第38卷，第1期
2018年1月

光谱学与光谱分析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol.38，No.1，pp188-193
January，2018

# 城市景观河道中藻华暴发对水体中DOM特征的影响

李安定[1,2]，张　彦[3*]，周北海[1]，卢学强[3]

1. 北京科技大学能源与环境工程学院，北京　100083
2. 中日友好环境保护中心，北京　100029
3. 天津市环境保护科学研究院，天津　300191

**摘　要**　城市景观河道由于接纳了不同来源的废水造成水体富营养化，因此在夏季经常暴发藻华。藻华暴发改变了水体中DOM的性状，进而影响到水体中污染物的迁移转化行为。本研究以天津市海河干流为例，采集藻华暴发前后水体样品，研究城市景观河道中藻华暴发对水体中DOM的影响。结果表明：藻华暴发后，水体中DOM的含量从26.47 mg·$L^{-1}$增加到38.20 mg·$L^{-1}$，水体中的TN，$NH_4^+$-N和TON的含量也分别为暴发前的3.1倍、2.5倍和4.2倍，但是TP和$NO_3^-$-N的含量保持稳定。C/N比值从18.51降低到6.39，而N/P比值则从5.69增加到20.10。藻华暴发使得DOM的来源从以陆源为主转变为以内源为主，水体也表现出一个逐步向磷限制转变的过程。三维荧光图谱结果显示藻华暴发后，DOM的成分从较为复杂的多种来源的有机质转变为藻类为主的有机质，而紫外特征光谱结果表明藻华暴发后DOM分子结构也从简单转变为复杂，但是水体中的腐殖质物质的含量有所下降，而类蛋白物质的含量出现了上升。利用超滤装置研究藻华暴发前后水体中不同分子量的DOM特征后发现，藻华暴发前后水体中DOM都主要以小分子的DOM为主，分子量小于10 kD的DOM占到了总的DOM的80%以上，随着分子量的增大，三维荧光特征峰强度都出现了升高趋势，而紫外特征吸收光谱也表明大分子量的DOM中可能含有更多的芳香族化合物。研究结果表明，在研究城市景观河道水体富营养化过程中要注意DOM在其中的作用，尤其是当外源污染物得到控制时，要充分考虑DOM降解对富营养化的贡献。

**关键词**　藻华暴发；DOM；景观河道；分子量；光谱学
**中图分类号**：X522　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.3964/j.issn.1000-0593(2018)01-0188-06

## 引　言

城市河道水体由于接纳了来自工业、农田和生活等多种来源的废水，使得水体中含有各种各样的污染物，这些污染物对水环境的健康造成了严重影响，对水生态安全带来了潜在风险。由于城市集中了大量的人口和工业，此外周边还有部分的农田退水等，使得水体中含有较高的氮磷等营养盐，因此除了水环境污染外，城市景观水体富营养化也成为了城市水环境较为典型的一个环境问题[1]。由于城市景观水体中的来源较为复杂，因此其水体理化性质与传统的天然水体存在一定的差别，其中一个显著的差别就是城市水体中的溶解性有机质(dissolved organic matter，DOM)的性状较为复杂。在天然水体中，腐殖质物质占据了DOM的主导地位，一些关注于河流、湖泊、大型水库以及近岸海域等的研究表明，天然水体中大部分营养物质为腐殖质，其他的一些成分为类蛋白物质等[2]。这些水体中暴发藻华后，尽管DOM中不同组分的含量出现了变化[3]，但是整体上其DOM成分不发生变化。而在城市水环境中，由于上游来水、农田退水、工业尾水以及生活废水等的汇入，使得城市景观水体中DOM性状与天然水体中DOM的性状存在显著差异。此外，在北方地区，由于水资源匮乏，导致河流水量减少，流速降低，例如天津的海河，在枯水期水流停滞，为了防止海水在高潮期倒灌进入内陆，在入海口修筑防潮闸，使得河流停滞不前，形成类似于水库的缓滞留型河道，由于水体本身的营养盐含量较高，因此在夏季的时候，经常暴发藻华，使得水体中

**收稿日期**：2017-02-07，**修订日期**：2017-07-12
**基金项目**：国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07203009)，天津市环境保护科学研究院自主创新基金及院长基金项目(YZJJ-2015-008)资助
**作者简介**：李安定，1978年生，北京科技大学能源与环境工程学院正高级工程师　　e-mail：anding1i2004@163.com
*通讯联系人　　e-mail：zycumt04@163.com

