

# 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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>中碳组分的污染特征 ..... 云龙,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<sub>2.5</sub>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)

汽车排放超细微颗粒物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)

疏勒河上游地表水水化学主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,瞿杨晨,岳靖淋 (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<sub>2</sub>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,王金泉,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,陈宗炬,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,王亚炜 (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<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)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的形态影响 ..... 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<sup>13</sup>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<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NO、CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2</sub>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)

# 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

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055)

**摘要:** 微生物内源呼吸期对污水处理过程具有重要意义. 为了更清晰地了解微生物内源呼吸过程, 采用三维荧光光谱、紫外光谱结合呼吸图谱对微生物内源呼吸过程进行解析. 结果表明, 三维荧光光谱和紫外光谱在内源呼吸各个阶段有明显的不同: ①内源呼吸快速下降期(第1 d): 腐殖酸峰的激发波长( $E_x$ )和发射波长( $E_m$ )分别出现5 nm、6 nm的蓝移, 荧光指数 $f_{450/500}$ 和HIX(humification index)分别减小了9.3%、0.2%,  $UV_{253/203}$ 和 $UV_{254}$ 分别增加了37.5%、200%, 预示着混合液中可生物降解有机物的存在; ②内源呼吸慢速下降期(第2 d):  $f_{450/500}$ 增加了0.5%, HIX减小0.2%,  $UV_{253/203}$ 减小了20%,  $UV_{254}$ 增加了16.7%, 预示着细胞可能出现了水解或自溶; ③内源呼吸稳定期(第3~5 d): 腐殖酸峰基本保持不变预示了微生物适应了饥饿环境. 本研究从代谢产物的角度解析了内源呼吸过程, 为污水处理过程控制提供了新的思路.

**关键词:** 内源呼吸; 比呼吸速率; 三维荧光光谱; 紫外光谱; 腐殖酸

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3487-05 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.09.034

## Spectral Characteristics of Soluble Metabolites During Endogenous Respiration

LI Zhi-hua, ZHANG Qin, BAI Xu-li, LIU Yi

(Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Endogenous respiration phase plays an important role in the sewage treatment process. In order to clearly understand the endogenous respiration process of the activated sludge process, three-dimensional fluorescence spectroscopy, ultraviolet spectroscopy and respirogram were employed for the analysis of endogenous respiration process. Results showed that the three-dimensional fluorescence spectroscopy and UV spectroscopy could identify all stages significantly. The following conclusions could be drawn: ① Rapid decline phase of endogenous respiration: the excitation wavelength ( $E_x$ ) and emission wavelength ( $E_m$ ) of humic peak showed blue shift of 5 nm and 6 nm, respectively, the fluorescence index  $f_{450/500}$  and HIX (humification index) were reduced by 9.3% and 0.2%, respectively,  $UV_{253/203}$  and  $UV_{254}$  increased by 37.5% and 200%, respectively. These results indicated the presence of bioavailable organics; ② Slow decline phase of endogenous respiration:  $f_{450/500}$  was increased by 0.5%, HIX was reduced by 0.2%,  $UV_{253/203}$  was reduced by 20%,  $UV_{254}$  was increased by 16.7%. These results indicated that hydrolysis or autolysis of cells might occur; ③ Stable phase of endogenous respiration: humic acid peak remained unchanged, indicating the adaption of microorganisms to starving environment. The analysis of the endogenous respiration process from the perspective of metabolites provides a new way for control of microbial wastewater treatment process.

**Key words:** endogenous respiration; specific respiratory rate; three-dimensional fluorescence spectroscopy; ultraviolet spectroscopy; humic acid

在活性污泥系统中, 污泥的效率是由微生物增长和内源衰减过程的比呼吸速率决定的<sup>[1]</sup>. 在微生物高速率增长期(基质过量), 其增长占主导地位而内源呼吸过程可能常常被忽略; 然而在很多环境下基质是受限的, 此时内源呼吸过程对生物量和整个系统的运行将产生显著的影响<sup>[1]</sup>. 内源过程是不同生理机制相结合的过程, 这些过程包括细胞维持所需的基质利用、细胞衰减、内源呼吸、高等生物的捕食、病毒攻击或不利环境条件下(pH、有毒物质、温度)的细胞溶解<sup>[2, 3]</sup>. 虽然很多模型引入了内源过程的概念<sup>[4~7]</sup>, 但是关于选择一个严谨的实验方法来展示内源过程的研究很少. 为改善当前模型以设计更好的运行方式, 更好地理解内源呼吸过程是

