

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚	(1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣	(1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰	(1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚	(1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余	(1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉	(1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰	(1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊	(1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀	(1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰	(1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲	(1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣	(1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰	(1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超	(1645)
南昌市场尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任	(1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰	(1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌	(1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新	(1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬	(1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫	(1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高	(1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠	(1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民	(1726)
湛江湾沉积物中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中	(1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳	(1742)
溶解性有机物(DOM)与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪	(1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安	(1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生	(1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏	(1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳	(1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华	(1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲	(1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓	(1811)
金属有机框架 MIL-53(Fe) 可见光催化还原水中 U(VI)	闫增元, 习海玲, 袁立永	(1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞	(1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政	(1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖	(1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕	(1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂	(1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟	(1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚	(1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启	(1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹	(1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良	(1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳	(1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand	(1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔	(1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪	(1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮(N ₂ O)浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波	(1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋	(1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹	(1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣	(1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥	(1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青	(1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏	(1990)
《环境科学》征订启事(1612)	《环境科学》征稿简则(1787)	信息(1663, 1796, 1833)

溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC)

李昀¹, 魏鸿杰¹, 王侃¹, 张招招², 于旭彪^{1*}

(1. 宁波大学建筑工程与环境学院, 宁波 315211; 2. 宁波大学地理与空间信息技术系, 宁波 315211)

摘要: 溶解性有机物(DOM)是水体质量的综合性指标,反映了流域内经济发展和治理保护等多方面因素,可为流域水体保护提供依据. 本研究采集了宁波市4个不同城市化程度的区域内的河流样本,运用三维荧光结合平行因子分析法(EEM-PARAFAC)对水体中DOM进行解析,探讨了区域土地利用与DOM的关系. 结果表明城市化在含量和组成两方面影响了流域水体中DOM的特征. 城市区域(DOC = 3.18 mg·L⁻¹)和城乡结合区域(DOC = 7.45 mg·L⁻¹)水体中DOM的浓度远高于城市化程度较低的农村区域(DOC为2.16~2.62 mg·L⁻¹, ANOVA, $P < 0.001$). EEM-PARAFAC解析得到7个荧光组分,主要可归为类腐殖质和类蛋白质类物质. 其中,城市区域DOM以类腐殖质物质为主,占比达到61.3%;而城乡结合区域由于受到更多的生活污水排放影响,类蛋白质物质的比例最高为59.4%;相比之下,农村区域虽然DOM浓度相对较低,但类腐殖质物质占比达63.6%~65.7%,面源污染是主要原因. 主成分分析表明城市化发展对水质具有重要影响,在城市化初期污染主要来源于生活和工业污染源,当城市化到一定水平污染物更多来源于路面径流. 本研究表明EEM-PARAFAC可以半定量辨析水体污染源,可为不同的区域水质恢复与治水策略制定提供针对性数据支撑.

关键词: 城市化; 水质; 溯源; 污水; 流域

中图分类号: X122; X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1751-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201808118

Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis

LI Yun¹, WEI Hong-jie¹, WANG Kan¹, ZHANG Zhao-zhao², YU Xu-biao^{1*}

(1. Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Department of Geography & Spatial Information Techniques, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) is a characteristic index of water quality, and reflects many factors, such as the economic development and protection policies of watershed. In this study, surface water samples were collected from four watersheds with different levels of urbanization in Ningbo. The DOM was analyzed using an excitation-emission matrix combined with parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) to explore the relationship between land-use and DOM. The results show that the urbanization level affected both the amount and the composition of the DOM in the studied watersheds. The concentrations of DOM evaluated by dissolved organic carbon (DOC) in urban areas (DOC = 3.18 mg·L⁻¹) and an urban-rural combined area (DOC = 7.45 mg·L⁻¹) were much higher than those in rural areas with low urbanization (DOC between 2.16 and 2.62 mg·L⁻¹, ANOVA, $P < 0.001$). A total of seven PARAFAC components were identified in the studied watersheds, mainly including humic-like and protein-like substances. In the highly urbanized area, DOM was mainly composed of humic-like substances, with a proportion of 61.3%. However, the water samples from the urban-rural combined area exhibited a high proportion (59.4%) of protein-like substances, indicating a strong influence of sewage and industrial discharge. In contrast, although the DOM amounts in rural areas were relatively low, the proportions of humus-like substances were high, ranging from 63.6% to 65.7%. Agricultural non-point sources were the main contributor to DOM in these areas. Moreover, the results suggest that the urbanization process could intensify the damage to the surface waters. At the initial stage of urbanization (i.e., urban-rural combined area), contaminants are mainly discharged from sewage and industrial sources; when urbanization reaches a certain level, e.g., with a well-constructed sewage collection system, water contaminants originate more from surface runoff rather than sewage. The results of this study suggest that the EEM-PARAFAC technique can provide semi-quantitative source tracking of surface water, as well as an inexpensive and effective tool for policy makers to overcome the insensitivity of general water quality indices.

Key words: urbanization; water quality; source-tracking; sewage; watershed

近年来,随着生态文明建设的深入,水环境作为生态环境的重要组成部分受到高度重视^[1~3]. 我国政府针对严峻的水环境形势颁布了一系列政策,其中最重要的为“水十条”^[4]和“河长制”^[5]的实施. 在这一背景下,近年来各地开展了大量的水环境修

复与提升工作^[6]. 然而,我国的水污染问题较为复

收稿日期: 2018-08-14; 修订日期: 2018-10-09

基金项目: 宁波市农业重大项目(2015C110001)

作者简介: 李昀(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制, E-mail: 978689475@qq.com

* 通信作者, E-mail: yuxubiao@nbu.edu.cn

杂,且由于社会发展水平等因素存在较大的区域差异,治水策略需建立在对区域污染特征的准确分析之上,才能保证治水工作的效果.目前,我国的水环境评价主要基于常规水质参数之上,如化学需氧量^[7]、氨氮^[8]、总氮^[9]和总磷^[10]等.这些指标的贡献污染物来源复杂,包括多种点源和面源污染物^[11, 12],在目前的治水任务下,由于常规水质指标缺乏对区域污染特征的准确指示,治水工作缺乏精确指引.

溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)是各类污染源中的有机物所组成,这其中包含有各类排放源的信息,可作为污染物溯源分析的着手点. DOM 的结构和性质可通过光谱技术进行快速分析,通常使用溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)和在 254 nm 下的紫外吸光度(UV_{254})作为指示参数,但是对这些方法在 DOM 的组成方面提供的信息有限^[13, 14]. 三维荧光激发-发射矩阵结合平行因子分析(EEM-PARAFAC)是一种针对水中溶解性有机物的分析技术,其基本原理是水中不同类别有机物对应于独立的特征荧光组分,该方法可以对 EEM 中丰富的有机物化学信息进行半定量分析^[15]. 近几年来随着平行因子分析算法的快速进步,其在水体污染物溯源方面表现出了巨大的应用前景^[3, 16~19]. EEM-PARAFAC 技术的广泛应用开始于 2008 年^[15, 20, 21],其在欧美国家最早是被用于研究海水中 DOM 的迁移转化,对于地表水及废水的应用研究集中于最近五年.随着研究的深入, EEM-PARAFAC 技术在不同地表水水环境中均表现出明显优势,被认为是“可以为地表水中 DOM 研究开启一扇新窗”的工作^[22]. 以宁波市为例,其地表水主要污染物来源为农业面源、生活污水,路面径流以及分散的畜禽养殖等.用 EEM-PARAFAC 识别

的特征组分,如类腐殖酸物质(humic-like substances)、类色氨酸物质(tryptophan-like substances)和类酪氨酸物质(tyrosine-like substances)等,可对宁波地表水中主要污染源,如农业面源、路面径流以及生活污水等进行高灵敏响应,其反馈的信息可有效弥补常规指标在污染物来源指示方面的不足^[23].

按照宁波市目前的城市化发展程度,可大致分为城市区域,城乡结合区域以及农村区域三类,由于区域经济发展和城市建设的差异性,水环境污染程度以及污染来源存在较大差异^[16]. 本文选取了宁波市 4 个典型汇水区,分别代表三类不同城市化程度,根据 DOM 光谱特性确定区域水环境污染来源. 本文的目的是:①探讨城市化程度与水体污染之间的关系;②检验 EEM-PARAFAC 技术是否能够有效指示不同发展结构下区域水质的差异及源污染,旨在为不同发展程度的区域水质恢复与治水策略制定提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 研究区域

本研究选取宁波市的 4 个汇水区:海曙(A1)、浦口闸(A2)、芦江河(A3)以及四明湖(A4)作为研究对象,地理位置如图 1 所示. A1 是城市区域,第三产业发达,占经济总量的 80% 以上,区域内管网建设完善,以商业中心和住宅区为主,不透水路面覆盖率达到 80% 以上. A2 属于城乡结合区域,经济主体为第二产业,市政管网建设在乡村区域不完善,城市区域市政基础设施相对陈旧. A3 和 A4 为农村区域,存在大片林地和园地(>70%),花木种植及农田耕作为主要产业,存在污水直排区域. 以上 4 个区域的基本土地利用数据列于表 1.

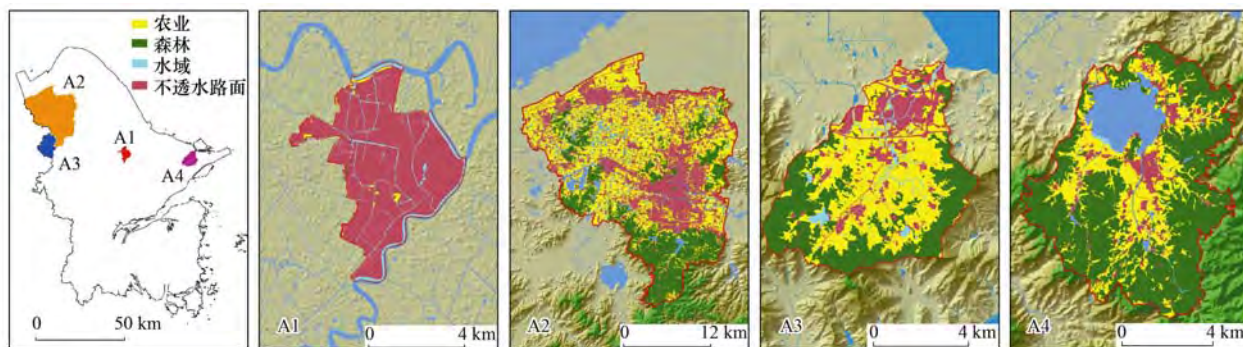


图 1 宁波市四个研究区域的土地利用类型

Fig. 1 Land-use maps of the four studied watersheds in Ningbo

1.2 样品采集与分析

1.2.1 样品采集

共采集 594 个地表水样品,分别来自于 4 个研

究区域内的主要河流,根据采样原则合理分布采样点,采样日期为 2016 年 4 月至 2016 年 9 月. 其中区域 A2 采样时间为春季,其余区域采样时间为夏

表 1 本研究中 4 个区域的基本信息

Table 1 Basic information of the four watersheds in this study

区域	类型	人均 GDP /万元	第一产业经济 占比/%	第二产业经济 占比/%	第三产业经济 占比/%	人口密度 /人·km ²	不透水路面 覆盖率/%
A1	城市区域	20.04	0	18.3	81.7	10 083	89.8
A2	城乡结合区域	10.6	5.1	54.9	40	1 104	29.83
A3	农村区域	3.11	0.7	56.9	42.4	585	16.87
A4	农村区域	1.74	3.8	69.7	26.5	329	7.76

季. 在样品采集前后无降雨发生, 排除降雨对于结果的影响. 样品采集后快速运回实验室, 在常温下经过 0.45 μm 的聚醚砜膜过滤, 滤液倒入经过酸清洗的玻璃容器中, 放入 4℃ 的冰箱内储存, 在一个星期内完成相关指标的测试.

1.2.2 DOC 和紫外吸收光谱的测定

使用 DOC-VCPH 分析仪器 (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) 在高温催化氧化状态下测定样品中 DOC 的浓度. 使用 Milli-Q 超纯水作为空白, 采用紫外可见分光光度计 (日立 U-3900), 扫描范围为 200 ~ 700 nm, 以 0.5 nm 波长为间隔, 测量 UV-Vis 吸光度. 通过采用 254 nm 处样品紫外吸光度除以 DOC 浓度得到比紫外吸光度 (SUVA_{254})^[24, 25]. SUVA_{254} 可作为评价溶解性有机碳含量芳香性的参数. S_R 值为 275 ~ 295 nm 间光谱斜率和在 350 ~ 400 nm 间光谱斜率的比值, S_R 与 DOM 的平均分子量呈反比^[26].

