

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

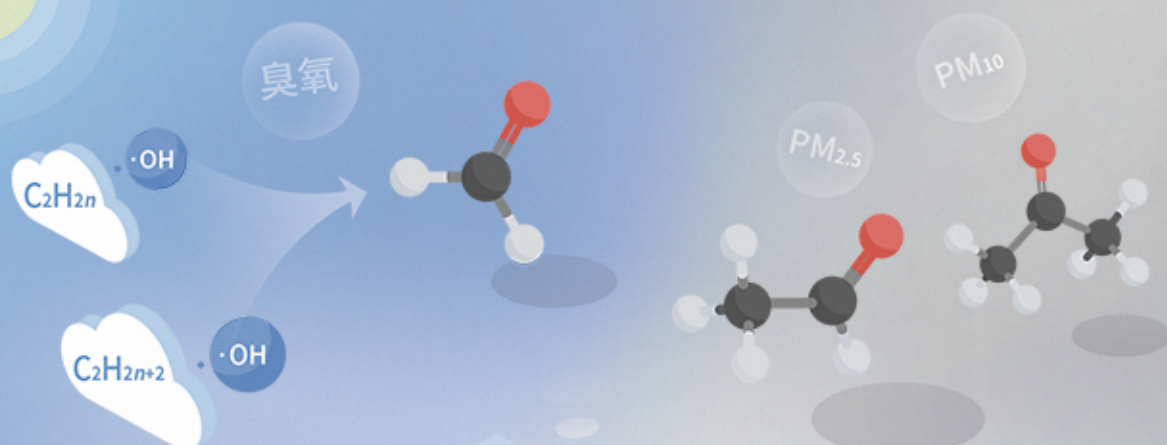
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年1月

第42卷 第1期
Vol.42 No.1

目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测	顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆 (1)
基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析	杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨 (9)
中原城市群典型城市秋冬季大气 PM _{2.5} 污染特征及溯源	苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文 (19)
沈阳市冬季大气 PM _{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析	王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀 (30)
保定地区 PM _{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评价	雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐 (38)
基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析: 以南京市观测为例	胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东 (45)
2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源	高璟贇, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐邈, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁 (55)
柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析	刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽 (65)
天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析	罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂 (75)
2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区	谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林 (88)
2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势	赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (97)
大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析	李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城 (106)
叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比	岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国 (114)
东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟	张冰, 张芊芊, 应光国 (127)
松花江哈尔滨段及阿什河抗生菌的分布规律与生态风险评估	杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨 (136)
东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估	李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮 (147)
河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估	周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫 (159)
无锡-常州地下水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估	王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波 (166)
清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估	刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛 (175)
会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险	李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹尼 (184)
三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化	陈昭宇, 李思悦 (195)
不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布	岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花 (204)
基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险	张红娜, 崔娜, 申红妙 (211)
分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制	闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜 (221)
丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素	郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进 (234)
太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应	郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆 (242)
石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量	邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王莹燕, 王子芳 (251)
前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响	陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪 (263)
浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制	陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然 (274)
填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响	刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励 (283)
FeMnNi-LDHs 对水中 As(Ⅲ) 的吸附性能与机制	廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂 (293)
硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制	张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌 (305)
某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征	颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远 (315)
不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替	李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送 (323)
天然富硒土地划定的富硒阈值	王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃 (333)
融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测	高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴伟杰, 刘楚藩 (343)
南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟	戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平 (353)
闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险	林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌 (359)
干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响	杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵 (368)
三元复合调理剂对土壤镉赋存形态和糙米镉累积的调控效应	蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宁, 周航, 廖柏寒 (378)
风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响	郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星 (386)
不同施肥措施对水稻土壤微生物拮抗性的影响	郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷 (394)
氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性	张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希 (403)
黄土丘陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征	钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (411)
生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制	冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺 (422)
植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响	张瑞海, 宋振, 付卫东, 郭玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良 (433)
黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应	史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太 (443)
等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响	何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华 (450)
秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响	孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔 (459)
生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响	杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明 (467)
氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响	俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红 (477)
微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累	赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇 (485)
无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟	阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞 (492)
基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析	孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超 (501)

三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化

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, 中国科学院水库水环境重点实验室, 重庆 400714; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 三峡库区城镇化进程对河流溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)的组成和输运具有重要影响. 本文选取三峡库区高城镇化河流桃花溪和低城镇化河流普里河, 于春季(4月)和夏季(8月)采集水样, 运用紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱技术, 分析 DOM 的季节变化和空间特征. 结果表明, 桃花溪和普里河的 DOC 浓度、 $S_{275-295}$ (短波段光谱斜率)、 S_R (光谱斜率比)、BIX (新近自生源特征)和 Fn(280) (类蛋白质物质相对浓度)均为夏季 > 春季, CDOM 浓度、CDOM/DOC、SUVA₂₅₄ (芳香性结构)、SUVA₂₆₀ (疏水性组分)、E3/E4 (富里酸所占比例)、 $S_{350-400}$ (长波段光谱斜率)和 HIX (腐殖化程度)均为春季 > 夏季. 高城镇化桃花溪的 DOC、CDOM 浓度、 S_R 、Fn(280)、BIX 和 FI 高于低城镇化普里河, CDOM/DOC、SUVA₂₅₄ 和 SUVA₂₆₀ 低于普里河. 两河流沿水流方向随城镇化增加, SUVA₂₅₄ 和 SUVA₂₆₀ 逐渐减小, Fn(280) 逐渐增大. 春、夏季两河流 DOM 腐殖质来源均为陆源输入与内源产生两种方式混合, 且均以内源居多, DOM 均具有中度新近自生源特征. 研究反映了城镇化对河流 DOM 组成和来源的影响.

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

中图分类号: X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2021)01-0195-09 **DOI:** 10. 13227/j. hjkx. 202004201

Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area

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

(1. Key Laboratory of Reservoir Aquatic Environment, 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: The urbanization process of the Three Gorges Reservoir area (TGRA) shows important impacts on the formation, migration, and transportation of dissolved organic matter (DOM) in rivers. In this study, a high-urbanized river (Taohuaxi) and low-urbanized river (Pulihe) in the TGRA were selected and water samples were collected in spring (April) and summer (August) to analyze the seasonal and spatial characteristics of DOM in the rivers using UV-Vis absorption spectroscopy and three-dimensional fluorescence spectroscopy. The DOC, $S_{275-295}$ (the spectral slope of the short wavelength range), S_R (spectral slope ratio), BIX (recent autochthonous contribution), and Fn(280) (relative importance of protein-like substances) of the Taohuaxi and Pulihe Rivers were higher in summer (August) than in spring (April), and CDOM concentration, CDOM/DOC, SUVA₂₅₄ (aromatic structure), SUVA₂₆₀ (hydrophobic component), E3/E4 (proportion of fulvic acid), $S_{350-400}$ (the spectral slope of the long wavelength range), and HIX (the degree of humification) were higher in spring than in summer. The overall averages of the DOC, CDOM concentration, S_R , Fn(280), BIX, and FI were higher in the high-urbanized Taohuaxi River than the low-urbanized Pulihe River, whilst the CDOM/DOC, SUVA₂₅₄, and SUVA₂₆₀ were lower in the Taohuaxi River. With the increase of urbanization along the water flow pathways, SUVA₂₅₄ and SUVA₂₆₀ gradually decreased, while Fn(280) gradually increased. The humus source (FI) of the two rivers in spring and summer is mixed and includes terrigenous and biological sources (plankton and algae) but is mostly endogenous. Furthermore, DOM is characterized by a moderately recent autochthonous contribution. Our study implies a large impact of urbanization on the composition and sources of DOM.

