

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第3期

Vol.36 No.3

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

重庆市 PM _{2.5} 浓度空间分异模拟及影响因子	吴健生, 廖星, 彭建, 黄秀兰 (759)
2012 ~ 2013 年间北京市 PM _{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析	杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 陈圆圆, 周健楠, 梁云平 (768)
南京地区大气 PM _{1.1} 中 OC、EC 特征及来源解析	姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 芮茂凌, 石磊, 曾钢, 郭子研 (774)
太原市大气 PM _{2.5} 中碳质组成及变化特征	张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 何秋生, 陈来国 (780)
朔州市市区 PM _{2.5} 中元素碳、有机碳的分布特征	刘凤娟, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 刘效峰, 李丽娟, 刘欣 (787)
中国 2013 年 1 月 PM _{2.5} 重污染过程卫星反演研究	薛文博, 武卫玲, 付飞, 王金南, 韩宝平, 雷宇 (794)
高空偏北风背景下北京地区高污染形成的环境气象机制研究	廖晓农, 孙兆彬, 唐宜西, 蒲维维, 李梓铭, 卢冰 (801)
重庆缙云山降水中不同形态汞的含量及其沉降量	覃蔡清, 王永敏, 彭玉龙, 王定勇 (809)
海南五指山大气气态总汞含量变化特征	雷育涛, 刘明, 陈来国, 谢东海, 林道征, 赵明江, 张毅强, 孙家仁 (817)
树叶烟尘中的有机碳和元素碳	陈惠雨, 刘刚, 徐慧, 李久海, 吴丹 (824)
介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析	姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞 (831)
长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价	母清林, 方杰, 邵君波, 张庆红, 王晓华, 黄备 (839)
河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素	王凯, 李侃竹, 周亦圆, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (847)
岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 梁作兵 (855)
岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析	卢丽, 王喆, 裴建国 (862)
两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例	闫金龙, 江韬, 高洁, 魏世强, 卢松, 刘江 (869)
三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 木志坚, 魏世强, 闫金龙, 梁俭 (879)
夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析	梁俭, 江韬, 魏世强, 卢松, 闫金龙, 王齐磊, 高洁 (888)
南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比	程拓, 徐斌, 朱贺振, 夏圣骥, 楚文海, 胡广新 (898)
夏季大辽河河口区水体反硝化及其影响因素	杨丽标, 雷坤, 孟伟 (905)
太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性	叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 刘波, 闫德智 (914)
汉丰湖夏季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析	王宇飞, 赵秀兰, 何丙辉, 黄琪 (922)
三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化	黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 王宇飞 (928)
太湖水华期营养盐空间分异特征与赋存量估算	金颖薇, 朱广伟, 许海, 朱梦圆 (936)
贝江浮游藻类群落特征及富营养化风险分析	苟婷, 马千里, 许振成, 王丽, 李杰, 赵学敏 (946)
物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用	史晓丹, 李大鹏, 王忍, 黄勇 (955)
磷限制下光照和温度对水华鱼腥藻生长动力学的影响	殷志坤, 李哲, 王胜, 郭劲松, 肖艳, 刘静, 张萍 (963)
矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究	王恩文, 雷绍民, 张世春, 黄腾 (969)
PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝	和婧, 王向宇, 王培, 刘坤乾 (980)
微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用	宋敏, 张琳萍, 钟毅, 徐红, 毛志平 (989)
生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究	汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 施瑛, 郑冠宇, 周立祥 (995)
污泥厌氧产酸发酵液作碳源强化污水脱氮除磷中试研究	罗哲, 周光杰, 刘宏波, 聂新宇, 陈宇, 翟丽琴, 刘和 (1000)
高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律	卓杨, 韩芸, 程瑶, 彭党聪, 李玉友 (1006)
MBR 与 SMBR 脱氮除磷特性及膜污染控制	郭小马, 赵焱, 王开演, 赵阳国 (1013)
基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响	滕文凯, 刘广立, 骆海萍, 张仁铎, 符诗雨 (1021)
天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究	何云华, 李航, 刘新敏, 熊海灵 (1027)
开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价	李一蒙, 马建华, 刘德新, 孙艳丽, 陈彦芳 (1037)
不同种植模式对土壤团聚体及有机碳组分的影响	邱晓蕾, 宗良纲, 刘一凡, 杜霞飞, 罗敏, 汪润池 (1045)
种植花椒对喀斯特石漠化地区土壤有机碳矿化及活性有机碳的影响	张文娟, 廖洪凯, 龙健, 李娟, 刘灵飞 (1053)
江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价	金姝兰, 黄益宗, 王斐, 徐峰, 王小玲, 高柱, 胡莹, 乔敏, 李季, 向猛 (1060)
镉与 S-异丙甲草胺对斜生栅藻的联合毒性作用	章小强, 胡晓娜, 陈彩东, 刘惠君 (1069)
高寒灌丛退化演替过程对生态系统呼吸温度敏感性的影响	李东, 罗旭鹏, 曹广民, 吴琴, 胡启武, 卓玛措, 李惠梅 (1075)
黄土高原纸坊沟流域不同植物叶片及枯落物的生态化学计量学特征研究	李鑫, 曾全超, 安韶山, 董扬红, 李娅芸 (1084)
单斜相纳米氧化钴基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究	叶飞, 刘荣, 管昊, 贡湘君, 季凌晨 (1092)
不同有机物料中的磷形态特征研究	邓佳, 胡梦坤, 赵秀兰, 倪九派, 谢德体 (1098)
北京电动出租车与燃油出租车生命周期环境影响比较研究	施晓清, 孙赵鑫, 李笑诺, 李金香, 杨建新 (1105)
燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述	段雷, 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥 (1117)
菌根真菌金属耐性机制研究进展	陈保冬, 孙玉青, 张莘, 伍松林 (1123)
亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展	沈李东 (1133)
《环境科学》征订启事 (830) 《环境科学》征稿简则 (846) 信息 (838, 861, 913, 935)	

夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析

梁俭¹, 江韬^{1,2*}, 魏世强¹, 卢松¹, 闫金龙¹, 王齐磊¹, 高洁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, 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716;

2. Department of Forest Ecology and Management, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå SE-90183, Sweden)

摘要: 利用紫外-可见光谱与三维荧光光谱, 结合拉格朗日混合单粒子轨道模型及火点图, 研究了重庆 2013 年夏、冬两季雨水 DOM 光谱特征, 并对其来源进行解析。结果表明, 雨水 DOM 与水体、土壤 DOM 具有类似性质光谱特征, 证明降雨 DOM 也是陆地及水环境中 DOM 地化特征的重要贡献者。雨水 DOM 中 DOC 含量为 $0.88 \sim 12.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, CDOM 含量在 $3.17 \sim 21.11 \text{ m}^{-1}$ 之间, 夏、冬两季降雨 DOM 差异明显 ($P < 0.05$)。与夏季相比, 冬季降雨 DOM 分子量较小, 芳香性程度较低, 腐殖化程度也更低, 输入主要以本地和短距离输送为主; 而夏季 DOM 来源较分散。尽管吸收和荧光光谱可用于解析雨水 DOM 组成和来源, 但在光谱特征的解析和来源识别上与其他来源 DOM 有所区别, 传统“内、外源区分”并不适用于雨水 DOM。

关键词: 雨水; 溶解性有机质; 天然有机质; 紫外-吸收光谱; 荧光光谱; 后向轨迹模型

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-0888-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2015.03.018

Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season

LIANG Jian¹, JIANG Tao^{1,2*}, WEI Shi-qiang¹, LU Song¹, YAN Jin-long¹, WANG Qi-lei¹, GAO Jie¹

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

2. Department of Forest Ecology and Management, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå SE-90183, Sweden)

Abstract: This study aimed at evaluating the variability of the optical properties including UV-Vis and fluorescence characteristics of dissolved organic matter (DOM) from rainwater in summer and winter seasons. UV-Vis and fluorescence spectroscopy, together with Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model and fire events map, were conducted to characterize DOM and investigate its sources and contributions. The results showed that as compared with aquatic and soil DOM, rainwater DOM showed similar spectral characteristics, suggesting DOM in precipitation was also an important contributor to DOM pool in terrestrial and aquatic systems. The concentrations of DOC in rainwater were $0.88 \sim 12.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the CDOM concentrations were $3.17 \sim 21.11 \text{ m}^{-1}$. Differences of DOM samples between summer and winter were significant ($P < 0.05$). In comparison to summer, DOM samples in winter had lower molecular weight and aromaticity, and also lower humification. Input of DOM in winter was predominantly derived from local and short-distance distances, while non-special scattering sources were identified as the main contributors in summer. Although absorption and fluorescence spectroscopy could be used to identify DOM composition and sources, there were obvious differences in spectra and sources analysis between rainwater DOM and the others from other sources. Thus, the classic differentiation method by “allochthonous (terrestrial) and autochthonous (authigenic)” is possibly too simple and arbitrary for characterization of DOM in rainwater.

