

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.12

第40卷 第12期

目次(卷终)

研究报告

- 京津冀秋冬季 PM_{2.5} 污染概况和预报结果评估 朱媛媛, 高愈霄, 刘冰, 王晓彦, 朱莉莉, 许荣, 汪巍, 丁俊男, 李健军, 段小丽 (5191)
- 2016 ~ 2017 年采暖期华北平原东部 PM_{2.5} 组分特征及来源解析 张逸琴, 王杰, 高健, 徐仲均, 车飞, 马彤, 杨艳, 刘素, 闫璐璐 (5202)
- 霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析 王振彬, 刘安康, 卢文, 杨晓旻, 王红磊, 陈魁, 夏丽 (5213)
- 上海郊区家庭妇女 PM_{2.5} 重金属组分暴露水平、来源与健康风险 罗燃燃, 戴海夏, 张蕴晖, 乔利平, 马英歌, 周敏, 夏斌, 朱清扬, 赵迎亚, 黄成 (5224)
- 固定污染源可凝结颗粒物测量方法 蒋靖坤, 邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 郝吉明 (5234)
- 家具企业挥发性有机物排放特征及其环境影响 张嘉妮, 曾春玲, 刘锐源, 姚懿娟, 柯云婷, 范丽雅, 叶代启 (5240)
- 抗生素企业 VOCs 排放清单及影响范围模拟 竹涛, 吕怡蓉, 边文璟, 牛文凤, 袁前程, 段二红, 于洋, 林军 (5250)
- 新乡市机动车排放对道路灰尘中重金属与多环芳烃污染的影响 李琦路, 吴锦涛, 张颖, 孙玉静, 乔泓钦, 张子伟, 裴梦园, 张孟琼, 任明浩 (5258)
- 成都市道路积尘中全氟化合物的污染特征及暴露风险评估 方淑红, 朱和祥, 叶芝祥, 印红玲, 孙静 (5265)
- 祁连山北坡中段降水稳定同位素特征及水汽来源分析 张百娟, 李宗省, 王昱, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 桂娟 (5272)
- 长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估 封梦娟, 张芹, 宋宁慧, 卜元卿, 杨正标, 刘艳华, 郭瑞昕, 陈建秋, 张圣虎 (5286)
- 夏秋季混凝剂对复合锰氧化膜去除地表水中氨氮和锰的影响 程丽杰, 黄廷林, 程亚, 张莎莎, 阮昭意, 卢磊 (5294)
- 浙江省 H 市供水系统消毒副产物及其健康风险评价 刘俊萍, 于建全, 李青松, 马晓雁, 杨玉龙, 贾佳 (5302)
- 三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征 陈昭宇, 李思悦 (5309)
- 川西高原河流水体 CDOM 的光化学降解特性 刘堰杨, 孙辉, 刘琛, 王小沁 (5318)
- 三峡库区典型紫色土小流域径流及氮磷流失特征 曹瑞霞, 刘京, 邓开开, 先宇, 王伟, 方芳, 欧阳文娟, 郭劲松 (5330)
- 九龙江流域河流磷输出对土地利用模式及水文状况的响应 黄亚玲, 唐莉, 黄金良, 肖才荣 (5340)
- 不同尺度土地利用方式对鄱阳湖湿地水质的影响 方娜, 刘玲玲, 游清徽, 田娜, 吴燕平, 阳文静 (5348)
- 太湖草藻型湖区磷赋存特征及其环境意义 耿雪, 文帅龙, 孙培荣, 徐楚天, 李大鹏, 黄勇 (5358)
- 太湖竺山湾沉积物碳氮磷分布特征与污染评价 方家琪, 祁闯, 张新厚, 韩睿明, 黄和笑, 王卓森, 王国祥 (5367)
- 降雨强度对洱海流域凤羽河氮磷排放的影响 李晓虹, 雷秋良, 周脚根, 张亦涛, 李影, 胡万里, 武淑霞, 翟丽梅, 王洪媛, 刘宏斌 (5375)
- 外源 Ca²⁺ 和 K⁺ 作用下河口区碱蓬水质净化效果和耐盐碱提高机制 吴丹, 孙萍, 陈广琳, 陈友媛, 彭昌盛 (5384)
- 泽泻 (*Alisma orientale*) 对全氟化合物的吸收和传输特征-浓度的影响 王团团, 李贝贝, 王赛, 华佩, 陈军, 应光国 (5394)
- 复合人工湿地中反硝化除磷作用的发生及其稳定性 刘冰, 郑煜铭, 李清飞, 赵承美, 魏巍, 张凯 (5401)
- 铅、镉和铜改性沸石添加控制底泥磷释放的对比 刘婷, 赵钰颖, 林建伟, 詹艳慧, 秦琴 (5411)
- 生物炭结构性质对氨氮的吸附特性影响 陈梅, 王芳, 张德俐, 易维明 (5421)
- 溶解氧对悬浮与附着生长系统短程硝化反应的影响机制 王嗣禹, 刘灵婕, 王芬, 季民 (5430)
- 间歇恒定/梯度曝气对 SNAD 工艺启动的影响 李冬, 刘志成, 徐贵达, 李帅, 张杰 (5438)
- 共基质模式下铁盐脱氮反应器的运行性能及微生物学特征 王茹, 刘梦瑜, 刘冰茵, 赵治国, 袁林江 (5446)
- 阶梯曝气对城市污水好氧颗粒污泥系统的影响 李冬, 魏子清, 劳会妹, 李帅, 张杰 (5456)
- 酵母菌降解胞外聚合物提升剩余活性污泥的脱水性能 俞心怡, 向金豪, 刘英, 龚天翼, 张彬辉, 吕文洲 (5465)
- 基于 GEE 的 1998 ~ 2018 年京津冀土地利用变化对生态系统服务价值的影响 娄佩卿, 付波霖, 林星辰, 闭璐, 马瑞雪, 唐廷元 (5473)
- 基于 MDS 与 TOPSIS 模型的滨海滩涂围垦区土壤质量评价 解雪峰, 濮励杰, 朱明, 吴涛, 许艳 (5484)
- 淹水增加对闽江河口淡水潮汐湿地孔隙水地球化学特征及 CO₂ 和 CH₄ 排放通量的影响 李敬, 黄佳芳, 罗敏, 刘育秀, 谭季, 朱爱菊, 王声钰, 仝川 (5493)
- 养殖塘 CH₄ 排放特征及其影响因素 王娇, 肖薇, 张秀芳, 张弥, 张文庆, 刘强, 陈争, 董保华, 李旭辉 (5503)
- 施肥对高梁地土壤呼吸及其温度敏感性的影响 严俊霞, 张媛, 焦晓燕 (5515)
- 高硒高镉区土地安全区划方法 王锐, 侯宛苓, 李雨潼, 余涛, 陈娟 (5524)
- 不同配比复合材料对农田镉污染土壤的修复效果 陈树兰, 许晨阳, 耿增超, 王强, 祝乐, 龚园, 拓卫卫 (5531)
- 水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制 吴秋梅, 刘刚, 王慧峰, 胡文友, 黄标 (5540)
- 狮子山矿区不同土地利用类型对土壤微生物群落多样性的影响 黄健, 朱旭炎, 陆金, 孙雨, 赵兴青 (5550)
- 林地转型耕地对东北丘陵区白浆土 *cbbL* 细菌群落丰度和结构的影响 王蕊, 吴宪, 李刚, 修伟明, 王丽丽, 张贵龙 (5561)
- 粤港澳大湾区场地污染特征、治理修复与环境管理研究专辑
- 粤港澳大湾区污染场地土壤风险管控制度体系建设与思考 常春英, 董敏刚, 邓一荣, 肖荣波, 刘丽丽 (5570)
- 粤港澳大湾区土壤污染问题计量及可视化分析 张宁, 张盛, 杨海超, 张建通 (5581)
- 城市生活垃圾填埋场的物质存量特征及其环境影响: 以粤港澳大湾区为例 马仕君, 周传斌, 杨光, 赵志岚, 刘懿颀 (5593)
- 粤港澳大湾区丘陵区带某电镀场地重金属污染特征与迁移规律分析 侯文隽, 龚星, 詹泽波, 刘锋, 黄子航, 杨立宏, 林晓琛 (5604)
- 粤港澳大湾区典型化工场地苯系物污染特征及迁移规律 邓一荣, 陆海建, 董敏刚, 程洲, 庄长伟, 肖荣波, 钟音, 彭平安 (5615)
- 针铁矿-富里酸复合材料对铅镉污染土壤的钝化修复性能 刘千钧, 李想, 周阳媚, 唐杰鹏, 林亲铁, 姚琨 (5623)
- 广东大宝山矿区土壤植物体系重金属迁移过程及风险评价 陈洁宜, 刘广波, 崔金立, 肖唐付 (5629)
- Hydrus-1D 模型在推导基于保护地下水的土壤风险控制值中的应用 林挺, 罗飞, 朱艳, 杨坤, 郝秀平 (5640)
- 《环境科学》第 40 卷(2019 年) 总目录 (5649)
- 《环境科学》征订启事(5233) 《环境科学》征稿简则(5285) 信息(5357, 5420, 5429)

三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征

陈昭宇^{1,2}, 李思悦^{1*}

(1. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 研究城镇化对河流溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 组分和化学结构、来源与迁移规律的影响, 对水生生态系统保护及生物地球化学循环研究具有重要意义. 运用紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱技术, 研究三峡库区不同城镇化程度的典型河流 (桃花溪、南河和普里河) 的 DOM 光谱学特征. 结果表明, 河流城镇化程度越高, DOM 和有色溶解性有机质 (chromophoric dissolved organic matter, CDOM) 浓度越大, 河流 DOM 的腐殖化程度和芳构化程度越小, 疏水性组分越少, DOM 中类蛋白质物质相对浓度越高, DOM 的新近自生源特性越强. 河流 DOM 均以富里酸类为主 ($E3/E4$ 均值 > 3.5), CDOM 浓度与 DOM 浓度显著正相关 ($P < 0.01$), 各河流 DOM 腐殖化程度 ($SUVA_{254}$)、芳构化程度 ($SUVA_{280}$) 和疏水组分 ($SUVA_{260}$) 极显著正相关 ($P < 0.01$). 桃花溪、南河、普里河的荧光指数均值为 $1.7157 \sim 1.7571$, DOM 的腐殖质来源均为外源输入和微生物、藻类生产两种方式混合, 且以内源产生为主.