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

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)作为水环境中有机质的主要形式,在全球碳循环中具有重要作用^[1]. DOM 的化学组成决定其在环境中的行为方式,如 DOM 库作为生物可利用有机质的来源,支持水生食物网,减弱水体光场,影响污染物的迁移和转化^[2]. 于人体健康而言,DOM 是一种值得关注的水质成分,已被证明对致癌和诱变消毒的过程具有重要影响,且与有毒物质(如:汞)的迁移有关^[3]. DOM 的组分和来源特征对流域水体污

染源的识别和评价具有重要意义.

紫外-可见吸收光谱(ultraviolet-visible absorption spectra, UV-Vis)和三维荧光光谱(three-dimensional fluorescence spectroscopy)技术因其灵敏度高、选择性强、可操作性和连续性好,近年来常被

收稿日期: 2020-04-23; 修订日期: 2020-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(31670473); 中国科学院人才计划项目(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

用于水体、土壤和沉积物等介质中 DOM 的特征及来源分析. 江韬等^[4]运用紫外-可见吸收光谱表征分析了三峡库区长寿湖 DOM 的季节变化,表明周边生态系统和土地利用类型对 DOM 影响明显;吕伟伟等^[5]运用三维荧光表征太湖北部春、冬季有机质特征及环境意义,表明 DOM 均以自生源为主且河口区受陆源贡献较大;范诗雨等^[6]研究了岷江上游水体 DOM 的吸收光谱及荧光光谱特征,发现枯水期末 DOM 的腐殖化程度、芳香性及陆源贡献高于丰水期末.

城镇化作为人类干扰地表过程最强烈的方式,显著改变着土地利用/覆盖组成、水生态系统物质循环及生物多样性,对流域环境及生物地球化学循环产生了巨大影响. 城镇化进程直接影响河流陆源输入,改变流域水环境状况,进而影响河流 DOM 特征^[7~14]. 初步研究表明,城镇化过程中的废水排放^[8, 15]、流域不透水表面覆盖率和景观格局^[11]的改变对河流 DOM 的结构和性质产生了显著的影响,进而引起河流碳生物地球化学循环的改变. 目前关于城镇化河流 DOM 的量和质量的研究取得了一定进展^[7~9, 11],但城镇河流 DOM 特征的时空变化规律的综合研究仍十分欠缺. 本文选取三峡库区城镇化进程中典型河流桃花溪和普里河,运用吸收和荧光光谱技术,研究城镇化程度对库区典型河流 DOM 光谱特征及化学多样性季节差异的影响,阐明 DOM 组分及来源的时间、空间变化规律对城镇化的响应,对探究三峡库区河流 DOM 分布特征及地球化学过程具有重要意义,以为长江上游流域水环境保护提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

三峡库区属亚热带季风性湿润气候,降水充沛且季节分配不均,受峡谷地形影响显著,库区植被以亚热带常绿阔叶林为主. 桃花溪(107°04'~107°10'E, 29°49'~30°8'N)为长江左岸一级支流,源头位于长寿区义和乡开丰村,流域面积 376.8 km²,全长 63.1 km,流经长寿区 10 余个乡镇和街道,河流下游受长寿工业园区排水、长寿城区生活污水排放影响,流域城镇化水平较高. 普里河(107°46'~108°29'E, 30°43'~31°8'N)为小江右岸支流,流域面积为 1 150.8 km²,河长 116 km,发源于梁平区梁山街道七里峡,流经万州区、开州区,地处四川盆地东部平行岭谷区的宽谷之中,流域城镇化水平低.

运用 Arcgis 10.3 对 DEM 高程模型进行流域提取,结合国家卫星中心生态 5 a 遥感监测数据 2015

年重庆市 1:50 000 土地利用,得到流域土地利用/覆盖组成. 桃花溪:林地 26.24%、草地 4.96%、耕地 46.80%、水域 1.75%和人工表面 20.35%;普里河:林地 58.33%、草地 4.94%、耕地 32.86%、水域 1.98%和人工表面 1.89%. 本文用流域人工表面占比表征城镇化水平,桃花溪(流域人工表面占比 > 20%)流域城镇化水平远高于普里河(流域人工表面占比 < 2%),两河流沿水流方向城镇化水平升高(见图 1).