关键. 对内源呼吸过程的监测可以通过呼吸速率(OUR)随时间变化<sup>[8, 9]</sup>、挥发性悬浮固体(VSS)和OUR的减少<sup>[9]</sup>、存储基质的消耗<sup>[7]</sup>、生物DNA的减少<sup>[10]</sup>、生物活性的降低<sup>[3, 11]</sup>来表征, 但其组分和结构的变化方面的研究却鲜见报道.

荧光和紫外光谱技术因具有高灵敏度、用量少、测定迅速、不消耗化学试剂、仪器操作简单、易于实现自动测定等优点<sup>[12]</sup>, 近年来广泛应用于表征海洋、湖泊、河流等自然水体中的溶解性有机物

收稿日期: 2014-01-28; 修订日期: 2014-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(5178303); 陕西省科技计划国际合作项目(2013KW2201); 教育部博士点基金项目(20136120110002)

作者简介: 李志华(1976~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为废水生物处理技术与理论, E-mail: lizhihua@xauat.edu.cn

(DOM)<sup>[13, 14]</sup>,也逐渐应用于定性和定量分析给水和废水系统中的有机污染物<sup>[15~20]</sup>. 水中有机物光谱因污染物的种类和含量的不同而不同,具有与水样一一对应的特点,尤其是含有信息丰富的三维荧光光谱,称为“荧光指纹”<sup>[21]</sup>. 本研究以污水厂曝气池中的泥水混合液为考察对象,采用荧光光谱、紫外光谱结合呼吸仪图谱的方法考察了活性污泥内源呼吸过程中 DOM 随时间的变化,探讨光谱法表征内源呼吸的可行性,以期得到控制污水过程的新方法、新思路.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与样品采集

实验水样采用西安市某污水处理厂曝气池中的泥水混合液. 实验装置采用有效容积为 1.5L 的有机玻璃密闭反应器,使用磁力搅拌器混合,内置溶解氧探头和充氧曝气头,通过循环水控制泥水温度为  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ,控制溶解氧为  $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 在实验开始以及第 1、2、3、4、5 d 后测量呼吸速率,同时测量混合液挥发性悬浮固体浓度 (MLVSS),将水样在  $0.45 \mu\text{m}$  的微孔滤膜抽滤,所得滤液  $4^{\circ}\text{C}$  下保存,用于 DOM 的荧光和紫外光谱测量,样品分别标记为  $a_0$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $a_4$ 、 $a_5$ .

### 1.2 样品分析

#### 1.2.1 比呼吸速率测定

采用序批式呼吸计量法测定 OUR<sup>[22]</sup>,测量过程采用 PLC 控制. MLVSS 的测定采用国家标准方法<sup>[23]</sup>. OUR 除以 MLVSS 即得到比呼吸速率 (SOUR).

#### 1.2.2 荧光光谱扫描

采用 FP-6500 型荧光分光光度计(日本分光公司),激发波长和发射波长范围分别为  $220 \sim 400 \text{ nm}$ 、 $280 \sim 550 \text{ nm}$ ,分别以  $5 \text{ nm}$ 、 $2 \text{ nm}$  步长递增,激发和发射狭缝宽度均为  $5 \text{ nm}$ ,扫描速度为  $2000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ . 用超纯水做空白,三维荧光光谱 (3DEEM) 使用 MATLAB R2010a 做预处理(减去空白样并采用 Delaunay 三角插值法去除瑞丽散射),用 Origin 8.5 绘制处理后的 3DEEM 等高线图.

#### 1.2.3 紫外光谱扫描

采用 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),以超纯水为空白,水样稀释 10 倍,波长范围为  $190 \sim 400 \text{ nm}$ ,间隔为  $1 \text{ nm}$ ,速度为中速.

