

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第9期

Vol.35 No.9

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长江三角洲地区霾判别方法的对比分析	刘晓慧, 朱彬, 高晋徽, 张恩红, 王红磊, 陈焯鑫, 王姝 (3239)
1980~2012年江苏省城市霾日的时空分布及成因分析	刘端阳, 魏建苏, 严文莲, 吕军, 孙燕 (3247)
瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征	刘鹏, 张国庆, 王剑琼, 吴昊, 李宝鑫, 王宁章 (3256)
上海城区PM _{2.5} 中有机碳和元素碳变化特征及来源分析	张懿华, 王东方, 赵倩彪, 崔虎雄, 李娟, 段玉森, 伏晴艳 (3263)
亚青会期间南京市气溶胶中OC和EC的粒径分布	王红磊, 朱彬, 安俊琳, 段卿, 邹嘉南, 沈利娟 (3271)
无锡市冬季典型天气PM _{2.5} 中碳组分的污染特征	云龙龙, 陆钊, 张天舒, 伍德侠, 盛世杰, 陆亦怀, 刘建国 (3280)
高炉炼铁工艺细颗粒物PM _{2.5} 排放特性分析	范真真, 赵亚丽, 赵浩宁, 梁兴印, 孙静雯, 王保贵, 王亚军 (3287)
重庆市北碚城区大气中VOCs组成特征研究	祁心, 郝庆菊, 吉东生, 张军科, 刘子锐, 胡波, 王跃思, 江长胜 (3293)
双组分VOCs的催化氧化及动力学分析	卜龙利, 杨力, 孙剑宇, 梁欣欣, 虎雪姣, 孟海龙 (3302)
汽车排放超细微粒子浓度及粒径谱特征的实验研究	陆叶强, 陈秋方, 孙在, 蔡志良, 杨文俊 (3309)
疏勒河上游地表水化学离子特征及其控制因素	周嘉欣, 丁永建, 曾国雄, 吴锦奎, 秦甲 (3315)
河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量	陈朱虹, 陈能汪, 吴殷琪, 莫琼利, 周兴鹏, 鲁婷, 田蕴 (3325)
大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价	张雷, 秦延文, 马迎群, 赵艳民, 时瑶 (3336)
雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价	柏建坤, 李潮流, 康世昌, 陈鹏飞, 王建力 (3346)
北京奥林匹克公园地表颗粒物粒度特征分析	李海燕, 石安邦, 瞿杨晟, 岳靖冰 (3352)
黄河表层沉积物中类二噁英多氯联苯水平分布	李光耀, 金军, 何畅, 王英, 马召辉, 李明园 (3358)
合肥城郊典型源头溪流不同渠道形态的氮磷滞留特征	李如忠, 杨继伟, 钱靖, 董玉红, 唐文坤 (3365)
基于水资源调度的平原河网区城市河道氮迁移转化研究	刘波, 盛明, 朱强, 杨霜, 檀炳超, 范冉, 南旭军, 何茂阳, 王国祥 (3373)
杭州湾潮滩湿地植物不同分解过程及其磷素动态	邵学新, 梁新强, 吴明, 叶小齐, 蒋科毅 (3381)
基于数据同化的太湖叶绿素多模型协同反演	李渊, 李云梅, 吕恒, 朱利, 吴传庆, 杜成功, 王帅 (3389)
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	高洁, 江韬, 闫金龙, 魏世强, 王定勇, 卢松, 李璐璐 (3397)
利用紫外-可见吸收光谱估算三峡库区消落带水体、土壤和沉积物溶解性有机质(DOM)浓度	李璐璐, 江韬, 卢松, 闫金龙, 高洁, 魏世强, 王定勇, 郭念, 赵铮 (3408)
Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA可见光催化剂的制备及其降解2-氯苯酚的研究	王冉, 周雪峰, 胡学香, 胡春 (3417)
不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙7的影响及动力学研究	李欢旋, 万金泉, 马邕文, 黄明智, 王艳, 陈杨梅 (3422)
还原脱氯-生物联合降解2,4-二氯苯氧乙酸	周红艺, 曾思思, 梁思, 韩鉴 (3430)
多介质土壤滤层系统(MSL)与潜流式人工湿地技术处理海水养殖废水的效能比较	宋颖, 黄玉婷, 葛川, 张浩, 陈昕, 张志剑, 罗安程 (3436)
不同碳源在污水处理过程中的变化规律研究	金鹏康, 常晋, 王先宝, 刘柯君, 王晓昌 (3443)
气升装置对厌氧氨氧化反应器脱氮效能的影响	李祥, 张大林, 黄勇, 陈宗烜, 袁怡 (3449)
微波及其组合工艺强化污泥厌氧消化研究	刘吉宝, 倪晓棠, 魏源送, 佟娟, 王亚伟 (3455)
“热水解-高温厌氧消化”工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究	吴静, 王广启, 曹知平, 李中华, 胡玉瑛, 王凯军, 左剑恶 (3461)
温度对ABR-MBR复合工艺处理生活污水的影响及其微生物群落分析	吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 刘捷, 沈耀良 (3466)
污水处理厂尾水细菌群落结构分析	徐爱玲, 任杰, 宋志文, 吴等等, 夏岩 (3473)
沼液养殖钝顶螺旋藻的中试研究	国青青, 刘锐, 罗金飞, 王根荣, 陈吕军, 刘笑 (3480)
内源呼吸过程溶解性代谢产物的光谱特性分析	李志华, 张芹, 白旭丽, 刘毅 (3487)
基于呼吸图谱的自养菌与异养菌内源呼吸过程分析	李志华, 白旭丽, 张芹, 刘毅, 贺春博 (3492)
S-异丙甲草胺与镉对斜生栅藻光合作用的影响	陈彩东, 胡晓娜, 章小强, 刘惠君 (3498)
影响浑太河流域鱼类群落结构的不同尺度环境因子分析	李艳利, 李艳粉, 徐宗学 (3504)
河口区新建河道轮虫群落演替及与水环境的关系	马文华, 张玮, 顾琬雯, 张瑞雷, 王丽卿 (3513)
Fontibacter sp. SgZ-2厌氧腐殖质/Fe(III)还原特性及电子传递机制研究	马晨, 杨贵芹, 陆琴, 周顺桂 (3522)
基于UNMIX模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析	艾建超, 王宁, 杨净 (3530)
石河子市土壤环境磁学特征及空间分布研究	杨涵, 熊黑钢, 陈学刚 (3537)
不同施磷量(KH ₂ PO ₄)作用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化	郭亮, 李忠武, 黄斌, 王艳, 张艳 (3546)
硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响	杨世杰, 唐冰培, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3553)
硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响	刘新伟, 段碧辉, 夏全杰, 矫威, 郭再华, 胡承孝, 赵竹青 (3564)
再生水灌溉对土壤化学性质及可培养微生物的影响	龚雪, 王继华, 关键飞, 杨雪辰, 陈黛慈 (3572)
西南喀斯特山区寿竹林地土壤微生物量与酶活性在不同坡位和剖面层次的分布特征	秦华军, 何丙辉, 赵旋池, 李源, 毛文韬, 曾清平 (3580)
黔中喀斯特石漠化区不同土壤类型对常见植物叶片δ ¹³ C值的影响	杜雪莲, 王世杰, 罗绪强 (3587)
碳底物含量对厌氧条件下水稻土N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和CH ₄ 排放的影响	陈诺, 廖婷婷, 王睿, 郑循华, 胡荣桂, Klaus Butterbach-Bahl (3595)
北京市典型绿化灌木阻滞吸附PM _{2.5} 能力研究	梁丹, 王彬, 王云琦, 张会兰, 杨松楠, 李昂 (3605)
污泥焚烧过程中氯化物对Cd迁移行为的影响	刘敬勇, 卓钟旭, 孙水裕, 罗光前, 李晓明, 谢武明, 王玉洁, 杨佐毅, 赵素莹 (3612)
京津冀区域生产和消费CO ₂ 排放的时空特点分析	汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (3619)
水泥工业大气污染物排放控制水平确立研究	任春, 江梅, 邹兰, 李晓倩, 魏玉霞, 赵国华, 张国宁 (3632)
《环境科学》征稿简则(3279) 《环境科学》征订启事(3545) 信息(3364,3486,3552,3563)	