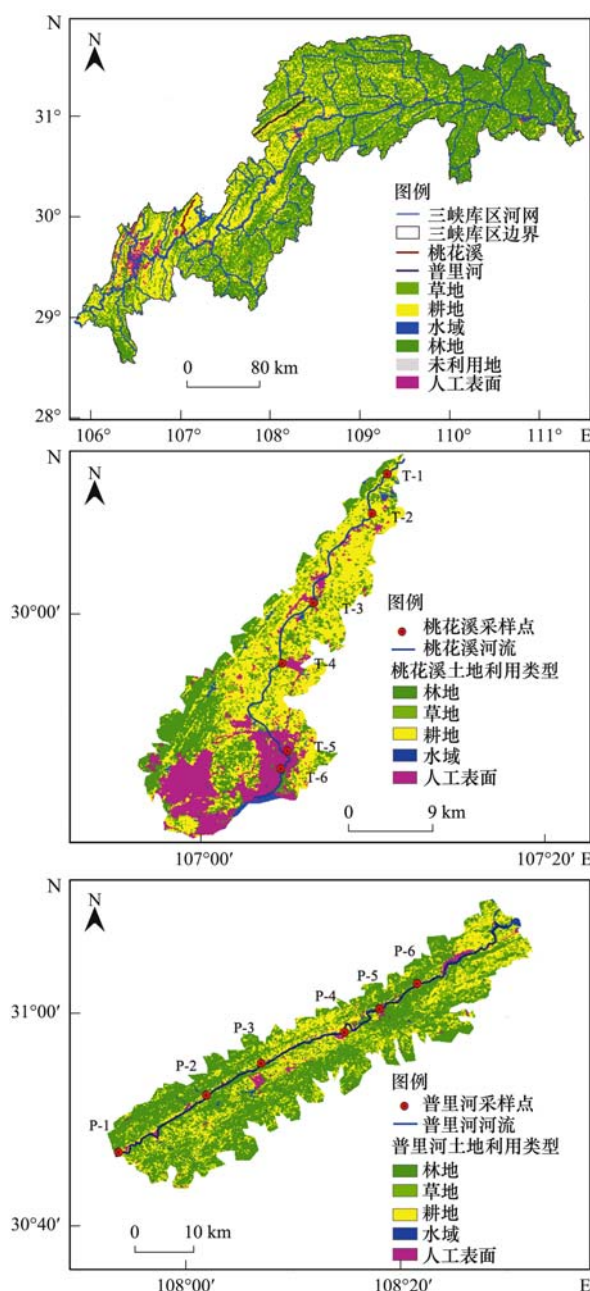


图 1 采样点分布及采样河流土地利用示意

Fig. 1 Distribution of the sampling points and land use for sampled rivers

1.2 样品采集与预处理

对桃花溪和普里河于 2018 年 4 月(春季)和 8 月(夏季)自上游至下游进行水样采集,每条河流设 6 个

采样点,采样点间距离大于 10 km (图 1)。运用 EUTECH 水质多参数测定仪现场测定水温、pH 值、溶解氧(DO)、电导率(EC)和氧化还原电位(ORP)等。

预处理过程为采样当天用 0.7 μm Whatman GF/F 玻璃纤维膜过滤水样,用于测定有机质及养分的滤液滴加浓 H₂SO₄ 酸化密封后送至实验室于 4℃ 保存。

1.3 水质参数测定

实验室内对过滤水样进行测定分析。碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 (GB 11894-89) 测定 DTN; 钼酸铵分光光度法 (GB 11893-89)测定 DTP; 水杨酸分光光度法 (HJ 536-2009)测定 NH₄⁺-N; 紫外分光光度法 (HJ/T 34622007)测定 NO₃⁻-N。DOC 浓度采用 Multi N/C 2100s 碳氮分析仪测定。

1.4 光谱指标测定分析

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。10 mm 光程石英比色皿在 E_x 为 200 ~ 700 nm 范围内扫描吸收光谱,扫描间隔为 1 nm,以 Millipore® 超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)作为空白。

运用日立 F-7000 荧光分光光度计进行过滤水样三维荧光光谱扫描。扫描速度:12 000 nm·min⁻¹, 扫描范围:E_x 为 220.0 ~ 450.0 nm,E_m 为 250.0 ~ 550.0 nm,激发和发射狭缝为 5 nm,扫描光谱由仪器自动校正。以 Millipore® 超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)作为空白,扣除瑞利散射和拉曼散射。紫外-可见吸收光谱及三维荧光光谱特征参数的计算方法及表征含义见表 1。

表 1 紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱的特征参数
Table 1 Characteristics of ultraviolet-visible absorption and three-dimensional fluorescence spectra

参数	计算方法	表征含义
$a(355)/m^{-1}$	吸收系数 $a(\lambda) = 2.303 \times A(\lambda)/r$, 式中, $A(\lambda)$ 为吸光度, r 为光程路径(m)	表示 CDOM 浓度,值越大,CDOM 浓度越高 ^[10]
CDOM/DOC/L·(mg·m) ⁻¹	CDOM 浓度 [$a(355)$] 除以 DOC 浓度	单位 DOC 含量中 CDOM 相对浓度,表征 DOM 中 CDOM 所占比例,值越大,CDOM 占比越高 ^[4]
SUVA ₂₅₄ /L·(mg·m) ⁻¹	SUVA ₂₅₄ = $a(254)/DOC$, $a(254)$ 为 254 nm 波长处的吸收系数,DOC 为溶解性有机碳(mg·L ⁻¹)	腐殖化程度,溶解性有机质中芳香族物质的组成 ^[16,17]
SUVA ₂₆₀ /L·(mg·m) ⁻¹	SUVA ₂₆₀ = $a(260)/DOC$, $a(260)$ 为 260 nm 波长处的吸收系数,DOC 为溶解性有机碳(mg·L ⁻¹)	与 DOM 疏水性组分含量正相关 ^[18]
光谱斜率 ($S_{275-295}$, $S_{350-400}$) /nm ⁻¹	$a(\lambda) = a(\lambda_0) \times \exp[S(\lambda_0 - \lambda)]$, 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)	高 S 值表示低分子量物质或芳香性减小 ^[2]
光谱斜率比(S_R)	$S_R = S_{275-295}/S_{350-400}$, 光谱斜率 $S_{275-295}$ 与 $S_{350-400}$ 的比值	大小与 DOM 相对分子质量负相关,其值在光辐照下显著增高,数值低说明高分子量、芳香性强及维管束植物类有机质的输入 ^[2,16]
E2/E4	$E2/E4 = a(254)/a(436)$, 式中, $a(254)$ 和 $a(436)$ 为 254 nm 和 436 nm 波长处的吸收系数(m ⁻¹)	指示有机质来源,数值较高为内源,较低为外源 ^[16,19]
E3/E4	$E3/E4 = a(300)/a(400)$, 式中, $a(300)$ 和 $a(400)$ 分别为 300nm 和 400 nm 处的吸收系数(m ⁻¹)	$E3/E4 < 3.5$ 时,DOM 以胡敏酸为主; $E3/E4 > 3.5$ 时,以富里酸为主 ^[20]
$F_n(280)$	$E_x = 280$ nm 时, E_m 在 340 ~ 360 nm 间最大荧光强度	代表类蛋白质相对浓度水平 ^[21,22]
荧光指数 (fluorescence intensity, FI)	$E_x = 370$ nm 时, E_m 在 450 nm 与 500 nm 发射波长下的荧光强度比值	表征溶解有机质中腐殖质的来源, >1.9 表明微生物代谢为主要来源, <1.4 表明以陆源贡献为主 ^[23]
自生源指数 (biological index, BIX)	$E_x = 310$ nm 时, E_m 在 380 nm 与 430 nm 处荧光强度比值	反映水体 DOM 自生源相对贡献, BIX > 1 表示 DOM 的新生自生源占主要贡献, 0.6 ~ 0.7 表示自生源较少 ^[24]
腐殖化指数 (humification index, HIX)	$E_x = 254$ nm 时, E_m 在 435 ~ 480 nm 间区域积分值除以 E_m 在 300 ~ 345 nm 间区域积分值	表征腐殖化程度,高值 >10 说明 DOM 有显著腐殖质特征(主要为陆源),低值 <4 说明 DOM 弱腐殖质特征(主要为自生源) ^[6,24]