关键词: 城镇化; 溶解性有机质 (DOM); 紫外-可见吸收光谱; 三维荧光光谱; 三峡库区

中图分类号: X143 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2019)12-5309-09 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.201904196

Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter in Rivers of the Three Gorges Reservoir Area Under the Background of Urbanization

CHEN Zhao-yu^{1,2}, LI Si-yue^{1*}

(1. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Studying the influences of urbanization on the composition, chemical structure, source and migration of dissolved organic matter (DOM) in rivers is of great significance for aquatic ecosystem protection and biogeochemical carbon (C) cycling. The DOM spectroscopic characteristics of the three typical rivers (Taohuaxi, Nanhe, and Puli) with different urbanization levels in the Three Gorges Reservoir area were investigated using the ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectrum and three-dimensional fluorescence spectroscopy. The results demonstrated that the higher the degree of urbanization in rivers, the greater the concentrations of DOM and chromophoric dissolved organic matter (CDOM), the lower the humification degree and aromaticity of DOM, the smaller the proportion of hydrophobic components, the higher the relative level of protein-like substance concentration in DOM, and the greater the contribution of DOM from freshly autochthonous origins. The DOM of the three rivers was dominated by fulvic acids ($E3/E4 > 3.5$), and CDOM concentration was positively correlated with the concentration of DOM ($P < 0.01$). There were significant positive correlations between the humification degree ($SUVA_{254}$), aromaticity ($SUVA_{280}$), and hydrophobic component ($SUVA_{260}$) ($P < 0.01$). The sources of humic substances in the DOM were mixed by terrestrial input and microbial or algae production (reflected by the fluorescence index averages of $1.7157 \sim 1.7571$), and mainly from microbial sources.

Key words: urbanization; dissolved organic matter (DOM); ultraviolet-visible absorption spectra; three-dimensional fluorescence spectroscopy; the Three Gorges Reservoir areas

溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 作为一种重要的生化成分, 在水生态系统的物理、化学和生物过程中发挥着重要作用^[1]. 其组分包括腐殖酸 (humic acid, HA)、富里酸 (fulvic acid, FA) 以及各种亲水性有机酸、羧酸、氨基酸、碳水化合物等. 水体中 DOM 因其活跃的地球化学特性而广泛参与到污染物的环境行为中, 同时也是全球碳循环的重要组成^[2]. 目前对河流 DOM 的研究已引起生态学和环境科学学者的极大关注.

河流输送 DOM 的过程是连接陆地与海洋两大生态系统的重要生物地球化学过程. 河流 DOM 的含量、质量等特征与流域物理特征 (如土壤类型、

湿地覆盖、农用地使用等) 和城镇点源输入 (如废水处理设施等) 密切相关^[3]. 人类活动 (如: 城镇化) 对河流 DOM 的影响结果不同, 目前的解释主要处于推测阶段^[3-8]. 有研究表明, 和森林、湿地生态系统相比, 农田生态系统控制的水体有较高的 DOM 腐殖化程度^[6]. 另有研究表明流域不透水表面覆盖率增加与天然的腐殖质类 DOM 含量减少和人为的富

收稿日期: 2019-04-22; 修订日期: 2019-06-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31670473); 中国科学院百人计划项目 (R53A362Z10)

作者简介: 陈昭宇 (1995 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为河流生态学, E-mail: Chenzy9@126.com

* 通信作者, E-mail: syli2006@163.com

里酸类和蛋白质类 DOM 的含量增加有关^[3].

我国的城镇化已对河流水质及 DOM 组分结构产生了显著影响. 国内学者针对城镇化对河流 DOM 的研究主要集中在芦江^[5,9]、樟溪^[5]和白堡塔河^[10]流域,探究了城镇化水平对 CDOM (chromophoric dissolved organic matter)、FDOM (fluorescent dissolved organic matter)特征的影响. 梁梦琦等^[5]的研究表明城镇化水平高的河流具有较高的 DOC、CDOM 和 FDOM 浓度,CDOM 与重金属的行为关系密切;于会彬等^[10]对白堡塔河的研究发现,DOM 的类蛋白含量和腐殖化程度为城市河段>城镇河段>农村河段;曹昌丽等^[9]研究认为芦江水系 FDOM 与氮、磷的迁移转化相关,下游城镇河段 FDOM 具有废水排放特征. 然而,城镇化梯度下河流 DOM 组成及结构变化研究仍十分欠缺. 本研究选取三峡库区不同城镇化程度的典型河流(桃花溪、南河和普里河),运用紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱等技术,揭示城镇化对河流 DOM 组分和结构、来源与迁移规律的影响,以期为三峡库区及长江流域河流的生态环境和水资源保护提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

桃花溪、南河和普里河位于三峡库区,属中亚热带湿润季风气候. 桃花溪(107°04'~107°10'E, 29°49'~30°08'N)为长江左岸一级支流,流域面积为 376.8 km²,全长 63.1 km,发源于重庆市长寿区义和乡,流经长寿区云台、石堰、葛兰、渡舟和凤城等 10 余个乡镇、街道,流域城镇化程度高,下游为人口密集的长寿城区,受重工业园区排污影响. 南河(107°55'~108°25'E,30°52'~31°11'N),小江右岸支流,流域面积为 1 117.2 km²,河长 93 km,发源于重庆市四川省开江县广福镇,流经重庆市开州区巫山镇、铁桥镇、临江镇、竹溪镇和镇安镇等,末端于开州城区汉丰街道汇入小江,河流沿岸耕地密集. 普里河(107°46'~108°29'E,30°43'~31°8'N),小江右岸支流,流域面积为 1 150.8 km²,河长 116 km,发源于梁平区梁山街道,流经万州区、开州区,于渠口汇入小江,流域多为自然状况.

运用 Arcgis 10.3 对 DEM 高程模型提取流域、结合国家卫星中心生态五年遥感监测数据 2015 年重庆市 1:50 000 土地利用图得到各流域土地利用/土地覆盖组成. 桃花溪:林地 26.24%、草地 4.96%、耕地 46.80%、水域 1.75%、人工表面 20.35%;南河:林地 33.78%、草地 10.25%、耕地 49.31%、水域 1.97%、人工表面 4.69%;普里河:

林地 58.33%、草地 4.94%、耕地 32.86%、水域 1.98%、人工表面:1.89%. 河流城镇化水平依次为桃花溪>南河>普里河(见图 1).

1.2 样品采集及预处理

2018 年 4 月从上游至下游对桃花溪、南河、普里河进行水样采集(图 1). 每条河流设置 6 个采样点,样点间距离大于 10 km. 用便携式 EUTECH 多参数水质测定仪(Cyber-Scan PCD 650)现场测定水温、pH 值、溶解氧(DO)、电导率(EC),测量前现场进行仪器校正,测量精确度为 pH:±0.002,EC:全量程 1%+1 LSD,DO:±0.2 mg·L⁻¹.

采样当天用 0.7 μm Whatman GF/F 玻璃纤维膜过滤水样,用于溶解性总氮(DTN)、溶解性总磷(DTP)、硝态氮(NO₃⁻-N)、氨氮(NH₄⁺-N)、DOC、紫外-可见吸收光谱及三维荧光光谱测定;原水样滴加浓 H₂SO₄ 酸化密封,与过滤水样送至实验室 4℃ 黑暗保存.

1.3 水质指标检测

DTN 测定采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(GB 11894-89);DTP 测定采用钼酸铵分光光度法(GB 11893-89);NH₄⁺-N 测定采用水杨酸分光光度法(HJ 536-2009);NO₃⁻-N 测定采用紫外分光光度法(HJ/T 346-2007). 采用 Multi N/C 2100s 碳氮分析仪测量 DOC 浓度. 水样基本性质见表 1.

1.4 紫外-可见吸收光谱测定

采用 UV-5100B 紫外/可见分光光度计测定过滤水样的紫外-可见吸收光谱. 以 Millipore® 超纯水作空白,用 10 mm 石英比色皿在 200~700 nm 范围内扫描,扫描间隔为 1 nm.