DOM 性状发生了变化。

水体中 DOM 的分子量大小是 DOM 的关键性状之一，是控制 DOM 物理化学特性和降解特性的关键因子[4]。近些年来，对不同类型土壤、沉积物和水体中 DOM 的分子量大小的研究已经有很多[5-6]，但是在城市景观河道中，由于 DOM 的来源较为复杂，因此其对污染物的迁移转化的行为也较为复杂，而城市景观河道在暴发富营养化的过程中，其水体中的 DOM 性质发生了改变，必将影响到水体中污染物迁移转化的能力。光谱学技术是近年来快速发展的新型化学分析手段，由于其测量时间短、灵敏度高、测量过程不消耗任何试剂等特点，可以用来无损研究 DOM 中不同组分和不同官能团的特征。水体中 DOM 的研究使用较多的有三维荧光光谱技术和特定波长下紫外吸收光谱，可以分析 DOM 中腐殖质、类蛋白物质等成分以及一些特定的官能团[7]。

本研究通过采集海河干流藻华暴发前和暴发后水体样品，分析水体中 DOM 的含量和类型，采用超滤装置将藻华暴发前后水体中 DOM 按照不同分子量大小进行分离，采用光谱学技术等研究藻华暴发前后城市景观水体中 DOM 性状的变化特征，并讨论这种变化可能对水环境产生的影响。

## 1　实验部分

### 1.1　样品采集

2016 年 8 月在藻华暴发前后分别在海河干流三岔口采集水体样品，样品采集时间间隔为 2 d。藻华暴发前对水体进行了连续 7 天的监测，监测结果显示水体质量以及 DOM 性状等未发生明显变化，认为水体质量较为稳定，未受到其他污染源的影响。而在藻华爆发前后期间无降雨、调水等突发情况。采集水下 15 cm 处水样，样品采集后分析水体中藻密度，其中藻密度低于 80 细胞 · $mL^{-1}$ 认为是未暴发藻华，藻密度高于 $10^8$ 细胞 · $mL^{-1}$ 则认为水体暴发藻华，满足上述条件的水体认为是符合实验要求。样品每次采集 2 个平行样，现场测试分析样品基本理化性质。样品采集后装入 5 L 的玻璃瓶中，放在 0～4 ℃冰箱中带回实验室分析。在实验室中，所有样品先通过 0.45 μm 的滤膜备用。

### 1.2　方法

过滤后的水样先分析原水样 DOM 的基本性质，主要包括分析测试其总有机碳(TOC)、总氮(totel nitrogen，TN)、总磷(TP)、氨氮($NH_4^+$-N)、硝酸盐氮($NO_3^-$-N)和磷酸盐($PO_4^{3-}$-P)，紫外全波长扫描和三维荧光光谱等。其中 TOC 分析测试采用德国 elementar 生产的 vario TOC 分析仪进行测试，紫外全波长扫描采用日本岛津 UV-2600 紫外可见分光光度计进行测试；三维荧光测试分析采用英国 Edinburgh 生产的 FS5 三维荧光光谱仪进行测试，光源为 150 W 无臭氧氙灯，激发波长为 $\lambda_{Ex}$＝200～500 nm，发射波长为 $\lambda_{Em}$＝250～600 nm，狭缝宽度 5 nm，停留时间 0.2 s，扫描速度(激发/发射)为 100 nm · $s^{-1}$。其他的理化指标分析采用《水和废水监测分析方法》(第四版)中的相关检测方法。有机氮(TON)则是用 TN 含量减去 $NH_3$-N 和 $NO_3^-$-N 获得，而有机磷(TOP)则是用 TP 含量减去 $PO_4^{3-}$-P 含量获得。在后文计算 DOM 的 C/N 比值以及 N/P 比值时，都使用的是 TOC，TON 和 TOP。

水样分子量大小的分离采用连续超滤方式。超滤器为美国 Millipore 公司生产的 Amicon 8200 型超滤杯，有效容积为 180 mL，有效膜面积 28.7 $cm^2$，最大承受压力为 0.53 MPa，内装磁力搅拌装置，压力驱动为高纯氮气。超滤膜采用美国 Millipore 公司生产的 YM 系列超滤膜，膜材质为改性醋酸纤维素，滤膜允许通过的分子量大小分别为 30，10，5，3，1 和 0.5 kD。实验开始时，先放入大分子量滤膜，然后在超滤杯中加入 140 mL 的 DOM 溶液进行分离，流速控制在 5 mL · $min^{-1}$，待杯中溶液剩余 20 mL 后停止分离，将杯中溶液收集为分子量大于 30 kD 的 DOM 溶液，将过滤后的溶液再进行下一级分离。通过连续分离后，可以将 DOM 溶液分离为 7 个分子量系列，每次过滤时，截留的 DOM 溶液为原溶液的 1/7。