2 结果与分析

2.1 河流基本理化性质的时空分布特征

桃花溪和普里河在春季(4 月)和夏季(8 月)水质参数浓度见表 2。高城镇化河流桃花溪的 DO($P < 0.01$)、EC($P < 0.01$)、ORP($P < 0.01$)、TDP($P < 0.05$)和 NO₃⁻-N($P > 0.05$) 在夏季浓度均值大于

春季,pH($P > 0.05$)、TDN($P > 0.05$)和 NH₄⁺-N($P < 0.05$) 在春季浓度高于夏季。低城镇化的普里河水质参数 pH($P > 0.05$)、DO($P < 0.01$)、EC($P < 0.01$)、ORP($P < 0.05$)和 TDP($P < 0.01$) 在夏季浓度均值高于春季,而 TDN($P < 0.05$)、NH₄⁺-N($P < 0.01$)和 NO₃⁻-N($P > 0.05$) 在春季浓度高于夏季。桃花溪的 EC、TDN、TDP、NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 在春夏

表 2 河流水体基本性质参数均值及范围

Table 2 Mean values and ranges of the basic water parameters of the rivers

参数	4 月(春季)		8 月(夏季)	
	桃花溪	普里河	桃花溪	普里河
pH	8.08 ± 0.14 (7.90 ~ 8.29)	8.20 ± 0.16 (8.00 ~ 8.43)	8.04 ± 0.64 (7.41 ~ 9.21)	8.70 ± 0.44 (7.91 ~ 9.16)
EC/μS·cm ⁻¹	304.8 ± 75.3 (193.6 ~ 386.5)	299.5 ± 39.6 (230.4 ~ 345.5)	546.5 ± 118.5 (335.9 ~ 669.6)	420.6 ± 51.0 (337.8 ~ 459.1)
ORP/mV	132.3 ± 3.6 (128.9 ~ 138.2)	121.5 ± 7.0 (111.4 ~ 130.3)	174.1 ± 17.0 (155.9 ~ 204.7)	138.8 ± 7.1 (130.0 ~ 148.0)
DO/mg·L ⁻¹	6.31 ± 0.93 (4.93 ~ 7.16)	5.75 ± 1.09 (4.12 ~ 7.07)	6.66 ± 0.44 (6.05 ~ 7.29)	7.11 ± 0.34 (6.59 ~ 7.46)
TDN/mg·L ⁻¹	2.47 ± 1.41 (0.98 ~ 4.12)	0.92 ± 0.30 (0.63 ~ 1.29)	1.61 ± 0.90 (0.65 ~ 2.99)	0.43 ± 0.19 (0.26 ~ 0.76)
TDP/mg·L ⁻¹	0.051 ± 0.067 (0.002 ~ 0.175)	0.016 ± 0.015 (0.004 ~ 0.045)	0.224 ± 0.172 (0.085 ~ 0.530)	0.131 ± 0.044 (0.085 ~ 0.179)
NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	1.29 ± 1.15 (0.13 ~ 2.59)	0.14 ± 0.07 (0.08 ~ 0.26)	0.12 ± 0.10 (0.01 ~ 0.29)	0.05 ± 0.02 (0.03 ~ 0.09)
NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	0.24 ± 0.18 (0.11 ~ 0.59)	0.11 ± 0.09 (0.02 ~ 0.26)	0.62 ± 0.59 (0.10 ~ 1.58)	0.08 ± 0.09 (0.03 ~ 0.26)

两季均值均高于普里河. 两河流 N、P 等营养元素浓度均为城镇化程度高的下游样点大于城镇化低的上游样点.

2.2 DOM 紫外-可见吸收光谱特征的春夏变化

如表 3 和图 2 所示,桃花溪和普里河 DOC 浓度均值夏季(8 月)高于春季(4 月)($P > 0.05$),CDOM 浓度、CDOM/DOC 春季显著高于夏季($P < 0.01$). 两河流春季和夏季 DOC、CDOM 浓度均沿水流方向逐渐上升,CDOM/DOC 春季沿水流方向呈下降趋势,夏季趋势不明显. 春、夏两季桃花溪的 DOM 浓度、CDOM 浓度和 CDOM/DOC 均值大于普里河.

高城镇化桃花溪 SUVA₂₅₄ ($P < 0.01$)、SUVA₂₆₀ ($P < 0.01$)、E2/E4 ($P < 0.05$) 和 E3/E4 ($P < 0.01$) 的均值为春季显著高于夏季,即 DOM 的芳香性结构和疏水性组分为春季高于夏季,且相较于夏季,春季 DOM 有机质来源的内源性更强,富里酸比例更

高. 普里河 DOM 的芳构化程度 (SUVA₂₅₄, $P < 0.01$)、疏水性结构 (SUVA₂₆₀, $P < 0.01$)、内源性 (E2/E4, $P < 0.01$) 和富里酸比例 (E3/E4, $P < 0.01$) 均值也为春季高于夏季. 在春季,桃花溪和普里河 DOM 的芳香性结构和疏水性组分均呈现沿水流方向减少的趋势,夏季趋势不明显,可能与夏季强降雨引起的大量陆源输入有关. 桃花溪和普里河春季 E3/E4 均值 > 3.5 ,夏季 E3/E4 均值 < 3.5 ,春夏平均 E3/E4 > 3.5 ,DOM 以富里酸为主. 不同城镇化水平的桃花溪和普里河 $S_{275-295}$ 均值春季小于夏季 ($P < 0.01$), $S_{350-400}$ 均值春季大于夏季 ($P < 0.01$),不同波段光谱斜率的变化情况不同. 桃花溪 ($P < 0.01$) 和普里河 ($P < 0.01$) S_R 均值为春季小于夏季,即两河流 DOM 的分子量为春季大于夏季,推测与夏季河流新陈代谢作用强及季节的人为源有关^[25].