波长 λ 的吸收系数 $a(\lambda)$ (m⁻¹) 公式为:

$$a(\lambda) = 2.303 \times A(\lambda) / b$$

式中, $A(\lambda)$ 为吸光度, b 为光程路径(m)^[11,12].

单位有机碳吸光度 SUVA(λ) 计算公式为:

$$\text{SUVA}(\lambda) = a(\lambda) / [\text{DOC}]$$

式中, $a(\lambda)$ 是 DOM 吸收系数(m⁻¹), $[\text{DOC}]$ 为 DOC 浓度(mg·L⁻¹)^[1,13]. SUVA₂₅₄ 表征 DOM 腐殖化程度,具有不饱和碳-碳键的化合物^[14~16]. SUVA₂₆₀ 表征 DOM 疏水性组分的含量^[17]. SUVA₂₈₀ 值越高,DOM 芳香化合物含量越高,结构越复杂^[18,19]. 光谱斜率 S 的计算公式为:

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) \times \exp[S \times (\lambda_0 - \lambda)]$$

式中, $a(\lambda)$ 是 DOM 吸收系数(m⁻¹), λ 是波长(nm), λ_0 是参照波长(nm)^[4,12]. $S_{275-295}$ 反映 DOM 相对分子质量与光反应活性,值越小相对分子质量越大^[12]. $E2/E4 = a(254)/a(436)$,指示有机质来

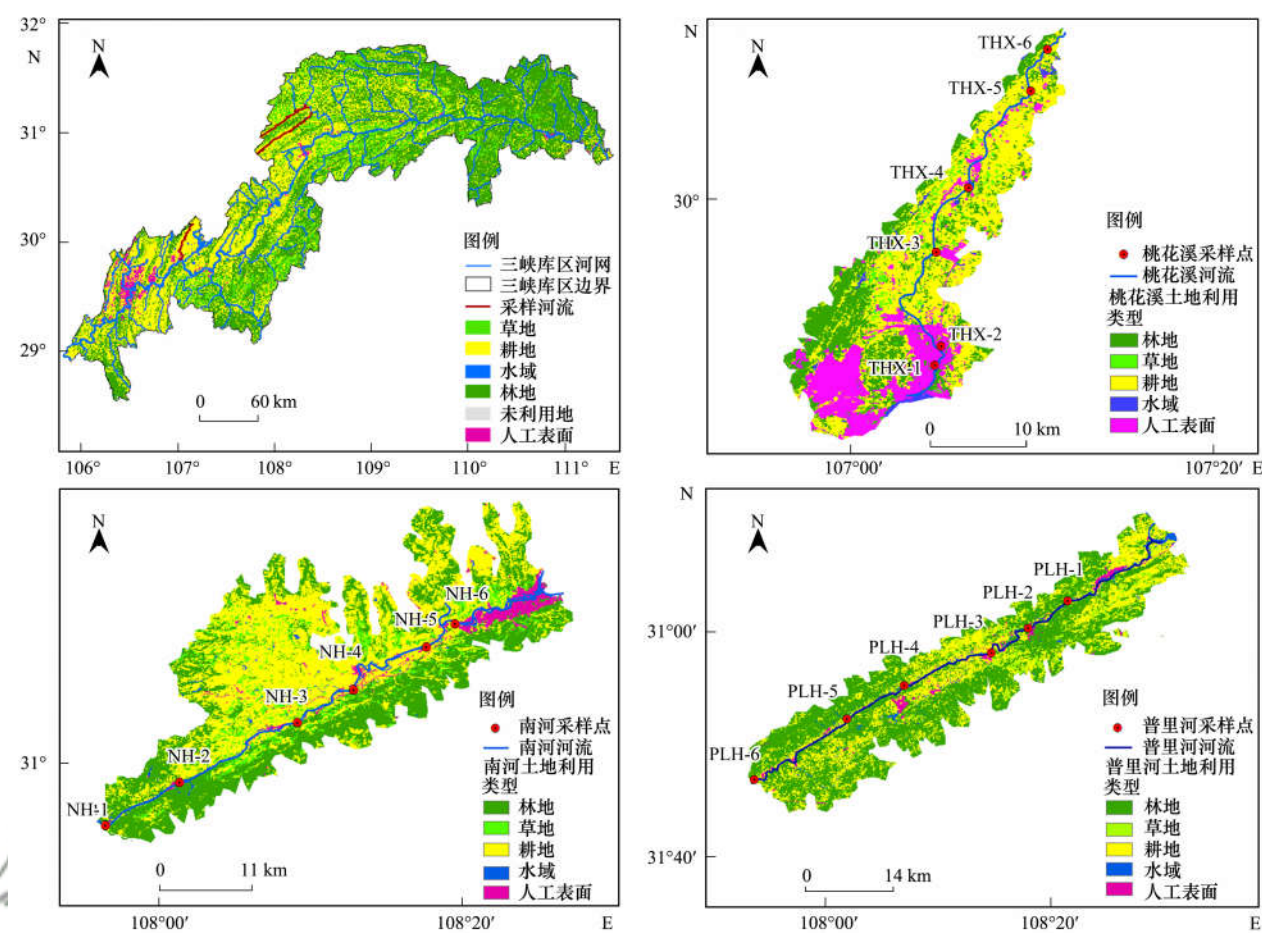


图 1 采样点位置及采样河流土地利用类型
Fig. 1 Location of sampling points and land use types of the sampled rivers

表 1 采样点水体基本性质 (上游到下游)

Table 1 Basic properties of water quality at sampling points (upstream to downstream)

河流	样点	pH	EC / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	DO / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NH_4^+-N / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_3^--N / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	DTN / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	DTP / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
桃花溪	THX-6	8.11	273.4	6.84	0.13	0.20	1.25	0.002	3.15
	THX-5	8.29	193.6	7.16	0.43	0.11	1.18	0.002	3.54
	THX-4	7.90	325.7	6.85	0.26	0.22	1.53	0.008	4.62
	THX-3	8.19	265.0	6.73	2.47	0.17	3.59	0.069	5.34
	THX-2	7.95	384.4	5.34	1.88	0.59	4.12	0.049	6.35
	THX-1	8.05	386.5	4.93	2.59	0.17	3.99	0.175	6.30
南河	NH-1	8.36	141.4	7.37	0.07	0.22	1.90	0.004	3.36
	NH-2	8.00	242.3	7.03	0.08	0.27	1.57	0.004	3.74
	NH-3	7.96	259.9	5.34	0.18	0.17	2.01	0.008	3.88
	NH-4	8.12	298.4	7.06	1.04	0.23	2.16	0.028	4.86
	NH-5	8.14	306.1	6.77	0.23	0.42	2.00	0.032	4.18
	NH-6	8.20	215.4	6.20	0.17	0.28	1.55	0.019	6.05
普里河	PLH-6	8.28	230.4	5.78	0.10	0.02	0.75	0.013	2.43
	PLH-5	8.12	329.6	7.07	0.08	0.11	0.96	0.008	3.16
	PLH-4	8.27	299.9	5.64	0.14	0.05	0.64	0.004	2.88
	PLH-3	8.00	345.5	4.12	0.15	0.04	0.63	0.006	3.51
	PLH-2	8.44	293.5	5.08	0.09	0.26	1.26	0.021	3.65
	PLH-1	8.10	297.8	6.78	0.26	0.18	1.29	0.045	4.96

源,数值较高为内源,较低为外源^[14,20]; $\text{E3/E4} = a(300)/a(400)$, $\text{E3/E4} < 3.5$, DOM 以胡敏酸为主, > 3.5 以富里酸为主^[21]; $\text{E4/E6} = a(465)/a(665)$,

E4/E6 较低说明苯环 C 骨架的聚合程度较高^[22].

1.5 三维荧光光谱测定

三维荧光光谱测定用荧光分光光度计(日立 F-

7000). 扫描速度: $12\,000\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围: E_x 为 $220\sim 450\text{ nm}$, E_m 为 $250\sim 550\text{ nm}$, 扫描间隔: $E_x = 2\text{ nm}$, $E_m = 2\text{ nm}$. 以 Millipore[®] 超纯水作空白, 扣除瑞利散射和拉曼散射.

$F_n(280)$ 为 $E_x = 280\text{ nm}$, E_m 在 $340\sim 360\text{ nm}$ 间最大荧光强度, 代表类蛋白物质相对浓度^[23,24]; 自生源指数 (biological index, BIX) 为 $E_x = 310\text{ nm}$, E_m 为 380 nm 与 430 nm 处荧光强度比值^[23], 衡量新生 (自生源) DOM 的相对贡献, $BIX > 1.0$ 以新近自生源为主, $0.6\sim 0.7$ 之间新近自生源比例较少^[25]; 荧光指数 (fluorescence index, FI) 为 $E_x = 370\text{ nm}$, E_m 为 450 nm 和 500 nm 处的荧光强度比值, 表征 DOM 腐殖质来源: $FI > 1.9$ 主要为内源 (微生物、藻类活动) 产生, < 1.4 主要为外源输入^[26,27].