### 1.3　质量保证与数据处理

所有实验仪器在用前都用去离子水润洗三遍，整个实验进行两次系列重复的操作，每个样品的指标都分析测试两次，因此每个样品可获得四个原始数据进行统计学分析。所有样品在测试分析的时候，都加入标准样品进行质量控制，样品的加标回收率在 87%～119%之间。数据处理采用 SPSS.13.0，图形制作采用 Origin 8.1。

## 2　结果与讨论

### 2.1　藻华暴发过程中水体理化性质及 DOM 变化特征

表 1 列出了海河干流藻华暴发前后水体中关键指标的变化情况。表 1 中数据显示，藻华暴发之后，水体 TOC 的含量有所增加，从 26.47 mg · $L^{-1}$ 增加到 38.20 mg · $L^{-1}$，与此同时，水体中的 TN，$NH_4^+$-N 和 TON 的含量也发生了较大变化，分别增加了 3.1 倍、2.5 倍和 4.2 倍，但是 TP 和 $NO_3^-$-N 的含量保持稳定。藻华暴发过程中，藻类利用水体中的无机营养盐来合成自身物质，是一个无机物向有机物转变的过程，因此势必会增加水体中 TOC 和 TON 的含量。除此之外水体中 C/N 比值和 N/P 比值也发生了较大变化，C/N 比值从 18.51 降低到 6.39，N/P 比值则从 5.69 增加到 20.10，这是由于藻类在生长过程中吸收了水体中的氮和磷用来合成自身物质，由于氮的来源较广，因此可以得到及时的补充，而磷的来源相对较少，因此藻华暴发表现出一个逐步向磷限制转变的过程。C/N 比值常用来示踪水体有机质的来源，一般认为 C/N 比是蛋白质含量的指示剂，蛋白质是生物体中最重要的含氮成分，不同类型的有机质中所含的蛋白质是不同的[8]，所以，利用 C/N 比可以区分不同类型的有机质，分析研究区内有机质的来源。一般研究认为 C/N 比大于 12，代表高等水生植物或者陆源有机质，小于 8 则代表湖泊或海洋自身的藻类等内源有机质[9]。因此，从表 1 可以看出，藻华暴发前后水体中 DOM 的来源从陆源为主转变为内源为主。

**表 1 海河干流藻华暴发前后水体理化性质变化情况**

**Table 1 Changes of physical and chemical properties of water in the main stream of Haihe River before and after algae bloom**

| Index | TOC | TN | TP | $NO_3^-$-N | $NH_4^+$-N | TON | C/N | N/P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (mg·L$^{-1}$) | | | | | | | |
| Before | 26.47 | 2.73 | 0.48 | 0.53 | 0.77 | 1.43 | 18.51 | 5.69 |
| After | 38.20 | 8.44 | 0.42 | 0.51 | 1.95 | 5.98 | 6.39 | 20.10 |

藻华水华暴发过程中，会分泌藻液等有机质，势必会改变水体中 DOM 的性状。图 1 为海河干流水体藻华暴发前后 DOM 的三维荧光光谱图谱。藻华暴发前水体中 DOM 的成份组成较为复杂，主要有 5 个特征峰，分别为 A 峰：$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$= 280 nm/350 nm；B 峰：$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$=460 nm/560 nm；C 峰：$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$=300 nm/470 nm；D 峰：$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$=250 nm/470 nm；E 峰：$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$=210 nm/510 nm。而在藻华暴发之后，水体中 DOM 的中心峰只有 2 个，分别为 A 峰：$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$=250 nm/450 nm；B 峰：$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$=365 nm/450 nm。从 DOM 三维荧光图谱中可以看到，藻华暴发过程中是一个有机质从复杂源向单一源转变的过程。由于海河干流是穿城而过的城市河道，在自然状态下，其有机质的来源较为复杂，也使得水体中三维荧光光谱的特征峰较多，这种多元特征峰的在一些工业废水 DOM 中较为常见[10]，此外城市污染河流中 DOM 的荧光峰特征也较为复杂[11]，这与天然水体中 DOM 的三维荧光光谱存在差异性，天然水体 DOM 存在两个典型的腐殖酸峰和两个典型的类蛋白峰[3]。但是在藻华暴发的过程中，由于自身产生的内源有机质占据了主导地位，可能利用了部分的简单有机质用来合成自身物质，最终导致了水体 DOM 性状的单一化，DOM 的三维荧光特征峰减少，最终表现出一个腐殖酸峰和一个类蛋白峰，与天然水体中 DOM 的特征峰接近。

