

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)

川西高原河流水体 CDOM 的光化学降解特性

刘堰杨¹, 孙辉^{1*}, 刘琛², 王小沁¹

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川省土壤环境保护工程技术中心, 成都 610065; 2. 中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041)

摘要: 川西高原部分河流溶解性有机碳 (DOC) 含量极高, 因有色溶解性有机质 (CDOM) 具有独特光学特性, 其光降解特征与规律对于分析高寒区天然水体 DOC 动态及区域水-陆碳循环具有重要的环境意义。本文选取川西高原两种主要地貌类型的河流共 5 条, 即高山峡谷区河流杂谷脑河、抚边河及岷江, 丘状高原区河流白河、黑河, 对河流水体 CDOM 三维荧光光谱 (EEMs) 与紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis) 采用平行因子分析 (PARAFAC) 与二维相关光谱 (2D-COS) 进行分析。结果表明: ① 白河和黑河 CDOM 的 5 d 降解率分别为 64.85% 和 63.43%, 光降解速率常数分别为 0.167 d^{-1} 和 0.173 d^{-1} ; 抚边河 CDOM 浓度低 (0.71 m^{-1}) 光降解现象不明显, 杂谷脑河和岷江 CDOM 光降解行为较为复杂; ② 在光降解过程中, 除岷江外其余 4 条河流荧光溶解性有机质 (FDOM) 内源特征 (FI) 逐渐减弱, 黑河和白河 CDOM 芳香性、疏水性特征 (SUVA_{254} 和 SUVA_{260}) 及腐殖化程度 (HIX_a) 逐渐降低; ③ 川西高原 5 条河流中 FDOM 组分均呈 2 类 4 个组分, 即 C1 (275/310 nm, 类酪氨酸)、C2 [280 (<250)/400 nm, UVA 类腐殖质] 和 C3 (255/440 nm, UVA 类腐殖质)、C4 [270(360)/492 nm, UVA 类腐殖质], 类腐殖质 FDOM 较易光降解; ④ 5 条河流中 UVA 类腐殖质 FDOM (尤其是 500 nm 发射波段) 光降解反应先于类酪氨酸物质; 丘状高原河流中 UVA 类腐殖质 FDOM 对于光照的敏感度大于高山峡谷区河流; ⑤ 白河的主成分分析中识别出了 2 个因子, 解释了这些参数变化的 87.28%, 反映了光降解过程对于 CDOM 特征、荧光组分等方面的影响。

关键词: 川西高原; 天然水体; 溶解性有机质 (DOM); 三维荧光光谱; 紫外-可见光吸收光谱; 平行因子分析 (PARAFAC); 二维相关光谱 (2D-COS)

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)12-5318-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.201905123

Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Natural Rivers of Western Sichuan Plateau

LIU Yan-yang¹, SUN Hui^{1*}, LIU Chen², WANG Xiao-qin¹

(1. Sichuan Research Center for Soil Environment Protection Engineering and Technology, College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: The concentration of dissolved organic carbon (DOC) in some rivers in the western Sichuan Plateau is extremely high. Due to the unique optical properties of colored dissolved organic matter (CDOM), a thorough understanding of the photodegradation characteristics of CDOM helps in revealing regional DOC dynamics and carbon cycle at the water-land interface in alpine natural waters. Surface water samples were collected from three rivers (the upper reaches of the Minjiang, Zagunao, and Fubian rivers) in the alpine-gorge region, and the Baihe and Heihe rivers in the plateau planation surface distributed among the watersheds in the western Sichuan plateau, southwest China. Ultraviolet-visible spectra (UV-vis) absorbance and excitation emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy with two-dimensional correlation spectrum (2D-COS) and principal component analysis (PCA) were used to characterize the environmental behavior responses to light irradiation. The first-order decay constants and photodegradation rates of the Baihe and Heihe rivers are 0.167 d^{-1} , 0.173 d^{-1} and 64.85%, 63.43%, respectively. Due to the low concentration (0.71 m^{-1}) of the Fubian River CDOM, photodegradation behavior is limited. The photodegradation behavior of CDOM in the Zagunao and Minjiang rivers is relatively complicated. Exposure to sunlight led to decreases in the chromophores and changes in origin of CDOM from the four rivers, except for the Minjiang River. The aromaticity, hydrophobicity, and humification degree of CDOM in the rivers from the plateau planation surface were decreased with increasing exposure time. PARAFAC produced a four-component model; C2 [280 (<250)/400 nm], C3 (255/440 nm), and C4 [270(360)/492 nm] represented terrestrial UVA humic-like fluorophores, and C1 (275/310nm) belonged to a tyrosine-like substance, as humic-like FDOM was found to be more readily photodegraded. 2D-COS indicated that UVA humic-like FDOM showed a higher susceptibility in the rivers from plateau planation surface. The preferential removal of UVA humic-like FDOM (especially at 500 nm emission wavelength), and delayed response of tyrosine-like fluorescence, were revealed from the five rivers upon irradiation. Two factors were identified in the principal component analysis of the Baihe River, explaining 87.28% of these parameters, which comprehensively reflected the effects of the photodegradation process on CDOM characteristics and fluorescent components.

Key words: the western Sichuan plateau; natural waters; dissolved organic matter (DOM); excitation-emission matrix (EEM) spectra; UV-vis absorption; PARAFAC; two-dimensional correlation spectrum (2D-COS)

收稿日期: 2019-05-17; 修订日期: 2019-07-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41271094, 41771521)

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

* 通信作者, E-mail: sunhui@foxmail.com

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)是指 0.45 μm 滤膜过滤后的可溶态有机质,有色溶解有机物(chromophoric dissolved organic matter, CDOM)是 DOM 中能强烈吸收紫外光及可见光的独特组成^[1],荧光溶解性有机物(fluorescence dissolved organic matter, FDOM)是 CDOM 中吸收紫外-可见光后发出荧光的部分,其荧光特征为认识 DOM 结构和解析 DOM 特征提供了重要信息. 高原地区紫外辐射强度高,水生生态系统暴露于高剂量的有害 UV-B 之下会对其结构与功能产生不利影响^[2]. 作为高原水体中的天然“光屏障”,CDOM 能降低水体入射光量,有效保护水生生物^[3]. 由于 CDOM 的光降解反应常伴随着结构与分子量组成的改变^[4],因此能增加水体中可生物利用的碳基质含量,从而促进微生物及浮游动物的生产力增加,并强烈影响水生生态系统的生物地球化学循环过程^[5].

在全球气候变化背景下,川西高原自然水体中溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)浓度较高,已远超欧洲^[6-9]和北美^[10,11]高纬度和高地河流,并且水体颜色加深,出现“水体褐化(browning)”现象. 由于水体透明度降低,褐化水体入射光量及光质的变化会导致水生群落结构改变及生产力降低^[12]. 同时,高浓度 DOC 水体若作为水源,易在消毒过程中产生具有潜在致癌和致畸效应的有毒副产物(如 DPBs),严重危害人体健康. 二维相关光谱(two-dimensional correlation spectroscopy, 2D-COS)能通过同步图与异步图反映光谱响应外界环境变化的敏感度与改变顺序^[13]. 近年来,2D-COS 逐渐开始用于分析 CDOM 在外界扰动条件下(如催化光降解^[14]、金属^[15-18]及生物降解^[19]等)光谱特征的改变,而 CDOM 于光降解的应用目前仍未见报道. 川西高原紫外线辐照强度较高,光降解过程是其 CDOM 在自然水体中重要的降解转化途径,对于川西高原天然地表水体的水环境和水生态有重要的影响. 本文在分析河流 CDOM 三维荧光光谱、紫外-可见吸收光谱特征的基础上,尝试采用二维相关光谱(2D-COS)揭示高海拔地区自然水体中 CDOM 在光照扰动下的敏感度与反应顺序,以期研究高原水体褐化现象及区域水环境管理提供依据,对于研究全球变化背景下川西高原区域碳循环及水陆界面碳交换也具有重要的理论意义.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

本研究选取川西高原 2 类 5 条具有代表性的河流,分别是白河、黑河(丘状高原区河流)与杂谷脑

河、抚边河、岷江上游(高山峡谷区河流).