表 3 河流 DOM 光谱特征参数均值

Table 3 Mean values of the DOM spectrum characteristics in the rivers

参数	桃花溪			普里河		
	春季(4 月)	夏季(8 月)	春夏平均	春季(4 月)	夏季(8 月)	春夏平均
DOC/mg·L ⁻¹	4.88 ± 1.24	6.46 ± 1.78	5.67 ± 1.55	3.43 ± 0.79	4.62 ± 0.26	4.02 ± 0.52
$\alpha(355)/m^{-1}$	9.25 ± 0.98	6.06 ± 1.86	7.65 ± 1.43	7.18 ± 0.64	4.69 ± 1.08	5.94 ± 0.80
CDOM/DOC/L·(mg·m) ⁻¹	1.98 ± 0.38	0.94 ± 0.08	1.46 ± 0.20	2.171 ± 0.38	1.01 ± 0.18	1.59 ± 0.18
SUVA ₂₅₄ /L·(mg·m) ⁻¹	9.20 ± 1.49	3.82 ± 1.05	6.51 ± 0.95	10.03 ± 2.72	3.70 ± 0.84	6.86 ± 1.37
SUVA ₂₆₀ /L·(mg·m) ⁻¹	8.82 ± 1.43	3.62 ± 0.99	6.22 ± 0.90	9.71 ± 2.62	3.50 ± 0.80	6.61 ± 1.31
$S_{275-295}/nm^{-1}$	0.012 8 ± 0.000 9	0.016 2 ± 0.001 3	0.014 5 ± 0.000 9	0.011 7 ± 0.000 8	0.015 3 ± 0.001 3	0.013 5 ± 0.000 9
$S_{350-400}/nm^{-1}$	0.013 7 ± 0.001 5	0.010 0 ± 0.001 1	0.011 9 ± 0.000 8	0.013 7 ± 0.001 0	0.009 5 ± 0.000 8	0.011 6 ± 0.000 9
S_R	0.94 ± 0.07	1.64 ± 0.29	1.29 ± 0.17	0.86 ± 0.04	1.61 ± 0.07	1.24 ± 0.03
E2/E4	12.53 ± 2.44	8.49 ± 1.02	10.51 ± 1.29	11.29 ± 1.23	7.04 ± 1.49	9.17 ± 1.27
E3/E4	5.15 ± 0.40	3.20 ± 0.29	4.18 ± 0.21	5.35 ± 0.37	2.74 ± 0.30	4.05 ± 0.31
Fn(280)/R. U.	670.2 ± 275.8	820.4 ± 286.8	745.3 ± 220.1	376.9 ± 106.5	453.6 ± 57.4	415.2 ± 76.8
FI	1.715 7 ± 0.056 6	1.741 9 ± 0.059 2	1.728 8 ± 0.047 8	1.757 1 ± 0.084 4	1.694 5 ± 0.030 2	1.725 7 ± 0.042 7
BIX	0.85 ± 0.04	0.92 ± 0.03	0.89 ± 0.03	0.83 ± 0.03	0.89 ± 0.07	0.86 ± 0.03
HIX	4.30 ± 0.62	2.69 ± 0.59	3.49 ± 0.53	3.64 ± 0.74	3.58 ± 0.50	3.61 ± 0.39

2.3 DOM 荧光光谱特征的春夏变化

桃花溪和普里河春、夏季 DOM 的荧光光谱特征见表 3 和图 3. 高城镇化桃花溪的腐殖化程度 (HIX) 为春季高于夏季 ($P < 0.01$), 而 DOM 的类蛋白质物质相对浓度水平 [Fn(280)] ($P > 0.05$)、新近自生源贡献 (BIX) ($P < 0.05$) 和腐殖质的内源性

(FI) ($P > 0.05$) 为夏季较春季强. 普里河 HIX ($P > 0.05$)、FI ($P > 0.05$) 为春季高于夏季, 而 Fn(280) ($P > 0.05$) 和 BIX ($P > 0.05$) 则为夏季高于春季. 在春、夏两季, 桃花溪和普里河 DOM 的 Fn(280) 均沿水流方向逐渐增加, 与沿岸城镇化增强趋势一致. 空间上, 桃花溪 Fn(280) 均值大于普里

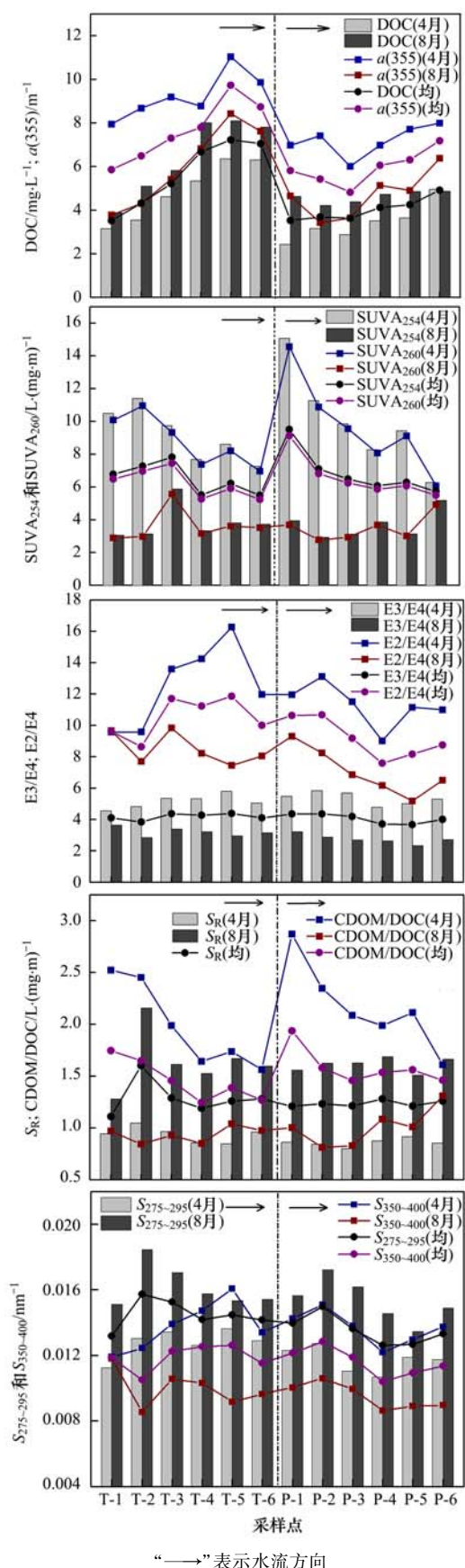


图2 春季(4月)和夏季(8月)各采样点吸收光谱特征

Fig. 2 Absorption spectral characteristics in spring (April) and summer (August)