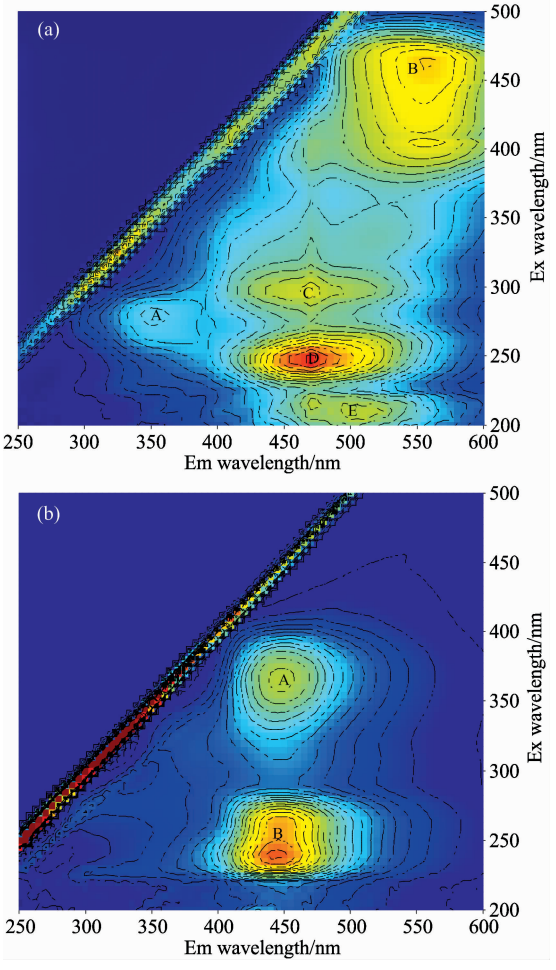


**图 1 藻华暴发过程中 DOM 的三维荧光光谱变化特性**

(a)：暴发前；(b)：暴发后

**Fig. 1 The three-dimensional fluorescence spectra of DOM in the main stream of Haihe Riverbefore and after algae bloom**

(a)：Before algae bloom；(b)：After algaebloom

## 2.2 藻华暴发过程中 DOM 的分子量变化特征

从藻华暴发前后 DOM 的三维荧光光谱图变化特征可以看出，DOM 的性状发生了较大变化。为了更进一步研究 DOM 的这种特征变化，图 2 列出了不同分子量大小的 DOM 的含量。从图 2 中可以看出，随着分子量的增大，藻华暴发前后 TOC 的含量都出现了减小趋势，这也意味着水体中 DOM 的构成大部分以小分子量为主。其中分子量小于 1 kD 的 DOM 在藻华暴发前后分别占到总 DOM 的 38.68%和 44.35%，而分子量小于 10 kD 的 DOM 在藻华暴发前后则分别占到总 DOM 的 81.89%和 88.42%，数据显示即使藻华暴发后，这种 DOM 以小分子为主的构成结构没有发生变化(表 2)。海河干流水体中 DOM 的分子量分布与天然水体中 DOM 的分子量存在一定差异性，如太湖以草型湖泊为主的南部水体中

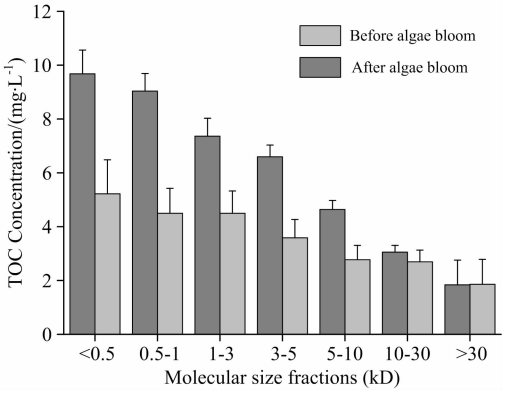


**图 2 海河干流藻华暴发前后不同分子量大小的 DOM 含量特征**

**Fig. 2 Characteristics of DOM content with different molecular weight in the main stream of Haihe River before and after algae bloom**