杂谷脑河为岷江上游最大支流,在汶川汇入岷江;岷江发源于松潘黄龙附近,本研究采样溯至岷江正源;抚边河是大渡河二级支流,发源于梦笔山,向南至小金汇入小金川后至丹巴注入大渡河. 杂谷脑河、抚边河和岷江这 3 条河流的源区均位于高山冰川和雪线,汇流后穿越高山峡谷区,杂谷脑河在理县薛城以下、岷江在松潘镇江关以下干流是典型的西南干旱河谷. 这 3 条河流均属于长江水系,坡降极大,水流湍急,为石质或碎石河床,底泥物质少或无.

白河(嘎曲)发源于红原县分水岭,黑河(墨曲)发源于红原与松潘两县交界岷山西麓的洞亚恰. 白河与黑河同属黄河上游大支流,位于黄河流域最南部. 白河、黑河主要流经若尔盖丘状高原区,沿途因地形平缓,河道蜿蜒曲折形成河漫滩和沼泽湿地,干流均为土质河床.

1.2 样品采集与处理

本研究于 2018 年 11 月沿杂谷脑河(ZG)、抚边河(FB)、岷江(MJ)、白河(BH)和黑河(HH)沿程共设 28 个点采样,其中,杂谷脑河、抚边河、岷江、白河和黑河分别设置 11、7、11、11 和 8 个点(图 1). 每个河段多点水样现场采集并混合,将 2 L 混合水样置于棕色玻璃瓶. 采样瓶放置于 4℃ 保温箱内避光保存. 采样瓶使用前先用肥皂水清洗一遍,再用超纯水清洗 6 遍,置于烘箱 60℃ 烘干待用^[20]. 采样前用第一个采样点的待测水样润洗采样瓶 3 次. 在采样完毕后,立即将水样运回实验室过滤后送至西昌进行光降解实验. 实验前先将水样平衡至室温,为排除微生物干扰,用 0.22 μm 针孔滤膜(PVDF, Millipore, USA)过滤.

1.3 光降解实验

2018 年 11 月于四川省凉山州高海拔区进行 5 条河流 CDOM 天然太阳光辐射下的光降解实验. 将同一条河共 500 mL 的水样分别置于两个 250 mL 石英烧杯中,其中一个用锡箔包裹避光作为对照. 样品每天辐照 7 h(10:00 ~ 17:00),其余时间均避光保存. 于实验开始的第 0、0.5、1、1.5、2、2.5、3、4 和 5 d 取样,并将样品置于 4℃ 冰箱内避光保存. 在实验期间,每隔 2 h 测定一次温度及紫外线辐射强度(LS 125 型紫外强度计). 在辐照实验结束后,将所有样品带回实验室立即分析. 实验期间温度及紫外线辐射强度日进程见图 2.

1.4 样品分析方法

所有水样 CDOM 三维荧光光谱及紫外-可见光谱采用 Horiba 公司 Aqualog 荧光光谱仪进行测定.

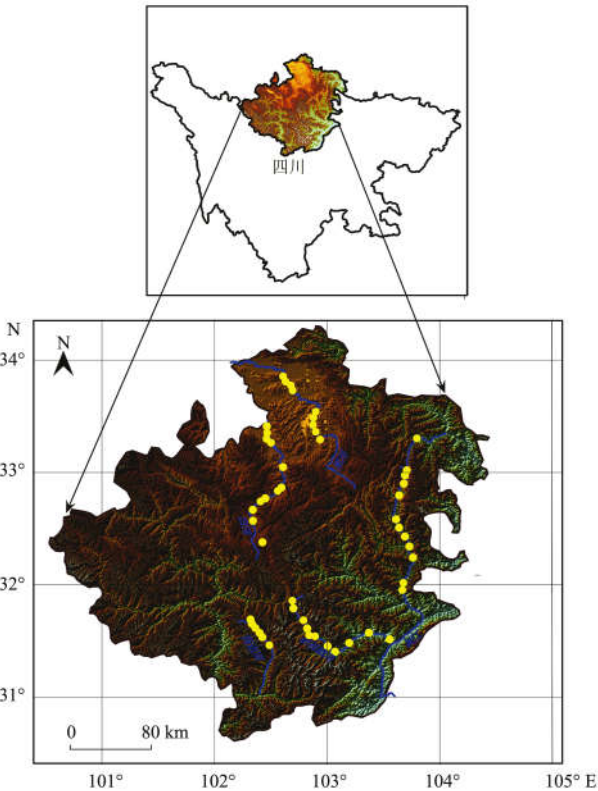


图1 川西高原河流 CDOM 水样采样点分布示意

Fig. 1 Sampling sites of CDOM in plateau rivers in western Sichuan

测定条件为:150 W 氙灯为激发光源,PMT 电压设为 700 V,配以 1 cm 石英比色皿;扫描光谱进行仪器自动校正;扫描波长范围:激发波长 (excitation wavelength, E_x) 为 240 ~ 550 nm,发射波长 (emission wavelength, E_m) 为 214 ~ 619 nm;间隔和狭缝宽度分别为 3.0 nm 和 2.5 nm. 采用 Millipore 超纯水作空白,系统自动处理去除拉曼及瑞利散射^[20]. 荧光强度大小以单位 AU (Arbitrary Unit)

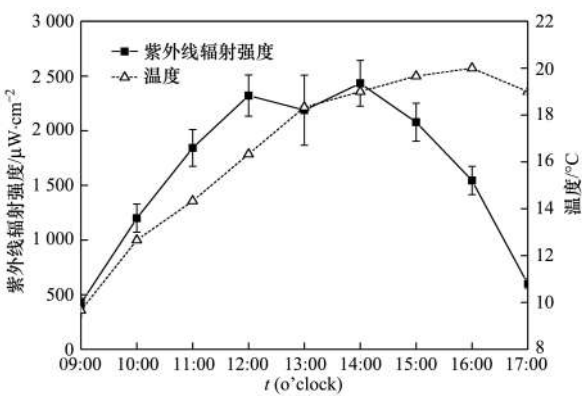


图2 实验期间温度及紫外线辐射强度日进程分布

Fig. 2 Diurnal distribution of temperature and UV radiation intensity distribution during the irradiation experiment

标注. CDOM 光吸收系数 $a(\lambda)$ 采用非线性回归方法进行计算,以 355 nm 处的吸收系数 [$a(355)$] (m^{-1}) 表示 CDOM 的相对浓度^[21]. 紫外-可见吸收光谱测定范围为 240 ~ 550 nm,扫描间隔 3 nm^[22].

1.5 数据处理分析

采用一级降解动力学方程对川西高原地区 5 条河流 CDOM 的光降解速率常数 k 及半衰期 $t_{1/2}$ 拟合.

$$\ln c/c_0 = -kt + A$$

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

式中, c_0 为水体 CDOM 初始浓度 (m^{-1}), c 为水体在某一光照时间的 CDOM 浓度 (m^{-1}), t 为光照时间 (d), k 为光降解速率常数 (d^{-1}), $t_{1/2}$ 为半衰期 (d), A 为常数^[23]. k 值与光降解速率成正比.

三维荧光光谱特征参数 (FI、 HIX_a) 和紫外-可见光吸收光谱特征参数 [$a(355)$ 、 SUVA_{254} 、 SUVA_{260} 、 S_R] 的计算方法及意义见表 1 和表 2.