河,高 BIX 值集中在较高城镇化的下游样点。

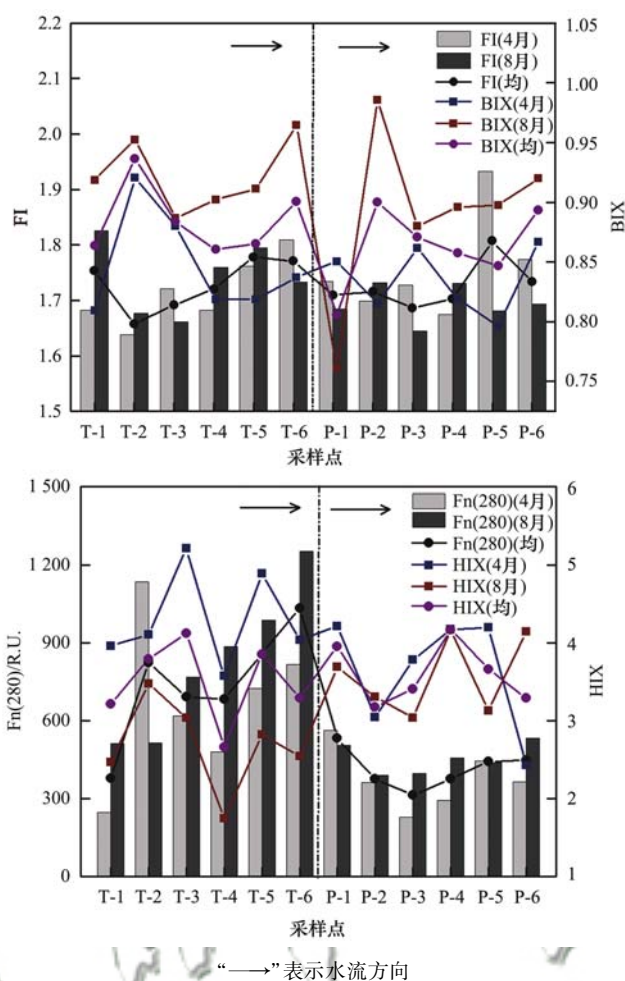


图3 春季(4月)和夏季(8月)各采样点荧光光谱特征

Fig. 3 Fluorescence spectral characteristics in spring (April) and summer (August)

2.4 DOM 光谱特征的相关性

春、夏两季,DOC 与 $a(355)$ 显著正相关 ($P < 0.01$),DOM 的空间变化与 CDOM 密切相关。SUVA₂₅₄ 和 SUVA₂₆₀ 极显著正相关 ($P < 0.01$),表明 DOM 的芳香性组分大多存在于疏水性结构中。E2/E4 和 E3/E4 极显著正相关 ($P < 0.01$),表明河流内源生成的有机质中富里酸比例较高。Fn(280) 与 $a(355)$ 显著正相关 ($P < 0.05$),表明类蛋白质为 CDOM 的重要组分。Fn(280) 与 $S_{275-295}$ 、 S_R 在春季极显著正相关 ($P < 0.01$),在夏季无显著相关性,表明春季桃花溪和普里河 DOM 的类蛋白质以小分子结构居多。E2/E4 与光谱斜率 $S_{275-295}$ 、 $S_{350-400}$ 春季极显著正相关 ($P < 0.01$),夏季 E2/E4 与 $S_{275-295}$ 无显著相关性。波段光谱斜率 $S_{350-400}$ 与 E2/E4、E3/E4 极显著正相关 ($P < 0.01$),春季 CDOM/DOC 与 SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀ 极显著正相关 ($P < 0.01$),夏季无显著相关性,表明春季桃花溪和普里河 DOM 的芳香性结构与疏水性结构有色 DOM 占比较高 (表4)。

表 4 河流 DOM 各光谱特征参数的相关性¹⁾

Table 4 Correlation results of the of spectral characteristic parameters of DOM in the rivers

春季(4月)	DOC	$a(355)$	CDOM/DOC	$S_{275-295}$	$S_{350-400}$	S_R	SUVA ₂₅₄	SUVA ₂₆₀	E2/E4	E3/E4	FI	BIX	Fn(280)
$a(355)$	0.86 **	1											
CDOM/DOC	-0.85 **	-0.50	1										
$S_{275-295}$	0.55	0.79 **	-0.17	1									
$S_{350-400}$	0.41	0.38	-0.27	0.60 *	1								
S_R	0.08	0.37	0.16	0.34	-0.55	1							
SUVA ₂₅₄	-0.72 **	-0.37	0.94 **	0.07	-0.01	0.09	1						
SUVA ₂₆₀	-0.74 **	-0.39	0.94 **	0.05	-0.01	0.08	1.00 **	1					
E2/E4	0.57	0.58 *	-0.37	0.71 *	0.93 **	-0.36	-0.11	-0.12	1				
E3/E4	0.13	0.05	-0.12	0.39	0.91 **	-0.66 *	0.12	0.12	0.76 **	1			
FI	0.24	0.11	-0.28	0.03	0.09	-0.10	-0.24	-0.23	0.15	0.09	1		
BIX	-0.08	0.02	0.13	0.27	-0.14	0.45	0.17	0.17	-0.19	-0.02	-0.39	1	
Fn(280)	0.38	0.63 *	-0.02	0.74 **	0.07	0.69 *	0.11	0.10	0.16	-0.09	-0.07	0.56	1
HIX	0.13	0.41	0.13	0.38	0.01	0.36	0.25	0.24	0.26	-0.08	0.05	0.05	0.38
夏季(8月)	DOC	$a(355)$	CDOM/DOC	$S_{275-295}$	$S_{350-400}$	S_R	SUVA ₂₅₄	SUVA ₂₆₀	E2/E4	E3/E4	FI	BIX	Fn(280)
$a(355)$	0.90 **	1											
CDOM/DOC	-0.03	0.41	1										
$S_{275-295}$	-0.04	-0.29	-0.61 *	1									
$S_{350-400}$	-0.15	-0.32	-0.39	0.14	1								
S_R	0.06	0.01	-0.13	0.62 *	-0.68 *	1							
SUVA ₂₅₄	0.13	0.35	0.54	0.01	-0.08	0.03	1						
SUVA ₂₆₀	0.14	0.35	0.55	-0.01	-0.09	0.03	1.00 **	1					
E2/E4	0.06	-0.11	-0.35	0.50	0.76 **	-0.23	0.21	0.19	1				
E3/E4	0.19	0.06	-0.21	0.29	0.78 **	-0.38	0.19	0.18	0.94 **	1			
FI	0.31	0.32	0.08	-0.26	0.39	-0.44	-0.30	-0.30	0.25	0.46	1		
BIX	0.16	0.09	-0.17	0.26	-0.05	0.25	-0.24	-0.23	-0.17	-0.13	0.28	1	
Fn(280)	0.92 **	0.85 **	0.03	-0.03	0.01	-0.05	0.23	0.22	0.24	0.38	-0.34	0.21	1
HIX	-0.57	-0.27	0.53	-0.04	-0.55	0.40	0.32	0.32	-0.37	-0.51	-0.45	-0.19	-0.55