紫外-可见吸收光谱及三维荧光光谱参数表征 DOM 的结构及来源等特征, 流域人工表面覆盖率的大小反映河流城镇化高低. 城镇化影响营养元素及 DOM 的陆源输入, 进而影响河流 DOM 的来源及组分特征. 本文通过比较分析不同城镇化程度河流 DOM 光谱学特征, 揭示城镇化水平对河流 DOM 的影响.

本文河流采样点位置及流域土地利用图运用 Arcgis 10.3 绘制, 采用 SPSS 21.0 进行相关性分析与显著性检验, 冗余分析运用 Canoco 5.0, 图表制作运用 Origin 9.0 和 Microsoft Excel 2010.

2 结果与讨论

2.1 河流 DOM 浓度变化

桃花溪、南河和普里河的 DOM 和 CDOM 浓度的空间变化如表 2 和图 2 所示, 用 DOC 表示河流 DOM 浓度, $a(355)$ 表示 CDOM 浓度^[28]. DOM、CDOM 浓度为桃花溪 > 南河 > 普里河, 与河流城镇化高低一致. 桃花溪城镇化水平最高, 人为扰动最强, 氮磷浓度最高 (表 1), 浮游生物活跃, 导致其 DOC 最高. DOC 含量中 CDOM 相对浓度 (CDOM/DOC) 大小为南河 < 桃花溪 < 普里河. 普里河 CDOM 占比最高, 通常陆源 DOM 含有更多 CDOM 组分^[29]. 南河无色 DOM 占比最高. 河流全部样点的相关分析表明 (表 3), CDOM 和 DOC 极显著正相关 ($P < 0.01$), 与 Yang 等^[30] 对中国台湾河口的研究结果类似. CDOM/DOC 与 DOC 极显著负相关 ($P < 0.01$), 无色 DOM 在 DOC 变化中占有重要的比例. 无色 DOM 来源为浮游植物降解、CDOM 吸收紫外辐射光漂白^[15].

自上游至下游, 各河流城镇化水平增强. DOC 沿水流方向逐渐升高, 与沿岸城镇化增高趋势一致,

说明光降解、微生物降解和吸附-解析等消耗过程并未主导 DOM 格局. CDOM 浓度沿水流方向的变化趋势各异, 原因为流域城镇化水平不同, 沿岸生态系统及土地利用多样, CDOM 输入、生成及耗损过程复杂. 但整体上, 城镇化高的下游 CDOM 浓度高于上游. THX-1、THX-2 受长寿城区工业、生活污水影响, 氮、磷含量高 (NH_4^+-N 浓度高于国家 V 类水质标准), DO 值低, DOC 和 $a(355)$ 高.

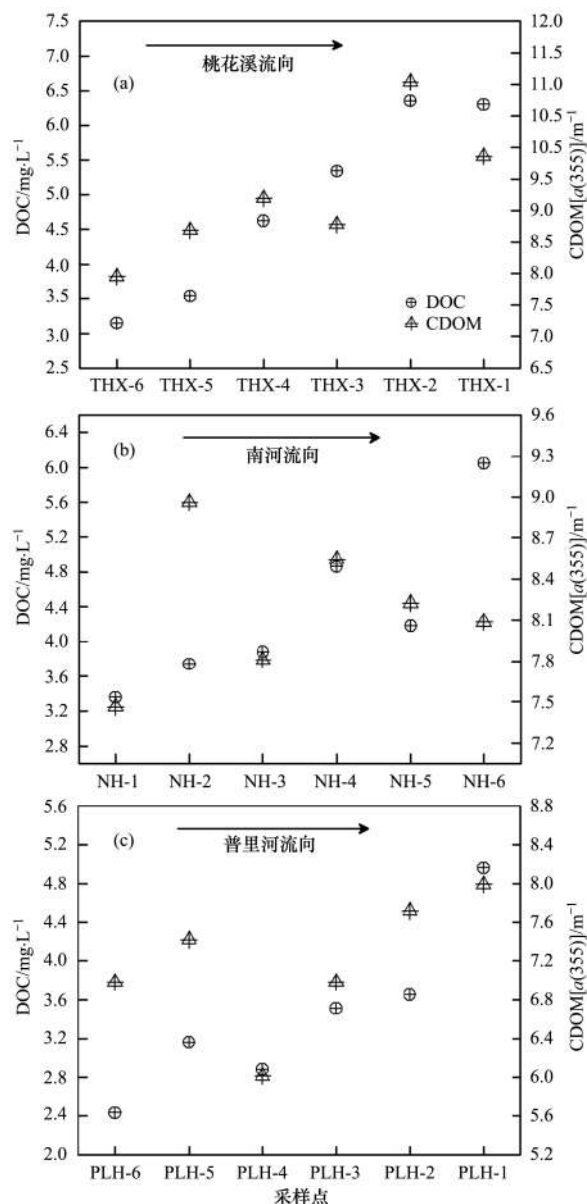


图2 河流 DOC 和 CDOM 浓度

Fig. 2 Changes of DOC and CDOM concentrations in rivers

2.2 紫外-可见吸收光谱特征

不同城镇化河流 DOM 的结构和组分特征具有差异性. 桃花溪、南河和普里河 SUVA_{254} 、 SUVA_{260} 、 SUVA_{280} 和 $S_{275\sim 295}$ 的空间分布见表 2 和图 3. SUVA_{254} 、 SUVA_{260} 和 SUVA_{280} 均值大小为普里河 > 南河 > 桃花溪, 表明 DOM 腐殖化程度、疏水性组分和芳香度均与城镇化程度相反. 城镇化最低的普里

表 2 河流 DOM 各指标均值及范围描述统计¹⁾

Table 2 Descriptive statistics for average and range of DOM characteristics in rivers

指标	桃花溪		南河		普里河	
	均值	范围	均值	范围	均值	范围
DOC/mg·L ⁻¹	4.88 ± 1.24	3.15 ~ 6.35	4.35 ± 0.89	3.36 ~ 6.05	3.43 ± 0.79	2.43 ~ 4.96
CDOM/m ⁻¹	9.25 ± 0.98	7.95 ~ 11.03	8.18 ± 0.48	7.46 ~ 8.96	7.18 ± 0.64	6.01 ~ 7.99
CDOM/DOC/L·(mg·m) ⁻¹	1.98 ± 0.38	1.56 ~ 2.52	1.95 ± 0.34	1.34 ~ 2.40	2.171 ± 0.38	1.61 ~ 2.87
SUVA ₂₅₄ /L·(mg·m) ⁻¹	9.20 ± 1.49	7.26 ~ 11.40	9.23 ± 1.81	5.71 ~ 11.32	10.03 ± 2.72	6.28 ~ 15.08
SUVA ₂₆₀ /L·(mg·m) ⁻¹	8.82 ± 1.43	6.96 ~ 10.96	8.86 ± 1.74	5.48 ~ 10.85	9.71 ± 2.62	6.07 ~ 14.57
SUVA ₂₈₀ /L·(mg·m) ⁻¹	7.46 ± 1.26	5.88 ~ 9.31	7.60 ± 1.48	4.74 ~ 9.28	8.41 ± 2.22	5.29 ~ 12.53
S ₂₇₅₋₂₉₅ /nm ⁻¹	0.012 8 ± 0.000 8	0.011 2 ~ 0.013 6	0.012 9 ± 0.000 5	0.012 2 ~ 0.013 6	0.011 7 ± 0.000 7	0.010 7 ~ 0.012 7
E2/E4	12.53 ± 2.44	9.57 ~ 16.26	12.62 ± 0.97	11.04 ~ 14.32	11.29 ± 1.23	9.01 ~ 13.11
E4/E6	2.31 ± 0.47	1.74 ~ 2.94	2.20 ± 0.18	1.85 ~ 2.35	2.30 ± 0.23	1.88 ~ 2.64
E3/E4	5.15 ± 0.40	4.56 ~ 5.80	5.39 ± 0.21	5.10 ~ 5.78	5.35 ± 0.37	4.78 ~ 5.84
Fn(280)/AU	670.2 ± 275.81	247.5 ~ 1 134.0	570.23 ± 159.58	387.4 ~ 832.5	376.88 ± 106.51	229.9 ~ 562.5
FI	1.715 7 ± 0.056 6	1.638 0 ~ 1.809 6	1.716 5 ± 0.018 7	1.690 7 ~ 1.749 3	1.757 1 ± 0.084 4	1.674 9 ~ 1.933 0
BIX	0.85 ± 0.04	0.81 ~ 0.92	0.84 ± 0.03	0.81 ~ 0.90	0.83 ± 0.03	0.80 ~ 0.87

1) CDOM 浓度差异性极显著 ($P < 0.01$), $S_{275-295}$ 差异性显著 ($P < 0.05$)