## 2 结果与讨论

### 2.1 OUR 和 SOUR 特征

污泥内源呼吸过程各水样 OUR 和 SOUR 变化如图 1 所示. 在内源呼吸过程中,OUR 和 SOUR 都下降,不同的阶段下降趋势不同. 第 1 d, OUR 和 SOUR 下降率分别是  $34.8\%$ 、 $29.6\%$ ,因为进水中可生物降解基质以及微生物自身存储基质的存在<sup>[8]</sup>,刚开始表现出较高的 OUR 和 SOUR,并且随着这些基质的消耗,微生物活性显著下降,因而 OUR 和 SOUR 下降最明显. 将该阶段称之为“内源呼吸快速下降期”. 第 2 d, OUR 和 SOUR 下降率分别是  $20.6\%$ 、 $12.1\%$ . 该阶段部分微生物开始自溶<sup>[8]</sup>,OUR 和 SOUR 下降变缓,称之为“内源呼吸慢速下降期”. 第 3~5 d, OUR 每天分别降低了  $10.1\%$ 、 $9.8\%$ 、 $13.9\%$ ,SOUR 每天分别降低了  $6.5\%$ 、 $1.6\%$ 、 $4.4\%$ ,该阶段趋于稳定,有时甚至会出现上升的状况<sup>[8]</sup>,OUR 和 SOUR 较小,污泥活性较低,称之为“内源呼吸稳定期”.

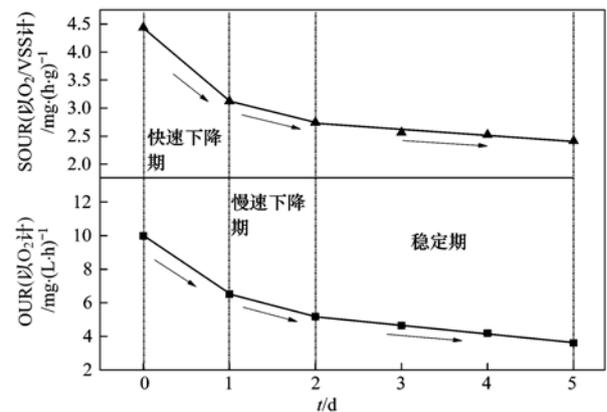


图 1 呼吸速率和比呼吸速率

Fig. 1 OUR and SOUR

### 2.2 三维荧光光谱特征

水样 DOM 的 3DEEM 如图 2 所示. 由图 2 和表 1 可见可以看出水样只有一个明显的峰,位于  $E_x/E_m = (345 \sim 360) \text{ nm} / (424 \sim 434) \text{ nm}$ ,是腐殖酸峰 (C). 第 1 d 峰 C 的  $E_x$  蓝移  $5 \text{ nm}$ 、 $E_m$  蓝移  $6 \text{ nm}$ . 峰 C 荧光强度增加了  $4.9\%$ . 而荧光峰蓝移的产生原因主要是具有稠环芳烃结构分解,以及大分子破裂成更小的片段,如  $\pi$  电子系统的变化、芳香环的数目减少、链结构共轭键减少、直链环系统变成非直链系统或羰基、羟基和胺官能团消失<sup>[13, 24, 25]</sup>. 在这个阶段,可生物降解基质以及微生物存储的基质逐渐被消耗导致峰 C 蓝移和强度增加. 第 2~3 d 峰 C 荧