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

高洁¹, 江韬^{1,2*}, 闫金龙¹, 魏世强^{1,2}, 王定勇^{1,2}, 卢松¹, 李璐璐¹

(1. 西南大学资源环境学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 利用三维荧光光谱手段, 结合紫外-可见吸收光谱, 分析了涪江(FJ)、嘉陵江(JLJ)及两江交汇处(FJ-JLJ)溶解性有机质(DOM)在太阳辐照下的光漂白过程。结果表明, 在夏季短期太阳辐射作用下, 所有样品的有色溶解性有机质(CDOM)浓度 $[a(280)]$ 和荧光峰A、C、M、T均发生了较明显光漂白, 降解程度大小顺序为 $JLJ > FJ-JLJ > FJ$ 。3个采样河段DOM光漂白性质因采样水域周边土地利用类型不同、江水汇合的稀释作用等影响而存在一定差异。以森林系统为陆源输入的JLJ样本光漂白活性最高, 城市输入占主导的FJ最低, 两江汇合样本居中。DOM经日光辐照后, 光谱斜率 S 和吸光度比值 A_{250}/A_{350} 增大, 腐殖化指数 HIX 减小, 它们可作为光漂白过程中DOM性质变化指标。光漂白过程中, 几乎所有样本呈现出陆源特征向自生源特征转化的趋势, 尤其 I_T/I_C 先降低后显著增加, 因此光漂白过程可能会夸大DOM的内源贡献, 同时对利用 I_T/I_C 评估水体人为影响程度时产生干扰。另外, 吸收和荧光光谱参数在评估DOM光漂白过程中结构组分变化的一致性, 进一步证明了采用两种互补的光谱手段对DOM地化特征进行辨析的可行性。

关键词: 溶解性有机质(DOM); 三维荧光光谱; 紫外-可见吸收光谱; 光漂白; 光降解; 天然有机物(NOM)

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3397-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.09.021

Photobleaching of Dissolved Organic Matter (DOM) from Confluence of Two Rivers Under Natural Solar Radiation: A Case Study of Fujiang River-Jialingjiang River

GAO Jie¹, JIANG Tao^{1,2}, YAN Jin-long¹, WEI Shi-qiang^{1,2}, WANG Ding-yong^{1,2}, LU Song¹, LI Lu-lu¹

(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: Three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with ultraviolet-visible absorption spectra was used to investigate the photobleaching process of dissolved organic matter (DOM) sampled from Fujiang River (FJ), Jialingjiang River (JLJ) and the confluence (FJ-JLJ) under natural solar radiation. The results indicated that obvious photochemical degradation of colored dissolved organic matter (CDOM) concentration $[a(280)]$ and all fluorescence peaks intensity (A, C, M and T) occurred under natural solar radiation, and the degradation degree was in order of $JLJ > FJ-JLJ > FJ$. Photobleaching properties of DOM samples from different locations showed significant differences, which could be partially explained by the sampling sites surroundings including various landuse types, and dilution effect of river confluence. Light-induced bleaching activity of JLJ samples, which was mainly terrestrial input from forest system, was the highest as compared to the lowest activity of FJ samples, which was predominated by urban inputs. Samples from confluence were in the middle. Additionally, the spectrum slope (S) and absorbance ratio (A_{250}/A_{350}) were increased, while the humification index (HIX) was decreased with increasing irradiation time, which can be used as important indicators for photobleaching properties changes during the process. More importantly, the predominantly allochthonous (terrestrial) characteristics of DOM almost showed a tendency of transferring to autochthonous (authigenic) characteristics due to photobleaching. Especially, I_T/I_C firstly decreased and then increased significantly in the process. Thus the photodegradation process may exaggerate DOM autochthonous contribution, and further interfere with the assessment of anthropogenic impacted-water quality by using I_T/I_C . In addition, mechanisms of light-induced DOM degradation process consistently showed by absorption and fluorescence spectrum parameters suggested the validation of analyzing DOM geochemical characteristics by the two important spectra tools.

Key words: dissolved organic matter (DOM); three-dimensional fluorescence spectroscopy; ultraviolet-visible spectra; photobleaching; photodegradation; natural organic matter (NOM)

收稿日期: 2014-02-26; 修订日期: 2014-03-29

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2013M542238); 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2013C151); 西南大学博士基金项目(SWU112098)

作者简介: 高洁(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染化学, E-mail: ajjyze1208@126.com

* 通讯联系人, E-mail: Jiangtower666@163.com

1.2 光漂白试验

为排除微生物干扰,用 0.22 μm 醋酸纤维滤膜对水样过滤获得 DOM 样本,将滤液分装到灭菌后的 50 mL 透明具塞比色管中加盖密封,部分用铝箔包裹避光作为对照组. 将比色管置于西南大学资源环境学院楼顶,参照文献[13,14],每天辐射 10 h (09:00 ~ 19:00),试验开始(0 h)及其后光照 12、24、36、48 h 各取走一组比色管(试验组与对照组各取 1 支),将样品立即带回实验室后进行分析. 整个试验周期每隔 2 h 测定一次太阳辐照强度(TES 1332A 型辐照计)和紫外线强度(LS 123 型紫外强度计). 试验组在有光照时暴露于太阳辐照下,其余时间均用铝箔包裹. 每组处理均设置 3 个平行取平均值.

1.3 吸收光谱和荧光光谱分析

溶解性有机碳(DOC)采用 GE InnovOx®

Laboratory TOC 分析仪测定(表示为mg·L⁻¹). 吸收光谱和三维荧光光谱(3D-EEM)均采用 Horiba 公司 Aqualog® 荧光光谱仪进行测定. Aqualog® 荧光光谱仪可以同时测定吸收和荧光光谱. 紫外-可见吸收光谱方法:以 Milli-Q 水为空白,用 10 mm 石英比色皿在 230 ~ 800 nm 范围内进行光吸收测定,间隔 1 nm,以 280 nm 处的吸收系数 $a(280)$ 表示有色溶解性有机物(CDOM)相对浓度^[15~17]. 本研究中相关吸收光谱参数如表 2 所示.

荧光光谱方法:以 Milli-Q 水为空白,激发波长(E_x)范围为 230 ~ 450 nm,增量 5 nm,发射波长(E_m)范围为 250 ~ 620 nm,扫描信号积分时间为 3 s,光源为 150 W 无臭氧氙弧灯,Aqualog® 系统自动校正瑞利和拉曼散射. Aqualog® 荧光谱峰在 Origin 软件上参照文献[20,21]识别. 本研究中相关荧光参数如表 3 所示.

表 2 紫外-可见吸收光谱参数描述

Table 2 Description of ultraviolet-visible absorption spectrum parameters		
紫外-可见吸收光谱参数	计算公式	公式参数
吸收系数 $a(280)$	$a(\lambda) = 2.303D(\lambda)/r^{[18]}$	$a(\lambda)$ 为波长 λ 的吸收系数(m^{-1}), $D(\lambda)$ 为吸光度, r 为光程路径(m)
SUVA ₂₈₀	$SUVA_{280} = a(280)/DOC$	DOC 为溶解性有机碳($mg \cdot L^{-1}$)
光谱斜率 $S_{(270 \sim 350)}$	$a(\lambda) = a(\lambda_0) \exp[S(\lambda_0 - \lambda)]^{[18]}$	$a(\lambda)$ 是 DOM 的吸收系数(m^{-1}), λ 是波长(nm), λ_0 是参照波长(nm), 本研究取 290 nm
$A_{250}/A_{350}^{[19]}$	—	A_{250} 、 A_{350} 分别为 250 nm 和 350 nm 波长处的吸收值

表 3 荧光光谱参数描述

Table 3 Description of fluorescence spectrum parameters		
荧光光谱参数	定义	参数意义描述
I_A/I_C	峰 A 与峰 C 荧光强度比值	用来反映 DOM 中腐殖组分发育程度 ^[20,22]
I_T/I_C	峰 T 与峰 C 荧光强度比值	评价内源贡献比重,也用来评估水体污染情况 ^[23]
荧光指数(fluorescence index, FI)	激发波长为 370 nm 时,荧光发射光谱强度在 470 nm 和 520 nm 处比值($f_{470/520}$) ^[24]	常用来研究和表征 DOM 中腐殖质的来源 ^[24] , FI > 1.9 表征 DOM 主要源于微生物和藻类活动,属于内源生产(DOM 自生源特征较为明显); FI < 1.4 源于陆源输入(DOM 异生源特征较为明显) ^[25]
腐殖化指数(humification index, HIX)	254 nm 激发波长下,发射波长 435 ~ 480 nm 间的区域积分值($\int_{435 \sim 480}$)除以 300 ~ 345 nm 间的区域积分值($\int_{300 \sim 345}$)与 435 ~ 480 nm 间的区域积分值($\int_{435 \sim 480}$)之和 ^[26]	常用来表征 DOM 腐殖化程度,高 HIX 值表明腐殖化程度较高,DOM 稳定性也较高 ^[26]
自生源指数(autochthonous index, BIX)	310 nm 激发波长下,发射波长 380 nm 与 430 nm 处荧光强度比值 ^[27]	BIX > 1 时,表明 DOM 主要为自生来源且为新近产生, BIX 在 0.6 ~ 0.7 之间表明自然水体 DOM 生产力较低 ^[27,28]

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱特征变化

3 个采样河段 DOM 的吸收系数随波长增加均呈指数降低趋势. 整个试验过程中,DOM 吸收光谱变化如图 2 所示. 随辐照时间增加,吸收光谱出现

不同程度蓝移,说明光辐射对 DOM 中吸光结构有明显影响. 通过光漂白,DOM 中共轭结构遭到破坏,吸光能力降低,吸收光谱向短波方向移动,这和相关报道一致^[14,29,30].