表1 三维荧光光谱特征参数基本信息

Table 1 Basic information of FDOM fluorescent indices

参数名称	计算公式	界定范围	意义
荧光指数 (FI)	$E_x = 370 \text{ nm}$ 、 $E_m = 470 \text{ nm}/520 \text{ nm}$	FI > 1.9 表示 FDOM 源于细菌和藻类的胞外释放以及渗出液,具有显著的内源产生特征;FI < 1.4 则体现了源于陆生植物和土壤有机质等外源输入为主的特征 ^[24-27]	FDOM 来源
腐殖化指数 (HIX_a)	$E_x = 254 \text{ nm}$ 、 $E_m = \int(435 \sim 480 \text{ nm}) / \int(300 \sim 345 \text{ nm})$	$\text{HIX}_a > 16$ 时 FDOM 以陆源腐殖质输入为主, $6 < \text{HIX}_a < 10$ 为较强腐殖化及较弱自生源贡献的特征, $4 < \text{HIX}_a < 6$ 为较弱腐殖化且有较强自生源特征, $\text{HIX}_a < 4$ 以自生源为主 ^[28,29]	FDOM 腐殖化程度

表2 紫外-可见光吸收光谱特征参数基本信息

Table 2 Basic information of UV-vis spectroscopy-based CDOM parameters

参数名称	计算公式	公式参数	意义
吸收系数 $a(355)$	$a(\lambda) = 2.303D(\lambda)/l$	$a(\lambda)$ 为吸收系数 (m^{-1}), $D(\lambda)$ 为波长 λ 处吸光度, l 为光程路径 (m) ^[29]	CDOM 相对浓度
SUVA_{254} 、 SUVA_{260}	$a(254)/\text{DOC}$; $a(260)/\text{DOC}$	DOC 为溶解性有机碳 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ^[27,29,30]	CDOM 芳香性和疏水性
光谱斜率比值 S_R	$S_R = S_{275-295}/S_{350-400}$		CDOM 来源 ^[31-33]

CDOM 三维荧光数据采用 Matlab 2014a 调用 DomFluor 工具箱进行平行因子分析法分析,将所有样品的荧光矩阵组合,构成一个新的三维矩阵组进行平行因子处理. 整个分析过程包括数据处理(扣

除空白、去除瑞利和拉曼散射), 去除异常值并利用核一致性结果及激发、发射光谱的误差平方和曲线, 初步确定组分数范围, 确定组分数并进行裂半分析与有效性检验。

二维相关光谱 (2D-COS) 采用日本关西大学 (Kwansei-Gakuin University) Shigeaki Morita 课题组开发的 2DShige 软件^[19], 同步图和异步图用 Origin 软件重新绘制。采用 SPSS 17.0 软件包进行主成分分析, 绘图主要采用 Origin 9.0, 采样点分布图采用 ArcMap 10.2 完成。

2 结果与讨论

2.1 水体 CDOM 光降解特征

为定量描述 CDOM 的降解过程, 采用 $a(355)$ 表征 CDOM 的相对浓度, 以进一步揭示 CDOM 的光降解行为 (图 3)。相较于未透光的对照组, 丘状高原河流 CDOM 实验组均展现出了很好地光降解特性, CDOM 随辐照时间的增加而不断减少。高山峡谷区 3 条河流 CDOM 对于太阳光照的响应行为则较为复杂: 杂谷脑河 CDOM 起始值较高 (4.42 m^{-1}), 在前 1.5 d 内出现剧烈波动, 之后 CDOM 浓度保持在较低水平; 岷江 CDOM 起始浓度为 1.36 m^{-1} , 在前 0.5 d 内 CDOM 得到快速降解并在之后的几天内一直保持在较低的水平, 但在第 4 d 突然上升。抚边河因参与光反应的 CDOM 有限 (0.71 m^{-1}), 因此 CDOM 浓度在 5 d 内始终保持较低浓度, 随辐照时间增加伴有小幅度的增减, 并未有明显的光降解现象出现。

除了抚边河外, 其余 4 条河流 CDOM 浓度在接受光照的 0.5 d 内浓度均出现了急剧下降的现象。杂谷脑河、抚边河、岷江、白河及黑河 CDOM 吸光度在 0.5 d 的光降解率分别为 89.06%、-15.53%、67.97%、42.04% 与 32.91%。杂谷脑河、岷江的 CDOM 在 0.5 d 的光降解率高于白河、黑河, 但由于性质差异, 导致这两条河 CDOM 在接受光照 0.5 d 后的响应行为有所不同。

CDOM 光降解符合一级反应动力学方程 $\ln c/c_0 = -kt + A$ (A 为常数), 采用该方程对 5 条河流 CDOM 的光降解速率常数 k 及半衰期 $t_{1/2}$ 拟合 (表 3)。因为 3 条高山峡谷区河流 (杂谷脑河、抚边河和岷江) 的拟合结果未通过显著性检验, 所以仅给出丘状高原河流白河和黑河的 CDOM 光降解速率参数。

造成白河、黑河与其他河流、湖泊光降解率与速率差异的原因可能与 CDOM 的本底值、来源及结构有关, 丘状高原河流陆源 CDOM 丰富且具有明显的腐殖化特征, 而小球藻来源 CDOM 具有明显的自

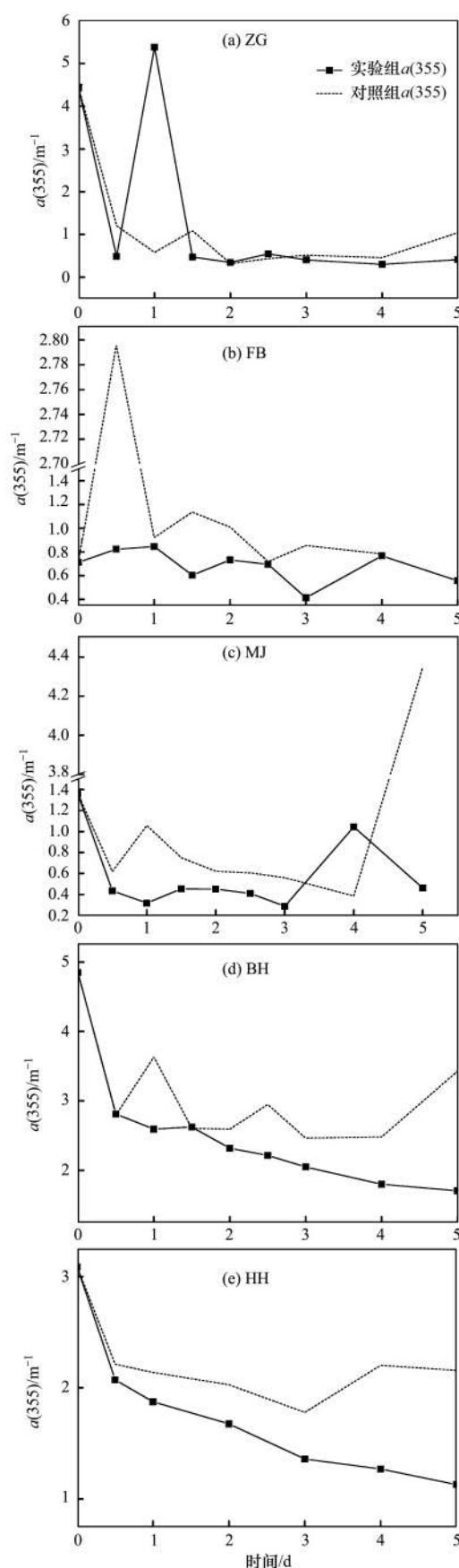


图 3 川西高原 5 条河流 CDOM 光降解特征

Fig. 3 Photodegradation characteristics of CDOM in plateau rivers in western Sichuan

生源特征。

表 3 白河、黑河 CDOM 光降解速率对比

Table 3 Comparison of photodegradation rate of CDOM in the Baihe River and Heihe River

研究对象	光源	辐照时间	降解率 /%	光降解速率 常数(<i>k</i>)	半衰期(<i>t</i> _{1/2})	CDOM 表征指标	文献
白河	自然光	5 d	64.85	0.167 d ⁻¹	4.15 d	<i>a</i> (355)	本研究
黑河			63.43	0.173 d ⁻¹	4.01 d		
涪江	自然光	48 h	68.08	0.026 8 h ⁻¹	25.86 h	<i>a</i> (280)	[34]
嘉陵江			86.89	0.041 8 h ⁻¹	16.58 h		
交汇处			71.09	0.030 8 h ⁻¹	22.50 h		
梅梁湾	自然光	12 h	18.6	0.015 8 h ⁻¹	/	<i>a</i> (280)	[35]
小球藻指数期	自然光	6 d	87.9	0.018 0 h ⁻¹	1.9 d	<i>a</i> (350)	[36]
小球藻稳定期			78.1	0.423 d ⁻¹	1.6 d		

2.2 川西高原河流 FDOM 组分特征

基于 PARAFAC 模型分析川西高原河流光降解实验的三维荧光数据,结果显示这 5 条高海拔河流中的 FDOM 荧光特征呈现 2 类 4 个荧光组分,C1 属于类蛋白质类物质,C2、C3 和 C4 属于类腐殖质物质.这 4 个荧光团组分及特征见表 4,激发和发射波长载荷见图 4.

