃圾渗滤液污染地下水点位。鲁宗杰等^[5]对通过三维荧光技术揭示了江汉平原地下水中 DOM 对砷迁移转化过程中的作用。

然而,上述研究均未阐明不同填埋年限的填埋垃圾场地下水 DOM 组成差异,并基于这种差异分析不同运行年限下渗滤液污染地下水特征和规律。基于此,本研究采集了 5 个不同填埋年限垃圾场附近地下水样品,在分析填埋场地下水常规理化指标及有机物来源、组成特征基础上,阐明不同填埋年限垃圾场对地下水污染规律,以期对填埋场地下水污染防控和预警提供依据。

1 材料与方法

1.1 采样点概况

地下水样品采集于我国西南某市 5 座填埋场附近监测基井,依据填埋场名称分别编号为 HSZ、QJ、TL、YC 及 BS,从填埋场启用日起分别运行了 14、11、10、9 及 5 a,设计处理规模分别为 3 000、200、220、400 和 350 t·d⁻¹。

1.2 样品采集与分析

于 2017 年 11 月对重庆市 5 座不同填埋年限的填埋场地下水进行布井采样分析,其中 BS、YC、TL、QJ 和 HSZ 分别设置 4、5、6、5 及 5 个采样井,

共采集地下水样品 25 个。所采集样品放入加冰块的采样箱中,于 24 h 内运回实验室。

水质参数 pH 使用 pH 计测定,所有水体样品均过 0.45 μm 滤膜后再进行常规水质指标测定。硝酸盐氮、硫酸盐、氯化物均采用离子色谱测定(ICS-2000, Dionex USA)。溶解性有机碳(DOC)采用总有机碳分析仪测定(multi N/C-2100 TOC, Analytik Jena GER)。高锰酸盐指数采用高锰酸钾滴定法测定。

1.3 光谱分析

紫外光谱测定采用日本岛津 UV-1700 型紫外分光光度计,分析扫描波长范围设为 190 ~ 700 nm,扫面间距为 1 nm。分别测定样品 DOM 在 204、254 和 355 nm 下的吸光度。计算样品在 355 nm 下的吸光系数 $a(355)$ ^[12]。计算公式如下:

$$a(355) = 2.303 \times A(355)/l \quad (1)$$

式中, $a(355)$ 是 355 nm 处的吸收系数, m⁻¹, $A(355)$ 为 355 nm 下的吸光度, l 为光程路径, 0.01 m, 该值大小与 DOM 含量呈显著正相关。计算吸收系数比值 E_{253}/E_{203} , 该值越大说明 DOM 苯环结构取代基上极性官能团含量高, 而该值越低, 显示非极性官能团含量高^[13]。对 275 ~ 295 nm 和 350 ~ 400 nm 处吸光度的自然对数拟合的直线斜率比值 S_R ^[14], 该值越小说明 DOM 分子量越大。254 nm 处吸光度乘上 100 与 DOC 浓度之比计算 SUVA, 该值越大表明 DOM 组分中芳香性越强, 苯环化合物含量越多^[15]。

荧光光谱测定采用日立公司生产的 Hitachi F-7000 型的荧光光谱检测器。激发光源为 150 W 氙弧灯, 光电倍增管电压为 700 V, 信噪比 > 110。三维荧光光谱扫描在发射波长范围设为 280 ~ 520 nm, 激发波长范围设为 200 ~ 450 nm, 激发和发射光谱增量 5 nm, 扫描速度为 1 200 nm·min⁻¹, 以超纯水为空白, 将所有样品扣除空白后, 导出数据进行平行因子分析。

固定激发波长 E_x 为 310 nm 进行发射扫描波长 E_m 为 380 nm 和 430 nm 两处荧光强度, 其比值记为 BIX^[16]。代表陆源和微生物源的组分比例显著影响 BIX 值大小, 该值在 0.8 ~ 1.0 之间时对应为新形成的生物/微生物来源 DOM。固定激发波长 E_x 为 370 nm 进行发射扫描波长 E_m 为 470 nm 和 520 nm 两处荧光强度, 其比值计为 FI, 该值小于等于 1.4 时说明 DOM 为陆源, 该值大于等于 1.9 时说明为微生物源^[16]。FI 值与 DOM 芳香性成反比, 当 FI 值增加时其 C/N 比减少。扫描 E_x 为 310 nm 处发射光谱, 计

算 E_m 为 380 nm 处荧光强度与 E_m 在 420 ~ 435 nm 处最强荧光强度,其比值记为 $\beta:\alpha$,其中 β 代表最近形成的 DOM,而 α 表示高度分解后的 DOM,因此该值越大代表所测 DOM 新鲜度越高^[17]. 扫描 E_x 为 254 nm 处发射光谱,计算发射光谱 435 ~ 480 nm 处峰面积与 300 ~ 345 nm 处峰面积,其比值记为 HIX,该值越大代表 DOM 样品腐殖化程度越高^[18]. DOM 的腐殖化程度代表物质的形成年限及其稳定程度,高度腐殖化的有机物较腐殖化程度低的有机物,其一般在自然环境中存在年限较长且难以被降解.

1.4 多元数据分析

对导出样品三维荧光光谱数据,采用 Barham 等^[12]提出的方法扣除瑞利散射,然后在 Matlab 7.0b (Mathworks, Natick, MA) 上采用 DOMFluor toolbox 软件包进行平行因子分析(PARAFAC). 根据该一致性分析和对半检测确定荧光组分,以及每个样品在对应组分的相对浓度得分值 $F_{\max}$. 基于 PARAFAC 组分,计算所有类腐殖酸 DOM 组分 $F_{\max}$ 和与所有类蛋白 DOM 组分 $F_{\max}$ 和,其比值记为 hum:pro. 计算所有陆源 DOM 组分 $F_{\max}$ 之和与所有生物源 DOM 组分 $F_{\max}$ 之和,其比值记为 terr:micro.