用吸收系数 $a(280)$ 表征 CDOM 浓度,随辐照时间增加而不断降低[图 3(a)],证明光漂白是水体

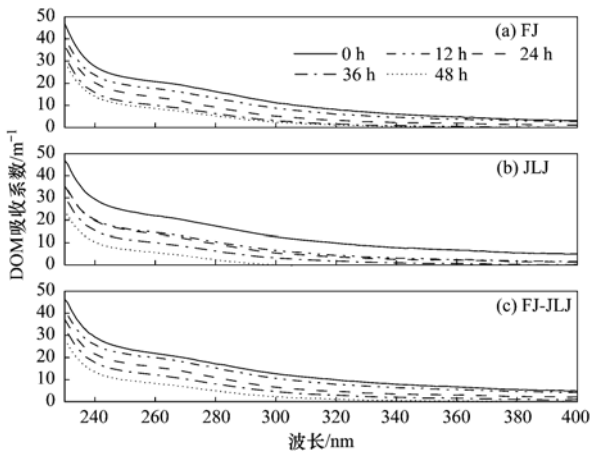


图2 光漂白过程中 DOM 吸收光谱的变化趋势
Fig. 2 Changes of DOM absorption spectra in photobleaching process

CDOM 消耗的重要原因. 太阳辐照强度 (PAR) 和紫外线强度 (UV) 变化趋势如图 3 (b) 所示, FJ、JLJ、FJ-JLJ 的 CDOM 浓度与 PAR 相关系数分别为 $-0.982 (P < 0.05)$ 、 $-0.954 (P < 0.05)$ 、 $-0.997 (P < 0.01)$; 与 UV 相关系数分别为 $-0.991 (P < 0.01)$ 、 $-0.936 (P < 0.05)$ 、 $-0.994 (P < 0.01)$. 由此可见, 辐照强度增加是导致 CDOM 浓度降低的重要原因. 但 PAR 和 UV 对 CDOM 浓度改变的贡献无显著差异, 这和 Hulatt 等^[31]报道结果一致. 试验结束时候 (光照 48 h), FJ、JLJ、FJ-JLJ 的 $a(280)$ 分别下降了 68.08%、86.89%、71.09%, 其降低程度较海洋、湖泊等水体 DOM 高 (表 4), 一方面是由于其它研究水域开阔, DOM 样本自生源特征较明显, 相比于本研究中受陆源输入影响较大的 DOM 而

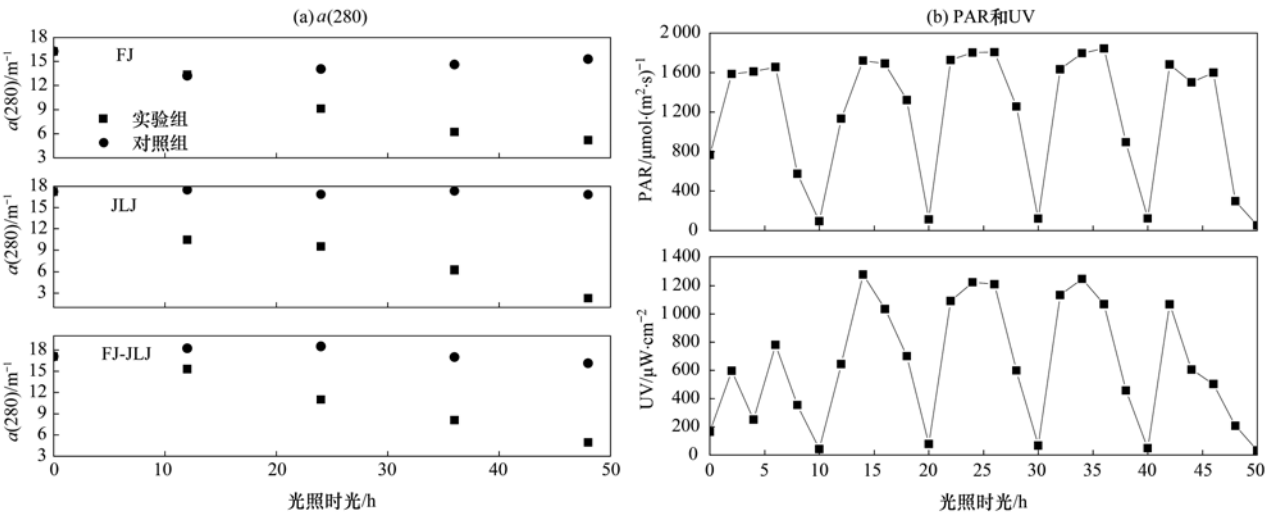


图3 $a(280)$ 、太阳辐照强度 (PAR) 及紫外线强度 (UV) 变化趋势
Fig. 3 Changes of $a(280)$, sun radiation intensity (PAR) and ultraviolet intensity (UV)

表 4 DOM 光漂白速率比较

Table 4 Comparison of DOM photobleaching rate

样品来源	光照时间	降解程度/%	光解速率常数 ¹⁾	半衰期 ²⁾ /h	光照方式	文献 ³⁾
太湖梅梁湾梁溪河口	12 h	—	0.0156 h^{-1}	—	模拟 UV-B	[12]
梅梁湾	12 h	18.6	0.0158 h^{-1}	—	模拟 UV-B	[32]
	12 d	20.8	0.0180 d^{-1}	—	自然光照	
北部湾及珠江口	5 d	ZJ 28.5	—	—	自然光照	[15]
		GX 17.6	—	—		
		HN 15.5	—	—		
		HX 10.2	—	—		
九龙江口	42 h	43	0.0184 h^{-1}	37.67	自然光照	[14]
涪江 (FJ)	48 h	68.08	0.0268 h^{-1}	25.86	自然光照	本研究
嘉陵江 (JLJ)		86.89	0.0418 h^{-1}	16.58		
交汇处 (FJ-JLJ)		71.09	0.0308 h^{-1}	22.50		

1) 计算方法为: $\ln c/c_0 = -kt + A$, c 为不同光照时间 $a(280)$, c_0 为光照前 $a(280)$, k 为光解速率常数, A 为常数; 2) 计算方法为: $T_{1/2} = 0.693/k$; “—”表示文献中未明确告知; 3) 文献[15,32]降解程度保留小数点后一位数, 文献[14]降解程度保留整数

言,其吸光和发生光漂白的能力相对较低;另一方面,本研究在重庆夏季6月进行,正值光照强度活跃时期,这也可能影响光漂白程度。

进一步,参照文献[14]方法,通过一级动力学方程 $\ln c/c_0 = -kt + A$ (A 为常数) 拟合出3个采样河段 CDOM 光漂白动力学常数分别为 0.026 8、0.041 8、0.030 8 h^{-1} , 相应半衰期分别为 25.86、16.58、22.50 h。一阶动力学常数越大,表明光化学降解越显著。由此可见,嘉陵江 DOM 光漂白程度最大,其次是合流处 DOM,最后是涪江 DOM。

SUVA₂₈₀ 可以反映 DOM 芳香性大小^[16]。芳香性越高,其分子结构中可能存在的生色团越多,也更易吸收光辐射发生光漂白^[33]。本研究原水样 SUVA₂₈₀ 大小顺序为 JLJ [$4.38 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$] > FJ-JLJ [$4.26 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$] > FJ [$3.25 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m})^{-1}$]。SUVA₂₈₀ 随辐照时间增加而不断降低(图4),光照48 h后, FJ、JLJ、FJ-JLJ 的 SUVA₂₈₀ 分别损失了 55.94%、79.82%、53.45%, 损失程度为 JLJ > FJ > FJ-JLJ。动力学常数分别为 0.016 5、0.028 2、0.010 3 h^{-1} , 半衰期分别为 42.00、24.57、67.28 h。