河流域林地、草地土壤腐殖质发育,陆源输入含有不饱和碳-碳键和富含酚类物质、苯胺衍生物、苯甲酸、多烯和多环芳烃等芳香性的非极性疏水结构有机质有关。桃花溪流域人工表面占比最高且多耕地,人为陆源输入导致 DOM 的低腐殖化和芳构化程度及高亲水性组分比例。桃花溪、南河和普里河单条河流腐殖化程度(SUVA₂₅₄)、疏水性组分(SUVA₂₆₀)和芳构化程度(SUVA₂₈₀)沿水流方向的空间变化均极显著正相关($R^2 > 0.990$, $P < 0.01$)。三条河流 SUVA₂₅₄、SUVA₂₈₀ 和 SUVA₂₆₀ 大体呈沿水流方向下降的趋势(图 3),与沿流向城镇化增高的趋势相反,主要归功于城镇化背景下人类活动引起的 DOM 和营养元素的输入及 DOM 的自然损耗过程。河流 $S_{275-295}$ 均值为南河 > 桃花溪 > 普里河,南河 DOM 的平均分子量最小。各河流 $S_{275-295}$ 沿水流方向无明显变化趋势,城镇化最高的

桃花溪 $S_{275-295}$ 范围最大(图 3)。

E2/E4、E4/E6 和 E3/E4 变化格局如表 2 和图 4。E3/E4 均值为南河 > 普里河 > 桃花溪,且都大于 3.5,表明 DOM 均以富里酸为主。E2/E4 均值大小为南河 > 桃花溪 > 普里河,与 $S_{275-295}$ 均值大小顺序相同,普里河 DOM 外源性最强且分子量最大,南河内源 DOM 相对贡献最大、分子量最小。DOM 苯环 C 骨架的聚合程度(E4/E6)差异不显著($P > 0.05$)。各河流 E2/E4、E4/E6 和 E3/E4 沿水流方向的空间分布较为一致(图 4),有显著的正相关关系($P < 0.05$)(表 3)。河流 E2/E4、CDOM 和 $S_{275-295}$ 两两显著正相关($P < 0.05$)。河流内源生成的有机质,苯环 C 骨架的聚合度较低,富里酸比例高。陆源输入的 DOM 具有高芳香性碳含量,与来自植物和土壤的有机质含有单宁酸类或腐殖质类物质有关^[20]。

表 3 河流 DOM 紫外-可见吸收光谱指标相关性分析¹⁾ ($n = 18$)Table 3 Correlation analysis among different UV-Vis absorption spectra special indices of DOM in rivers ($n = 18$)

	DOC	CDOM	CDOM/DOC	$S_{275-295}$	SUVA ₂₅₄	SUVA ₂₆₀	SUVA ₂₈₀	E2/E4	E3/E4	E4/E6
DOC	1	0.764 **	-0.866 **	0.422	-0.779 **	-0.790 **	-0.821 **	0.422	0.058	0.236
CDOM		1	-0.387	0.686 **	-0.317	-0.334	-0.387	0.543 *	0.041	0.289
CDOM/DOC			1	-0.138	0.944 **	0.947 **	0.954 **	-0.247	-0.074	-0.191
$S_{275-295}$				1	0.080	0.061	0.008	0.733 **	0.467	0.395
SUVA ₂₅₄					1	1.000 **	0.996 **	-0.016	0.150	-0.031
SUVA ₂₆₀						1	0.998 **	-0.030	0.146	-0.036
SUVA ₂₈₀							1	-0.072	0.130	-0.068
E2/E4								1	0.790 **	0.737 **
E3/E4									1	0.556 *
E4/E6										1

1) * 表示在 $P < 0.05$ 水平上显著相关, ** 表示在 $P < 0.01$ 水平上极显著相关

与已有研究结果比较(表 4),三峡库区桃花溪、南河和普里河 3 条河流 DOM 浓度、CDOM 浓度与气候、地理条件相似的三峡库区长寿湖^[13]较接近。河流 DOM 腐殖化程度及分子量均略高于长寿湖。3

条河流为长江支流,其 CDOM 浓度明显高于长江口口外海域^[33]。桃花溪、南河和普里河的 CDOM 浓度、DOM 腐殖化程度和分子量均明显高于高原河流湟水、无定河^[8],主要是因为三峡库区属亚热带

季风性湿润气候,降雨充沛,土壤中大分子结构腐殖质含量高,陆源输入导致河流 DOM 的组分特性.

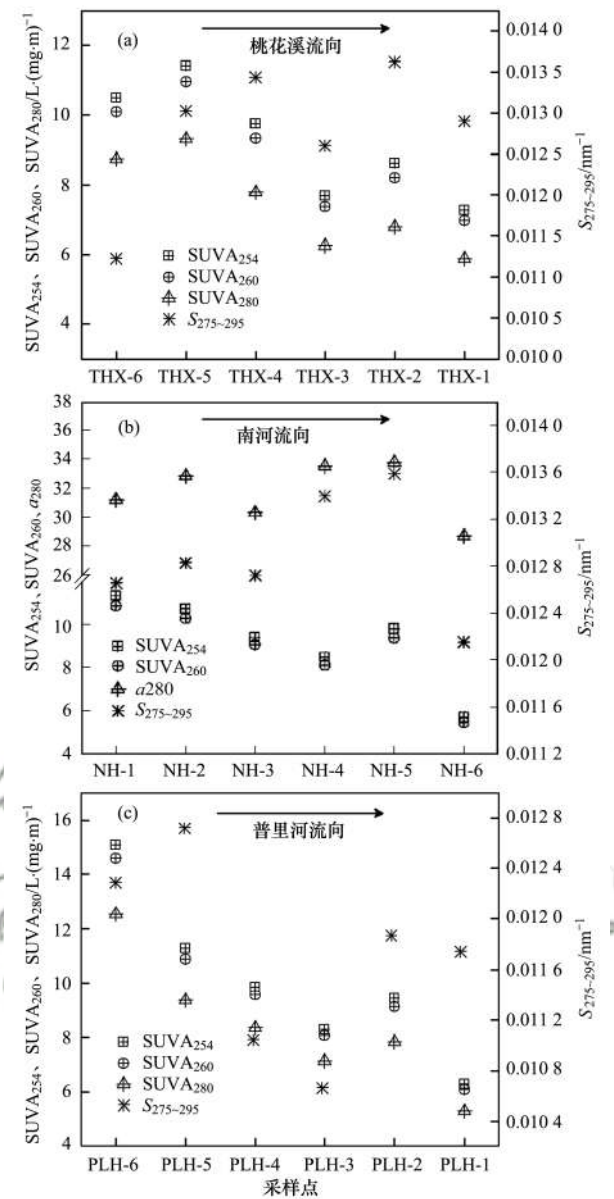


图3 河流 $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{260}$ 、 $SUVA_{280}$ 和 $S_{275-295}$ 值
Fig. 3 $SUVA_{254}$, $SUVA_{260}$, $SUVA_{280}$, and $S_{275-295}$ values of rivers

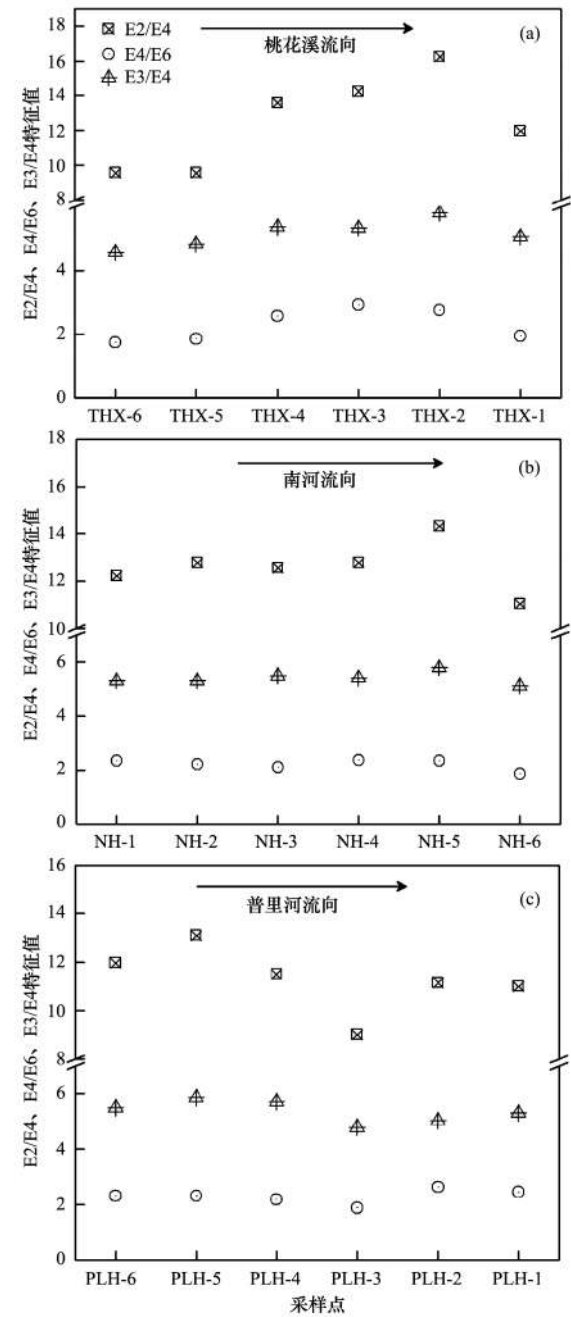


图4 河流 E2/E4、E4/E6、E3/E4 特征值
Fig. 4 Values of E2/E4, E4/E6, and E3/E4 in rivers

表4 不同水体 DOM 浓度及紫外-可见光谱指标对比

水体	DOC	CDOM	$SUVA_{254}$	$S_{275-295}$	文献
	/mg·L ⁻¹	/m ⁻¹	/L·(mg·m) ⁻¹	/nm ⁻¹	
中国长寿湖	3.76 ~ 23.73	1.39 ~ 11.64	1.00 ~ 6.91	0.015 ~ 0.025	[13]
巴西 Barra Bonita Reservoir 湖	19.22	—	2.1	—	[31]
中国太湖	3.00 ~ 6.34	1.64 ~ 4.36	—	—	[32]
中国长江口口外海域	— ²⁾	0.01 ~ 3.09	—	0.01 ~ 0.06	[33]
中国辽河流域	8.13 ~ 31.85	2.537 ~ 12.174	0.70 ~ 5.63	0.0173 ~ 0.0187	[7]
中国湟水	5.06	0.65	1.06 ¹⁾	0.018	[8]
中国无定河	3.77	1.47	2.66 ¹⁾	0.016	[8]
桃花溪	4.88	9.25	9.20	0.0128	本研究
南河	4.35	8.18	9.23	0.0129	本研究
普里河	3.43	7.18	10.03	0.0117	本研究