DOM 分子量以高于 10 kD 为主，然而以藻型湖泊为主的北部水体中 DOM 分子量以低于 3 500 D 为主[12]。

与 TOC 不同的是，TON 的含量在各分子量之间的差别较小，藻华暴发前，不同分子量大小的 DON 占总 DON 的比例介于 11.89%到 16.82%之间，而在藻华暴发之后，各个分子量 DON 的比例仍然维持在 12.00%到 17.95%之间，而且藻华暴发前后，TON 的比例在不同分子量之间没有显著变化。

**表 2　不同分子量大小的 DOM 占总的 DOM 的比例(%)**

**Table 2　The percentage of DOM with different molecular weight (%)**

| molecular weight/kD | | >30 | 10～30 | 5～10 | 3～5 | 1～3 | 0.5～1 | <0.5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| TOC | Before | 7.40 | 10.73 | 11.02 | 14.28 | 17.91 | 17.90 | 20.78 |
| | After | 4.36 | 7.23 | 10.99 | 15.64 | 17.44 | 21.42 | 22.93 |
| TON | Before | 14.37 | 16.82 | 11.89 | 12.45 | 15.77 | 13.54 | 14.93 |
| | After | 16.64 | 17.95 | 15.43 | 12.13 | 12.00 | 12.56 | 13.25 |

海河干流藻华暴发前后不仅导致水体中不同分子量的 DOM 含量发生了变化，也使得不同分子量大小 DOM 的成份组成发生了变化。图 3 显示了藻华暴发前后水体中不同分子量大小的单位质量 DOM 中各三维荧光中心峰位置的强度特征。从图 3 中可以看出，随着分子量的增大，各荧光峰的强度都出现了增大趋势，这说明 DOM 中的发光物质主要以大分子的物质为主。尽管 DOM 的峰强随分子量的增大而增大，但是藻华暴发前后，这种增加的趋势有所不同。藻华暴发前，DOM 分子量大小在 0～10 kD 范围的 DOM 荧光峰强度相对较低，其峰强在 1 000～3 000 之间，而分子量大于 3 000 kD 的 DOM 荧光强度介于 3 000～6 000 之间。藻华暴发之后，分子量大小在 0～5 kD 范围内的 DOM 的荧光峰强度较低，其强度介于 1 000～2 000 之间，而分子量大于 5 kD 的 DOM，其强度介于 3 000～9 000 之间。

三维荧光可以反映 DOM 的组分特征，而一些特定紫外波段范围内有机质吸收光谱则可以反映 DOM 变化的一些细节问题。图 4 列出了单位质量不同分子量大小单位质量 DOM 在 254 nm 波长下的吸光度($A_{254}$)的变化特征。结果显示 $A_{254}$ 随着分子量的减小而降低。有研究认为，有机物在 254

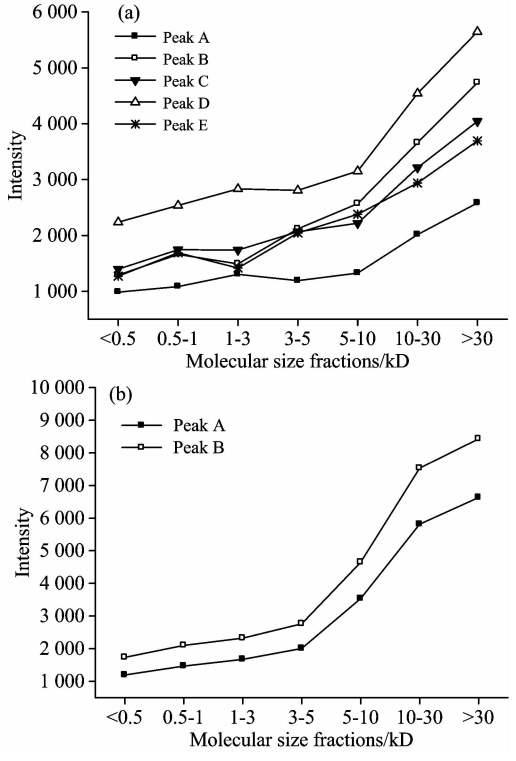


**图 3　藻华暴发前后不同分子量大小 DOM 中各三维荧光中心峰强度特征**

(a)：暴发前；(b)：暴发后

**Fig. 3　The different peak intensity of three-dimensional fluorescence of DOM with different molecular weight before and after algae bloom**