光谱斜率 S 与 DOM 浓度无关^[34,35], 能够定性反映 DOM 来源与类型, 包括富里酸(FA)/胡敏酸(HA)比例、分子量大小、自生源与陆源特征等; 尤其可以反映 DOM 的光漂白特性^[29,36], S 值越大, DOM 分子量越小, 参与光漂白活性可能越低。图5(a)为 S 值动力学变化过程, 光漂白导致 S 值增加, 说明光漂白导致 DOM 分子量减小, 这与 Helms 等^[36]的报道结果一致, 也间接证明 DOM 生色团主要由大分子量组分组成(例如芳香性基团)。光照48 h后, S 增加程度为 JLJ (85.06%) > FJ-JLJ (64.87%) > FJ (52.78%)。另外, S 与 $a(280)$ 呈负

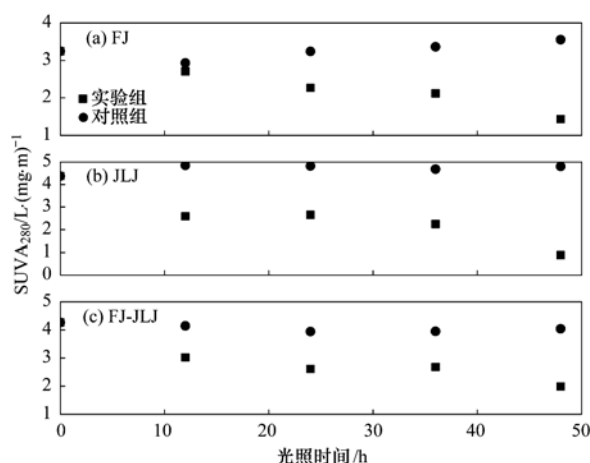


图4 SUVA₂₈₀ 随光照时间的变化趋势

Fig. 4 Changes of SUVA₂₈₀ along with the illumination time

相关($P < 0.05$), 进一步证明光漂白对水体 DOM 的耗损, 是引起 DOM 分子量不断减小的重要原因。尽管目前有研究采用光谱斜率比值(S_R)表征 DOM 分子量变化^[9,32,36], 其计算方法为 $S_R = S_{(275-295)} / S_{(350-400)}$, S_R 值与相对分子量呈反比^[32,36,37]; 但由于本研究 350~400 nm 处吸光值在光照试验后期普遍较小, $S_{(350-400)}$ 值的计算容易带来较大偏差, 因此, 本研究仅选用 $S_{(270-350)}$ 来表征 DOM 相对分子量变化。此外, DOM 在 250 nm 和 350 nm 波长处吸收值比值 A_{250}/A_{350} 也可反映 DOM 性质变化, 该比值一定程度上与 DOM 平均分子量呈反比^[19]。和对照相比, DOM A_{250}/A_{350} 经日光辐照后均逐渐变大, FJ、JLJ、FJ-JLJ 分别增加了 80.57%、87.25%、87.12%, 与 S 变化顺序一致, 为 JLJ > FJ-JLJ > FJ。

整体而言, 光照过程中 DOM 的 S 值和 A_{250}/A_{350} 值增加[图5(b)](相对分子量减小), 这可能和 DOM 光漂白可形成低分子量有机物或 CO、

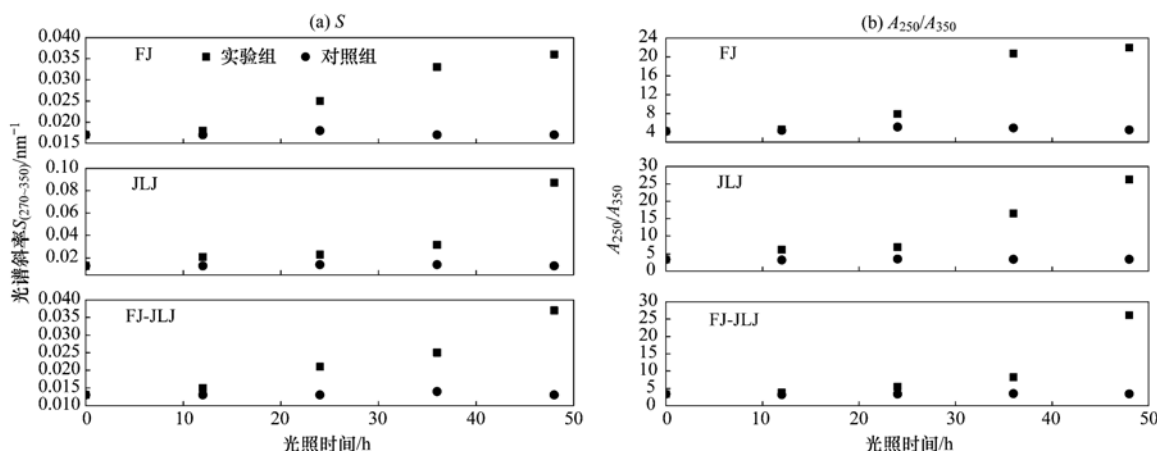


图5 光谱斜率 S 、 A_{250}/A_{350} 随光照时间的变化趋势

Fig. 5 Changes of spectral slope S , A_{250}/A_{350} along with the illumination time

CO₂ 等产物有关^[38,39]. 这些结果进一步证明, 水体中 DOM 可通过光漂白过程转化为小分子物质(生物可利用性可能会增加)^[40], 是 DOM 演化的重要机制.

2.2 荧光光谱特征变化

试验过程中均观测到两类 4 个荧光峰, 分别是类腐殖质荧光峰 A (250 ~ 260 nm/380 ~ 480 nm)、C (330 ~ 350 nm/420 ~ 480 nm)、M (310 ~ 320 nm/380 ~ 420 nm) 和类蛋白荧光峰 T (270 ~ 280 nm/320

~ 350 nm)^[20,21], 所有样本中均未发现 B 峰 (270 ~ 280 nm/300 ~ 320 nm). DOM 样品光照前和光照 48 h 后各荧光峰位置变化不大 (图 6), 与有关河口 DOM 光降解的报道一致^[14,15], 表明光漂白并不是引起 DOM 荧光峰位置发生移动的主要因素. 随光照时间增加, 峰值强度减弱, 4 个荧光峰在夏季短期日光辐照下均发生了不同程度的光漂白. 本研究光漂白程度与以往研究有所差异 (表 5), 可能与 DOM 来源和太阳辐射强度差异有关.