1.2.3 三维荧光光谱测试与 PARAFAC 分析

水样温度和室温一致后进行三维荧光光谱测试. 使用装有 150W 氙灯的日立 F-4600 荧光光谱仪 (Hitachi, Tokyo, Japan) 测定 EEM. EEM 光谱的激发波长 (E_x) 220 ~ 450 nm, 扫描间隔 5 nm; 发射波长 (E_m) 260 ~ 600 nm, 扫描间隔 1 nm. EEM 信号在 S/R 模式下采集, 激发与发射波长的狭缝宽度均为 5 nm. 使用 Milli-Q 超纯水作为空白. 所有数据均按照每天使用超纯水的拉曼散射峰 $E_x/E_m = 275/303$ nm 的强度进行归一化. 用 F_{max} (单位 R. U.) 值评估通过 EEM-PARAFAC 分析确定的荧光成分的强度. 关于 EEM-PARAFAC 分析的详细参数条件可见文献[23].

通过荧光光谱还可以得到其他荧光参数的信息. 荧光指数 (FI, 在激发波长 370 nm 时发射波长 450 nm 和 500 nm 的比值) 用于区分 DOM 的来源^[22]. 腐殖化指数 (HIX) 表示有机物腐殖化程度, 计算方法是将 435 ~ 480 nm 区域的发射强度除以 300 ~ 345 nm 区域的发射强度^[27]. 自生源指标 (BIX) 用于指示 DOM 的自生源贡献比例, 计算方法为 $E_x = 310$ nm 时, E_m 在 380 nm 与 430 nm 处的荧光强度比值^[28, 29].

1.3 统计分析

主成分分析法 (PCA) 是一种多变量统计方法, 通过降维分析得到的新变量能较大程度反映原始变量的有效信息, 在荧光光谱分析中有很好的特征提取性能^[30]. 使用 Origin (版本 8.6, Origin Lab., USA) 进行主成分分析及相关图表的绘制. 本文使用 SPSS (版本 18, IBM, USA) 对不同区域样本的水质指标进行正态性检验, 使用单因素方差分析 (ANOVA) 确定各区域水质参数之间的差异性. 所有的分析都设定 α 水平 0.05 为确定显著性. 使用 ArcGIS (10.2 版, ESRI, USA) 结合统计年鉴确定每个区域的经济因素和土地利用类型.

2 结果与讨论

2.1 不同区域水质参数特征

2.1.1 DOC 分布特征

根据单因素方差分析, 各区域的 DOC 浓度存在显著性差异 ($P < 0.001$, ANOVA). 区域 A2 的 DOC 浓度最高, 达到 7.45 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 其次是区域 A1, DOC 浓度为 3.18 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [图 2(a)]. 在区域 A3 和 A4, DOC 浓度分别为 2.16 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 2.62 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 结果表明农村区域中 DOC 远小于城市和城乡区域. 区域 A2 水体中有机物浓度最高, 是由于区域内基础建设的老旧导致城市中污废水处理不当以及工业废水的排放等^[31]. 然而, 仅有 DOC 浓度的数据不足以表明城市化发展对于水质的影响, 以下将进一步通过 DOM 特征参数进行探讨.

2.1.2 DOM 紫外吸收光谱分析

通过紫外分光光度法进一步分析 DOM 的化学特性^[26]. UV_{254} 反映的是水中天然存在的腐殖质类大分子有机物以及含 C=C 双键芳香族化合物等^[32, 33]. 如图 2 所示, UV_{254} 和 DOC 的浓度呈现出相似的趋势. 区域 A2 的 UV_{254} 值最高, 区域 A1 的 UV_{254} 值略低于区域 A2, 区域 A3 和 A4 的 UV_{254} 值都较低. 此外, SUVA_{254} 值在不同区域中也存在显著性差异 ($P < 0.001$, ANOVA), 区域 A1 的 SUVA_{254} 值最高, 区域 A2 的值最低. 这说明 A1 相比其他区域水体单位溶解性有机碳芳香化程度更高. 区域 A2 的 SUVA_{254} 值低可归因于水体 DOM 污染主要来