水质理化指标及光谱参数的主成分分析和相关性分析在 SPSS 17.0 上进行,绘图在 Origin 9.0 上进行.

2 结果与讨论

2.1 地下水基本理化特征及光学性质

填埋场地下水 pH 值在 7.22 ~ 8.64 之间,整体偏碱性(表 1),其与不同填埋年限垃圾所处发酵阶段及防渗措施存在较大关系^[19]. 地下水高锰酸盐指数在 0.72 ~ 7.75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中两个点位超出地下水质量标准Ⅲ类(GB 14848-1993) 1.1 倍、2.6 倍. Cl^- 、 SO_4^{2-} 及 NO_3^- -N 含量分别在 1.87 ~ 126、13.3 ~ 69.1 和 0 ~ 13.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均未超出下水质量标准Ⅲ类. 所有样品重金属铅、镉、铬、汞、砷均未检出(数据未列出). 相对其它填埋场地下水,TL 地下水 pH 值较高,其高锰酸盐指数、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量也呈现类似特征,显示该填埋场地下水受渗滤液污染程度较深. 在天然条件下地下水中 Cl^- 含量较低,通过对比不同填埋年限填埋场地下水可发现,随着填埋年限增加 Cl^- 呈增高趋势,而 SO_4^{2-} 含量并未呈现以上规律. 上述结果可能与不同填埋场垃圾差异性大,且生活垃圾中氯化钠含量较硫酸盐含量高

有关.

地下水中溶解性有机碳主要包括有色和无色有机质,两者组成受人为活动、水文地质条件及微生物活性影响最为显著^[20]. 垃圾填埋过程中有机物经过腐殖化过程形成了大量的有色溶解性有机质,采用光学手段示踪此类有机质变化可有效监测填埋场地下水水质状况. 由表 1 可知,本研究填埋场地下水 DOC 含量除 BS 均值相对较高[(5.35 ± 2.49) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]外,其它填埋场含量差异并不显著($P > 0.05$),而代表有色溶解性有机质相对浓度的指标 $a(355)$ 值间呈显著差异($P < 0.05$),含量大小为 $\text{YC} > \text{TL} > \text{HSZ} > \text{BS} > \text{QJ}$,因此需进一步分析填埋场地下水中 DOM 组成和分子结构差异. 根据单位浓度 DOM 在 254 nm 下吸光度值 SUVA 可知^[21],YC 和 QJ 地下水中 DOM 的芳香化合物含量高,分别位于 2.08 ~ 4.19 $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$ 和 1.22 ~ 6.01 $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{m})^{-1}$,而 TL、HSZ 及 BS 地下水中 DOM 芳香化合物相对较低. 通过有机物分子量指标 S_R 可知^[14],QJ 和 TL 地下水 DOM 的分子量最大,两者 S_R 值位于 0.17 ~ 0.58、0.28 ~ 0.74,中位数为 0.32、0.38,均值依次为 0.17、0.28. 根据指示水体 DOM 亲疏水特性的吸光度比值 E_{253}/E_{203} 可知^[22],YC 和 QJ 地下水中 DOM 中羰基、羧基等极性基团含量较高,两者 E_{253}/E_{203} 比值分别位于 0.275 ~ 0.420、0.023 ~ 0.071 之间,中位数为 0.408、0.029,均值依次为 0.398、0.036. 综上可知,该地区填埋场地下水虽然溶解性有机碳含量差异不明显,但各填埋场地下水 DOM 组成存在显著特征. 填埋场 TL、HSZ 及 BS 地下水中 DOM 分子量和极性官能团含量相对较低,易被土壤吸附和阻截;而填埋场 YC 和 QJ 地下水中 DOM 分子量和亲水性官能团含量高,有利于污染物迁移和下沉,易导致地下水水质恶化.

2.2 地下水有机物种类来源、组成及分布特征

荧光强度比值被广泛应用于评估陆源与微生物源对 DOM 的相对贡献. 已有研究指出,FI 值越高代表 DOM 结构越简单(主要为微生物源的类富里酸、类蛋白),而 FI 值越低说明 DOM 含有越多大分子芳香组分. 此外,BIX 值常用于评估水体 DOM 自生源指标,其值在 0.6 以下表明自生源贡献较少,大于 0.8 代表为新生成的微生物来源有机质^[18]. 图 1 显示,填埋场地下水中 DOM 的 FI 值绝大部分均高于 1.8(均值 2.10),BIX 值均高于 0.6. 表明填埋场地下水有机物除自生陆源产生以外,由微生物活动所贡献比重较大. 进入地下水中的有机物会在地层中

表 1 地下水物化性质及光学参数

Table 1 Summary of groundwater sample physico-chemical properties and optical parameters