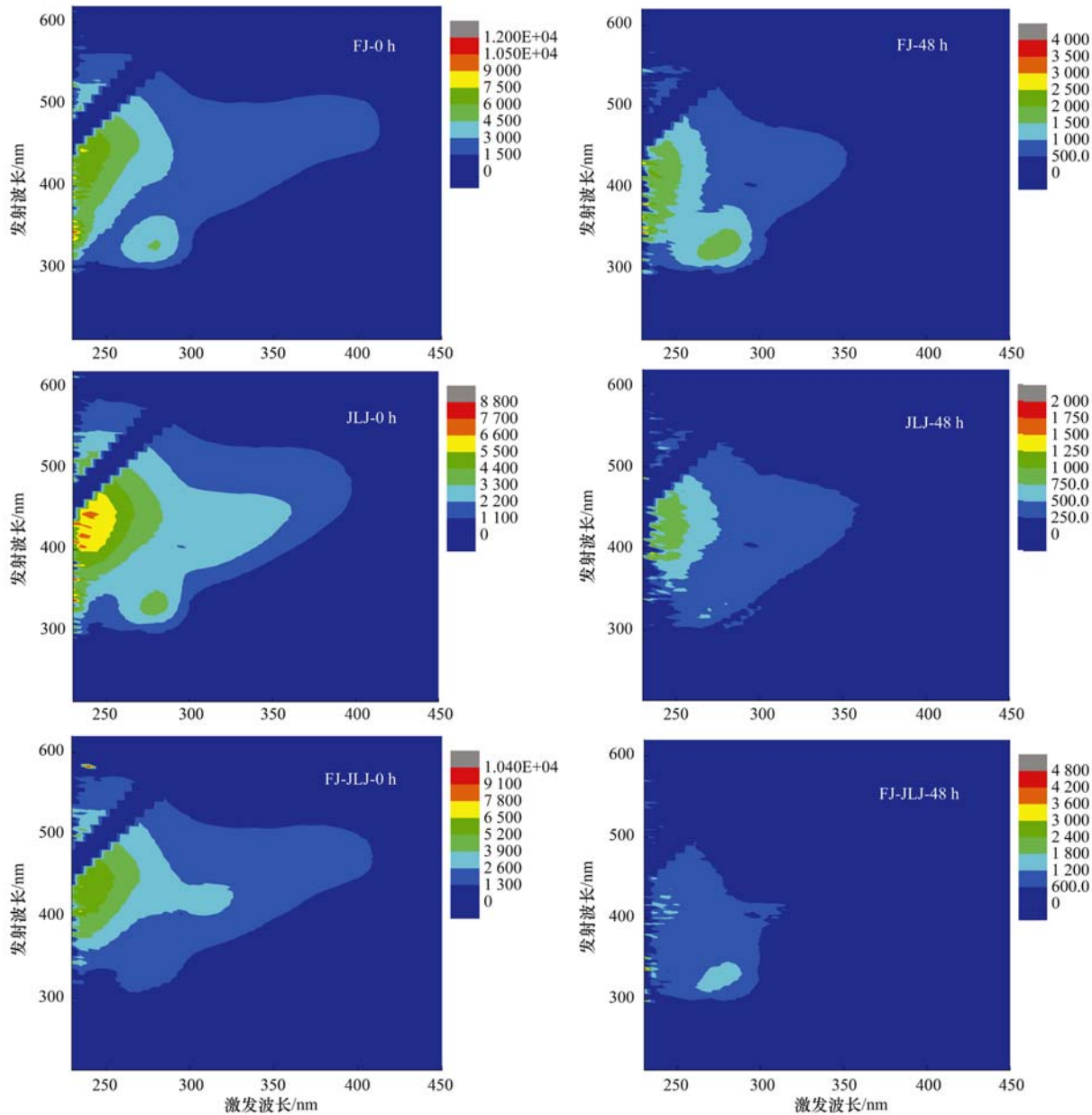


图 6 DOM 样品光照前和光照 48 h 后的 3D-EEM 谱图比较

Fig. 6 Comparison of DOM 3D-EEM spectra before and after light illumination

紫外光区荧光(A 峰)主要由一些低分子量(高荧光效率)腐殖物质引起; 而可见光区荧光(C 峰)

则来自相对稳定高分子量腐殖组分^[27,41], 因此, I_A/I_C 值可用来反映 DOM 中腐殖组分发育程度^[20,27].

I_A/I_C 越大, DOM 中稳定腐殖组分比重越低. 光漂白过程中, C 峰较 A 峰更易降解, 对光辐射的敏感程度更高^[42]. 与对照组相比, FJ、JLJ、FJ-JLJ 的 I_A/I_C 值均增加[图 7(a)], 但 JLJ 的增幅最大 (14. 21% ~ 22. 94%). 同时, 该结果进一步证实了光漂白可能是导致 DOM I_A/I_C 值过高的重要原因.

表 5 DOM 谱峰强度损失率的比较

样品来源	样点	光照时间	谱峰强度损失率/%				文献
			A	C	M	T	
北部湾及珠江口	ZJ	5 d	41. 65	2. 98	42. 86	41. 79	[15]
	GX		27. 54	36. 10	27. 67	17. 26	
	HN		17. 38	7. 21	20. 38	15. 31	
	HX		15. 73	20. 99	11. 86	9. 00	
九龙江口	J9	7 d	71	87	83	60	[13] ¹⁾
	J6		62	75	69	57	
Satilla Estuary		70 d	53. 7	61. 1	52. 7	44. 6	[29] ²⁾
涪江、嘉陵江及其交汇处	FJ	48 h	75. 87	79. 27	71. 04	59. 07	本研究
	JLJ		85. 75	88. 69	84. 78	87. 22	
	FJ-JLJ		81. 53	84. 00	78. 15	23. 56	

1) 该文献谱峰强度损失率取整数; 2) 该文献谱峰强度损失率取小数点后一位数

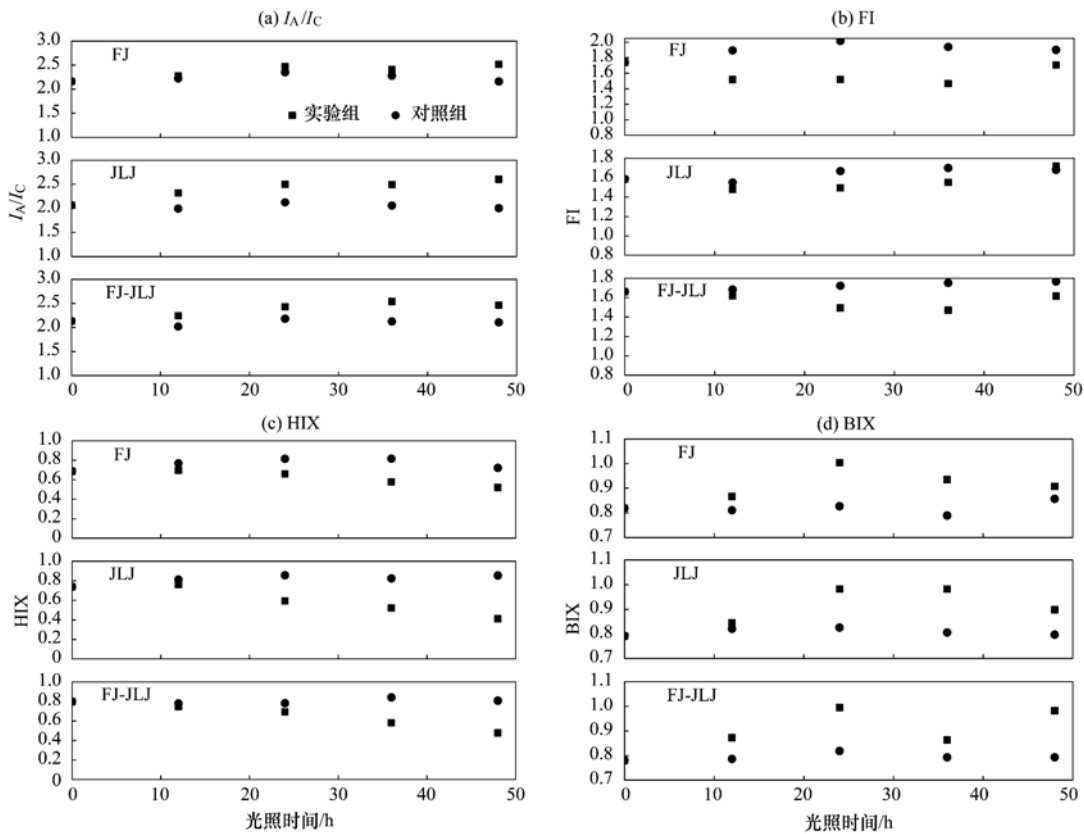


图 7 I_A/I_C 、FI、HIX、BIX 随光照时间的变化趋势

Fig. 7 Changes of I_A/I_C , FI, HIX, BIX along with the illumination time

FI 反映了芳香氨基酸与非芳香物对 DOM 荧光强度的相对贡献率, 可以作为 DOM 来源及降解程度的评价指标^[25, 43, 44]. FJ、JLJ、FJ-JLJ 的荧光指数 ($f_{470/520}$) 分别为 1. 74、1. 59、1. 66, 介于 1. 4 ~ 1. 9 之间, 表明 DOM 来源既有内源生产, 又有外源输入. 但 FJ 的 $f_{470/520}$ 更接近自生源特征值, 而 JLJ、FJ-JLJ 的 $f_{470/520}$ 接近陆源特征值. 光漂白过程中, 3 个采样河段 DOM 的 FI 值变化较为复杂[图 7(b)], 这可能与 DOM 来源、光学特性和历史光照情况有关^[45], 整体而言, 以陆源特征为主 DOM 有向自生源

特征转化趋势.

HIX 表征 DOM 腐殖化程度, HIX 值越高, DOM 腐殖化程度越高. 从图 7(c) 可以看出, 随光照时间延长, FJ、JLJ 和 FJ-JLJ 的 HIX 相比对照组逐渐降低, 表明水样经过光漂白作用后腐殖化程度降低. 与开始时相比, 分别降低了 24.43%、44.45% 和 40.21%, 大小顺序为 JLJ > FJ-JLJ > FJ. 陆源 DOM 分子量比自生源 DOM (微生物或藻类活动产生) 分子量大, 木质素较为丰富, 芳香性结构相对较多 (不饱和共轭双键结构也可能更多^[46]), 腐殖化程度也较高^[47], 因此光漂白程度也更大. 本研究中, JLJ、FJ-JLJ 的 DOM 受陆源输入影响较大, FJ 受内源生产影响较大, 因此, JLJ、FJ-JLJ 的 HIX 降低程度高于 FJ; 但 FJ-JLJ 由于江水汇合稀释作用, 其 HIX 降低程度仍低于 JLJ.