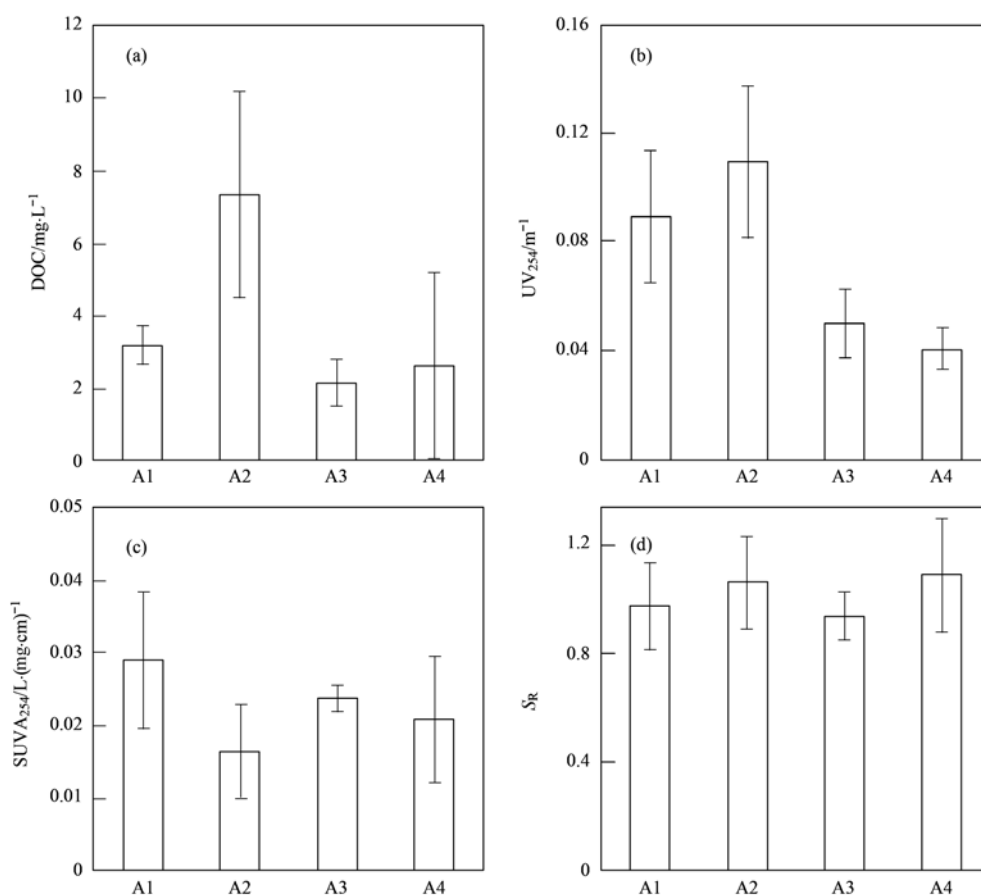


图2 不同区域中 DOC、UV₂₅₄、SUVA₂₅₄和 S_R 值

Fig. 2 Values of DOC, UV₂₅₄, SUVA₂₅₄, and S_R of the four studied watersheds

源于生活和工业排放的废水,而非由雨水径流冲刷土壤所形成.这一结果符合文献[34]中提到的生活污水等的 SUVA₂₅₄ 相比天然有机物质更低.4个区域的 S_R 和 DOC 浓度呈现出一致的变化趋势,与 SUVA₂₅₄ 值存在相反的变化趋势,表明 DOM 分子量越大,芳香性越强,腐殖化程度越高.对4个区域的紫外光谱分析可大致看出不同城市化发展程度下区域内的 DOM 存在差异,在土地利用和覆盖植被方面存在差异的农村区域 A3 和 A4 的紫外光谱特征也存在一定差异,但是由于差异较小以及水体中 DOM 的组成复杂,紫外光谱分析不足以解释水体中 DOM 组成的差异,下面将采用 EEM-PARAFAC 技术对 DOM 的组成进行进一步分析.

2.2 DOM 的荧光光谱分析

2.2.1 DOM 荧光特征

运用 EEM-PARAFAC 分析法对4个区域的591个样品进行了分析,共得到7个荧光组分,如图3所示.

单因素方差分析(ANOVA)结果[图4(a)]表明 C1、C2、C4 在区域 A1、A2 和区域 A3、A4 存在显著性差异($P < 0.001$, ANOVA).根据已有研究可

知, C1 和 C4 主要为来源于陆源有机质^[35, 36], C2 普遍存在于地表径流和废水中^[20, 37],主要为与人类排放相关的类腐殖质物质.城市化较高的 A1 和 A2 区域中类腐殖质物质(C1、C2 和 C4)高于农村区域 A3 和 A4,表明不透水路面增加引起的地表径流对于水质产生了明显影响.根据 E_x/E_m 波长可知 C3 为 C1 的降解产物,其腐殖化程度小于其他类腐殖质,在区域 A1 和其他3个区域之间存在显著性差异($P < 0.001$, ANOVA).由于区域 A1 内水体流动性较差,河流底部污泥淤积,且采样时间为夏季,微生物活性强,藻类丰富,光照强度大,使得来自内源的 C3 增多,所以内河中的底泥也是主要污染源之一.有研究表明 C5 为类酪氨酸物质,主要来源于生活污水,代表的是分解程度小,较新鲜的类蛋白质^[38];而 C7 为经过降解,已经存留一段时间的类蛋白质^[39, 40].各区域 C5 明显大于 C7 [图4(a)],表明新鲜生活污水的排入是主要的污染源之一. C5 和 C7 在4个区域存在显著性差异($P < 0.001$, ANOVA),区域 A1、A2 水体中类蛋白质类物质浓度高于区域 A3、A4. C6 为色氨酸物质,可

能与含药物及个人护理用品 (PPCPs) 的生活污水排放有关^[41]. 区域 A1 和 A2 之间无显著差异 ($P > 0.05$, ANOVA), 但区域 A3 和区域 A4 的 C6 组分

存在显著差异 ($P = 0.008$, ANOVA), 表明以农耕为主的农村区域比以林地为主的农村区域的水体中新兴有机污染物等的浓度更高.