其中,组分 C1(*E_x*/*E_m*=275/310 nm)具有一个激发峰和发射峰,被认为是一种氨基酸,来源于自生源过程及人为排放污水,可生物降解,与色氨酸的产

生及降解过程类似.常游离或结合在蛋白质中,荧光特征类似于酪氨酸,可能指示更易降解的缩氨酸^[37];组分 C2[*E_x*/*E_m*=280(<250)/400 nm]具有两个激发峰和一个发射峰,分子量较低,与生物活动有关,在湿地、农业等环境中较为常见;组分 C3(*E_x*/*E_m*=255/440 nm)具有一个激发峰和发射峰,荧光特征类似于富里酸,较普遍;组分 C4[*E_x*/*E_m*=270(360)/492 nm]具有两个激发峰和一个发射峰,分子量较高,芳香氨基酸,荧光特征与富里酸类似,在水体 FDOM 中比较普遍.

表 4 川西高原 5 条河流水体中 FDOM 荧光团组分特征

Table 4 Fluorescent characteristics of FDOM in plateau rivers in western Sichuan

组分	<i>E_x</i> / <i>E_m</i> /nm	类型	同类研究比较/nm
C1	275/310	类酪氨酸	270~275/304~312 ^[37] ;270/315 ^[38] ;275/340 ^[39]
C2	280(<250)/400	UVA 类腐殖质	290~325(<250)/370~430 ^[37] ;280(<240)/368 ^[40]
C3	255/440	UVA 类腐殖质	<260/440 ^[37] ; <250/448 ^[39]
C4	270(360)/492	UVA 类腐殖质	250~295(360~385)/478~504 ^[37] ;270(360)/478 ^[40]

2.3 水体 FDOM 荧光组分光降解特征

FDOM 各组分在光照下均发生了不同程度的降解(表 5).高山峡谷区河流与丘状高原河流 FDOM

荧光组分的光降解现象各有特点.川西高原河流水体 5 d 降解率在 30.17%~70.48%之间.

类腐殖质 FDOM(C2、C3 和 C4)降解率均大于

表 5 川西高原 5 条河流 FDOM 荧光组分降解率特征

Table 5 Degradation characteristics of four FDOM components in plateau rivers in western Sichuan

河流名称	时间/d	降解率/%				
		C1	C2	C3	C4	总和
杂谷脑河	5	60.51	94.91	79.25	81.16	64.04
抚边河	5	30.17	60.00	51.08	66.43	33.83
岷江	5	61.09	92.62	80.55	77.20	63.90
白河	5	64.13	84.24	77.82	80.19	70.48
黑河	5	53.23	82.32	75.96	78.14	61.99

类蛋白质 FDOM 组分 C1,说明类腐殖质能强烈吸收可见光.丘状高原地区土壤中含有丰富的腐殖质,水体中类腐殖质多来源于陆地土壤中,因此丘状高原河流水体中类腐殖质组分的荧光强度普遍高于高山峡谷区河流.

川西高原 5 条河流水体中各荧光组分沿程变化如图 5 所示.在 5 条河流中 C1 组分荧光强度最高,

而同属于 UVA 类腐殖质组分的 C2、C3 和 C4 组分则相对较低.类蛋白质 FDOM 在光降解过程中伴有荧光强度增高的现象,可能是光照改变了 FDOM 结构,使其更难被微生物利用而出现类蛋白质 FDOM 累积^[41].

2.4 水体 CDOM 特征参数光降解特征

选取三维荧光光谱特征参数 FI、HIX_a及紫外-

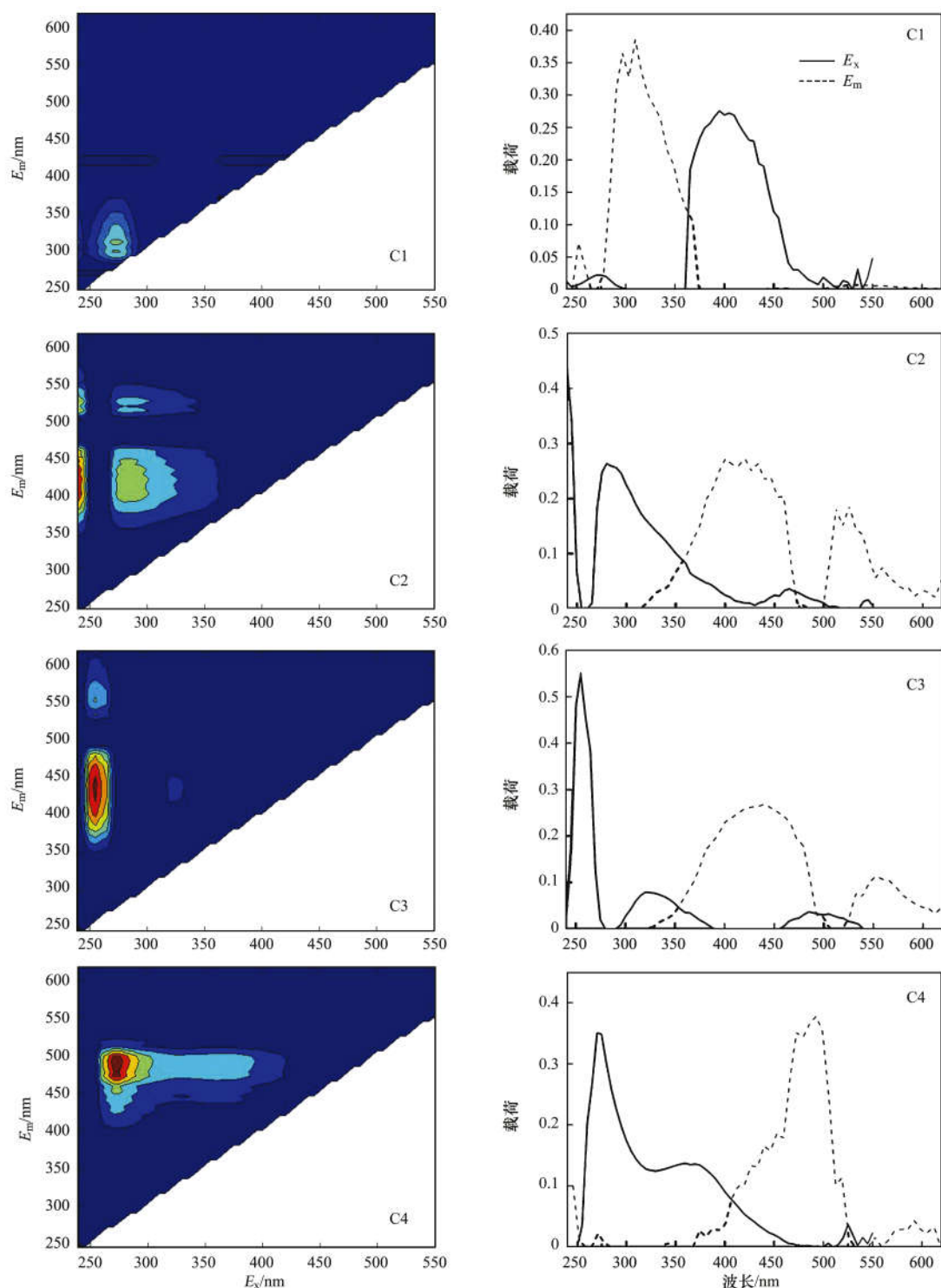


图4 川西高原5条河流水体中FDOM的4个组分EEMs及载荷

Fig. 4 EEMs and loadings of four FDOM components in plateau rivers in western Sichuan