光强度依然有所增加,分别增加了 4.6%、8.6%。 而第 4~5 d 峰 C 荧光强度基本保持不变。

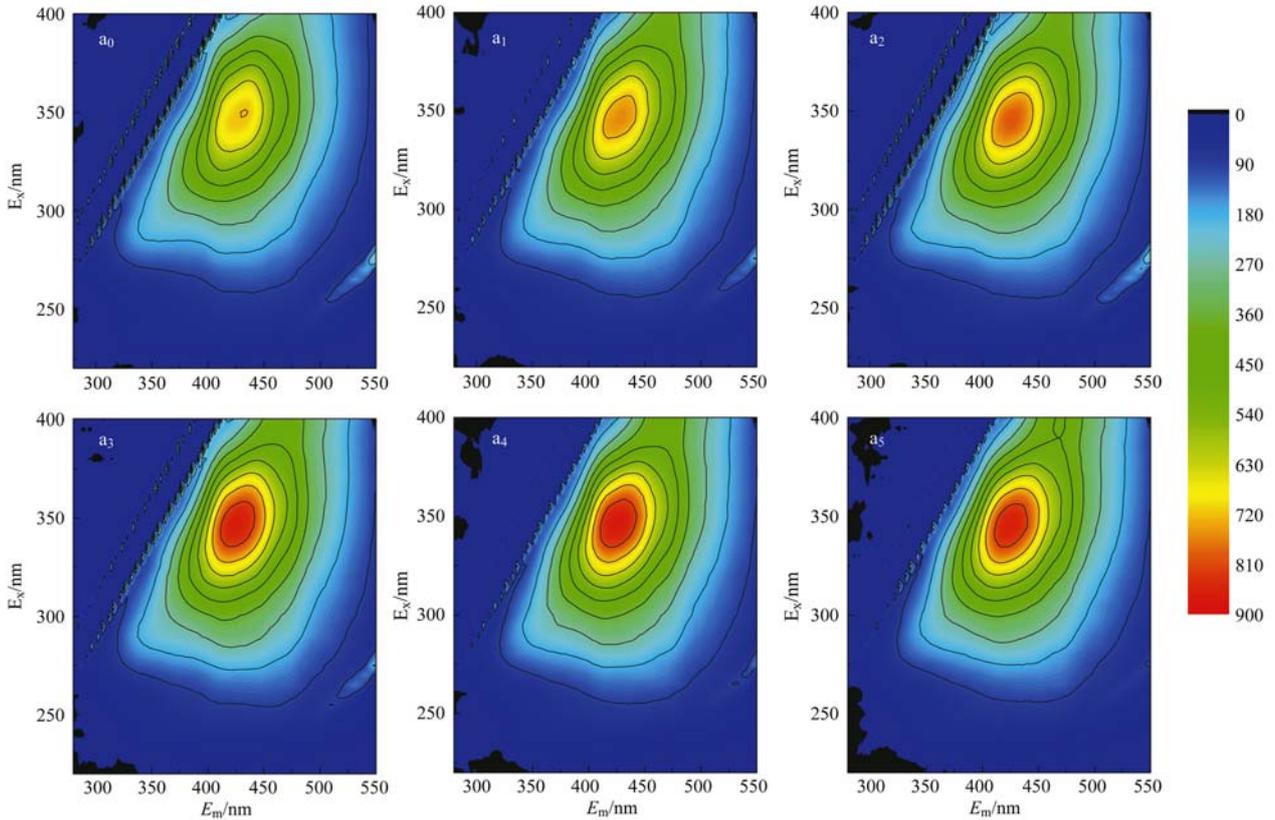


图 2 不同时间点混合液 DOM 的三维荧光光谱

Fig. 2 DOM 3DEEM characteristics of mixture at different time points

表 1 三维荧光光谱荧光性质

Table 1 Characteristic values of 3DEEM spectra

样品	荧光峰	$E_x/E_m$	荧光强度
$a_0$	C	350 nm/434 nm	731
$a_1$	C	345 nm/428 nm	767
$a_2$	C	345 nm/424 nm	802
$a_3$	C	345 nm/426 nm	871
$a_4$	C	345 nm/424 nm	881
$a_5$	C	345 nm/428 nm	870

### 2.3 荧光指数和腐殖化指数特征

荧光指数( $f_{450/500}$ )定义为在  $E_x = 370$  nm 下  $E_m = 450$  nm 荧光强度和  $E_m = 500$  nm 荧光强度的比值,是由 McKnight 等<sup>[26]</sup>提出的,可用于区分有机物是陆源(地表径流和土壤渗出)还是生物源(细菌、藻类产生的),其与腐殖质的芳香性具有负相关性<sup>[27]</sup>。水样荧光指数如图 3。McKnight 等<sup>[26]</sup>指出,陆源  $f_{450/500}$  较低,约为 1.4,生物来源  $f_{450/500}$  较高,约为 1.9。本研究中  $f_{450/500}$  值都在 2.0 以上,该结果和刘冰等<sup>[17]</sup>得出的结果相同,说明 DOM 主要为生物源。第 1 d,荧光指数减小了 9.3%,原有基质消耗并产生代谢物使得 DOM 的芳香性增强,而第 2~3

d,荧光指数分别增加了 0.5%、4.4%,部分微生物自溶产生了芳香性较弱的物质。第 4~5 d,荧光指数又逐渐减小,分别减小了 0.9%、3.3%,随着前期自溶产生的物质逐渐被消耗,又代谢产生芳香性较强的物质。