1) **表示在 $P < 0.01$ 水平上(双侧)相关; *表示在 $P < 0.05$ 水平上(双侧)相关

3 讨论

3.1 DOM 来源的季节变化及影响因素

水体 DOM 的来源主要分为外源(陆源)和内源(生物源),陆源主要来自流域土壤和植被、动植物残体分解及人为源;生物源主要来自沉水植物、藻类和微生物的分解及分泌物,以类蛋白质物质居多^[26]. 桃花溪和普里河 FI 均值为 1.7~1.8,即三峡库区不同城镇化水平河流春、夏季 DOM 腐殖质的来源均为陆源输入与内源(浮游生物、藻类)产生两种方式混合,且以内源产生居多,结果与陈雪霜等^[27]对三峡库区长寿湖 CDOM 的研究结果类似. 高城镇化桃花溪和低城镇化普里河 DOM 内源性(FI)的季节变化规律相反,主要原因是桃花溪高的养分水平及夏季的高温促进水体的新陈代谢,导致夏季的 DOM 内源性强于春季;而普里河则主要归因于夏季季风性降水引起 DOM 的陆源输入及稀释作用. 春、夏两季桃花溪和普里河 BIX 均值都为 0.83~0.92,即两河流 DOM 均具有中度新近自生源特征,且两河流 BIX 为夏季高于春季,即两河流 DOM 的新近自生源贡献和生物有效性为夏季高于

春季,主要归因于夏季的强光照和高的水温促进浮游生物的生长及增强微生物的活性. 桃花溪春季 $HIX > 4$, DOM 具有中度腐殖质特征,夏季 $HIX < 4$, DOM 为弱腐殖质特征. 普里河春、夏季 HIX 均小于 4, DOM 具有弱腐殖质特征(图 4). 两河流春季 DOM 腐殖质特征(HIX)强于夏季,与紫外-可见吸收光谱特征 $SUVA_{254}$ 的变化一致,通常陆源 DOM 较自生源 DOM 含有更多芳香性结构^[28]. 总体而言,三峡库区不同城镇化水平的桃花溪和普里河 DOM 腐殖质特征较弱. $S_R > 1$ 时,表征 DOM 以生物源为主; $S_R < 1$ 时,表征 DOM 主要为外源^[29]. 春、夏两季流域高城镇化的桃花溪 S_R 均大于普里河,表明流域城镇化程度高的河流其 DOM 的内源性较强. 两河流 S_R 和 BIX 的季节变化一致,均为春季小于夏季,表明夏季 DOM 的生物源贡献较大. 研究证实了夏季高的水生生物活性对内源 DOM 的重要贡献,且城镇化引起的高养分水平能促进内源有机质的产生.

3.2 DOM 光谱特征的空间分布特征

桃花溪和普里河 DOM 光谱特征的空间格局如

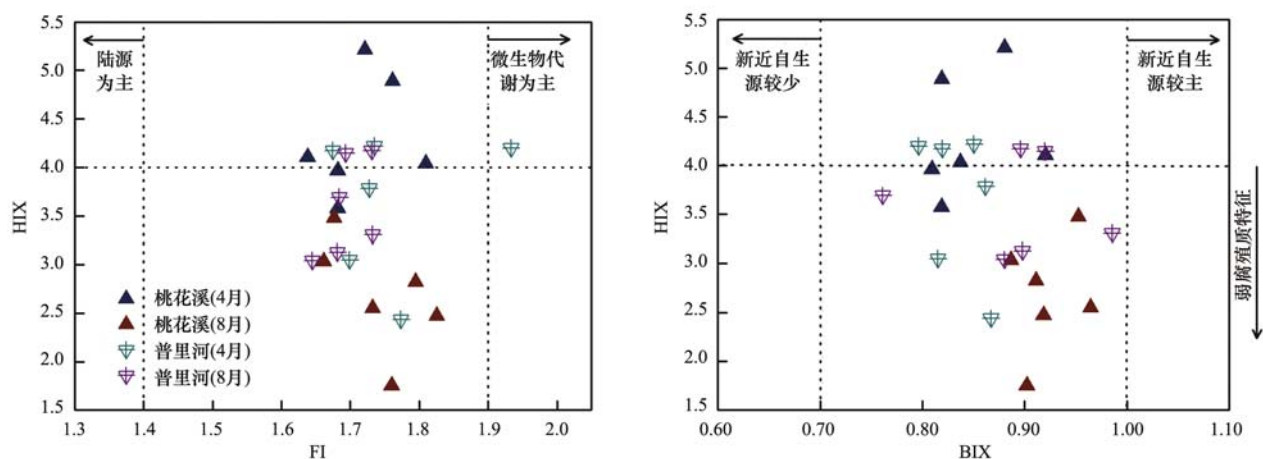


图4 FI-HIX 和 BIX-HIX 分布

Fig. 4 FI-HIX and BIX-HIX distributions

表3、图2和图3。桃花溪DOM ($P > 0.05$) 和CDOM浓度 ($P < 0.05$) 大于普里河,且DOC和CDOM浓度均沿水流方向随沿岸城镇化程度增大而增加。桃花溪DOM中CDOM占比小于普里河 ($P > 0.05$),无色组分更多。桃花溪和普里河春、夏季CDOM/DOC沿水流方向逐渐降低。春、夏两季桃花溪和普里河DOM的芳香性结构主要存在于疏水性组分中,普里河DOM的芳香性 (S_{254}) ($P > 0.05$) 和疏水性结构 (S_{260}) ($P > 0.05$) 较桃花溪高,与梁梦琦等^[9]对芦江和樟溪的研究结果一致。春夏两季河流DOM的芳香性结构和疏水性结构均沿水流方向随沿岸城镇化程度增大而减少,可能与沿岸陆源输入和DOM沿程消耗有关。人为扰动强烈的桃花溪DOM的内源性 ($E2/E4$) ($P > 0.05$) 更强,小分子富里酸比例 ($E3/E4$) ($P > 0.05$) 较高,且 $S_{275-295}$ ($P > 0.05$)、 $S_{350-400}$ ($P > 0.05$) 和 S_R ($P > 0.05$) 稍大于普里河,也表明高城镇化桃花溪DOM的分子量较小。整体上,高城镇化桃花溪的 $F_n(280)$ ($P < 0.05$)、 BIX ($P > 0.05$) 和 FI ($P > 0.05$) 稍高于普里河,低城镇化普里河 HIX ($P > 0.05$) 稍高于桃花溪。已有研究表明,以陆源输入为主的水体,DOM的腐殖化程度更高^[24]。河流内部,桃花溪和普里河春、夏两季DOM的内源性 (S_R) 及新近自生源特征 (BIX 值) 均为城镇化较高的下游样点高于城镇化较低的上游样点,且类蛋白物质的相对含量 [$F_n(280)$] 沿水流方向大致呈增高的趋势,Meng等^[30]的研究也表明DOM的类蛋白成分(如色氨酸和酪氨酸等)通常与污水输入或水体微生物的活性有关。

4 结论

(1) 三峡库区不同城镇化水平的桃花溪和普里河的DOC在夏季(8月)大于春季(4月),CDOM和

CDOM/DOC为春季大于夏季,DOC和CDOM浓度在春、夏季均沿水流方向逐渐增加,CDOM/DOC沿水流方向降低。高城镇化桃花溪的DOC、CDOM浓度在春、夏季均高于低城镇化普里河,而DOM有色组分占比低于普里河。