(a)：Before；(b)：After

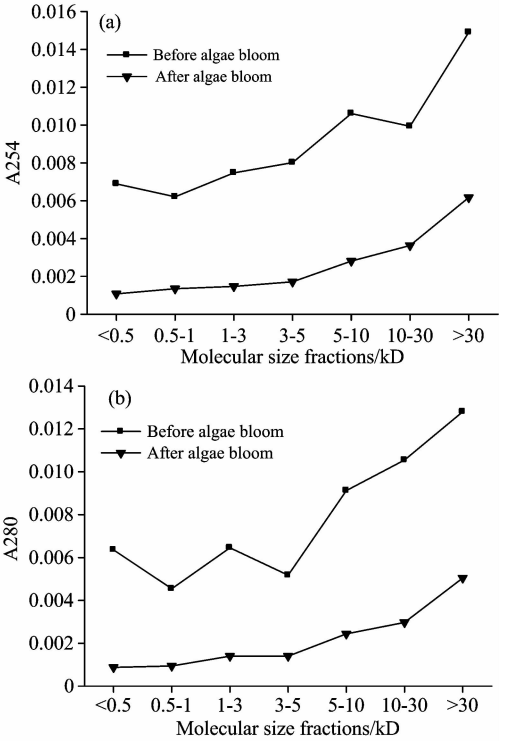


**图 4　不同分子量大小 DOM 的紫外光谱 $A_{254}$ 和 $A_{280}$ 变化特征**

(a)：254 nm；(b)：280 nm

**Fig. 4　The change of UV spectra of $A_{254}$ and $A_{280}$ of DOM with diffesent molecular weight before and after algae bloom**

(a)：254 nm；(b)：280 nm

nm 下的紫外吸收主要代表包括芳香族化合物在内的具有不饱和碳碳键的化合物，相同 DOM 浓度的有机质在该波长下吸光值的增加意味着非腐殖质向腐殖质的转化[7]。而随着分子量的减小，其中有机质更多的是一些简单的小分子物质，因此 $A_{254}$ 不断降低。$A_{280}$ 通常与有机质的分子量成正相关关系，分子量越大，DOM 在 280 nm 处的吸收值越大[7]。一般而言，随着腐殖质物质腐殖化程度的加大或芳香烃结构的增多，其分子量也相应增加，所以 $A_{254}$ 和 $A_{280}$ 一般具有相同的变化趋势。$A_{254}$ 和 $A_{280}$ 的变化都说明了分子量大的有机质，腐殖化程度也较高，其中含有的芳香烃结构等都较为复杂，因此分子量大的有机质也一般都是难降解的有机质。但是二者也存在一定的差异，其中藻华暴发前，$A_{280}$ 的波动比 $A_{254}$ 的波动更显著一些。这可能是由于藻华暴发前，水体中的 DOM 污染物成分较为复杂，不同类型污染物的不饱和碳碳键的化合物类型和分子量大小的改变并不同步。例如，一些工业废水中含有的简单苯环类化合物具有很高的不饱和碳碳键结构，但是其分子量却不一定很大。

除了 DOM 的成分发生了变化外，不同分子量大小 DOM 的元素组成也发生了变化。图 5 列出了不同分子量 DOM 的 C/N 比值变化情况。藻华暴发前后，水体中 DOM 的 C/N 比值都是随着分子量减小而增大。藻华暴发前，水体中分子量大于 30 kD 的 DOM 的 C/N 比值小于 10，而分子量小于 0.5 kD 的 DOM 的 C/N 比值则达到了 24.6。藻华暴发之后，水体中 DOM 的 C/N 比值总体上都有所降低，其中分子量大于 30 kD 的 DOM 的 C/N 比值仅为 1.8，而分子量小于 0.5 kD 的 DOM 的 C/N 比值也仅仅为 12.2。从图 5 不同分子量 C/N 比值情况结合不同分子量的光谱学特征，可以推测小分子的 DOM 主要以简单的单链有机质为主，而大分子的 DOM 则更多的是分子结构复杂的类蛋白物质等。