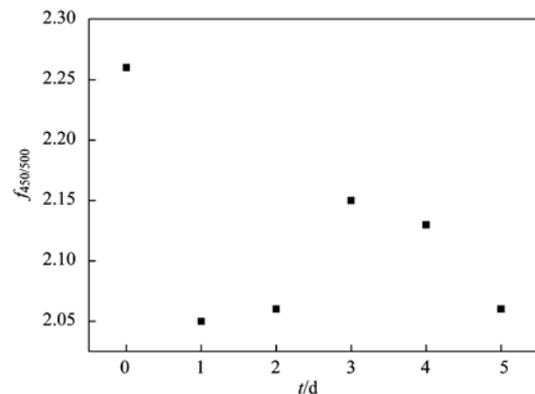


图 3 不同时间点混合液 DOM 的荧光指数

Fig. 3 DOM fluorescence index of mixture at different time points

腐殖化指数(HIX)定义为在  $E_x = 254$  nm 下  $E_m = 435 \sim 480$  nm 与  $E_m = 300 \sim 345$  nm 荧光强度平均值的比值,其表征 DOM 的腐殖化程度<sup>[28]</sup>。当 HIX

小于 4 时,说明 DOM 腐殖化程度较弱,而高达 10 ~ 16 时,则说明 DOM 具有显著的腐殖质特征<sup>[29]</sup>. 水样的腐殖化指数如图 4 所示. 在实验开始时, HIX 小于 4, 之后都大于 4. 说明实验开始时水中 DOM 腐殖化程度较弱, 随后增强. 第 1 d, HIX 增加了 19.1%, 表明该阶段腐殖化程度增强. 第 2 d、3 d, HIX 分别降低了 0.2%、3.3%, 表明该阶段的腐殖化程度有少许降低. 第 4 d、5 d, HIX 分别增加了 19.6%、8.6%, 表明该阶段的腐殖化程度增加.

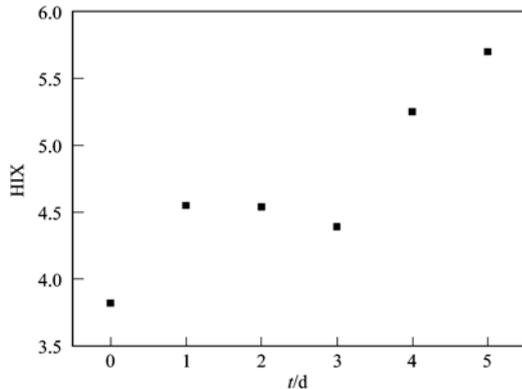


图 4 不同时间点混合液 DOM 腐殖化指数

Fig. 4 DOM humification index of mixture at different time points

## 2.4 紫外光谱特征

各阶段 DOM 的紫外光谱如图 5, 在 200 nm 附近出现了紫外光谱峰, 是发生  $n \rightarrow \delta^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁吸收引起的. 随着曝气时间的延长, DOM 的吸光度增加.

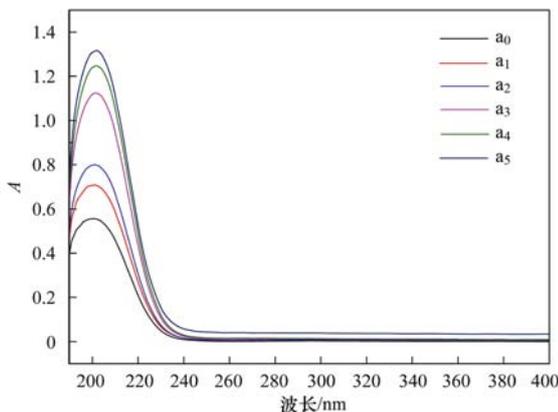


图 5 不同时间点混合液 DOM 紫外光谱

Fig. 5 DOM ultraviolet spectra of mixture at different time points

DOM 在波长 253 nm 与 203 nm 吸光度的比值 ( $UV_{253/203}$ ) 可以反映出芳环的取代程度及取代基的种类: 当芳环上的取代基以脂肪链为主时,  $UV_{253/203}$  的比值比较低; 而当芳环上的取代基中羰基、羧基、羟基、酯类含量较高时,  $UV_{253/203}$  值比较高<sup>[30]</sup>.