采样点	类型	pH	高锰酸盐 指数 /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N /mg·L ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	DOC /mg·L ⁻¹	$\alpha(355)$ /m ⁻¹	SUVA /L·(mg·m) ⁻¹	S _R	E ₂₅₃ /E ₂₀₃
BS	Min ~ Max	7.79 ~ 8.05	0.88 ~ 1.14	1.89 ~ 2.22	6.03 ~ 6.23	28.6 ~ 51.6	2.87 ~ 9.14	1.19 ~ 6.58	0.03 ~ 0.37	0.14 ~ 0.98	0.0015 ~ 0.022
	Mean ± SD	7.94 ± 0.12	1.05 ± 0.15	1.98 ± 0.14	6.14 ± 0.09	36.2 ± 10.8	5.35 ± 2.49	3.94 ± 2.09	0.17 ± 0.13	0.55 ± 0.33	0.008 ± 0.008
YC	Min ~ Max	7.79 ~ 8.04	0.72 ~ 0.92	0 ~ 0.17	14.7 ~ 25.8	13.3 ~ 28.9	1.18 ~ 2.70	9.24 ~ 9.49	2.08 ~ 4.19	0.75 ~ 1.33	0.275 ~ 0.420
	Mean ± SD	7.91 ± 0.13	0.80 ± 0.09	0.09 ± 0.06	21.4 ± 4.73	22.2 ± 6.65	1.84 ± 0.65	9.38 ± 0.10	3.13 ± 0.92	0.99 ± 0.27	0.398 ± 0.093
TL	Min ~ Max	7.68 ~ 8.64	1.31 ~ 7.75	0.88 ~ 13.4	1.87 ~ 126	30.8 ~ 45.8	2.36 ~ 4.19	6.27 ~ 9.42	0.19 ~ 1.24	0.28 ~ 0.74	0.005 ~ 0.027
	Mean ± SD	8.27 ± 0.33	2.90 ± 2.41	4.67 ± 4.61	40.1 ± 56.1	38.9 ± 4.50	2.53 ± 0.75	7.23 ± 1.13	0.59 ± 0.41	0.42 ± 0.29	0.015 ± 0.007
QJ	Min ~ Max	7.22 ~ 7.46	0.74 ~ 4.4	0.92 ~ 1.57	1.87 ~ 10.3	15.7 ~ 29.3	1.81 ~ 3.24	0.55 ~ 5.38	1.22 ~ 6.01	0.17 ~ 0.58	0.023 ~ 0.071
	Mean ± SD	7.37 ± 0.10	2.12 ± 1.56	1.16 ± 0.29	7.09 ± 3.43	25.4 ± 5.60	2.24 ± 0.57	1.93 ± 1.96	2.45 ± 2.01	0.34 ± 0.15	0.036 ± 0.020
HSZ	Min ~ Max	7.58 ~ 7.71	1.15 ~ 2.45	0.34 ~ 7.92	18.9 ~ 30.4	22.9 ~ 69.1	1.20 ~ 2.57	5.86 ~ 6.93	0.02 ~ 0.74	0.34 ~ 1.83	0.0007 ~ 0.02
	Mean ± SD	7.67 ± 0.06	1.80 ± 0.53	2.79 ± 2.96	26.1 ± 4.95	46.2 ± 16.4	2.08 ± 0.61	6.20 ± 0.43	0.36 ± 0.28	1.04 ± 0.64	0.011 ± 0.008

发生腐殖化过程, HIX 与有机物的腐殖化程度密切相关. HIX 值越大, 有机物腐殖化程度越高^[18]. 图 1 显示, 地下水中 DOM 新生度(β : α 值)较高的样品, 其 DOM 腐殖化程度低. 而填埋年限较长的垃圾场(HSZ、QJ)附近地下水 DOM 腐殖化程度较高, 不同采样点间地下水 DOM 性质较稳定差异小. 填埋年限相对低的填埋场(YC、BS)地下水 DOM 主要为一些新生成腐殖化程度较低的组分, 不同点位差异性大. 以上结果表明, 填埋场地下水中新生成的微生物来源有机物结构简单, 腐殖化程度低, 填埋年限较短的垃圾场微生物活性高, 易造成填埋场附近地下水污染.

对填埋场地下水样品三维荧光光谱进行平行因子分析, 可鉴定出 6 个荧光组分(图 2). 根据已有研究显示, 组分 C1 ~ C4 为类腐殖酸, 其中 C1、C2 和 C4 为陆源有机物, 而 C3 为生物源有机物. 组分 C5、C6 为类蛋白质物质, 由类酪氨酸、类色氨酸及结合与蛋白的氨基酸构成(表 2). Hur 等^[23]的研究指出, 分子结构存在聚合、缩合及大分子量的胡敏酸类有机质荧光发射波长在长波段处. 因此, 本研究鉴定出来的 6 个组分中, 陆源组分 C4 和 C2 定义为难降解高度聚合的大分子类胡敏酸, 而类蛋白组分 C5 和 C6 为聚合程度少、易降解的荧光发色团.

由表 3 可知, 大分子胡敏酸 C4 和 C2 的相对含量在填埋年限较长(TL、HSZ)的地下水 DOM 最高, 而在填埋时间相对较短的填埋场(YC、BS)地下水中易降解的类蛋白组分 C5 和 C6 为主要有机物质, 中等分子量的 C1 和 C3 组分在 TL 和 QJ 最高. 通过分析不同荧光组分比例可发现, 中等相对分子量的 C1 和 C3 组分在不同填埋年限的地下水 DOM 其占