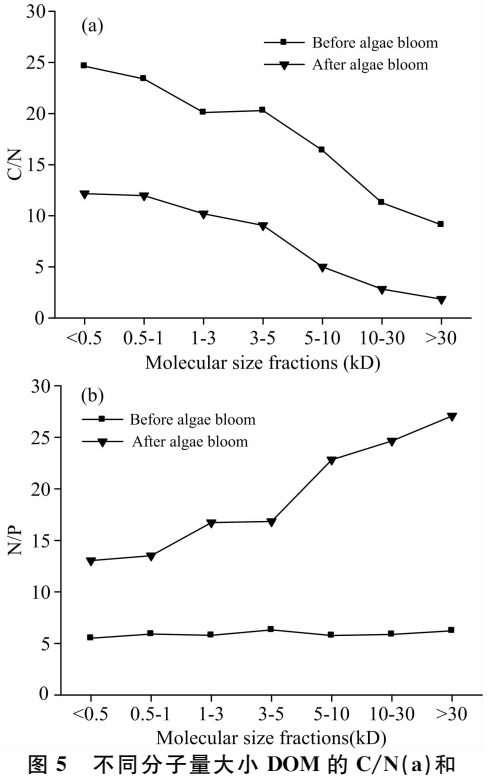


**图 5 不同分子量大小 DOM 的 C/N(a)和 N/P(b)比值变化特征**

**Fig. 5 The change of C/N (a) and N/P (b) of DOM with different molecular weight before and after algae bloom**

C/N 比值通常用来反映水体中 DOM 的来源，而 N/P 则说明水体中营养盐的比例关系。藻华暴发之前，水体中 DOM 中 N/P 比值维持在 6 左右，不同分子量之间没有显著性差异，而在藻华暴发之后，水体中不同分子量 DOM 的 N/P 比值发生了较大的变化。藻华暴发之后，水体中 DOM 的 N/P 比值出现了较大升高，DOM 的分子量越大，N/P 比值越高，其中分子量大于 30 kD 的 DOM 中 N/P 比值达到了 27.5，而分子量小于 500D 的 DOM 的 N/P 比值也升高到 12.5。不同分子量大小 N/P 比值说明在藻华暴发过程中，水体中的溶解性磷更多的倾向于合成小分子量的 DOM，而对于大分子量的 DOM 来说，磷对其的限制作用更加明显。

### 2.3 藻华暴发前后 DOM 的性状变化的环境意义

藻类暴发所产生的 DOM 由于与天然 DOM 存在一定的差异性，因此其对水体中元素的循环也产生了一定的影响。从上述研究中可以看出，藻华暴发过程中，DOM 的元素组成、含量组成和分子量大小都发生了显著的变化。其中最为明显的特征就是水体中 DOM 的种类减少，C/N 比值降低。藻华暴发过程中，DOM 从相对较为复杂的种类逐渐转变为两大类有机质，其中一类为腐殖质，另外一类成为了与生物降解密切相关的类蛋白物质，而这一部分物质则是相对较为容易降解的物种。Zhang 等[7]利用三维荧光光谱学技术研究了太湖 DOM 在不同光照条件下的降解特性，发现藻类暴发所产生的类蛋白组份降解最快，尤其是在实验刚开始的 0～72 h 内，而腐殖酸物质降解相对较慢。类蛋白物种的降解，最终使得所合成的有机物物质和有机磷物质仍然变为可溶性的无机盐，成为了水体中营养盐的内源贡献者，尤其是当藻类暴发死亡后，变成悬浮颗粒物最终进入河底沉积物，在其降解过程中容易使得水体发黑发臭。而 Yao 等研究证实，DOM 中的有机氮组分被认为是太湖富营养化的一个重要贡献者[13]，DOM 在降解的过程中，有机氮组分最终将降解为氨氮等无机物，增加了湖泊的营养盐载荷，当外源输入得到有效控制的时候，这种内源贡献的作用将更加明显。

## 3 结 论

藻华暴发前后，水体中 DOM 的含量从 26.47 mg·$L^{-1}$ 增加到 38.20 mg·$L^{-1}$，而 C/N 比值从 18.51 降低到 6.39，N/P 比值则从 5.69 增加到 20.10，三维荧光光谱和紫外特征光谱显示，藻华暴发后 DOM 的成份从复杂转变为单一，总体上 DOM 的成分从较为复杂的多种陆源转变为藻类内源为主。DOM 的分子量特征表明藻华暴发前后水体中 DOM 都主要以小分子的 DOM 为主，分子量小于 10 kD 的 DOM 占到了总 DOM 的 80%以上。藻华暴发前后，随着分子量的增大，三维荧光特征峰强度升高，说明 DOM 的发光物质主要集中在大分子范围，而紫外特征吸收光谱也表明大分子量的 DOM 中可能含有更多的芳香族化合物。藻华暴发不仅仅改