图 6 可以看出, 第 1 d,  $UV_{253/203}$  增加了 150%, 表明该阶段 DOM 芳构化程度增强, 而在第 2 d,  $UV_{253/203}$  下降了 20%, 表明在该阶段芳构化程度减弱, 这与荧光指数得出的结论一致. 第 3 ~ 5 d,  $UV_{253/203}$  分别增加了 37.5%、18.2%、146%, 表明芳构化程度增强.  $UV_{254}$  随着曝气的进行呈现增加的趋势.

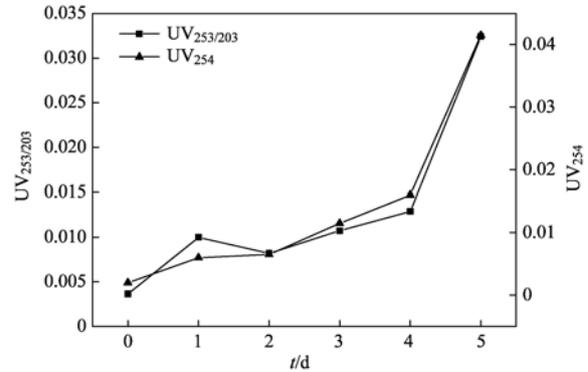


图 6 不同时间点混合液紫外光谱吸光度

Fig. 6 UV spectroscopy absorbance of mixture at different time points

## 3 结论

(1) 内源呼吸快速下降期 (第 1 d): 腐殖酸峰荧光强度增加了 4.9%, 峰位置  $E_x$  和  $E_m$  分别出现 5 nm、6 nm 的蓝移,  $f_{450/500}$  和 HIX 分别减小了 9.3%、0.2%,  $UV_{253/203}$  和  $UV_{254}$  分别增加了 37.5%、200%, 表明混合液中可生物利用基质的存在.

(2) 内源呼吸慢速下降期 (第 2 d): 腐殖酸峰荧光强度增加了 4.6%,  $f_{450/500}$  增加了 0.5%, HIX 减小了 0.2%,  $UV_{253/203}$  减小了 20%,  $UV_{254}$  增加了 16.7%, 表明细胞可能出现了水解或自溶.

(3) 内源呼吸稳定期 (第 3 ~ 5 d): 第 3 d, 腐殖酸峰荧光强度和  $f_{450/500}$  分别增加了 8.6%、4.4%, HIX 下降了 3.3%, 第 4 ~ 5 d, 腐殖酸峰荧光强度基本保持不变, 表明微生物适应了饥饿环境.

(4) 从代谢产物的荧光和紫外光谱的特性大致判断微生物所处状态, 这为在线检测微生物系统提供了理论依据.

### 参考文献:

- [1] Lopez C, Pons M N, Morgenroth E. Endogenous processes during long-term starvation in activated sludge performing enhanced biological phosphorus removal [J]. Water Research, 2006, 40(8): 1519-1530.
- [2] Van Loosdrecht M C M, Henze M. Maintenance, endogenous respiration, lysis, decay and predation [J]. Water Science and Technology, 1999, 39(1): 107-117.
- [3] Chesbro W, Arbige M, Eifert R. When nutrient limitation places bacteria in the domains of slow growth: metabolic, morphologic