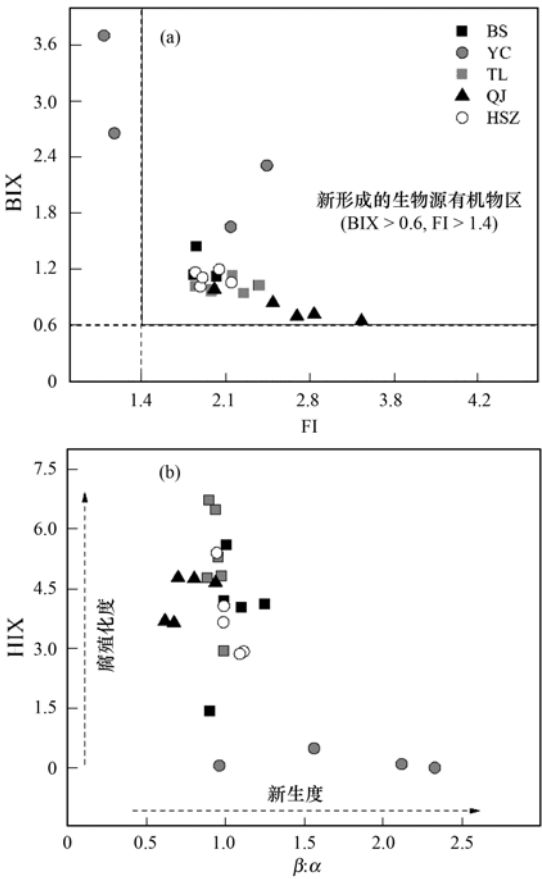


图 1 地下水有机物荧光参数间关系

Fig. 1 Relationship between fluorescence parameters of organic matter in groundwater samples

总荧光有机质比例变化不大. 以上现象与以往研究结果类似, He 等^[32]发现同一填埋场附近不同时期地下水中类富里酸和类胡敏酸含量(对应本研究组分 C3 和 C1)变化不大. 由表 3 可知, 填埋场地下水中陆源和微生物源有机质比(terr: micro)随着填埋年限的增加, 呈先增加后减少的规律, 同时类腐

殖质和类蛋白比(hum: pro)也呈现同样趋势. 已有研究指出^[33], 类色氨酸等类蛋白质在被生物利用降解后产生其它类腐殖酸组分(对应本研究组分 C3). 综上可知, 垃圾填埋初期形成大量的易分解的类蛋白质进入地下水后, 极易被微生物

利用, 促进了微生物的活性, 增加了地下水中生物来源的有机质. 随着填埋时间的增长, 有机质腐殖化率增高, 微生物可利用物质减少, 难降解的大分子物质逐渐累积, 微生物活性减弱, 填埋场趋向稳定对地下水影响减少.

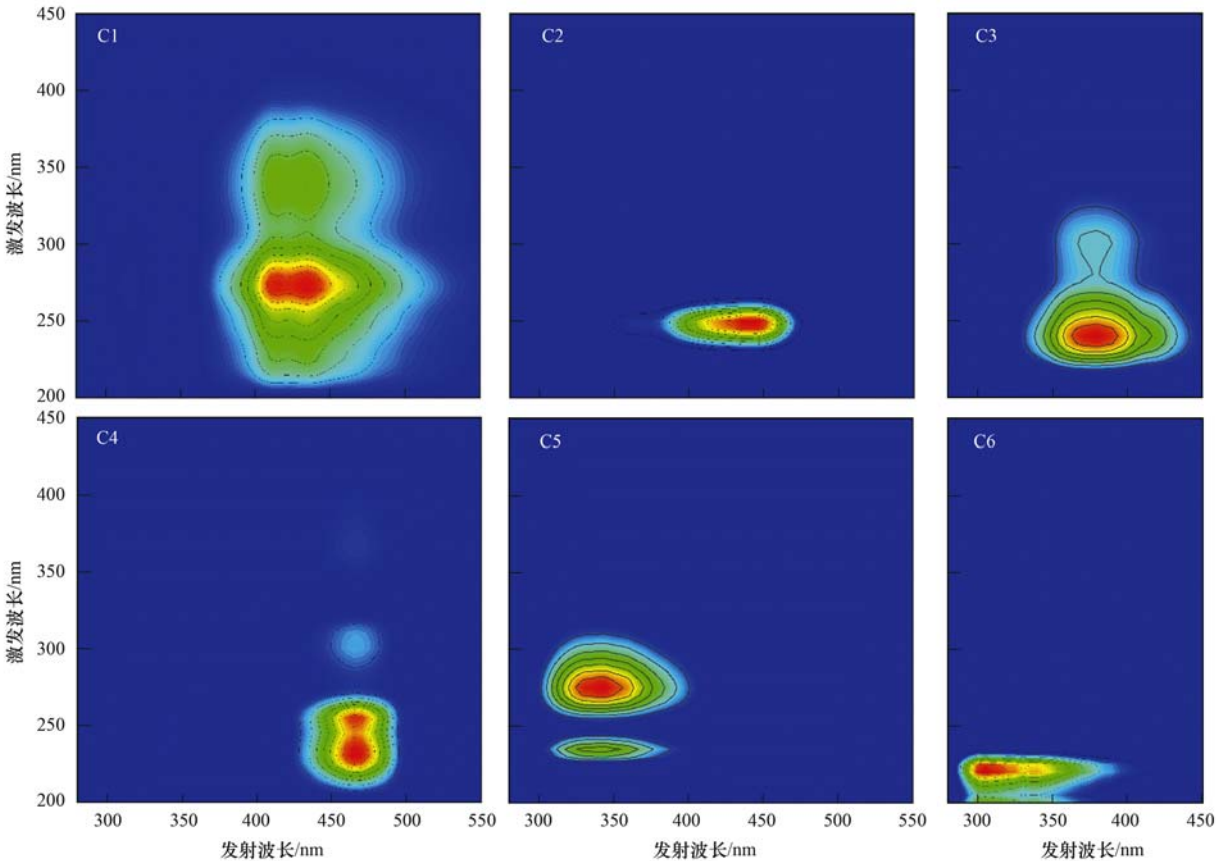


图 2 地下水 DOM 经平行因子分析法鉴定出得 6 个组分

Fig. 2 Six components of groundwater samples DOM identified by parallel factor analysis