BIX 是评价 DOM 中自生源贡献比重的重要指标, 与 DOM 中 β 荧光团有关^[21] (β 荧光团被认为是新近产生的 DOM 组分), 其值受 DOM 荧光光谱中 C 峰和 M 峰影响. FJ、JLJ、FJ-JLJ 的 BIX 值相比对照组增加 [图 7(d)], 其值均在 0.8 ~ 1.0 之间. 另外, 随光照时间增加, BIX 值呈增加趋势. 这进一步表明光漂白过程中, DOM 存在“表观自生源特征增强”的特征, 与 FI 的分析结果一致.

2.3 DOM 来源对光漂白程度影响

通过对光漂白过程中 DOM 吸收和荧光光谱特征对比, 笔者发现腐殖化程度高的 DOM 样本其光漂白程度越大; 而以自生源特征为主的样本, 其光漂白程度相对较低. 本研究中 3 个河段的 DOM 样本光漂白程度差异明显 ($P < 0.05$), 大小关系: JLJ > FJ-JLJ > FJ. 这种差异性和 DOM 性质有关, 而来源是重要影响因素, 例如采样水域周边土地利用类型、森林植被等. JLJ 样本的采样河段两岸以森林生态系统为主, 植被茂盛, 土壤腐殖质发育程度较高, DOM 主要来自降雨径流和渗流输入, 因而陆源输入的 DOM 结构更为复杂, 腐殖化程度更高. 由于本研究工作采样时间为 6 月, 正值雨季 (两江丰水期), 沿岸径流量增加可能导致 JLJ 样本陆源特征更为明显. FJ 样本的采样河段两岸以城市生态系统为主, 尤其是居民生活污水的排放, 蛋白质含量高, 另外氮磷的输入也导致水体初级生产力较高 [叶绿素 a : FJ ($3.38 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.89 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > JLJ ($3.22 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.29 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)]. 而两江河流汇合的稀释效应, 使得 DOM 样本腐殖化程度介于两者之间.

I_T/I_C 是类蛋白荧光与类腐殖质荧光的比值, 可

用以评价内源贡献比重, 近几年该值也用来评估水体污染情况^[23,48~50], 典型河流 DOM 受人为排放影响的 I_T/I_C 值 > 2.0 ^[41,48,51]. 与 JLJ 样本相比, FJ “人为干扰”特征更为明显 (I_T/I_C 更靠近 2.0). 光照过程中, FJ 和 JLJ 样本 I_T/I_C 值呈现先降低 (~12h) 再升高趋势 (图 8); 光漂白初期, 类蛋白组分 (例如蛋白质和多聚糖等) 的降解占主导, 使得 I_T/I_C 先下降; 而后期, 类腐殖质组分降解程度明显增强, 含量不断降低, 且类腐殖质组分中含 N 基团的降解可能成为后续类蛋白组分持续增加的驱动力, 导致 I_T/I_C 上升. 由此可见, 光漂白过程可以增加 DOM 样本 “人为干扰” 假象, 或者影响采用 I_T/I_C 评估水体质量的效果.

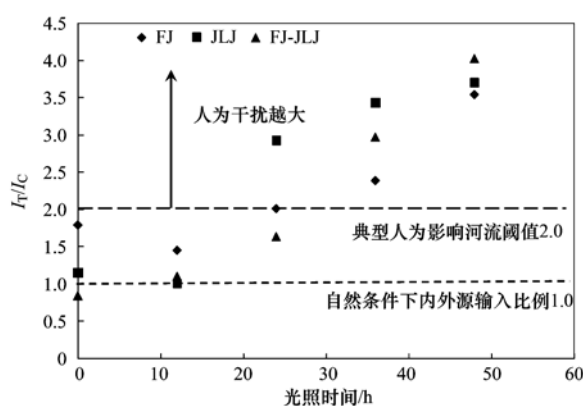


图 8 I_T/I_C 随光照时间的变化趋势

Fig. 8 Changes of I_T/I_C along with the illumination time

本研究中, 吸收和荧光光谱参数在评估 DOM 光漂白过程中结构组分变化的一致性, 进一步证明了采用两种互补光谱手段对 DOM 地化特征进行辨析的可行性. 但值得注意的是, 本研究发现芳香性 (SUVA_{280}) 高并不意味着 DOM 光漂白潜能强 (例如合流处 DOM), 这可能是因为 DOM 中除芳香性结构外, 一些脂肪链烃结构 (包括含 N 基团) 也会参与到光漂白过程中——而这部分非芳香结构对光漂白潜力贡献明显, 但却无法用 SUVA_{280} 值来表征, 例如蛋白质、吡咯等组分. 有研究也表明^[52,53], SUVA 值与 DOM 的化学反应活性间并无显著相关性. 相比之下, 芳香性结构和非芳香性组分的变化在 S 值和 A_{250}/A_{350} 上的反映更为稳定, 光漂白过程中 DOM 整体性质变化在这两个特征值中均可得到反映. 本研究原水样光谱斜率 S 值和 A_{250}/A_{350} 大小顺序为 FJ > FJ-JLJ > JLJ, 其降解程度大小顺序为 JLJ > FJ-JLJ > FJ, 进一步证明大分子量 DOM (S 值较小) 光漂白潜力较大^[36,37]. 另外, 本研究发现, 光漂白使得 DOM 会发生表观的“陆源向自生源转化”的趋势, 因此采

用 FI 值作为 DOM 溯源时,并没有完全考虑到光照对 DOM 演化的影响,仅通过该值简单判断 DOM 来源并不全面,光漂白过程可能会夸大 DOM 内源贡献比例. 因此基于采样区域周边具体环境分析,是采用光谱手段解析 DOM 地化特征的重要补充.

进一步,众所周知内陆河流 DOM 是海洋 DOM 重要来源,内陆江河在经过一系列合流后汇入大海^[54]. 而实际上,内陆淡水系统中 DOM 本身就具有部分海洋 DOM 的自生源特征;同时在内陆河流汇入海洋的过程中,光漂白也起着十分重要的作用,使得淡水系统中 DOM“表观自生源特征”不断增加,这说明关于“陆源 DOM 只占海洋总 DOM 贮库的很小一部分”^[1,54~57]的论述并不很全面,按照现有估算方法可能会低估了陆源 DOM 对海洋 DOM 贮库的贡献. 因此,进一步阐述光漂白对内陆淡水 DOM 演化过程影响是重要的研究方向.

3 结论

(1) 夏季短期太阳辐射作用下,CDOM 浓度 $a(280)$ 和荧光峰 A、C、M、T 均发生了较明显的光漂白,降解程度大小顺序为 JIJ > FJ-JIJ > FJ. 光谱斜率 S 和吸光度比值 A_{250}/A_{350} 增大,腐殖化指数 HIX 减小,它们可作为光漂白过程中 DOM 性质变化指标.

(2) 3 个河段 DOM 样本光漂白性质的差异与采样区域周边土地利用类型、森林植被、江水汇合稀释作用等有关. JIJ 采样河段两岸以森林生态系统为主,陆源特征显著;FJ 采样河段两岸以城市生态系统为主,自生源特征显著.

(3) 光漂白过程中陆源特征为主的 DOM 有向自生源特征转化的趋势,进一步证明该过程是水体 DOM 演化的重要途径,但同时也有可能影响 I_T/I_C 评估水体质量的效果.