可见吸收光谱特征参数 $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{260}$ 和 S_R , 对川西高原5条河流CDOM的光降解行为进行分析, 发现丘状高原河流与高山峡谷河流CDOM在光降解过程中呈现出不同变化规律(图6)。

一般来说, FI能揭示FDOM的来源。随着辐照时间增加, 丘状高原河流FDOM的内源特征不断减弱, 这与其在光降解过程中 S_R 的变化规律较为一致。高山峡谷区河流FI值在光照过程中变化幅度

较为剧烈, FDOM来源迅速变化, 杂谷脑河与抚边河中FDOM来源在太阳光辐照下的第4d后最终逐渐以外源输入特征为主。

腐殖化指数 HIX_a 表征了FDOM的腐殖化程度。川西高原5条河流FDOM在光照过程中腐殖化程度不断降低。光照前后, 抚边河、白河及黑河FDOM从较弱腐殖化且有较强自生源特征向自生源特征转变。而杂谷脑河与岷江在光照前后虽伴有腐

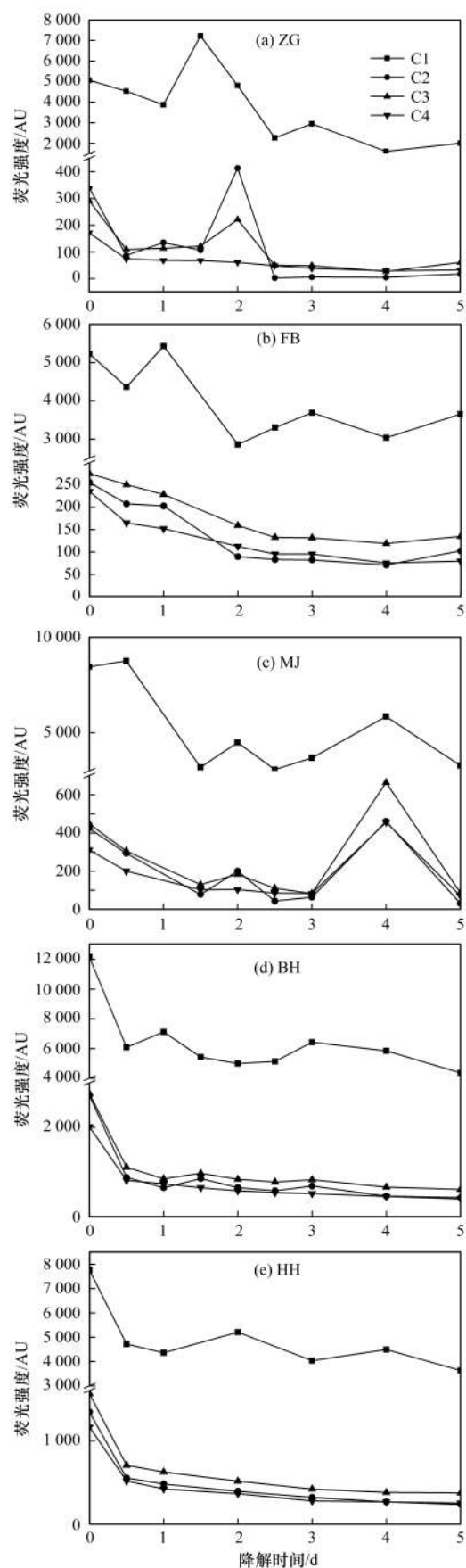


图5 川西高原5条河流FDOM荧光组分降解率特征
Fig. 5 Degradation characteristics of four FDOM components in plateau rivers in western Sichuan

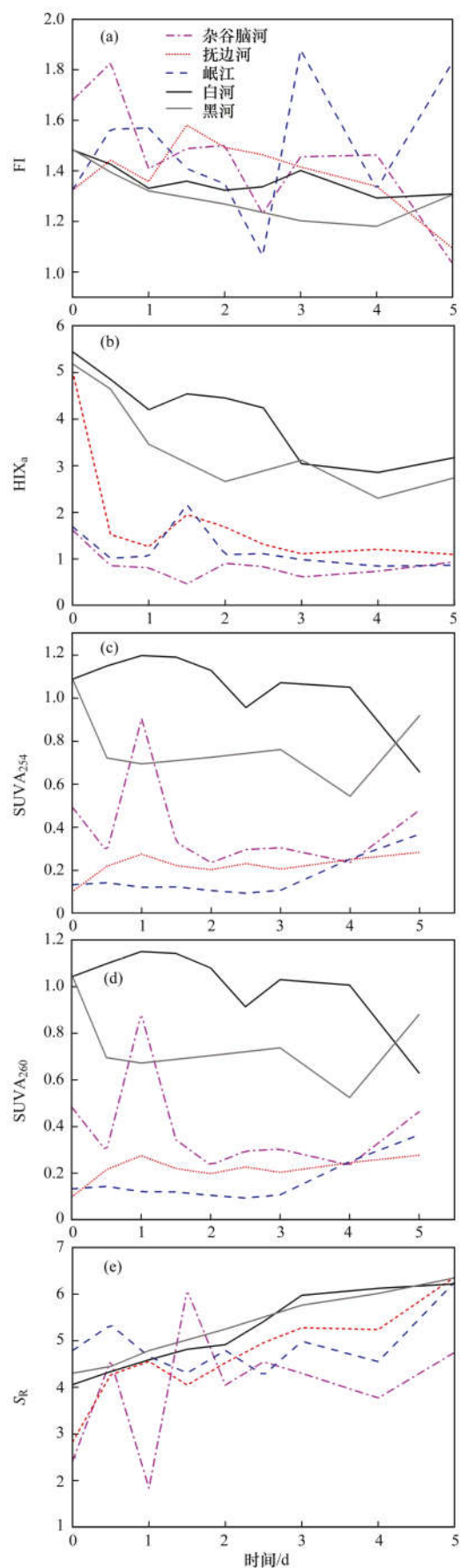


图6 川西高原5条河流CDOM特征参数降解率特征
Fig. 6 Photodegradation characteristics of CDOM parameters in plateau rivers in western Sichuan

殖化程度降低,但其水体 FDOM 内仍具有自生源特征。

丘状高原河流 $SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{260}$ 值整体相对高山峡谷河流较高,随光照时间增加呈现出逐渐下降趋势,白河和黑河的 $SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{260}$ 的 5 d 降解率分别为 39.56% 和 15.98%。这是因为丘状高原河流 CDOM 吸收高能量紫外线(280 ~ 400 nm)后芳香碳环分解,生成芳香性较小的 CDOM,从而导致芳香性与疏水性降低^[41]。在光照过程中,高山峡谷区河流 CDOM 芳香性、疏水性特征变化较为复杂,与其 CDOM 吸光度的变化规律较为相似(杂谷脑河在第 1 d 快速上升,岷江在第 4 d 上升,抚边河整体变化不大)。

S_R 与 CDOM 的来源有关。与 $SUVA_{254}$ 和

$SUVA_{260}$ 的变化规律类似,白河和黑河的 S_R 随降解时间增加呈现出稳定的增加趋势,说明在光降解过程中其 CDOM 内源特征逐渐减弱。而杂谷脑河、抚边河与岷江的 S_R 在光照情况下变化趋势较为复杂。