表 2 本研究平行因子鉴定组分及前人类似研究描述

Table 2 Description of PARAFAC components from this study and comparison with similar components in other studies

组分	$E_x/E_m/\text{nm}$	前人研究	本研究
C1	275 (340)/415 ~ 435	275/370 ~ 430; 紫外区类胡敏酸 ^[22] 340/433; 陆源类胡敏酸 ^[24]	陆源类腐殖酸
C2	250/445	250/448; 陆源类胡敏酸 ^[25] 250/440; 陆源类胡敏酸 ^[26]	陆源或自生源类腐殖酸
C3	240(300)/386	240(280)/388; 生物源类富里酸 ^[22] 250(280)/386; 生物源类富里酸 ^[24]	生物/微生物源类腐殖酸
C4	235、253(303)/465	250/460; 陆源类胡敏酸 ^[27] 240/470; 陆源类胡敏酸 ^[28]	陆源类胡敏酸
C5	275(235)/340	275/340; 类色氨酸 ^[29] 280(240)/344; 类色氨酸、酪氨酸 ^[24]	类色氨酸、游离态或结合态蛋白质
C6	225/305 ~ 335	225(277)/334; 生物源类色氨酸 ^[30] 225(280)/305; 生物源类酪氨酸 ^[31]	生物源类蛋白

2.3 地下水有机物分子结构及动力学特征

为进一步揭示地下水 DOM 种类分子结构及其动力学特征, 将已鉴定出的 6 种荧光组分和 4 种光

谱参数进行主成分分析, 基于变量载荷的聚类分析及不同样品因子得分, 可提取全部变量的潜在解释因子^[34]. 经 Kaiser-Meryer-Oklin (KMO 值为 0.8) 和

Bartlett 的球形度检验 ($P < 0.001$) 后, 基于特征值大于 1 可提取 3 个主成分, 可解释全部变量的 81.4%, 其中前两个成分 (PC1、PC2) 能解释全部变量的 71.1% 信息. 根据各组分及光谱参数在 PC1、PC2 上的得分值绘制图 3(a), 可知各参数之间的关系及其对 PC1、PC2 的贡献程度; 根据不同样品降维后在 PC1、PC2 上的得分值绘制图 3(b), 可明确各点位样品在 PC1、PC2 上的特征.

表 3 地下水中不同组分相对浓度得分及比例
Table 3 Relative concentrations and proportions for six components in groundwater samples

项目	类型	BS	YC	TL	QJ	HSZ
C1	Min ~ Max	0.87 ~ 4.34	0 ~ 0.59	1.51 ~ 6.03	6.83 ~ 11.7	1.08 ~ 2.46
	Mean ± SD	1.94 ± 1.43	0.15 ± 0.29	3.07 ± 1.85	8.92 ± 1.85	1.87 ± 0.57
C2	Min ~ Max	0.16 ~ 0.37	0 ~ 0.36	0.12 ~ 25.4	0 ~ 1.54	0 ~ 0.85
	Mean ± SD	0.24 ± 0.08	0.09 ± 0.18	6.39 ± 10.4	0.63 ± 0.69	0.34 ± 0.32
C3	Min ~ Max	0.79 ~ 3.73	0 ~ 0.79	1.47 ~ 6.03	2.18 ~ 17.7	1.06 ~ 2.48
	Mean ± SD	1.70 ± 1.22	0.20 ± 0.39	3.04 ± 1.80	6.15 ± 6.49	1.90 ± 0.65
C4	Min ~ Max	0.41 ~ 0.88	0 ~ 0.29	0.87 ~ 20.2	0.02 ~ 5.78	0.59 ~ 1.07
	Mean ± SD	0.60 ± 0.23	0.07 ± 0.13	5.50 ± 7.81	1.93 ± 2.28	0.98 ± 0.28
C5	Min ~ Max	0.25 ~ 3.09	0.62 ~ 4.14	0.04 ~ 12.0	1.52 ~ 3.98	0.17 ~ 1.40
	Mean ± SD	0.95 ± 1.20	2.05 ± 1.69	3.46 ± 5.0	2.30 ± 0.99	0.83 ± 0.53
C6	Min ~ Max	0.11 ~ 4.24	2.72 ~ 12.8	0 ~ 1.69	0.89 ~ 2.52	0 ~ 2.27
	Mean ± SD	1.12 ± 1.75	6.42 ± 4.56	0.62 ± 0.69	1.70 ± 0.60	0.81 ± 0.86
hum: pro ¹⁾ / %	Min ~ Max	1.27 ~ 4.33	0 ~ 0.22	1.82 ~ 109	3.01 ~ 5.64	1.37 ~ 4.93
	Mean ± SD	3.77 ± 2.82	0.06 ± 0.11	21.6 ± 43.2	4.28 ± 1.24	3.98 ± 1.55
terr: micro ²⁾ / %	Min ~ Max	0.51 ~ 1.28	0 ~ 0.12	0.75 ~ 3.10	0.78 ~ 1.63	0.61 ~ 1.11
	Mean ± SD	0.94 ± 0.28	0.03 ± 0.05	1.61 ± 0.92	1.31 ± 0.32	0.93 ± 0.20
C1 / %	Min ~ Max	26.0 ~ 37.7	0 ~ 5.29	7.03 ~ 40.9	27.1 ~ 58.6	22.1 ~ 32.8
	Mean ± SD	31.2 ± 4.26	1.32 ± 2.64	23.9 ± 11.9	46.3 ± 12.0	28.3 ± 3.97
C2 / %	Min ~ Max	2.24 ~ 6.20	0 ~ 3.19	1.34 ~ 38.1	0 ~ 5.86	0 ~ 4.92
	Mean ± SD	4.79 ± 1.70	0.82 ± 1.58	14.3 ± 15.7	2.47 ± 2.50	4.40 ± 3.97
C3 / %	Min ~ Max	22.4 ~ 33.7	0 ~ 7.13	6.36 ~ 34.5	16.3 ~ 40.9	20.0 ~ 32.6
	Mean ± SD	27.6 ± 4.33	1.78 ± 3.57	23.9 ± 11.6	24.3 ± 10.0	28.6 ± 5.19
C4 / %	Min ~ Max	5.31 ~ 14.5	0 ~ 2.30	14.2 ~ 30.4	0.14 ~ 13.4	12.7 ~ 17.8
	Mean ± SD	11.5 ± 3.70	0.68 ± 1.10	19.6 ± 5.9	7.17 ± 5.52	14.9 ± 2.10
C5 / %	Min ~ Max	8.29 ~ 18.5	20.7 ~ 24.4	0.90 ~ 18.1	9.23 ~ 12.5	5.06 ~ 17.1
	Mean ± SD	12.0 ± 4.26	20.9 ± 4.68	9.77 ± 7.13	11.1 ± 1.48	11.1 ± 5.05
C6 / %	Min ~ Max	1.97 ~ 25.5	57.8 ~ 85.6	0 ~ 24.9	5.83 ~ 12.4	0 ~ 33.2
	Mean ± SD	12.9 ± 8.87	74.4 ± 11.9	8.39 ± 10.1	8.66 ± 3.19	12.6 ± 12.4