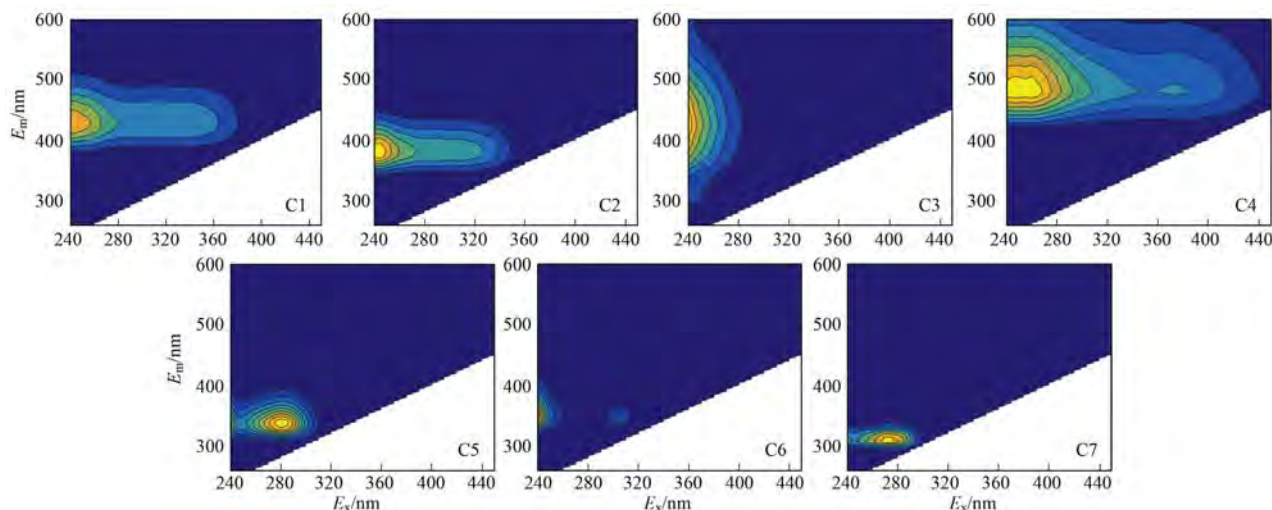


图 3 基于 EEM-PARAFAC 分析得到的荧光特征组分

Fig. 3 Seven components identified by the EEM-PARAFAC analysis

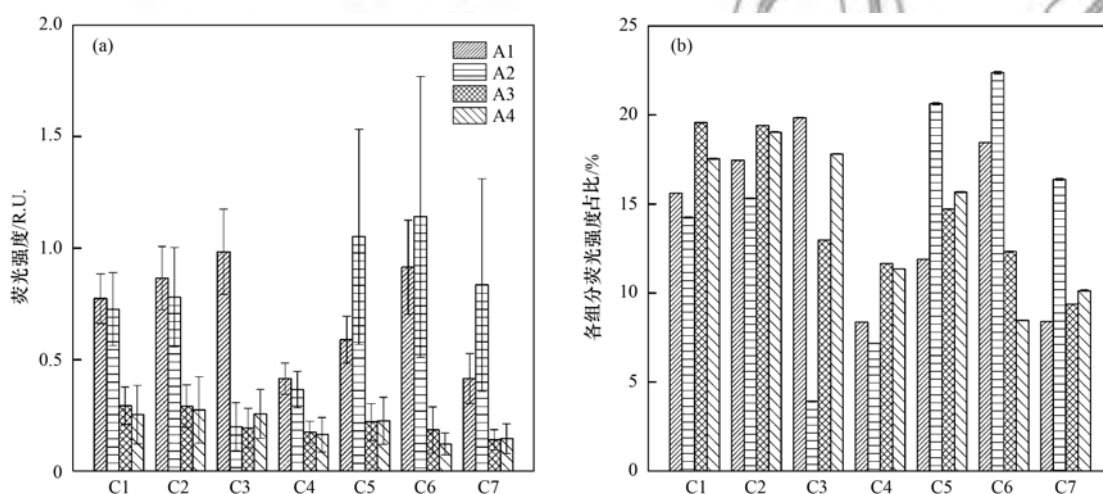


图 4 各区域荧光组分的荧光强度及荧光组分占比

Fig. 4 Fluorescence intensity and percentage of each fluorescent component in the different watersheds

DOM 的差异符合之前的研究, 在城市区域 A1 水体中的 DOM 以类腐殖质有机物 (C1 ~ C4) 为主 (61.3%) [图 4(b)], 而区域 A2 水体以类蛋白质组分 (C5 ~ C7) 浓度 (59.4%) 为主. 在城乡结合区域, 第二产业快速发展, 伴随人口急剧增加, 水体的污染以生活污水以及工业废水排放等为主^[18, 42]. 这个过程中污水收集设施往往落后于城市扩张, 因此导致生活污水等对地表水影响显著. 在城市区域, 市政基础设施建设相对完善且污染管控较好, 生活污水等污染被有效控制^[42], 污染物主要来源于雨水对于不透水路面的冲刷所带来的地表径流污染, 同时冲刷到水体中的泥土沉积物等累积在城市内河底部也可释放大量的污染物^[43]. 区域 A3、A4 的 DOM 浓度低, 但是类腐

殖质物质占比明显大于类蛋白质物质的占比 (A3:63.6% 和 36.4%, A4:65.7% 和 34.3%), 表明以农林为主的农村区域污染主要来源于雨水对于土壤的冲刷, 即以面源污染为主^[44, 45]. 在两个农村区域, C3 和 C6 的差异也反映出林地与农田的差别. 在林地区域, 面源带来的污染物更高 (C3 = 17.8%, C6 = 8.5%); 而农业为主的区域, 水体中类蛋白质物质的比例 (C3 = 13.0%, C6 = 12.3%) 有增加趋势.

2.2.2 DOM 来源分析

荧光参数对于水体中溶解性有机物的来源也有一定的指示作用, 图 5 为各区域的荧光参数分布. 由 BIX-HIX 图 [图 5(b)] 可看出, 4 个区域中的 DOM 来源既有陆源也有内源, 区域 A1 和 A2 的

BIX 值大于 A3 和 A4, 表明区域 A1 和 A2 中的 DOM 偏向于内源^[46], 而区域 A4 中 DOM 相比区域 A3 更偏向于陆源. 区域 A4 更倾向陆源来源表明在林业为主的区域, 林地对雨水径流的拦截有助于区域水质的提升. HIX-FI 分布图也验证了这一点, 区

域 A1 的 FI 值显示其中的 DOM 多来源于内源, 结合荧光组分的分析结果可推知底泥中 DOM 经过降解释放出污染物. 区域 A2 中 DOM 的腐殖化程度明显低于其余 3 个区域, 与区域 A2 中类蛋白质物质占比较高的结果相一致.