- and cell cycle behavior[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1990, **74**(2-3): 103-119.
- [ 4 ] Gujer W, Henze M, Mino T, *et al.* The activated sludge model No. 2: biological phosphorus removal[J]. *Water Science and Technology*, 1995, **31**(2): 1-11.
- [ 5 ] Mumleitner E, Kuba T, van Loosdrecht M, *et al.* An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, **54**(5): 434-450.
- [ 6 ] Rieger L, Koch G, Kühni M, *et al.* The EAWAG Bio-P module for activated sludge model No. 3[J]. *Water Research*, 2001, **35**(16): 3887-3903.
- [ 7 ] Smolders G J F, van der Meij J, van Loosdrecht M C M, *et al.* A structured metabolic model for anaerobic and aerobic stoichiometry and kinetics of the biological phosphorus removal process[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1995, **47**(3): 277-287.
- [ 8 ] Friedrich M, Takács I. A new interpretation of endogenous respiration profiles for the evaluation of the endogenous decay rate of heterotrophic biomass in activated sludge [J]. *Water Research*, 2013, **47**(15): 5639-5646.
- [ 9 ] Keesman K J, Spanjers H. Endogenous model state and parameter estimation from an extensive batch experiment [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2000, **68**(4): 422-429.
- [ 10 ] Liebeskind M, Schäpers D, Bornemann C, *et al.* Parameter determination and model fitting—two approaches for modelling processes in wastewater treatment plants[J]. *Water Science and Technology*, 1996, **34**(5): 27-33.
- [ 11 ] Morgenroth E, Obermayer A, Arnold E, *et al.* Effect of long-term idle periods on the performance of sequencing batch reactors [J]. *Water Science and Technology*, 2000, **41**(1): 105-113.
- [ 12 ] 王丽莎, 胡洪营, 藤江幸一. 污水氯和二氧化氯消毒过程中溶解性有机物变化的三维荧光光谱解析[J]. *环境科学*, 2007, **28**(7): 1524-1528.
- [ 13 ] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [ 14 ] Yao X, Zhang Y L, Zhu G W, *et al.* Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries[J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(2): 145-155.
- [ 15 ] Bridgeman J, Bieroza M, Baker A. The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterisation in drinking water treatment[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2011, **10**(3): 277-290.
- [ 16 ] 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.
- [ 17 ] 刘冰, 于鑫, 余国忠, 等. 污水中溶解性有机氮类化合物的氯化反应特性及其消毒副产物生成潜能[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3156-3163.
- [ 18 ] 刘冰, 余国忠, 古励, 等. 混凝和活性炭吸附去除微污染源水中 DON 的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1392-1401.
- [ 19 ] 谢理, 杨浩, 渠晓霞, 等. 滇池优势挺水植物茭草和芦苇降解过程中 DOM 释放特征研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3458-3466.
- [ 20 ] 曾凤, 霍守亮, 席北斗, 等. 猪场废水厌氧消化液后处理过程中 DOM 变化特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(6): 1687-1695.
- [ 21 ] Wu J, Pons M N, Potier O. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Water Science and Technology*, 2006, **53**(4-5): 449-456.
- [ 22 ] 刘建勇, 甘立军, 顾国维, 等. 活性污泥数学模型中进水易降解有机物的测定[J]. *环境工程*, 2003, **21**(3): 67-69.
- [ 23 ] 王心芳, 魏复盛, 齐文启. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 105-108.
- [ 24 ] Korshin G V, Kumke M U, Li C W, *et al.* Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(8): 1207-1212.
- [ 25 ] Swietlik J, Dałbrowska A, Raczyk-Stanisławiak U, *et al.* Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone[J]. *Water Research*, 2004, **38**(3): 547-558.
- [ 26 ] 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.
- [ 27 ] Wolfe A P, Kaushal S S, Fulton J R, *et al.* Spectrofluorescence of sediment humic substances and historical changes of lacustrine organic matter provenance in response to atmospheric nutrient enrichment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(15): 3217-3223.
- [ 28 ] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, *et al.* Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying[J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(1): 45-50.
- [ 29 ] 吴华勇, 周泽宇, 王洪涛, 等. 光谱校正对溶解有机物三维荧光光谱特征影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, **32**(11): 3044-3048.
- [ 30 ] Korshin G V, Li C W, Benjamin M M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory[J]. *Water Research*, 1997, **31**(7): 1787-1795.

## 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 <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub> 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 <sub>2.5</sub> 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 <sub>2.5</sub> During Typical Winter Days in Wuxi City .....	YUN Long-long, LU Fan, ZHANG Tian-shu, <i>et al.</i>	(3280)
Emission Characteristics of PM <sub>2.5</sub> 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 <sub>2</sub> 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 <sup>2+</sup> 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 <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....	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 <sup>13</sup> 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 <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, NO, CO <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub> 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 <sub>2.5</sub> .....	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 <sub>2</sub> 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@reeces. 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@reeces. 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