参考文献:

- [1] Rochelle-Newall E J, Fisher T R. Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay [J]. *Marine Chemistry*, 2002, **77**(1): 23-41.
- [2] Battin T J, Luysaert S, Kaplan L A, *et al.* The boundless carbon cycle[J]. *Nature Geoscience*, 2009, **2**(9): 598-600.
- [3] 陈蕾, 沈超峰, 陈英旭. 溶解性有机质与水生生物的直接相互作用研究进展[J]. *湖泊科学*, 2011, **23**(1): 1-8.
- [4] Coble P G. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color[J]. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(2): 402-418.
- [5] Zhang Y L, Yin Y, Zhang E L, *et al.* Spectral attenuation of ultraviolet and visible radiation in lakes in the Yunnan Plateau, and the middle and lower reaches of the Yangtze River, China [J]. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2011, **10**(4): 469-482.
- [6] Bushaw K L, Zepp R G, Tarr M A, *et al.* Photochemical release of biologically available nitrogen from aquatic dissolved organic matter[J]. *Nature*, 1996, **381**(6581): 404-407.
- [7] Lou T, Xie H X, Chen G H, *et al.* Effects of photodegradation of dissolved organic matter on the binding of benzo(a) pyrene[J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(7): 1204-1211.
- [8] Mostafa K M G, Yoshioka T, Mottaleb M A, *et al.* Photobiogeochemistry of organic matter: principles and practices in water environments [M]. Berlin Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2012. 769-827.
- [9] Spencer R G M, Stubbins A, Hernes P J, *et al.* Photochemical degradation of dissolved organic matter and dissolved lignin phenols from the Congo River [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* (2005-2012), 2009, **114**(G3), doi: 10.1029/2009JG000968.
- [10] Stubbins A, Spencer R G M, Chen H M, *et al.* Illuminated darkness: molecular signatures of Congo River dissolved organic matter and its photochemical alteration as revealed by ultrahigh precision mass spectrometry [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(4): 1467-1477.
- [11] 王鑫, 张运林, 张文宗. 太湖北部湖区 CDOM 光学特性及光降解研究[J]. *环境科学研究*, 2008, **21**(6): 130-135.
- [12] 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.
- [13] 程远月, 郭卫东. 厦门湾有色溶解有机物光漂白的三维荧光光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(4): 990-993.
- [14] 郭卫东, 程远月. 天然日光辐照下河口区 CDOM 的光化学降解[J]. *环境科学*, 2008, **29**(6): 1463-1468.
- [15] 王福利, 郭卫东. 秋季南海珠江口和北部湾溶解有机物的光降解[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(3): 606-612.
- [16] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Environmental Sciences and Technology*, 1994, **28**(11): 1853-1858.
- [17] 郭卫东, 黄建平, 洪华生, 等. 河口区溶解有机物三维荧光光谱的平行因子分析及其示踪特性[J]. *环境科学*, 2010, **31**(6): 1419-1426.
- [18] Bricaud A, Morel A, Prieur L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains[J]. *Limnology and Oceanography*, 1981, **26**(1): 43-53.
- [19] Grzybowski W. Effect of short-term sunlight irradiation on absorbance spectra of chromophoric organic matter dissolved in coastal and riverine water[J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(12): 1313-1318.
- [20] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [21] Parlanti E, Worz K, Geoffroy L, *et al.* Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity

- in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**(12): 1765-1781.
- [22] Del Castillo C E, Coble P G. Seasonal variability of the colored dissolved organic matter during the 1994- 95 NE and SW monsoons in the Arabian Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2000, **47**(7-8): 1563-1579.
- [23] 刘明亮, 张运林, 秦伯强. 太湖入湖河口和开敞区 CDOM 吸收和三维荧光特征[J]. *湖泊科学*, 2009, **21**(2): 234-241.
- [24] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinines in dissolved organic matter[J]. *Environmental Sciences and Technology*, 2005, **39**(21): 8142-8149.
- [25] 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.
- [26] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(4): 742-746.
- [27] 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.
- [28] Parlanti E, Giraudel J L, Roumaillac A, *et al.* Fluorescence and principal component analysis and parallel factor (PARAFAC) analysis: new criteria for the characterization of dissolved organic matter in aquatic environments[A]. In: *Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society* [C]. Karlsruhe, Germany, 2006. 369-372.
- [29] Moran M A, Sheldon W M, Zepp R G. Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, **45**(6): 1254-1264.
- [30] Norman L, Thomas D N, Stedmon C A, *et al.* The characteristics of dissolved organic matter (DOM) and chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Antarctic sea ice [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2011, **58**(9-10): 1075-1091.
- [31] Hulatt C J, Thomas D N, Bowers D G, *et al.* Exudation and decomposition of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) from some temperate macroalgae [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, **84**(1): 147-153.
- [32] Zhang Y L, Liu M L, Qin B Q, *et al.* Photochemical degradation of chromophoric-dissolved organic matter exposed to simulated UV-B and natural solar radiation[J]. *Hydrobiologia*, 2009, **627**(1): 159-168.
- [33] Kulovaara M, Corin N, Backlund P, *et al.* Impact of UV₂₅₄-radiation on aquatic humic substances[J]. *Chemosphere*, 1996, **33**(5): 783-790.
- [34] Stedmon C A, Markager S, Kaas H. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2000, **51**(2): 267-278.
- [35] Twardowski M S, Boss E, Sullivan J M, *et al.* Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter[J]. *Marine Chemistry*, 2004, **89**(1-4): 69-88.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] Moran M A, Zepp R G. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**(6): 1307-1316.
- [39] 陆小兰, 张聪, 杨桂朋, 等. 胶州湾海水中一氧化碳光致生成影响因素的研究[J]. *海洋学报*, 2012, **34**(4): 77-83.
- [40] Kieber D J, McDaniel J, Mopper K. Photochemical source of biological substrates in seawater: implication for carbon cycling [J]. *Nature*, 1989, **341**(6243): 637-639.
- [41] Baker A, Curry M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills[J]. *Water Research*, 2004, **38**(10): 2605-2613.
- [42] 傅平青, 吴丰昌, 刘丛强, 等. 太阳辐射对溶解有机质荧光光谱特征的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(3): 471-474.
- [43] 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.
- [44] 刘笑菡, 张运林, 殷燕, 等. 三维荧光光谱及平行因子分析法在 CDOM 研究中的应用[J]. *海洋湖沼通报*, 2012, (3): 133-140.
- [45] Helms J R, Stubbins A, Perdue E M, *et al.* Photochemical bleaching of oceanic dissolved organic matter and its effect on absorption spectral slope and fluorescence [J]. *Marine Chemistry*, 2013, **155**: 81-91.
- [46] Kieber R J, Whitehead R F, Reid S N, *et al.* Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater, Southeastern North Carolina, USA [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006, **54**(1): 21-41.
- [47] Birdwell J E, Engel A S. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, **41**(3): 270-280.
- [48] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(5): 948-953.
- [49] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(7): 1377-1382.
- [50] Henderson R K, Baker A, Murphy K R, *et al.* Fluorescence as a

- potential monitoring tool for recycled water systems: a review [J]. *Water Research*, 2009, **43**(4): 863-881.
- [51] Galapate R P, Baes A U, Ito K, *et al.* Detection of domestic wasters in Kurose river using synchronous fluorescence spectroscopy[J]. *Water Research*, 1998, **32**(7): 2232-2239.
- [52] 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]. *Environment Science and Technology*, 2003, **37**(20): 4702-4708.
- [53] Jones D L, Simfukwe P, Hill P W, *et al.* Evaluation of dissolved organic carbon as a soil quality indicator in national monitoring schemes[J]. *PloS One*, 2014, **9**(3): e90882.
- [54] 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.
- [55] 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): 35-51.
- [56] Chen R F, Bada J L. The fluorescence of dissolved organic matter in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1992, **37**(3-4): 191-221.
- [57] Willey J D, Atkinson L P. Natural fluorescence as a tracer for distinguishing between piedmont and coastal plain river water in the nearshore waters of Georgia and north Carolina [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1982, **14**(1): 49-59.