1) 原文中 $SUVA_{254}$ 计算方法为 $A(254)/[DOC]$, 与本研究直接比较需 $\times 2.303$ 进行校正; 2) “—”表示原文未给出

2.3 荧光特征参数

荧光特征参数可表征 DOM 的来源、类蛋白成分等信息, 荧光特征参数的空间分布格局见表 2 和图 5. $F_n(280)$ 和 BIX 均值及范围大小均为桃花溪 > 南河 > 普里河, 与城镇化高低一致. 桃花溪 DOM 的类蛋白质物质相对浓度及新近自生源贡献最高, 普里河最低. 三条河流 BIX 均值在 0.7 ~ 1.0 之间, 各河流 DOM 受新近自生源和外来源共同影响. 现有研究认为类蛋白质荧光物质多为自生源, 成分为色氨酸、酪氨酸等含芳香结构的氨基酸^[15]. 本研究中三峡库区高城镇化下的人类活动导致河流 DOM 类蛋白物质的平均相对浓度及变化范围更大, DOM 自生源特性及变化范围也更大(图 6). 河流内部, 高 BIX 值多为城镇化较高的下游样点. 综上, 城镇化水平高的河流 DOM 新近自生源特性、类蛋白质物质相对浓

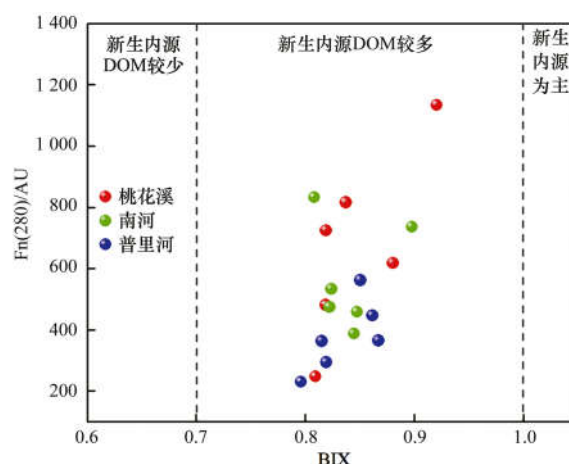


图 6 河流 DOM 的 $F_n(280)$ -BIX 分布

Fig. 6 Distribution of $F_n(280)$ -BIX in rivers

度较高.

FI 均值大小顺序为桃花溪 < 南河 < 普里河(表 2), 差异不显著 ($P > 0.05$), 三条河流 FI 均值为 1.715 7 ~ 1.757 1 (更接近 1.9), 故 DOM 腐殖质来源均为外源输入、微生物和藻类活动产生两种方式混合, 以内源(微生物、藻类活动)产生为主. 河流城镇化水平越高, FI 均值越小, $SUVA_{254}$ 均值越小, 故城镇化低的河流, 腐殖化程度高、腐殖质的内源性更强. 河流内部, 城镇化低的上游 FI 值普遍较低(图 5), 表明城镇化高的下游 DOM 腐殖质的内源性更强.

2.4 水质参数与 DOM 光谱特征

河流水质参数与 DOM 光谱特征参数的冗余分析(RDA)结果见图 7. 桃花溪第一和第二排序轴特征值分别为 0.5934 和 0.2238, 南河前两排序轴特征值为 0.581 5 和 0.243 7, 普里河为 0.452 1 和 0.326 8, simple term effects 分析结果表明 DOC、DTN 是桃花溪 DOM 光谱特征的主要影响因子, 解释度分别为 56.0% ($P < 0.01$)、50.5% ($P < 0.05$); DOC、DTP 是南河 DOM 光谱特征的主要影响因子, 解释度为 49.6% ($P < 0.05$)、23.0%; 普里河 DOC、DTN 是主要影响因子, 解释度为 37.4% ($P < 0.05$)、31.5%. 桃花溪 FI 与 EC、DOC 正相关, 与 DO 负相关; $CDOM/DOC$ 与 NH_4^+-N 、DTN 负相关. 南河 DOC 与 BIX 正相关, FI 与 DTP 正相关, EC 与 $S_{275-295}$ 、E3/E4 正相关. 普里河 $a(355)$ 、E4/E6 与 DTN 正相关, $NO_3^- - N$ 与 FI 正相关, DTP 与 DOC、BIX 正相关. DOC 为各河流影响 DOM 光谱特征的最主要环境因子, 解释度大小为桃花溪 > 南河 > 普里河, 与城镇化高低一致.