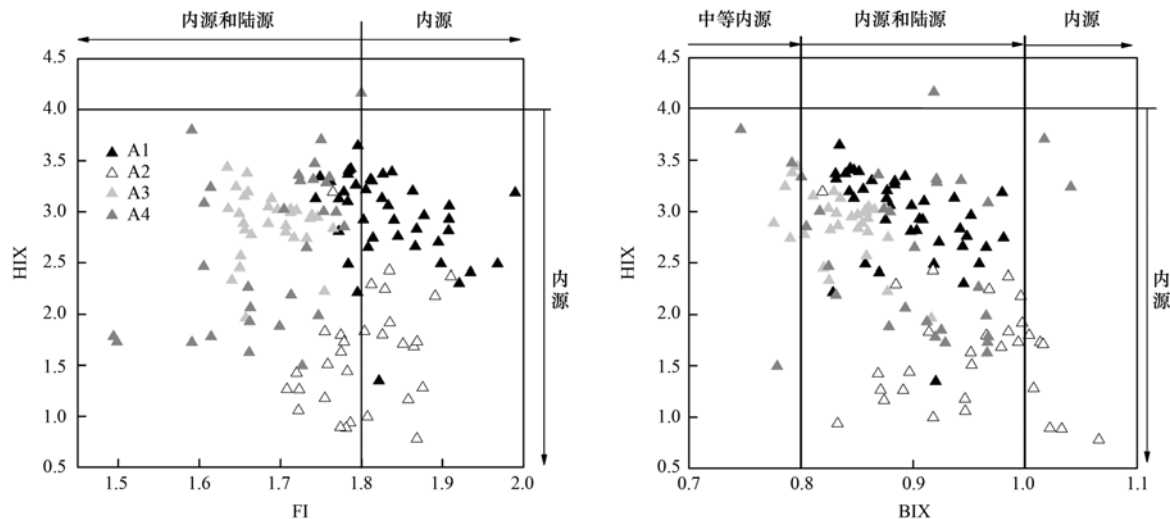


图 5 各区域荧光指数分布

Fig. 5 Distribution of the fluorescence indexes in the different watersheds

2.3 城市化对于溶解性有机物的影响

2.3.1 荧光组分分布特征

4 个区域所有采样点的荧光组分的主成分分析如图 6 所示. 在荧光组分强度和比例的分析中, 主成分 1 和主成分 2 的累积贡献率分别达到了 92.18% 和 76.54%, 表明图中的采样点的聚集和趋势可以通过区域中 DOM 的特征解释. 在荧光组分强度分析中[图 6(a)], 主成分 1 的方向和污染特征基本一致. 在城市和农村区域, DOM 以类腐殖质为主; 而城乡结合区域 A2 的 DOM 以类蛋白质为主, 这和前面的结论是一致的. 区域 A3 和 A4 的点大致聚集在一起, 表明 DOM 来源类似, 但区域 A3 的采样点相比区域 A4 更接近类腐殖质 (C1、C2 和 C4) 方向, 表明尽管这两个农村区域在不透水路

面覆盖率和人口密度差异较小, 但是荧光组分可以较敏感地表现出水体污染特征的差异. 此外, 区域 A2 中部分采样点与区域 A3 和 A4 重叠, 表明区域 A2 中也存在污染程度较低的河流, 这与实际情况相一致.

在荧光组分比例方面, 从图 6(b) 可以看出 PC1 代表陆源性 DOM, 而 PC2 则与变量 C5 和 C7 相关. 区域 A3 和 A4 中绝大部分的点与 C1、C2 和 C4 的方向一致, 表明在农村区域水体中的 DOM 主要为来源于陆源如农田、森林等的大分子类腐殖质, 再次表明农业面源是主要污染源之一^[45]. A1 的采样点集中在 C3 和 C6 中间, 说明底泥降解产物等物质在 A1 中具有较高比例, 由此表明城市区域水体中底泥污染的问题对城市水体

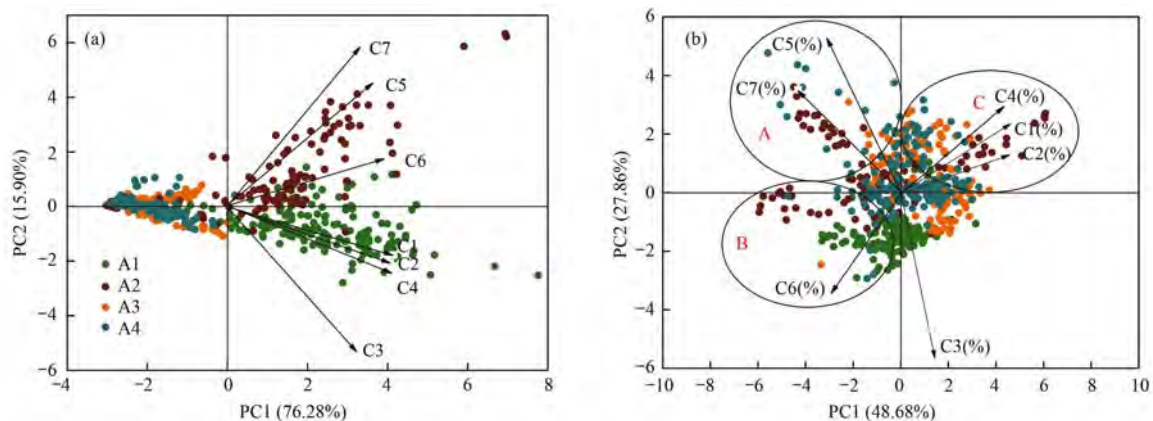


图 6 4 个研究区域内荧光组分和荧光组分所占比例的主成分分析

Fig. 6 Principal component analysis of the fluorescent components and the percentage of each fluorescent component in the four studied watersheds

治理较为重要。在圆圈 A 内, A2 的采样点主要位于其人口密集区域, 此部分采样点和 C5 及 C7 相关性很强, 是由于城乡结合区域污废水收集处理设施不完善所致^[47]; 圆圈 B 内的采样点主要为第二产业主导区域, 表明在这些采样点周围可能存在工业废水等输入, C6 可能对该类废水具有一定指示作用; 圆圈 C 内 A2 的采样点和 A3、A4 的采样点相聚集, 表明部分 A2 区域内河流也具有农村区域河流的 DOM 特征。

表 2 经济因素之间的 Pearson 相关性¹⁾

项目	人均 GDP	第一产业经济占比	第二产业经济占比	第三产业经济占比	人口密度	不透水路面覆盖率
人均 GDP	1					
第一产业经济占比	-0.363	1				
第二产业经济占比	-0.944 *	0.649	1			
第三产业经济占比	0.916 *	-0.707	-0.997 **	1		
人口密度	0.915 *	-0.629	-0.970 *	0.967 *	1	
不透水路面覆盖率	0.968 *	-0.564	-0.990 *	0.979 *	0.984 *	1

1) * 表示在 0.05 水平 (双侧) 上显著相关, ** 表示在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关

人均 GDP 和类腐殖质组分相关性较强 ($r^2 > 0.8$), 这表明经济发展改变对于水质存在影响。经济发展增加了城市化率, 使土壤截留作用减弱, 更多疏水性芳香性强的的大分子有机物质未经充分的土壤吸收, 直接进入水体中。图 7 中 C1、C2、C4 组分和人均 GDP 均呈现较好的正相关, 这和之前研究表明经济发展和城市化对水生态系统呈负作用的结论一致^[2, 48]。相比之下, 人均 GDP 与类蛋白质类物质的相关性相对较弱 ($r^2 < 0.8$), 这其中 A2 区域的

2.3.2 经济指标和各项水质参数回归分析

由上述的主成分分析可以看出, 在不同城市化程度的背景下, 4 个区域水体的污染各有特点。研究表明城市化背景下社会经济的发展对于水质具有重要影响^[2]。对 4 个区域的经济因素进行 Pearson 相关性分析, 经济因素之间存在很强的相关性 (表 2)。所以本研究的第二个假设, 即 EEM-PARAFAC 分析是否可以反映不同发展结构下水质的差异, 将通过经济指标 (人均 GDP) 与各荧光特征组分进行检验。