变了不同分子量 DOM 的成份特征，也改变了不同分子量 DOM 的元素组成，藻华暴发后，随着分子量的增大，DOM 的 C/N 比值有所下降，而 N/P 比值开始上升。

## References


[1] Xiong J, Wang X, Zhang Q, et al. Ecological Indicators, 2016, 61: 268.
[2] Zhou Z, Stolpe B, Guo L, et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 181: 1.
[3] SONG Xiao-na, YU Tao, ZHANG Yuan, et al(宋晓娜，于　涛，张　远，等). Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2010, (11): 2321.
[4] Maizel A C, Remucal C K. Environmental Science & Technology, 2017, 51(4): 2113.
[5] Phungsai P, Kurisu F, Kasuga I, et al. Water Research, 2016, 100: 526.
[6] Raeke J, Lechtenfeld O J, Wagner M, et al. Environmental Science: Processes & Impacts, 2016, 18(7): 918.
[7] Zhang Y, Zhang Y, Yu T, et al. Fresenius Environmental Bulletin, 2012, 21(5): 1118.
[8] ZHANG Yuan, ZHANG Yan, YU Tao(张　远，张　彦，于　涛). Research of Environmental Sciences(环境科学研究), 2011, (3): 251.
[9] Zhang Y, Lu X, Liu H, et al. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2015, 33(1): 204.
[10] WANG Yi, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, et al(王　翼，吴昌永，周岳溪，等). Environmental Science(环境科学), 2015, (7): 2597.
[11] YU Hui-bin, GAO Hong-jie, SONG Yong-hui, et al(于会彬，高红杰，宋永会，等). Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2016, (2): 435.
[12] SHI Tao-ran, WU Fu-yong, YU Tao, et al(石陶然，吴福勇，于　涛，等). Environmental Chemistry(环境化学), 2016, (11): 2386.
[13] Yao X, Zhang Y, Zhu G, et al. Chemosphere, 2011, 82(2): 145.


# Influence of Algae Blooms on DOM Characteristic in Water Bodies in Urban Landscape River


LI An-ding[1,2], ZHANG Yan[3*], ZHOU Bei-hai[1], LU Xue-qiang[3]

1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing　100083, China
2. Sino-Japan Friendship Center for Environmental Protection, Beijing　100029, China
3. Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin　300191, China



**Abstract**　In urban landscape rivers, algal bloom caused by excess nutrients broke out regularly in summer due to the acceptance of wastewater from different sources. The characteristics of DOM in the river water were changed because of the broken out of the algae bloom, and thus the migration and transformation of pollutants, which affected by DOM in the river water, was affected as well. In this study, the water samples before and after the algal blooms in the main stream of the Haihe River were collected to study the influence of outbreak of algae blooms on DOM in water bodies in urban landscape river. The results showed that the content of DOM in the river water increased from 26.47 to 38.20 mg·$L^{-1}$. The contents of TN, $NH_4^+$-N and TON in the river water were 3.1 times, 2.5 times and 4.2 times higher than those before the algal bloom broke out, respectively, while, the contents of TP and $NO_3^-$- remained stable. C/N ratio decreased from 18.51 to 6.39 while N/P ratio increased from 5.69 to 20.10. The source of DOM changed from terrestrial source mainly to aquatic source mainly and the water also showed a gradual trend to phosphorus limit. Three-dimensional fluorescence spectra showed that the composition of DOM changed from the source of complex organic matter to the source of algae organic matter. The results of UV absorbance indicated that the molecular structure of DOM was changed to be more complex. However, the content of humus-liked in water decreased while the content of protein-liked increased. Ultrafiltration experiments were also conducted to study the molecular weight of DOM before and after algae blooms. It was found that DOM with small molecular weight had the dominates, in which DOM with molecular weight less than 10 kD accounted for more than 80% of the total DOM. With the increase of molecular weight, the intensity of all peaks of three-dimensional fluorescence spectra showed an increasing trend and the UV absorbance also indicated that the high molecular weight DOM might contain more aromatic compounds. The results suggested that the role of DOM should be paid attention to the eutrophication in urban landscape river water. Especially when external pollutants are controlled, the contribution of DOM degradation to eutrophication should be fully considered.



**Keywords**　Algal blooms; DOM; Landscape river; Molecular weight; Spectroscopy



* Corresponding author



(Received Feb. 7, 2017; accepted Jul. 12, 2017)