3 结论

(1) 三峡库区河流随城镇化程度增加, DOM 浓

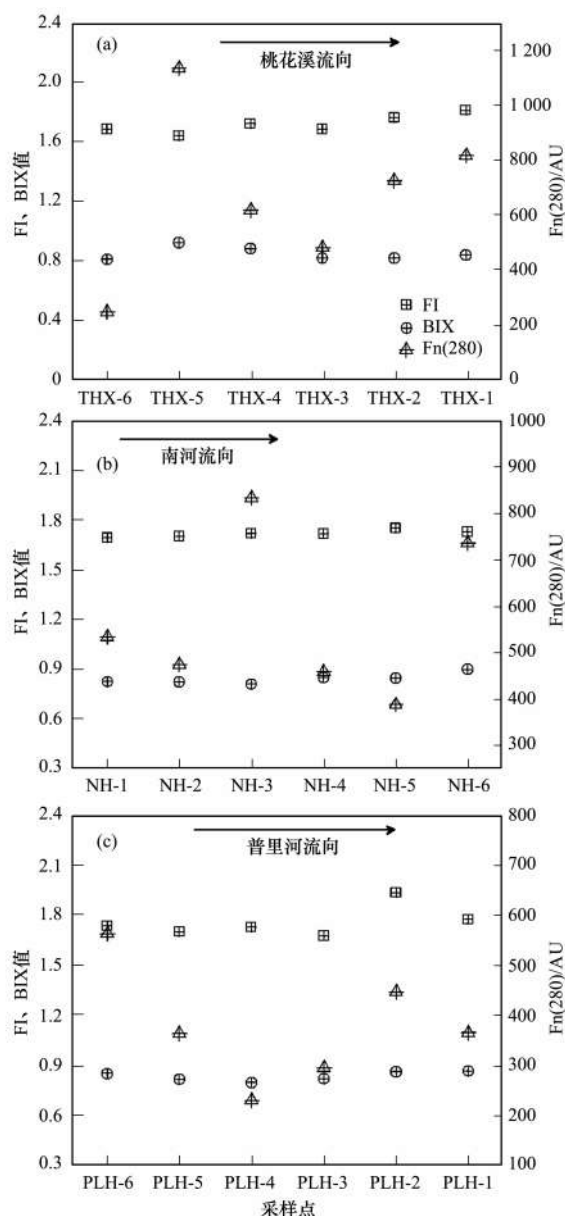


图 5 河流 FI、BIX 和 $F_n(280)$ 特征值

Fig. 5 FI, BIX, and $F_n(280)$ values in rivers

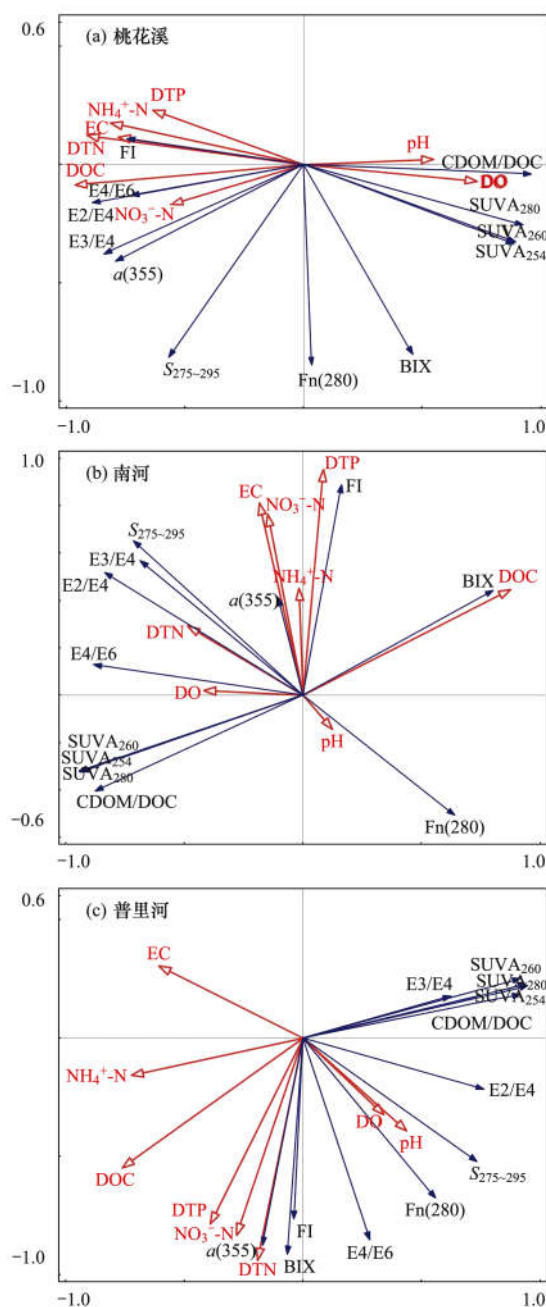


图7 河流水质参数与 DOM 光谱特征的冗余分析

Fig. 7 Redundancy analysis of water quality parameters and DOM spectral characteristics

度和 CDOM 浓度增大,河流 DOM 的腐殖化和芳香化程度及疏水性组分降低,DOM 中类蛋白质相对浓度增高,DOM 的新近自生源特性增强.

(2) 三峡库区城镇化背景下,河流 CDOM、E2/E4 和 $S_{275-295}$ 两两正相关. DOM 的腐殖化程度 ($SUVA_{254}$)、芳香性组分 ($SUVA_{280}$) 及疏水性结构 ($SUVA_{260}$) 的空间变化显著正相关. 河流 E2/E4、E3/E4 和 E4/E6 显著正相关. 单条河流 DOM 的腐殖化程度、芳香性组分和疏水性结构沿水流方向随城镇化水平升高而降低. 城镇化水平高的下游其 DOM 及 CDOM 浓度、DOM 新生自生源特性及腐殖

质内源性较上游高.

(3) 三峡库区不同城镇化河流桃花溪、南河、普里河 E3/E4 均大于 3.5, DOM 成分以富里酸类为主,河流 FI 均值为 1.7157 ~ 1.7571, DOM 腐殖质来源均为外源输入和内源(藻类、微生物)产生两种方式混合,且以内源为主;河流 BIX 均值为 0.83 ~ 0.85, DOM 受新近自生源和外源共同影响.

参考文献:

- [1] Wang L Y, Wu F C, Zhang R Y, *et al.* Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China plateau [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(5): 581-588.
- [2] Chen M L, Jaffé R. Photo- and bio-reactivity patterns of dissolved organic matter from biomass and soil leachates and surface waters in a subtropical wetland [J]. *Water Research*, 2014, **61**: 181-190.
- [3] 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.
- [4] 赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 等. 黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4105-4113.
Zhao X T, Li S, Wang Z W, *et al.* Composition, spatial distribution characteristics and source analysis of chromophoric dissolved organic matter in the Lanzhou reach of the Yellow river [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4105-4113.
- [5] 梁梦琦, 邵美玲, 曹昌丽, 等. 城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2095-2103.
Liang M Q, Shao M L, Cao C L, *et al.* Characteristics of dissolved organic matter (DOM) and relationship with dissolved heavy metals in a Peri-urban and an urban river [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2095-2103.
- [6] 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**: 435-446.
- [7] 邵田田, 李柳阳, 王涛, 等. 辽河流域河流秋季 CDOM 光学特性及影响因素研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(4): 1558-1568.
Shao T T, Li L Y, Wang T, *et al.* CDOM optical characteristics and influences factors affected on them for rivers in Liaohe River watershed in autumn [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(4): 1558-1568.
- [8] 王涛, 邵田田, 梁晓文, 等. 夏季高原河流 CDOM 光学特性、组成及来源研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(3): 668-678.
Wang T, Shao T T, Liang X W, *et al.* Optical characteristics, composition and sources of colored dissolved organic matter in plateau rivers in summer [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(3): 668-678.
- [9] 曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 等. 城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性: 以宁波市北仑区芦江为例 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1560-1567.
Cao C L, Liang M Q, He G Y, *et al.* Fluorescent dissolved organic matter and its correlation with water quality in a urban river: a case study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo [J].

- Environmental Science, 2018, **39**(4): 1560-1567.
- [10] 于会彬, 高红杰, 宋永会, 等. 城镇化河流 DOM 组成结构及与水质相关性研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(2): 435-441.
- Yu H B, Gao H J, Song Y H, *et al.* Study on composition structure of DOM and its correlation with water quality in an urbanized river[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(2): 435-441.
- [11] 闫金龙, 江韬, 高洁, 等. 两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 869-878.
- Yan J L, Jiang T, Gao J, *et al.* Characteristics of absorption and fluorescence spectra of dissolved organic matter from confluence of rivers: case study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River[J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 869-878.
- [12] 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.
- [13] 江韬, 卢松, 王齐磊, 等. 三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2073-2081.
- Jiang T, Lu S, Wang Q L, *et al.* Absorption spectral characteristic dynamics of dissolved organic matter (DOM) from a typical reservoir lake in inland of three gorges reservoir areas: implications for Hg species in waters [J]. Environmental Science, 2016, **37**(6): 2073-2081.
- [14] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(2): 359-372.
- He W, Bai Z L, Li Y L, *et al.* Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(2): 359-372.
- [15] 张运林. 湖泊光学研究进展及其展望[J]. 湖泊科学, 2011, **23**(4): 483-497.
- Zhang Y L. Progress and prospect in lake optics: a review[J]. Journal of Lake Sciences, 2011, **23**(4): 483-497.
- [16] 李鸣晓, 何小松, 刘骏, 等. 鸡粪堆肥水溶性有机物特征紫外吸收光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, **30**(11): 3081-3085.
- Li M X, He X S, Liu J, *et al.* Study on the characteristic UV absorption parameters of dissolved organic matter extracted from chicken manure during composting [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, **30**(11): 3081-3085.
- [17] Dilling J, Kaiser K. Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry [J]. Water Research, 2002, **36**(20): 5037-5044.
- [18] 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.
- [19] Hansen A M, Kraus T E C, Pellerin B A, *et al.* Optical properties of dissolved organic matter (DOM): effects of biological and photolytic degradation [J]. Limnology and Oceanography, 2016, **61**(3): 1015-1032.
- [20] Jaffé R, Boyer J N, Lu X, *et al.* Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis[J]. Marine Chemistry, 2004, **84**(3-4): 195-210.
- [21] Artinger R, Buckau G, Geyer S, *et al.* Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon[J]. Applied Geochemistry, 2000, **15**(1): 97-116.
- [22] 占新华, 周立祥, 沈其荣, 等. 污泥堆肥过程中水溶性有机物光谱学变化特征[J]. 环境科学学报, 2001, **21**(4): 470-474.
- Zhan X H, Zhou L X, Shen Q R, *et al.* The spectroscopic changes characterizations of dissolved organic matter during composting sludge[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, **21**(4): 470-474.
- [23] 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.
- [24] Zhang Y L, Liu M L, Qin B Q, *et al.* Photochemical degradation of chromophoric-dissolved organic matter exposed to simulated UV-B and natural solar radiation[J]. Hydrobiologia, 2009, **627**(1): 159-168.
- [25] 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.
- [26] 胡琼丹, 王华静, 李锦, 等. 太湖秋季入湖水源中 DOM 的光谱学特征及通量[J]. 环境科学与技术, 2015, **38**(3): 152-158.
- Hu Q D, Wang H J, Li J, *et al.* Various inflows to Taihu Lake in autumn: spectroscopy characteristics and DOM flux [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(3): 152-158.
- [27] 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.
- [28] Hong H S, Wu J Y, Shang S L, *et al.* Absorption and fluorescence of chromophoric dissolved organic matter in the Pearl River Estuary, South China[J]. Marine Chemistry, 2005, **97**(1-2): 78-89.
- [29] 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.
- [30] Yang L Y, Hong H S, Chen C T A, *et al.* Chromophoric dissolved organic matter in the estuaries of populated and mountainous Taiwan[J]. Marine Chemistry, 2013, **157**: 12-23.
- [31] Bittar T B, Stubbins A, Vieira A A H, *et al.* Characterization and photodegradation of dissolved organic matter (DOM) from a tropical lake and its dominant primary producer, the cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* [J]. Marine Chemistry, 2015, **177**: 205-217.
- [32] Yao X, Zhang Y L, Zhu G W, *et al.* Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries[J]. Chemosphere, 2011, **82**(2): 145-155.
- [33] 闫丽红, 陈学君, 苏荣国, 等. 2010 年秋季长江口口外海域 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.