相对离群是导致相关性差的主要原因, 若排除 A2 则其他 3 个区域的相关性也是较高的。这一结果表明 A2 区域的污水收集处理能力与经济发展程度上存在滞后现象, 这与城乡区域的基础设施现状相一致, 以上结果表明, 与设施完善的城区相比, 其在污水收集和处理方面还有大量工作需要完善。EEM-PARAFAC 的分析结果表明该技术通过对 DOM 的解析, 可以准确表达流域水污染特征并揭示水质提升的关键策略。

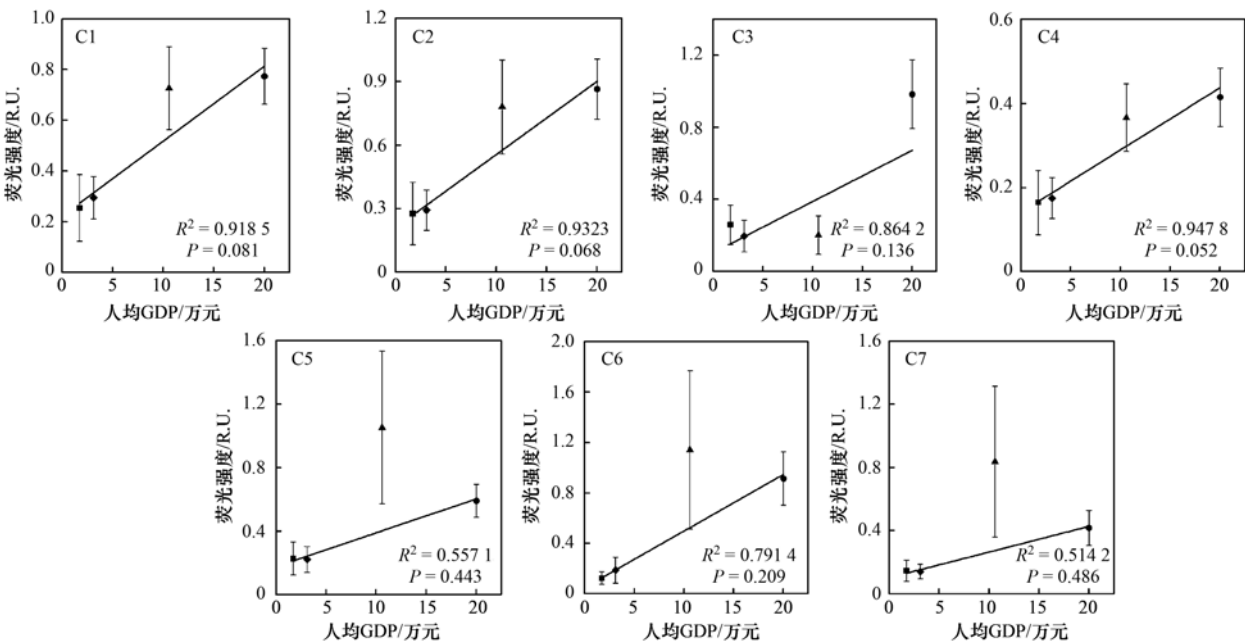


图 7 各区域荧光组分 C1 ~ C7 和人均 GDP 的线性回归分析

Fig. 7 Linear regression analysis between the fluorescent components and per capita GDP of the studied watersheds

3 结论

(1)地表水中溶解性有机物与土地利用表现出密切的相关性,以城市化、经济发展和农业生产为代表的人类活动在总量和组成两方面对流域水体中溶解性有机物造成显著影响,流域水污染呈现出明显差别。

(2)基于 EEM-PARAFAC 分析,给出了不同土地利用类型条件下人类活动对于地表水的影响:在宁波市中心城市区域,由于污水收集处理设施相对完善,水体中污染物主要来源于硬化地面所导致的径流污染;在城乡结合区域,水体中的污染物则更多地来源于未能有效收集处理的生活污水以及工业废水;而在农村区域,水体中的污染物更多来源于农田和林地的面源污染;对于具有混合的土地利用区域,以上三类污染同时存在。

(3)按照城市化进程和经济发展来看,不同阶段水体中污染物呈现出不同特征,由 EEM-PARAFAC 分析所提供的污染源组成和含量数据可更加准确地揭示复杂污染条件下的污染物来源,这为不同区域的水环境提升和保持提供了更加精确的污染物信息数据,在下一步更加深入的治水工作中具有一定意义。

参考文献:

- [1] Liu D, Liu C L, Fu Q, *et al.* Projection pursuit evaluation model of regional surface water environment based on improved chicken swarm optimization algorithm[J]. *Water Resources Management*, 2018, **32**(4): 1325-1342.
- [2] Cheng X, Chen L D, Sun R H, *et al.* Land use changes and socio-economic development strongly deteriorate river ecosystem health in one of the largest basins in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **616-617**: 376-385.
- [3] Meng F G, Huang G C, Yang X, *et al.* Identifying the sources and fate of anthropogenically impacted dissolved organic matter (DOM) in urbanized rivers[J]. *Water Research*, 2013, **47**(14): 5027-5039.
- [4] 石效卷,李璐,张涛. 水十条水实条——对《水污染防治行动计划》的解读[J]. *环境保护科学*, 2015, **41**(3): 1-3.
Shi X J, Li L, Zhang T. Water pollution control action plan, a realistic and pragmatic plan——an interpretation of water pollution control action plan[J]. *Environmental Protection Science*, 2015, **41**(3): 1-3.
- [5] 姜斌. 对河长制管理制度问题的思考[J]. *中国水利*, 2016, (21): 6-7.
Jiang B. Considerations for leader responsible system in governance of rivers and lakes[J]. *China Water Resources*, 2016, (21): 6-7.
- [6] 刘国锋,包先明,吴婷婷,等. 水葫芦生态工程措施对太湖竺山湖水环境修复效果的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, **34**(2): 352-360.
Liu G F, Bao X M, Wu T T, *et al.* Purification of water in Zhushan bay of Taihu Lake with water hyacinth ecological engineering[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, **34**(2): 352-360.
- [7] Lee J, Lee S, Yu S, *et al.* Relationships between water quality parameters in rivers and lakes: BOD₅, COD, NBOPs, and TOC[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, **188**(4): 252.
- [8] 杜慧玲,于晓英,曲茉莉. 松花江干流哈尔滨段 COD 和氨氮动态水环境容量研究[J]. *水资源与水工程学报*, 2018, **29**(2): 69-75, 83.
Du H L, Yu X Y, Qu M L. Research on COD and NH₃-N dynamic environmental capacity in Harbin section of the Songhua River[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2018, **29**(2): 69-75, 83.
- [9] 庆旭瑶,任玉芬,吕志强,等. 重庆市主城区次级河流总氮总磷污染特征分析及富营养化评价[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2446-2452.
Qing X Y, Ren Y F, Lü Z Q, *et al.* Characteristics of total nitrogen and total phosphorus pollution and eutrophication assessment of secondary river in urban Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2446-2452.
- [10] Wang S R, Jin X C, Yan P, *et al.* Phosphorus fractions and phosphate sorption characteristics in relation to the sediment compositions of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **289**(2): 339-346.
- [11] Cheng X, Chen L D, Sun R H, *et al.* An improved export coefficient model to estimate non-point source phosphorus pollution risks under complex precipitation and terrain conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(21): 20946-20955.
- [12] 李昂,李晔,成唯,等. 汤逊湖流域农业面源氮、磷入湖通量计算[J]. *环境科学与技术*, 2016, **39**(10): 113-117.
Li A, Li Y, Cheng W, *et al.* Calculation of agricultural non-point source of nitrogen and phosphorus loading from Tangxun lake watershed into the lake[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **39**(10): 113-117.
- [13] Guo W D, Xu J, Wang J P, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(11): 1728-1734.
- [14] Vera M, Cruz S, Boleda M R, *et al.* Fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis as a dissolved organic monitoring tool to assess treatment performance in drinking water trains[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **584-585**: 1212-1220.
- [15] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. *Limnology and Oceanography Methods*, 2008, **6**(11): 572-579.
- [16] Hosen J D, McDonough O T, Febria C M, *et al.* Dissolved organic matter quality and bioavailability changes across an urbanization gradient in headwater streams[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(14): 7817-7824.
- [17] Nimptsch J, Woelfl S, Osorio S, *et al.* Tracing dissolved organic matter (DOM) from land-based aquaculture systems in North Patagonian streams[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **537**: 129-138.
- [18] 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.
- [19] Fellman J B, Hood E, Edwards R T, *et al.* Changes in the concentration, biodegradability, and fluorescent properties of