CONTENTS

Comparative Analysis Methods of Haze Distinction over Yangtze River Delta Region	LIU Xiao-hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i>	(3239)
Trends of Urban Haze in Jiangsu Province China over the Past 33 Years	LIU Duan-yang, WEI Jian-su, YAN Wen-lian, <i>et al.</i>	(3247)
Temporal Variation of Background Atmospheric CO ₂ and CH ₄ at Mount Waliguan, China	LIU Peng, ZHANG Guo-qing, WANG Jian-qiong, <i>et al.</i>	(3256)
Characteristics and Sources of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shanghai Urban Area	ZHANG Yi-hua, WANG Dong-fang, ZHAO Qian-biao, <i>et al.</i>	(3263)
Size Distribution and Characterization of OC and EC in Atmospheric Aerosols During the Asian Youth Games of Nanjing, China	WANG Hong-lei, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i>	(3271)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During Typical Winter Days in Wuxi City	YUN Long-long, LU Fan, ZHANG Tian-shu, <i>et al.</i>	(3280)
Emission Characteristics of PM _{2.5} from Blast Furnace Iron Making	FAN Zhen-zhen, ZHAO Ya-li, ZHAO Hao-ning, <i>et al.</i>	(3287)
Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing	QI Xin, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, <i>et al.</i>	(3293)
Catalytic Oxidation of Two-component VOCs and Kinetic Analysis	BO Long-li, YANG Li, SUN Jian-yu, <i>et al.</i>	(3302)
Ultrafine Particle Number Concentration and Size Distribution of Vehicle Exhaust Ultrafine Particles	LU Ye-qiang, CHEN Qiu-fang, SUN Zai, <i>et al.</i>	(3309)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Upper Reach of Shule River Basin and the Possible Controls	ZHOU Jia-xin, DING Yong-jian, ZENG Guo-xiong, <i>et al.</i>	(3315)
Sediment-water Flux and Processes of Nutrients and Gaseous Nitrogen Release in a China River Reservoir	CHEN Zhu-hong, CHEN Neng-wang, WU Yin-qi, <i>et al.</i>	(3325)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Tidal Reach and Its Adjacent Sea Estuary of Daliaohe Area, China	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, MA Ying-qun, <i>et al.</i>	(3336)
Chemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in the Middle Part of Yarlung Zangbo Surface Sediments	BAI Jian-kun, LI Chao-liu, KANG Shi-chang, <i>et al.</i>	(3346)
Analysis of Particle Size Characteristics of Road Sediments in Beijing Olympic Park	LI Hai-yan, SHI An-bang, QU Yang-sheng, <i>et al.</i>	(3352)
Levels and Distribution of the Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Surface Sediment of the Yellow River	LI Guang-yao, JIN Jun, HE Chang, <i>et al.</i>	(3358)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Retention in Two Different Channel Forms in a Typical Headwater Stream in the Suburb of Hefei City, China	LI Ru-zhong, YANG Ji-wei, QIAN Jing, <i>et al.</i>	(3365)
Migration and Transformation of Nitrogen in Urban Stream Located in Plain River-net Area Based on Water Resources Regulation	LIU Bo, SHENG Ming, ZHU Qiang, <i>et al.</i>	(3373)
Decomposition and Phosphorus Dynamics of the Litters in Standing and Litterbag of the Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LIANG Xin-qiang, WU Ming, <i>et al.</i>	(3381)
Muti-model Collaborative Retrieval of Chlorophyll a in Taihu Lake Based on Data Assimilation	LI Yuan, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i>	(3389)
Photobleaching of Dissolved Organic Matter (DOM) from Confluence of Two Rivers Under Natural Solar Radiation; A Case Study of Fujiang River-Jialingjiang River	GAO Jie, JIANG Tao, YAN Jin-long, <i>et al.</i>	(3397)
Using Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Spectrum to Estimate the Dissolved Organic Matter (DOM) Concentration in Water, Soils and Sediments of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	LI Lu-lu, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i>	(3408)
Synthesis of Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA Visible Photocatalyst and Its Performance in Degradation of 2-Chlorophenol	WANG Ran, ZHOU Xue-feng, HU Xue-xiang, <i>et al.</i>	(3417)
Effects of Particle Size of Zero-Valent Iron on the Reactivity of Activating Persulfate and Kinetics for the Degradation of Acid Orange 7	LI Huan-xuan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i>	(3422)
Degradation of 2,4-D by Combined Catalytic Dechlorination and Biological Oxidation	ZHOU Hong-yi, ZENG Si-si, LIANG Si, <i>et al.</i>	(3430)
Treatment of Marine-Aquaculture Effluent by the Multi-Soil-Layer (MSL) System and Subsurface Flow Constructed Wetland	SONG Ying, HUANG Yu-ting, GE Chuan, <i>et al.</i>	(3436)
Variation of Different Carbon Sources in the Sewage Treatment Process	JIN Peng-kang, CHANG Jin, WANG Xian-bao, <i>et al.</i>	(3443)
Effect of Gas-lift Device on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Reactor	LI Xiang, ZHANG Da-lin, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3449)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Pretreated by Microwave and Its Combined Processes	LIU Ji-bao, NI Xiao-tang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i>	(3455)
Pilot Study of Thermal Treatment/Thermophilic Anaerobic Digestion Process Treating Waste Activated Sludge of High Solid Content	WU Jing, WANG Guang-qi, CAO Zhi-ping, <i>et al.</i>	(3461)
Effects of Temperature on Combined Process of ABR and MBR for Domestic Sewage Treatment and Analysis of Microbial Community	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i>	(3466)
Microbial Community of Municipal Discharges in A Sewage Treatment Plant	XU Ai-ling, REN Jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i>	(3473)
Pilot-Scale Cultivation of <i>Spirulina plantensis</i> with Digested Piggery Wastewater	GUO Qing-qing, LIU Rui, LUO Jin-fei, <i>et al.</i>	(3480)
Spectral Characteristics of Soluble Metabolites During Endogenous Respiration	LI Zhi-hua, ZHANG Qin, BAI Xu-li, <i>et al.</i>	(3487)
Endogenous Respiration Process Analysis of Heterotrophic Biomass and Autotrophic Biomass Based on Respiration Map	LI Zhi-hua, BAI Xu-li, ZHANG Qin, <i>et al.</i>	(3492)
Influence of S-Metolachlor and Cd ²⁺ on Photosynthesis of <i>Scenedesmus obliquus</i>	CHEN Cai-dong, HU Xiao-na, ZHANG Xiao-qiang, <i>et al.</i>	(3498)
Effect of Environmental Factors on Fish Community Structure in the Huntai River Basin at Multiple Scales	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue, <i>et al.</i>	(3504)
Succession of Rotifer Community and Its Relationship with Environmental Factors in a New Estuarial Landscape River, Shanghai	MA Wen-hua, ZHANG Wei, GU Wan-wen, <i>et al.</i>	(3513)
Anaerobic Reduction of Humus/Fe(Ⅲ) and Electron Transport Mechanism of <i>Fontibacter</i> sp. SgZ-2	MA Chen, YANG Gui-qin, LU Qin, <i>et al.</i>	(3522)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Jiapigou Goldmine Based on the UNMIX Model	AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing, <i>et al.</i>	(3530)
Environmental Magnetic Properties and Their Spatial Variability of Topsoil in Shihezi City	YANG Han, XIONG Hei-gang, CHEN Xue-gang, <i>et al.</i>	(3537)
Effects of Different Amounts of Phosphate Fertilizers on Copper, Zinc Transfer in Red Soil Under the Application of KH ₂ PO ₄	GUO Liang, LI Zhong-wu, HUANG Bin, <i>et al.</i>	(3546)
Influence of Sulfur on the Bioavailability of Arsenic Uptake by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) and Its Speciation in Soil	YANG Shi-jie, TANG Bing-pei, WANG Dai-chang, <i>et al.</i>	(3553)
Effects of Sulfur on Transformation of Selenium in Soil and Uptake of Selenium in Rape	LIU Xin-wei, DUAN Bi-hui, XIA Quan-jie, <i>et al.</i>	(3564)
Impact of Reclaimed Water Irrigation on Soil Chemical Properties and Culturable Microorganisms	GONG Xue, WANG Ji-hua, GUAN Jian-fei, <i>et al.</i>	(3572)
Influence of Different Slope Position and Profile in <i>Disporopsis pernyi</i> Forest Land on Soil Microbial Biomass and Enzyme Activity in Southwest Karst Mountain of China	QIN Hua-Jun, HE Bing-Hui, ZHAO Xuan-chi, <i>et al.</i>	(3580)
Effects of Different Soil Types on the Foliar δ ¹³ C Values of Common Local Plant Species in Karst Rocky Desertification Area in Central Guizhou Province	DU Xue-lian, WANG Shi-jie, LUO Xu-qiang, <i>et al.</i>	(3587)
Effect of Carbon Substrate Concentration on N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions from a Paddy Soil in Anaerobic Condition	CHEN Nuo, LIAO Ting-ting, WANG Rui, <i>et al.</i>	(3595)
Ability of Typical Greenery Shrubs of Beijing to Adsorb and Arrest PM _{2.5}	LIANG Dan, WANG Bin, WANG Yun-qi, <i>et al.</i>	(3605)
Effects of Chlorides on Cd Transformation in a Simulated Grate Incinerator During Sludge Incineration Process	LIU Jing-yong, ZHUO Zhong-xu, SUN Shui-yu, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial Temporal Differentiation of Product-based and Consumption-based CO ₂ Emissions and Balance in the Beijing-Tianjin-Hebei Region: an Economic Input-Output Analysis	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i>	(3619)
Study on Feasible Emission Control Level of Air Pollutions for Cement Industry	REN Chun, JIANG Mei, ZOU Lan, <i>et al.</i>	(3632)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年9月15日 第35卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 9 Sep. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street , Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian) , P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人