CONTENTS

Concentration Characteristics and Assessment of Model-Predicted Results of PM _{2.5} in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, LIU Bing, <i>et al.</i> (5191)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During the Heating Period of 2016-2017 in the Eastern Part of the North China Plain	ZHANG Yi-qin, WANG Jie, GAO Jian, <i>et al.</i> (5202)
Change in Characteristics of Pollution Gas and Water-soluble Ions at Different Development Stages of Haze	WANG Zhen-bin, LIU An-kang, LU Wen, <i>et al.</i> (5213)
Exposure Levels, Sources, and Health Risks of Heavy Metal Components of PM _{2.5} in Housewives in Rural Shanghai	LUO Ran-ran, DAI Hai-xia, ZHANG Yun-hui, <i>et al.</i> (5224)
Measuring the Condensable Particle Matter from a Stationary Source	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, WANG Gang, <i>et al.</i> (5234)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics of Furniture Manufacturing Enterprises and the Influence on the Atmospheric Environment	ZHANG Jia-mi, ZENG Chun-ling, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (5240)
VOCs Emission Inventory and Impact Range Simulation of Antibiotic Enterprises	ZHU Tao, LÜ Yi-rong, BIAN Wen-jing, <i>et al.</i> (5250)
Effects of Vehicle Emissions on Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Road Dust in Xinxiang	LI Qi-lu, WU Jin-tao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5258)
Pollution Characteristics and Exposure Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Road Dust, Chengdu	FANG Shu-hong, ZHU He-xiang, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (5265)
Characteristics of Stable Isotopes and Analysis of Water Vapor Sources of Precipitation at the Northern Slope of the Qilian Mountains	ZHANG Bai-juan, LI Zong-xing, WANG Yu, <i>et al.</i> (5272)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Source Water of the Nanjing Reach of the Yangtze River	FENG Meng-juan, ZHANG Qin, SONG Ning-hui, <i>et al.</i> (5286)
Effects of Different Coagulants on Co-manganese Oxides Filter Media for Removing Ammonium and Manganese from Surface Water in Summer and Autumn	CHENG Li-jie, HUNAG Ting-lin, CHENG Ya, <i>et al.</i> (5294)
Disinfection By-products and the Relevant Health Risk in the Water Supply System in H City of Zhejiang Province	LIU Jun-ping, YU Jian-quan, LI Qing-song, <i>et al.</i> (5302)
Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter in Rivers of the Three Gorges Reservoir Area Under the Background of Urbanization	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (5309)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Natural Rivers of Western Sichuan Plateau	LIU Yan-yang, SUN Hui, LIU Chen, <i>et al.</i> (5318)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses and Runoff in a Typical Purple Soil Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	CAO Rui-xia, LIU Jing, DENG Kai-kai, <i>et al.</i> (5330)
Responses of Riverine Phosphorus Exports to Land Use and Hydrological Regime in the Jiulong River Watershed	HUANG Ya-ling, TANG Li, HUANG Jin-liang, <i>et al.</i> (5340)
Effects of Land Use Types at Different Spatial Scales on Water Quality in Poyang Lake Wetland	FANG Na, LIU Ling-ling, YOU Qing-hui, <i>et al.</i> (5348)
Environmental Significance of Phosphorus Fractions of Phytoplankton-and Macrophyte-Dominated Zones in Taihu Lake	GENG Xue, WEN Shuai-long, SUN Pei-rong, <i>et al.</i> (5358)
Spatial Distribution and Pollution Evaluation of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Sediments of Zhushan Bay at Taihu Lake	FANG Jia-qi, QI Chuang, ZHANG Xin-hou, <i>et al.</i> (5367)
Effect of Rainfall Intensity on the Content of Nitrogen and Phosphorus Components in Plateau Areas: A Case Study of the Fengyu River Watershed	LI Xiao-hong, LEI Qiu-liang, ZHOU Jiao-gen, <i>et al.</i> (5375)
Water Purification Effect and Saline-alkali Tolerance Improvement Mechanism of <i>Suaeda salsa</i> in the Estuary Area	WU Dan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, <i>et al.</i> (5384)
Concentration-dependent Accumulation and Translocation of PFASs by Wetland Plant <i>Alisma orientale</i>	WANG Tuan-tuan, LI Bei-bei, WANG Sai, <i>et al.</i> (5394)
Occurrence of Denitrifying Dephosphatation in a Hybrid Constructed Wetland System and Its Stability	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, LI Qing-fei, <i>et al.</i> (5401)
Comparison of the Control of Sedimentary Phosphorus Release Using Zirconium-, Lanthanum-, and Lanthanum/Zirconium-Modified Zeolites as Sediment Amendments	LIU Ting, ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5411)
Effect of Biochar Structure on Adsorption Characteristics of Ammonia Nitrogen	CHEN Mei, WANG Fang, ZHANG De-li, <i>et al.</i> (5421)
Effect of Dissolved Oxygen on Partial Nitrification of Suspended and Attached Growth Systems	WANG Si-yu, LIU Ling-jie, WANG Fen, <i>et al.</i> (5430)
Effects of Different Intermittent Aeration Strategies on the Start-up of SNAD Process	LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, <i>et al.</i> (5438)
Operational Performance and Microbiological Characteristics of an Iron-Salt Denitrification Reactor in Co-substrate Mode	WANG Ru, LIU Meng-yu, LIU Bing-yin, <i>et al.</i> (5446)
Effect of Step Aeration on a Municipal Sewage Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WEI Zi-qing, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (5456)
Improvement of the Dewaterability of Excess Activated Sludge with Mixed Yeasts by Degrading Extracellular Polymeric Substances	YU Xin-yi, XIANG Jin-hao, LIU Ying, <i>et al.</i> (5465)
Influence of Land Use Change on Ecosystem Service Value Based on GEE in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 1998 to 2018	LOU Pei-qing, FU Bo-lin, LIN Xing-chen, <i>et al.</i> (5473)
Assessment of Soil Quality in Coastal Tidal Flat Reclamation Areas Based on MDS-TOPSIS Model	XIE Xue-feng, PU Li-jie, ZHU Ming, <i>et al.</i> (5484)
Effect of Increasing Tidewater Inundation on Porewater Geochemistries and CO ₂ and CH ₄ Effluxes in the Tidal Freshwater Marshes of the Minjiang River Estuary, Southeast China	LI Jing, HUANG Jia-fang, LUO Min, <i>et al.</i> (5493)
Methane Emission Characteristics and Its Influencing Factors over Aquaculture Ponds	WANG Jiao, XIAO Wei, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (5503)
Effect of Fertilization on Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in a Sorghum Field	YAN Jun-xia, ZHANG Yuan, JIAO Xiao-yan (5515)
Land Safety Zoning Method in High-Selenium and High-Cadmium Areas	WANG Rui, HOU Wan-ling, LI Yu-tong, <i>et al.</i> (5524)
Remediation Effects of Different Composite Materials on Cadmium-Contaminated Farmland Soil	CHEN Shu-lan, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (5531)
Hydrocalumite Passivation Effect and Mechanism on Heavy Metals in Different Cd-Contaminated Farmland Soils	WU Qiu-mei, LIU Gang, WANG Hui-feng, <i>et al.</i> (5540)
Effects of Different Land Use Types on Microbial Community Diversity in the Shizishan Mining Area	HUANG Jian, ZHU Xu-yan, LU Jin, <i>et al.</i> (5550)
Effects of Conversion of Forest to Arable Land on the Abundance and Structure of the <i>cbbL</i> -Harboring Bacterial Community in Albic Soil of the Hilly Region of Northeast China	WANG Rui, WU Xian, LI Gang, <i>et al.</i> (5561)
Thoughts on and Construction of a Risk Management and Control System for Contaminated Sites in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	CHANG Chun-ying, DONG Min-gang, DENG Yi-rong, <i>et al.</i> (5570)
Visualized Quantitative Research of Soil Pollution in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	ZHANG Ning, ZHANG Sheng, YANG Hai-chao, <i>et al.</i> (5581)
Characteristics and Environmental Impacts of Materials Stored in Municipal Solid Waste Landfills: A Case Study of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	MA Shi-jun, ZHOU Chuan-bin, YANG Guang, <i>et al.</i> (5593)
Heavy Metal Contamination and Migration in Correspondence of an Electroplating Site on the Hilly Lands of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, China	HOU Wen-juan, GONG Xing, ZHAN Ze-bo, <i>et al.</i> (5604)
Pollution Characteristics and Migration of BTEX at a Chemical Contaminated Site in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DENG Yi-rong, LU Hai-jian, DONG Min-gang, <i>et al.</i> (5615)
Immobilization Impact of Goethite-Fulvic Acid Composites on Pb-Cd Contaminated Soil	LIU Qian-jun, LI Xiang, ZHOU Yang-mei, <i>et al.</i> (5623)
Mobilization of Heavy Metals in a Soil-Plant System and Risk Assessment in the Dabaoshan Mine Area, Guangdong Province, China	CHEN Jie-yi, LIU Guang-bo, CUI Jin-li, <i>et al.</i> (5629)
Calculation of the Soil Risk Control Value through a Hydrus-1D Model for Groundwater Protection	LIN Ting, LUO Fei, ZHU Yan, <i>et al.</i> (5640)
INDEX HUANJING KEXUE CONTENTS 2019, Vol. 40	(5659)