- dissolved organic matter during stormflows in coastal temperate watersheds[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, **114** (G1): G01021.
- [20] 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.
- [21] Fellman J B, Miller M P, Cory R M, *et al.* Characterizing dissolved organic matter using PARAFAC modeling of fluorescence spectroscopy: a comparison of two models [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(16): 6228-6234.
- [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] Yang X L, Yu X B, Cheng J R, *et al.* Impacts of land-use on surface waters at the watershed scale in southeastern China: insight from fluorescence excitation-emission matrix and PARAFAC[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **627**: 647-657.
- [24] Pifer A D, Fairey J L. Improving on SUVA₂₅₄ using fluorescence-PARAFAC analysis and asymmetric flow-field flow fractionation for assessing disinfection byproduct formation and control [J]. *Water Research*, 2012, **46**(9): 2927-2936.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, *et al.* Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying[J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(1): 45-50.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Bhattacharya R, Osburn C L. Multivariate analyses of phytoplankton pigment fluorescence from a freshwater river network [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (12): 6683-6690.
- [31] Zhao H X, Jiang X W, Dong Y W, *et al.* Geographic information system-based optimization of sewage treatment facilities by evaluating pollution effects and governance demands [J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2015, **5**(2): 104-118.
- [32] 宋亚丽, 王奇梁, 董秉直, 等. 微污染水源水中有机物的分布特征及微滤膜对其的影响作用 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(10): 3623-3628.
- Song Y L, Wang Q L, Dong B Z, *et al.* Distribution characteristics of organic matters in micro-polluted water and variation after microfiltration [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(10): 3623-3628.
- [33] Altmann J, Massa L, Sperlich A, *et al.* UV₂₅₄ absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon [J]. *Water Research*, 2016, **94**: 240-245.
- [34] Murphy K R, Hambly A, Singh S, *et al.* Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: toward a unified PARAFAC model [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(7): 2909-2916.
- [35] 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.
- [36] Wu F C, Evans R D, Dillon P J. Separation and characterization of NOM by high-performance liquid chromatography and on-line three-dimensional excitation emission matrix fluorescence detection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37** (16): 3687-3693.
- [37] Zhao C, Wang C C, Li J Q, *et al.* Dissolved organic matter in urban stormwater runoff at three typical regions in Beijing: chemical composition, structural characterization and source identification [J]. *RSC Advances*, 2015, **5** (90): 73490-73500.
- [38] Lapierre J F, Del Giorgio P A. Partial coupling and differential regulation of biologically and photochemically labile dissolved organic carbon across boreal aquatic networks [J]. *Biogeosciences*, 2014, **11**(20): 5969-5985.
- [39] Yamashita Y, Tanoue E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids [J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 255-271.
- [40] Mayer L M, Schick L L, Loder III T C. Dissolved protein fluorescence in two Maine estuaries [J]. *Marine Chemistry*, 1999, **64**(3): 171-179.
- [41] Yan S W, Yao B, Lian L S, *et al.* Development of fluorescence surrogates to predict the photochemical transformation of pharmaceuticals in wastewater effluents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(5): 2738-2747.
- [42] Zhao H, Cui J, Wang S, *et al.* Customizing the coefficients of urban domestic pollutant discharge and their driving mechanisms: Evidence from the Taihu Basin, China [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **213**: 247.
- [43] Wang R, Kalin L. Combined and synergistic effects of climate change and urbanization on water quality in the Wolf Bay watershed, southern Alabama [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **64**(2): 107-121.
- [44] Ogle S M, Breidt F J, Paustian K. Agricultural management impacts on soil organic carbon storage under moist and dry climatic conditions of temperate and tropical regions [J]. *Biogeochemistry*, 2005, **72**(1): 87-121.
- [45] Graeber D, Gelbrecht J, Pusch M T, *et al.* Agriculture has changed the amount and composition of dissolved organic matter in Central European headwater streams [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **438**(3): 435-446.
- [46] 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.
- [47] Tsuzuki Y. Comparison of pollutant discharge per capita (PDC) and its relationships with economic development: an indicator for ambient water quality improvement as well as the millennium development goals (MDGs) sanitation indicator [J]. *Ecological Indicators*, 2009, **9**(5): 971-981.
- [48] Duan H T, Ma R H, Xu X F, *et al.* Two-decade reconstruction of algal blooms in China's Lake Taihu [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(10): 3522-3528.

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)