1) hum: pro = $\sum (C1 + C2 + C3 + C4) / \sum (C5 + C6)$; 2) terr: micro = $\sum (C1 + C2 + C4) / \sum (C3 + C5 + C6)$

如图 3 所示, 与 PC1 呈显著正载荷的为小分子类蛋白组分 C5、C6、生物源指标 BIX, 分子量 S_R 及亲疏水性指标 E_{253}/E_{203} , 而与 PC2 呈显著正载荷的为大分子类胡敏酸 C2、C4 及腐殖化率指标 HIX. 相比而言, 类胡敏酸/类富里酸组分 C1、C3 对 PC2 贡献较小的载荷, 而对 PC1 贡献中等载荷. 因此, 可以对以上参数分为 3 类, 基于对角平行线可分为: BIX、 S_R 、C5、C6 和 HIX、C2、C4, 其分别指示为低分子量生物源类蛋白 (I 区) 和大分子类胡敏酸有机物 (III 区). 在中间包括组分 C1 和 C3 的区域 (II 区), 代表相对稳定的过渡性类胡敏酸物质/类富里酸. 根据不同填埋场地下水样品在主成分因子得分中的分布位置 [图 3(b)], 可体现不同地下水 DOM 来源、矿化及成岩等性质^[33]. 沿着 [图 3(b)] 中平行线垂直方向可看出, 随着填埋年限的增加地下水样点逐渐从 I 区转化为 II、III 区. 在中间的 II 区的地下水样品 DOM 的腐殖化率及其苯环上的极性官能团比 III 区少, 显著强于 I 区图 3(a), 处于 II 区的地下水 DOM 可能为低分子量生物源有机物与大分子类胡敏酸有机物的混合物或中间产物. 在实际

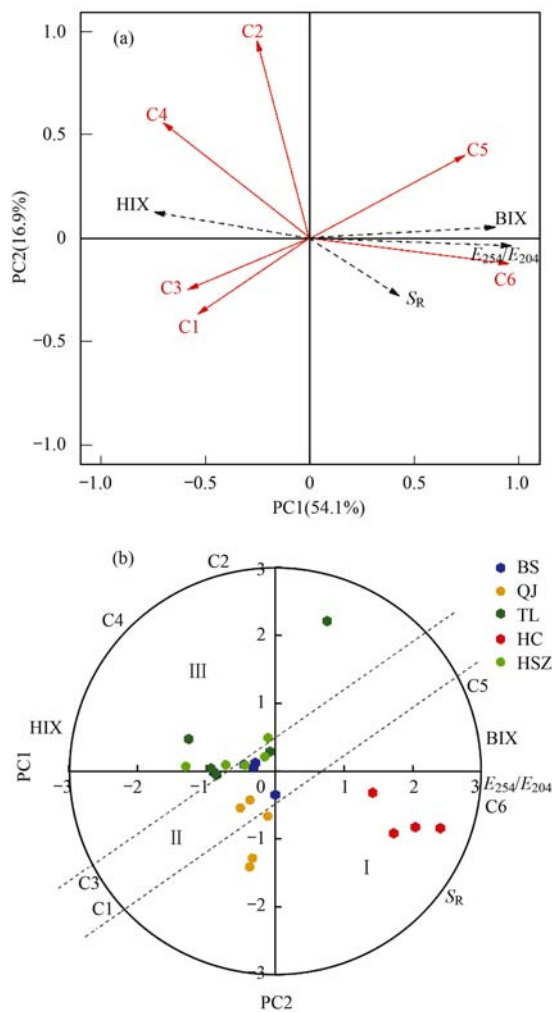


图3 平行因子组分及光学参数主成分分析
Fig. 3 Principal component analysis of PARAFAC components and DOM indices from all water samples

地下水环境中,小分子类蛋白因其具有较高的亲水性,易随水迁移并被微生物利用^[35]. 大分子类腐殖酸因其具备较高的腐殖化率、芳香性及疏水性,容易被土壤吸附、包裹或发生一定的成岩作用进而较稳定^[36]. 因此,填埋时间相对较长的填埋场地下水 DOM 样品绝大部分分布在Ⅱ区,并逐渐向Ⅲ区过渡.