总体来说,丘状高原河流与高山峡谷河流 FDOM 在光降解中呈现出降解特征有所差异。其中,3 条高山峡谷河流 FDOM 值变化情况较为复杂,或许与 DOM 来源、光学特性及光照情况有关。

2.5 光照下水体 FDOM 的二维相关光谱(2D-COS)分析

分别对川西高原地区 5 条河流 FDOM 进行二维相关光谱(2D-COS)分析,外部干扰因素为光照时间,5 条河流的同步图、异步图及其特征分别见图 7 和表 6。

表 6 FDOM 同步图及异步图特征

Table 6 Characteristics of synchronous and asynchronous fluorescence spectra from FDOM in plateau rivers in western Sichuan

河流名称	同步图/nm		异步图/nm	
	自相关峰	正交叉峰	负相关峰	正相关峰
杂谷脑河	297、410	300/415	290/315、300/490、390/475	/
抚边河	300、410	300/435、410/435	292/310、292/500、380/480	/
岷江	300、422	300/422、410/435	290/315、300/495、400/495	/
白河	425	315/430、430/550	430/490、355/405、305/505	490/565
黑河	425	315/430、430/550	425/490、298/500	490/570

同步图反映了两个波数处信号强度变化的方向或协同程度^[13]。在丘状高原区 2 条河流的同步图中均有一处自相关峰(425 nm),说明其类腐殖质 FDOM 在光照干扰下的变化程度最大。3 条高山峡谷区河流自相关峰的位置则说明类酪氨酸与类腐殖质 FDOM 是其光谱中强度变化程度较大的区域,而 300 nm 处的自相关峰信号强度普遍强于 422 nm 处,说明类酪氨酸 FDOM 对于光照的响应更强。而抚边河的同步图中,两个自相关峰强度最低且边界较为模糊,说明其 FDOM 对于光照的响应行为相对有限。

另外,川西高原 5 条河流同步图中正交叉峰的位置表明这 5 条河流的类酪氨酸、UVA 类腐殖质 FDOM 荧光强度在光照条件下有着相同的变化规律(即光降解)。

异步图表征系统在外界扰动条件下,两个波数强度变化的快慢^[13],根据 Noda 规则,当同步交叉峰为正时,异步交叉峰若为正,则 λ_1 先于 λ_2 发生变化,若异步交叉峰若为负时, λ_2 相较于 λ_1 变化更加迅速^[13]。杂谷脑河 FDOM 的异步图中,对角线上存在着 3 处负相关峰,分别是 290/315 nm、300/490 nm 和 390/475 nm 处,而其异步图在 290/300 nm、300/315 nm、300/390 nm 和 475/490 nm 处的光谱

信号均为负^[19],因此可知杂谷脑河 FDOM 在光照下的变化顺序:490 nm > 475 nm > 390 nm > 315 nm > 300 nm > 290 nm。同理,抚边河、岷江 FDOM 变化顺序分别为 500 nm > 480 nm > 310 nm > 292 nm > 380 nm 与 495 nm > 400 nm > 315 nm > 300 nm > 290 nm,白河、黑河 FDOM 的反应顺序分别为 505 nm > 490 nm > 405 nm > 430 nm > 355 nm > 305 nm > 565 nm 及 500 nm > 490 nm > 425 nm > 298 nm > 570 nm。在川西高原 5 条河流 FDOM 的光降解过程中,UVA 类腐殖质相较于类酪氨酸降解速率更快,并且高发射波长(500 nm 左右)的 UVA 类腐殖质组分对光照的响应速度最快。

对川西高原 5 条高海拔河流进行 2D-COS 分析,发现同一区域的河流之间有着较为相似的同步图、异步图特征。同步图结果显示川西高原 2 类高海拔河流中 FDOM 在光照下均具有降解行为,丘状高原区河流 FDOM 中 UVA 类腐殖质对于光照体现出了极强的灵敏度,而高山峡谷区河流中则是类酪氨酸与 UVA 类腐殖质 FDOM 对于外界干扰有着较大程度的变化,但类酪氨酸 FDOM 敏感度相对更高。异步图的分析结果显示:5 条河流中 UVA 类腐殖质 FDOM 先于类酪氨酸 FDOM 降解,尤其是高发射波长(500 nm 左右)UVA 类腐殖质 FDOM 对光照

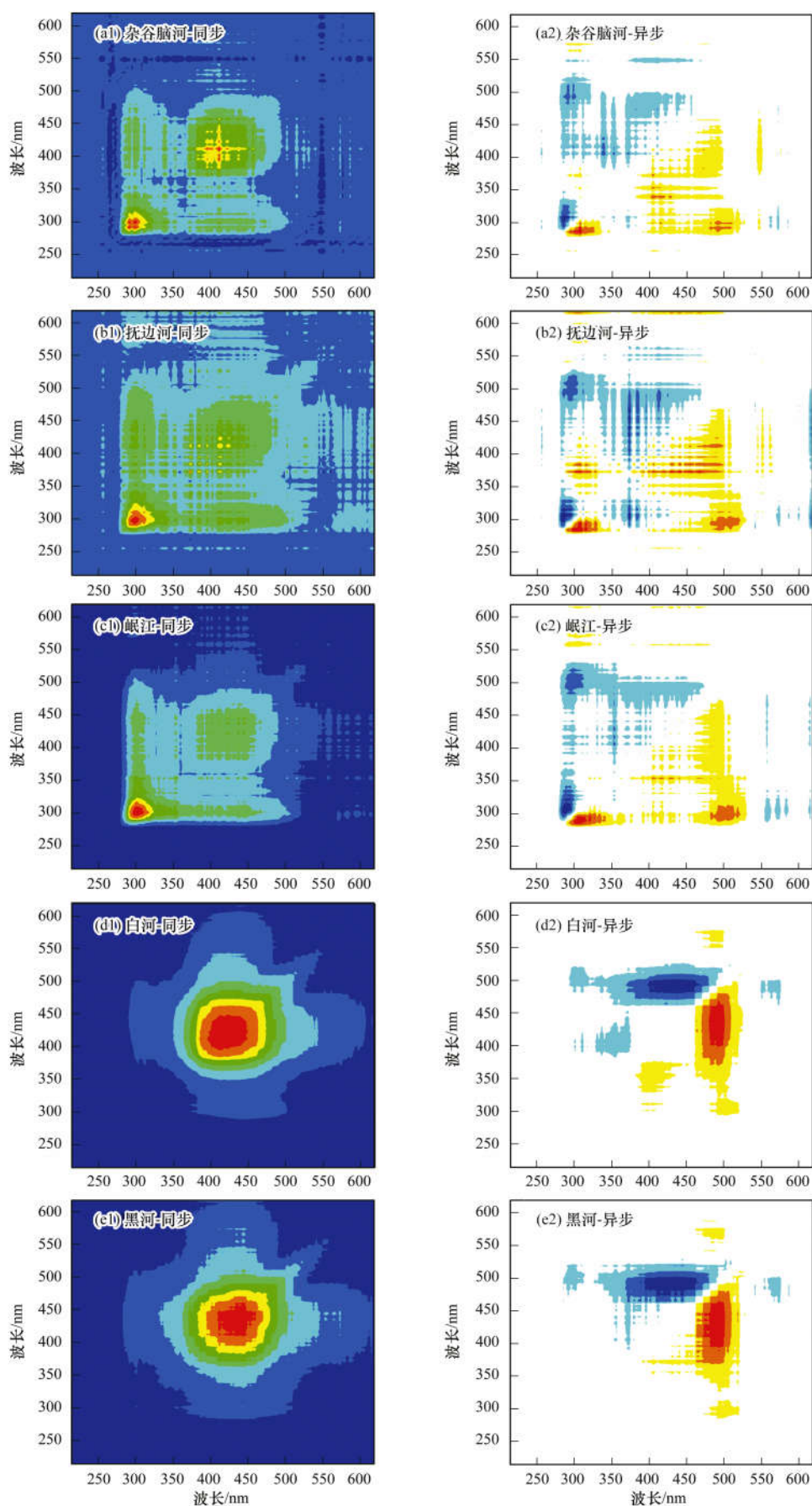


图7 川西高原5条河流 FDOM 光降解的 2D-COS 特征

Fig. 7 Photodegradation characteristics of 2D-COS from FDOM in plateau rivers in western Sichuan