(2) 两河流DOM相对分子量、 S_{254} (芳香性结构)、 S_{260} (疏水性组分)、 $E2/E4$ (内源性)、 $E3/E4$ (富里酸比例) 和 $S_{350-400}$ (较长波段光谱斜率) 为春季 > 夏季, $S_{275-295}$ (短波段光谱斜率) 和 S_R (光谱斜率比) 为夏季 > 春季。低城镇化普里河DOM的芳香性、疏水性组分、分子量及腐殖化程度大于桃花溪,两河流沿流向DOM的芳香性及疏水性组分逐渐减少。

(3) 桃花溪和普里河DOM的腐殖化程度 (HIX) 为春季 > 夏季,DOM的类蛋白质相对浓度 [$F_n(280)$]、新近自生源特征 (BIX) 为夏季 > 春季。高城镇化桃花溪DOM的类蛋白质相对浓度、新近自生源特征和腐殖质的内源贡献大于普里河,两河流 $F_n(280)$ 沿流向增大。

(4) 两河流春、夏季 FI 均值为 $1.7 \sim 1.8$,DOM腐殖质来源均为陆源输入与浮游生物、藻类产生两种方式混合,且以内源居多。春、夏季桃花溪和普里河 BIX 均值为 $0.83 \sim 0.92$,DOM具有中度新近自生源特征。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Spencer R G M, Butler K D, Aiken G R. Dissolved organic

- carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2012, **117** (G3), doi: 10. 1029/2011JG001928.
- [4] 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.
- [5] 吕伟伟, 姚昕, 张保华, 等. 太湖北部湖区春、冬季节天然有机质的荧光特征及环境意义[J]. *环境科学*, 2018, **39** (8): 3601-3613.
- Lü W W, Yao X, Zhang B H, *et al.* Fluorescence characteristics and environmental significance of organic matter in the northern part of Lake Taihu in spring and winter [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (8): 3601-3613.
- [6] 范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 等. 岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化[J]. *环境科学*, 2018, **39** (10): 4530-4538.
- Fan S Y, Qin J H, Liu Y Y, *et al.* Seasonal variations of DOM spectral characteristics in the surface water of the upstream Minjiang river [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (10): 4530-4538.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 等. 城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素: 以宁波市小浞江为例[J]. *环境科学*, 2019, **40** (9): 4009-4017.
- Gao F, Shao M L, Tang J F, *et al.* Fluorescence characteristics and influencing factors of dissolved organic matter (DOM) in water and sediment of urban watershed: a case study of Xiaojia River in Ningbo City [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (9): 4009-4017.
- [13] Liu Q, Jiang Y, Tian Y L, *et al.* Impact of land use on the DOM composition in different seasons in a subtropical river flowing through a region undergoing rapid urbanization [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **212**: 1224-1231.
- [14] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征[J]. *环境科学*, 2019, **40** (12): 5309-5317.
- Chen Z Y, Li S Y. Absorption and fluorescence spectra of dissolved organic matter in rivers of the Three Gorges Reservoir area under the background of urbanization [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (12): 5309-5317.
- [15] Kamjunke N, Hertkorn N, Harir M, *et al.* Molecular change of dissolved organic matter and patterns of bacterial activity in a stream along a land-use gradient [J]. *Water Research*, 2019, **164**, doi: 10.1016/j.watres.2019.114919.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 梁俭, 江韬, 魏世强, 等. 夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析[J]. *环境科学*, 2015, **36** (3): 888-897.
- Liang J, Jiang T, Wei S Q, *et al.* Absorption and fluorescence characteristics of dissolved organic matter (DOM) in rainwater and sources analysis in summer and winter Season [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (3): 888-897.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 刘兆冰, 梁文健, 秦礼萍, 等. 渤海和北黄海有色溶解有机物 (CDOM) 的分布特征和季节变化[J]. *环境科学*, 2019, **40** (3): 1198-1208.
- Liu Z B, Liang W J, Qin L P, *et al.* Distribution and seasonal

- variations of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Bohai Sea and the North Yellow Sea [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1198-1208.
- [26] Zhang Y L, Yin Y, Feng L Q, *et al.* Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis [J]. *Water Research*, 2011, **45**(16): 5110-5122.
- [27] 陈雪霜, 江韬, 卢松, 等. 典型水库型湖泊中 CDOM 吸收及荧光光谱变化特征: 基于沿岸生态系统分析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4168-4178.
- Chen X S, Jiang T, Lu S, *et al.* Spectral characteristics of chromophoric dissolved organic matter (DOM) from a typical reservoir lake from inland of three gorges reservoir areas: in the view of riparian ecosystem analysis[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4168-4178.
- [28] Del Castillo C E, Coble P G, Morell J M, *et al.* Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1999, **66**(1-2): 35-51.
- [29] 周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 等. 周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(12): 5451-5463.
- Zhou S L, Zhang Y R, Huang T L, *et al.* Spectral evolution characteristics of DOM in sediment interstitial water during the formation stage of thermal stratification in the main reservoir area of the Zhoucun Reservoir[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(12): 5451-5463.
- [30] 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.



CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System	GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i>	(1)
Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model	YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i>	(9)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter	MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(19)
Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM _{2.5} in Winter in Shenyang	WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i>	(30)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Baoding	LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i>	(38)
Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing	HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(45)
Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019	GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i>	(55)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou	LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i>	(65)
Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer	LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i>	(75)
Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017	XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i>	(88)
Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019	ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i>	(97)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise	LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i>	(106)
Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves	YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i>	(114)
Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed	ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo	(127)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River	YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i>	(136)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China	LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i>	(147)
Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province	ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i>	(159)
Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou	WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i>	(166)
Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River	LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i>	(175)
Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i>	(184)
Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue	(195)
Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland	YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i>	(204)
Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir	ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao	(211)
Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir	YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(221)
Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir	ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i>	(234)
Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake	GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i>	(242)
Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i>	(251)
Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems	CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i>	(263)
Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff	CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i>	(274)
Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i>	(283)
Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs	LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(293)
Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments	ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(305)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i>	(315)
Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion	LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i>	(323)
Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land	WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i>	(333)
Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors	GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i>	(343)
Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China	DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i>	(353)
Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province	LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(359)
Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation	YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i>	(368)
Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice	JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i>	(378)
Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains	ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i>	(386)
Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms	ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i>	(394)
Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang	ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i>	(403)
Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China	ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i>	(411)
Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism	FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i>	ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i>	(433)
Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer	SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i>	(443)
Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen	HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i>	(450)
How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils	SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i>	(459)
Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation	YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i>	(467)
Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application	YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i>	(477)
Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i>	ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i>	(485)
Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data	YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i>	(492)
Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale	SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i>	(501)