地下水是个复杂的体系,其有机物的组成和转化特征可能对无机盐组成和地下水其他理化性质具有重要影响. 本研究中地下水三氮中硝态氮含量最高,氨氮和亚硝态氮只有部分点位有检出,且浓度较低(数据未列出). 在自然条件下氨氮易被土壤黏土团粒吸附、固化,在土壤厌氧条件下通过微生物的硝化作用转化为稳定的硝态氮进入地下水^[8],因此硝态氮在地下水中通常累积过多. 对地下水中不同理化指标进行相关分析显示(表4),地下水中硝态氮、硫酸根离子及氯离子浓度两两间呈显著相关($P < 0.05$)或极显著相关($P < 0.01$),表明这3种阴离子具有类似的迁移特性. 当填埋场渗滤液中的有机物进入地下环境后,在厌氧微生物作用下被转化为蛋白类、小分子酸及离子. 表4显示,terr: micro 比值均与高锰酸盐指数、硝态氮、氯离子呈现极显著相关,同时这些理化指标均与大分子 C4、C2 组分呈显著或极显著正相关,而与小分子类蛋白 C6 均呈不同程度负相关. 以上结果显示,进入地下水中的有机物存在强烈的微生物转化过程,其中易降解的类蛋白物质被逐渐消耗,大分子相对稳定的陆源胡敏酸发生累积,该过程与异养微生物的硝化反应密切相关.

表4 地下水理化性质与荧光组分间相关性分析¹⁾ ($n = 25$)

Table 4 Correlation matrix between groundwater physico-chemical properties with fluorescent components ($n = 25$)

	COD	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	C1	C2	C3	C4	C5	C6
COD	1.00									
SO ₄ ²⁻	0.06	1.00								
Cl ⁻	0.64 **	0.22	1.00							
NO ₃ ⁻	0.33	0.57 **	0.61 **	1.00						
C1	0.16	0.02	-0.43 *	-0.09	1.00					
C2	0.56 **	0.37	0.84 **	0.87 **	-0.24	1.00				
C3	-0.04	0.36	-0.35	-0.02	0.61 **	-0.16	1.00			
C4	0.32	0.58 **	0.48 *	0.68 **	0.06	0.69 **	0.48 *	1.00		
C5	0.05	-0.22	0.35	0.07	-0.60 **	0.22	-0.74 **	-0.44 *	1.00	
C6	-0.38	-0.43 *	-0.09	-0.40 *	-0.70 **	-0.38	-0.76 **	-0.70 **	0.54 **	1.00
terr: micro	0.53 **	0.30	0.51 **	0.75 **	0.41 *	0.74 **	0.22	0.72 **	-0.29	-0.76 **

1) * 表示相关显著 ($P < 0.05$), ** 表示相关极显著 ($P < 0.01$)

3 结论

采用光谱技术与多元数据分析手段,可有效揭

示常规水质检测手段难以识别的微污染填埋场地下水有机物组成、分布、结构及演化特征. 填埋场地下水有机物主要为微生物来源,在填埋前期阶段

(小于 10 a)其微生物来源较多,而在填埋后期(大于 10 a)微生物来源减弱。填埋年限较短的填埋场地下水 DOM 主要为一些新生成腐殖化程度较低的易降解类色氨酸和类酪氨酸,促进微生物活性,且各点位差异性较大,应提高预警措施。填埋时间相对较长的填埋场地下水有机质腐殖化率高,难降解的大分子物质累积,微生物活性减弱,填埋垃圾趋向稳定进而对地下水影响减少。

参考文献:

- [1] 何小松,余红,席北斗,等. 填埋垃圾浸提液与地下水污染物组成差异及成因[J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1399-1406.
He X S, Yu H, Xi B D, *et al.* Difference of contaminant composition between landfill leachates and groundwater and its reasons[J]. Environmental Science, 2014, **35**(4): 1399-1406.
- [2] 全晓霞,宁立波,董少刚,等. 运行 GMS 模型对某垃圾场地下水污染的研究[J]. 环境科学与技术, 2012, **35**(7): 197-201.
Tong X X, Ning L B, Dong S G. GMS model for assessment and prediction of groundwater pollution of a garbage dumping site in Luoyang[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **35**(7): 197-201.
- [3] 杨元丽,杨涛毅,于晓红,等. 贵州岩溶地区简易垃圾填埋场对地下水的污染研究[J]. 地下水, 2013, **35**(3): 77-80.
Yang Y L, Yang T Y, Yu X H, *et al.* Research on groundwater pollution caused by landfills in karst region in guizhou[J]. Undergroud Water, 2013, **35**(3): 77-80.
- [4] 田扬捷,黄仁华,杨虹,等. 海滨地区垃圾填埋场渗沥液对地下水系统的污染[J]. 环境卫生工程, 2005, **13**(1): 1-5.
Tian Y J, Huang R H, Yang H, *et al.* Pollution on groundwater systems by the leachate from a seashore waste landfill site[J]. Environmental Sanitation Engineering, 2005, **13**(1): 1-5.
- [5] 鲁宗杰,邓娅敏,杜尧,等. 江汉平原高砷地下水中 DOM 三维荧光特征及其指示意义[J]. 地球科学, 2017, **42**(5): 771-782.
Lu Z J, Deng Y M, Du Y, *et al.* EEMs characteristics of dissolved organic matter and their implication in high arsenic groundwater of Jiangnan Plain[J]. Earth Science, 2017, **42**(5): 771-782.
- [6] Wang S L, Mulligan C N. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2006, **28**(3): 197-214.
- [7] Postma D, Larsen F, Thai N T, *et al.* Groundwater arsenic concentrations in Vietnam controlled by sediment age[J]. Nature Geoscience, 2012, **5**(9): 656-661.
- [8] 郭卉,虞敏达,何小松,等. 南方典型农田区浅层地下水污染特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4680-4689.
Guo H, Yu M D, He X S, *et al.* Pollution characteristics analysis in shallow groundwater of typical farmland area, southern China[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4680-4689.
- [9] Christensen J B, Jensen D L, Grøn C, *et al.* Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater[J]. Water Research, 1998, **32**(1): 125-135.
- [10] 于静,虞敏达,蓝艳,等. 北方典型设施蔬菜种植区地下水水质特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3696-3704.
Yu J, Yu M D, Lan Y, *et al.* Analysis of the characteristics of groundwater quality in a typical vegetable field, northern China[J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3696-3704.
- [11] Lapworth D J, Gooddy D C, Butcher A S, *et al.* Tracing groundwater flow and sources of organic carbon in sandstone aquifers using fluorescence properties of dissolved organic matter (DOM) [J]. Applied Geochemistry, 2008, **23**(12): 3384-3390.
- [12] Bahram M, Bro R, Stedmon C, *et al.* Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation[J]. Journal of Chemometrics, 2006, **20**(3-4): 99-105.
- [13] He X S, Xi B D, Wei Z M, *et al.* Spectroscopic characterization of water extractable organic matter during composting of municipal solid waste[J]. Chemosphere, 2011, **82**(4): 541-548.
- [14] 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.
- [15] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, *et al.* Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(20): 4702-4708.
- [16] 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.
- [17] Wilson H F, Xenopoulos M A. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter [J]. Nature Geoscience, 2009, **2**(1): 37-41.
- [18] 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.
- [19] Luo Z Y, Zhao Y C, Yuan T, *et al.* Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(10): 3385-3391.
- [20] Rochelle-Newall E J, Fisher T R. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay [J]. Marine Chemistry, 2002, **77**(1): 23-41.
- [21] 邵田田,赵莹,宋开山,等. 辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(10): 3755-3763.
Shao T T, Zhao Y, Song K S, *et al.* Seasonal variation in the absorption and fluorescence characteristics of CDOM in downstream of Liaohe river [J]. Environmental Science, 2014, **35**(10): 3755-3763.
- [22] 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.
- [23] Hur J, Kim G. Comparison of the heterogeneity within bulk sediment humic substances from a stream and reservoir via selected operational descriptors [J]. Chemosphere, 2009, **75**

- (4): 483-490.
- [24] Yamashita Y, Jaffé R, Maie N, *et al.* Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(5): 1900-1908.
- [25] 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.
- [26] Hua B, Dolan F, Mcghee C, *et al.* Water-source characterization and classification with fluorescence EEM spectroscopy: PARAFAC analysis [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2007, **87**(2): 135-147.
- [27] Kulkarni H V, Mladenov N, Johannesson K H, *et al.* Contrasting dissolved organic matter quality in groundwater in Holocene and Pleistocene aquifers and implications for influencing arsenic mobility [J]. *Applied Geochemistry*, 2016, **77**: 194-205.
- [28] Lu F, Chang C H, Lee D J, *et al.* Dissolved organic matter with multi-peak fluorophores in landfill leachate [J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(4): 575-582.
- [29] Zhang Y L, Yin Y, Feng L Q, *et al.* Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis [J]. *Water Research*, 2011, **45**(16): 5110-5122.
- [30] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [31] He X S, Xi B D, Cui D Y, *et al.* Influence of chemical and structural evolution of dissolved organic matter on electron transfer capacity during composting [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **268**: 256-263.
- [32] He X S, Xi B D, Gao R T, *et al.* Using fluorescence spectroscopy coupled with chemometric analysis to investigate the origin, composition, and dynamics of dissolved organic matter in leachate-polluted groundwater [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(11): 8499-8506.
- [33] Chen M L, Price R M, Yamashita Y, *et al.* Comparative study of dissolved organic matter from groundwater and surface water in the Florida coastal Everglades using multi-dimensional spectrofluorometry combined with multivariate statistics [J]. *Applied Geochemistry*, 2010, **25**(6): 872-880.
- [34] Dos Santos L M, Simões M L, De Melo W J, *et al.* Application of chemometric methods in the evaluation of chemical and spectroscopic data on organic matter from Oxisols in sewage sludge applications [J]. *Geoderma*, 2010, **155**(1-2): 121-127.
- [35] Reemtsma T, Bredow A, Gehring M. The nature and kinetics of organic matter release from soil by salt solutions [J]. *European Journal of Soil Science*, 1999, **50**(1): 53-64.
- [36] Huang S B, Wang Y X, Ma T, *et al.* Linking groundwater dissolved organic matter to sedimentary organic matter from a fluvio-lacustrine aquifer at Jiangnan Plain, China by EEM-PARAFAC and hydrochemical analyses [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **529**: 131-139.

CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamnox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(Comammox <i>Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China: Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17 β -estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)