的响应速度最快。

2.6 光照下水体 DOM 的主成分分析(PCA)

分别对川西高原地区 5 条高海拔河流进行主成分分析(principal component analysis, PCA), 由于仅白河通过 KMO 和 Bartlett 检验, 因此对白河 DOC、TDN、CDOM[即 $a(355)$]、荧光组分(C1、C2、C3、C4)及特征参数[FI、BIX、 $\beta:\alpha$ 、 HIX_a 、 $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{260}$ 、 $S_{275-295}$ 、 S_R]的 PCA 结果展开分析(图 8)。

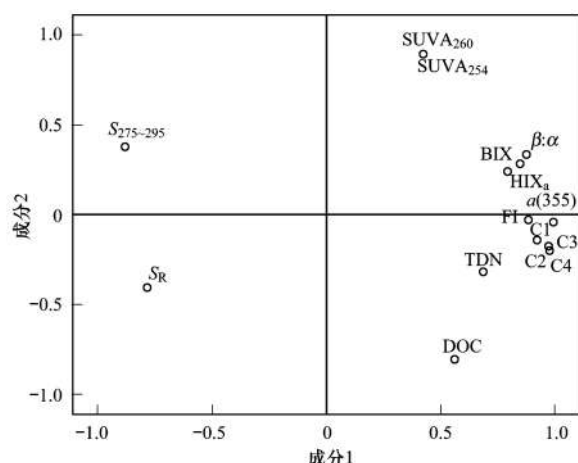


图 8 光照下白河 DOM 的载荷图

Fig. 8 Loadings of DOM from the Baihe River under light irradiation

白河中识别出了 2 个主成分解释了这些参数变化的 87.28%。主成分 1 解释了 67.10% 的变化, 与 C1、C2、C3、C4、 $a(355)$ 、FI、BIX、 $\beta:\alpha$ 、TDN 和 HIX_a 成正相关, 与 $S_{275-295}$ 和 S_R 成负相关。其中 $a(355)$ 与 4 个 FDOM 组分及 TDN 存在相关关系, 说明白河的 FDOM 构成 CDOM 的一部分, 并且 TDN 在自然界的循环与溶解性有机质关系密切。主成分 1 反映了光降解过程对于白河 CDOM 特征及荧光组分的影响: 随着光照时间增加, CDOM 不断被分解、转化[$a(355)$ 与 C1、C2、C3、C4 减少], 小分子 CDOM 增多($S_{275-295}$), CDOM 的自生源(BIX)、生物活性($\beta:\alpha$)及腐殖化程度(HIX_a)不断降低, CDOM 来源(FI、 S_R)受光降解过程影响而逐渐以外源为主。

主成分 2 解释了 20.18% 的信息, 与 $SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{260}$ 成正相关, 与 DOC 成负相关, 说明在光降解过程中, 水体 DOC 的消耗将导致 CDOM 芳香性及疏水性特征增强。主成分 2 反映了光降解过程对于 DOM 浓度的影响。

3 结论

(1) 丘状高原河流 CDOM 具有较好的光化学活性, 白河和黑河 5 d 的 CDOM 降解率分别为

64.85% 和 63.43%, 光降解速率常数分别为 0.167 d^{-1} 和 0.173 d^{-1} 。除抚边河外其余河流 CDOM 吸光度在第 0.5 d 出现了明显的下降。抚边河 CDOM 由于浓度低(0.71 m^{-1}), 光降解现象不明显, 杂谷脑河、岷江 CDOM 的光照行为相对较为复杂。

(2) 在光照过程中, 丘状高原河流 CDOM 的芳香性及疏水性组分($SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{260}$)及腐殖化程度(HIX_a)随辐照时间增加而逐渐降低; 高山峡谷区河流的 $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{260}$ 整体变化较平稳。除岷江外其余 4 条河流 FDOM 的来源(FI)在光照过程中逐渐以外源输入为主。

(3) 川西高原 5 条河流中的 FDOM 组分均呈 2 类 4 个组分, 即 C1 (275/310 nm, 类酪氨酸)、C2 [280 (<250)/400 nm, UVA 类腐殖质] 和 C3 (255/440 nm, UVA 类腐殖质)、C4 [270 (360)/492 nm, UVA 类腐殖质]。类腐殖质 FDOM 在光照过程中易于降解, 但类酪氨酸 FDOM 组分浓度最大。

(4) 同类河流的同步图、异步图特征相似。对于光照干扰, 丘状高原河流中 UVA 类腐殖质 FDOM 强度变化程度较大, 而高山峡谷区河流中则是类酪氨酸 FDOM 响应程度更大。在 5 条川西高原河流中, UVA 类腐殖质先于类酪氨酸物质降解, 尤其是高发射波长 UVA 类腐殖质(500 nm 波段)响应更加迅速。

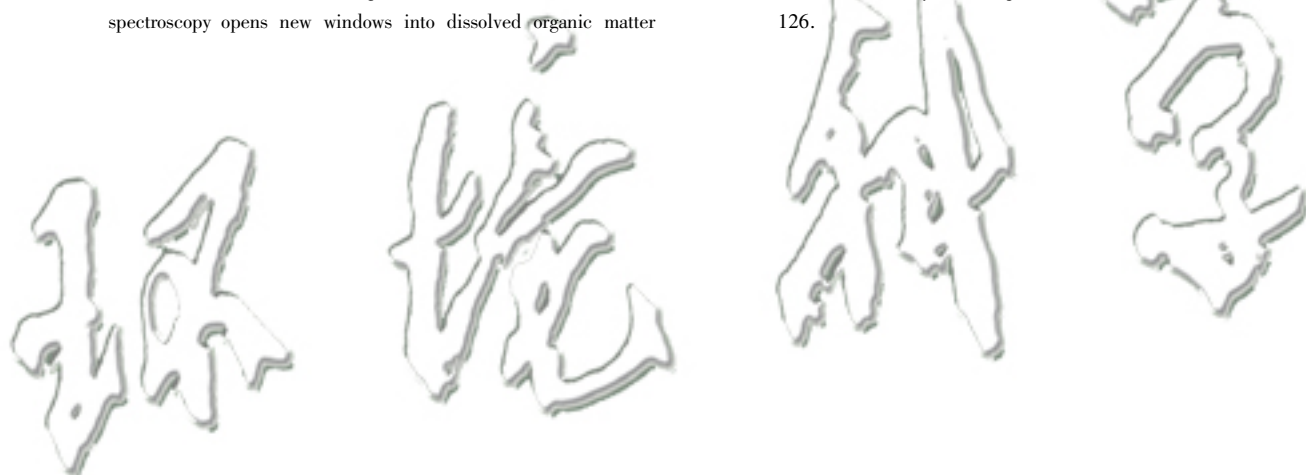
(5) 对白河进行主成分分析, 识别出了 2 个因子解释了这些参数变化的 87.28%。主成分 1 与 C1、C2、C3、C4、 $a(355)$ 、FI、BIX、 $\beta:\alpha$ 、DOC、TDN 和 HIX_a 成正相关, 与 $S_{275-295}$ 及 S_R 成负相关。主成分 2 与 $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{260}$ 成正相关, 与 DOC 成负相关。

参考文献:

- [1] 郭卫东, 程远月, 余翔翔, 等. 海洋有色溶解有机物的光化学研究进展[J]. 海洋通报, 2008, 27(3): 107-114.
Guo W D, Cheng Y Y, Yu X X, *et al.* An overview of the photochemistry of marine chromophoric dissolved organic matter [J]. Marine Science Bulletin, 2008, 27(3): 107-114.
- [2] Rodríguez-Zúñiga U F, Milori D M B P, Da Silva W T L, *et al.* Changes in optical properties caused by UV-irradiation of aquatic humic substances from the amazon river basin: seasonal variability evaluation[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(6): 1948-1953.
- [3] Reche I, Ortega-Retuerta E, Romera O, *et al.* Effect of Saharan dust inputs on bacterial activity and community composition in Mediterranean lakes and reservoirs [J]. Limnology and Oceanography, 2009, 54(3): 869-879.
- [4] Kirchman D L, Stegman M R, Nikrad M P, *et al.* Abundance, size, and activity of aerobic anoxygenic phototrophic bacteria in coastal waters of the West Antarctic Peninsula [J]. Aquatic Microbial Ecology, 2014, 73(1): 41-49.
- [5] Wetzel G, Fischer H, Oelhaf H. Remote sensing of trace gases in the midinfrared spectral region from a nadir view[J]. Applied

- Optics, 1995, **34**(3): 467-479.
- [6] Evans C D, Monteith D T, Cooper D M. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts[J]. Environmental Pollution, 2005, **137**(1): 55-71.
- [7] Whitfield P H, Cannon A J. Recent variations in climate and hydrology in Canada[J]. Canadian Water Resources Journal, 2000, **25**(1): 19-65.
- [8] Hyvärinen V. Trends and characteristics of hydrological time series in Finland[J]. Hydrology Research, 2003, **34**(1-2): 71-90.
- [9] Vuorenmaa J, Forsius M, Mannio J. Increasing trends of total organic carbon concentrations in small forest lakes in Finland from 1987 to 2003[J]. Science of the Total Environment, 2006, **365**(1-3): 47-65.
- [10] Zhu Y, Day R L. Analysis of streamflow trends and the effects of climate in Pennsylvania, 1971 to 2001[J]. Journal of the American Water Resources Association, 2005, **41**(6): 1393-1405.
- [11] Garmo Ø A, Skjelkvåle B L, De Wit H A, *et al.* Trends in surface water chemistry in acidified areas in Europe and North America from 1990 to 2008[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2014, **225**(3): 1880.
- [12] Karlsson J, Byström P, Ask J, *et al.* Light limitation of nutrient-poor lake ecosystems[J]. Nature, 2009, **460**(7254): 506-509.
- [13] Noda I, Ozaki Y. Two-dimensional correlation spectroscopy-applications in vibrational and optical spectroscopy[M]. Chichester: Wiley, 2004. 368-380.
- [14] Phong D D, Hur J. Non-catalytic and catalytic degradation of effluent dissolved organic matter under UVA-and UVC-irradiation tracked by advanced spectroscopic tools[J]. Water Research, 2016, **105**: 199-208.
- [15] Hur J, Lee B M. Characterization of copper binding properties of extracellular polymeric substances using a fluorescence quenching approach combining two-dimensional correlation spectroscopy[J]. Journal of Molecular Structure, 2014, **1069**: 79-84.
- [16] Zhang Y, Wang Y F, Zhang X Y, *et al.* Investigating the behavior of binding properties between dissolved organic matter (DOM) and Pb(II) during the soil sorption process using parallel factor analysis (PARAFAC) and two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(32): 25156-25165.
- [17] Wei D, Li M T, Wang X D, *et al.* Extracellular polymeric substances for Zn(II) binding during its sorption process onto aerobic granular sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **301**: 407-415.
- [18] Chen W, Habibul N, Liu X Y, *et al.* FTIR and synchronous fluorescence heterospectral two-dimensional correlation analyses on the binding characteristics of copper onto dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(4): 2052-2058.
- [19] 许明, 刘伟京, 白永刚, 等. 太湖蓝藻水华期可溶有机物的生物降解[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(9): 3494-3501.
- Xu M, Liu W J, Bai Y G, *et al.* Biodegradation of dissolved organic matter in Lake Taihu during cyanobacterial blooms[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(9): 3494-3501.
- [20] 刘堰杨, 秦纪洪, 刘琛, 等. 基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体 CDOM 特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(2): 720-728.
- Liu Y Y, Qin J H, Liu C, *et al.* Characteristics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rivers of western Sichuan plateau based on EEM-PARAFAC analysis[J]. Environmental Science, 2018, **39**(2): 720-728.
- [21] 郭卫东, 杨丽阳, 王福利, 等. 水库型河流溶解有机物三维荧光光谱的平行因子分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(2): 427-430.
- Guo W D, Yang L Y, Wang F L, *et al.* Parallel factor analysis for excitation emission matrix fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter from a reservoir-type river[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, **31**(2): 427-430.
- [22] 刘堰杨, 秦纪洪, 孙辉. 川西高海拔河流中溶解性有机质 (DOM) 紫外-可见光吸收光谱特征[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(9): 3662-3671.
- Liu Y Y, Qin J H, Sun H. UV-VIS spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) of the natural alpine rivers in the western Sichuan Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(9): 3662-3671.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Mladenov N, McKnight D M, Macko S A, *et al.* Chemical characterization of DOM in channels of a seasonal wetland[J]. Aquatic Sciences, 2007, **69**(4): 456-471.
- [27] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(21): 8142-8149.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Jaffrain J, Gérard F, Meyer M, *et al.* Assessing the quality of dissolved organic matter in forest soils using ultraviolet absorption spectrophotometry[J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, **71**(6): 1851-1858.
- [31] Ficht C G, Benner R. The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter ($S_{275-295}$) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins[J]. Limnology and Oceanography, 2012, **57**(5): 1453-1466.
- [32] Xiao Y H, Sara-Aho T, Hartikainen H, *et al.* Contribution of ferric iron to light absorption by chromophoric dissolved organic matter[J]. Limnology and Oceanography, 2013, **58**(2): 653-662.
- [33] 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.
- [34] 高洁, 江韬, 闫金龙, 等. 天然日光辐照下两江交汇处溶解

- 性有机质(DOM)光漂白过程:以涪江-嘉陵江为例[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3397-3407.
- Gao J, Jiang T, Yan J L, *et al.* Photobleaching of dissolved organic matter (DOM) from confluence of two rivers under natural solar radiation: a case study of Fujiang River-Jialingjiang River [J]. Environmental Science, 2014, **35**(9): 3397-3407.
- [35] 冯胜, 张运林, 秦伯强. 太湖梅梁湾有色可溶性有机物的光化学降解[J]. 中国环境科学, 2006, **26**(4): 404-408.
- Feng S, Zhang Y L, Qin B Q. Photochemical degradation of chromophoric dissolved organic matter in Meiliang Bay of Lake Taihu [J]. China Environmental Science, 2006, **26**(4): 404-408.
- [36] 陈文昭, 易月圆, 余翔翔, 等. 小球藻来源溶解有机质的光化学降解特性[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(5): 1095-1103.
- Chen W Z, Yi Y Y, Yu X X, *et al.* Photochemical degradation of autochthonous dissolved organic matter from the culture media of *Chlorella* spp. [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(5): 1095-1103.
- [37] 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.
- [38] 甘淑钗, 吴莹, 鲍红艳, 等. 长江溶解有机质三维荧光光谱的平行因子分析[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(6): 1045-1052.
- Gan S C, Wu Y, Bao H Y, *et al.* Characterization of DOM (dissolved organic matter) in Yangtze River using 3-D fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis [J]. China Environmental Science, 2013, **33**(6): 1045-1052.
- [39] 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.
- [40] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy [J]. Marine Chemistry, 2003, **82**(3-4): 239-254.
- [41] Sulzberger B, Durisch-Kaiser E. Chemical characterization of dissolved organic matter (DOM): a prerequisite for understanding UV-induced changes of DOM-absorption properties and bioavailability [J]. Aquatic Sciences, 2009, **71**(2): 104-126.



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)