Key words: rainwater; dissolved organic matter; natural organic matter; UV-Vis absorption spectra; Fluorescence spectra; backward trajectory model

溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 广泛存在于自然界中, 在水生及陆地生态系统中, 作为重要的反应界面或者载体, 影响环境污染物的迁移转化^[1]。在大气环境中, 雨水 DOM 作为大气有机物的重要组成部分, 对全球碳循环具有显著贡献, 全球降雨中溶解性有机碳 (DOC) 年沉降通量高达 $430 \times 10^{12} \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[2]。另外, DOM 通过对光的吸收, 能够影响云层反射率, 增加冷凝核含量, 进而影响雨水 pH、能见度以及大气光化学过程 (例如光 Fenton 反

应) 等^[3], 对跨境长距离迁移污染物 (例如汞及持续性有机污染物) 的干湿沉降影响明显。因此了解雨水 DOM 地球化学特征, 是进一步认识 DOM 在大气

收稿日期: 2014-08-30; 修订日期: 2014-10-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41403079); 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基金项目 (XDJK2013C151); 西南大学博士基金项目 (SWU112098)

作者简介: 梁俭 (1984 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为天然有机质的环境地球化学, E-mail: liangjian1071@163.com

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

环境中作用的重要前提。目前,大部分关于大气 DOM 工作主要集中于气溶胶类腐殖物质 (humic-like substances, HULIS) 及水溶性有机碳 (water-soluble organic carbon, WSOC), 但气溶胶并不能完全代表大气中的有机组分^[4]。相比之下,对 DOM 整体,尤其是降雨 DOM 的关注还较少。已有研究主要集中于沿海区域,降雨 DOM 来源受海洋性气候影响明显^[4~12],而有关内陆地区降雨 DOM 的研究甚少报道。另外,和质谱、核磁共振等研究天然有机质的高级分析技术相比,吸收和荧光光谱联用,工作量相对较小,也更易操作。

基于此,本研究采用了经典的紫外-可见吸收和荧光光谱方法,借鉴水体、土壤 DOM 研究中传统的溯源方法,对夏、冬两季降雨中 DOM 地球化学特征进行解析;同时结合拉格朗日混合单粒子轨道模型 (hybrid single-particle lagrangian integrated trajectory, HYSPLIT) 和火点发生图,进一步对降雨 DOM 来源进行辨析。通过对雨水 DOM 特征和来源的季节性差异分析,以期为进一步研究大气环境中天然有机质的环境行为和意义,提供一定的研究基础与科学数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析

本观测站点位于重庆市北碚城区的西南大学资源环境学院楼顶,东经 106°24'58",北纬 29°48'43",距地面 21 m,观测站所处地形平坦,受局地环流影响较小,周围 5 km 内为文教、行政和居民区,为环境功能区的二类区,周围无高大建筑物和明显的局地排放源。本研究采样时间为 2013 年 5~6 月 (夏季),11~12 月 (冬季) 共 12 次降雨事件。采用经过酸洗后的专用集雨器收集雨水,样品 pH 值及电导率采用 HANNA 水质多参数分析仪测定。每次降雨事件收集 3~6 个样品合并成为 1 个样,间歇小于 3 h 降雨视为同一降雨事件。雨水采用 0.45 μm 聚醚砜 (PES) 材质滤膜过滤,样品装入棕色样品瓶,4℃ 冷藏遮光保存以备用。由于降雨中 DOM 的特殊性,整个收集及分析过程严格按照超净工作程序操作,防止样品污染。降雨中 DOM 浓度采用 GE InnovOx® Laboratory TOC 分析仪测定,以 DOC 浓度表示 (mg·L⁻¹)。

1.2 光谱测定

DOM 的吸收光谱和三维荧光光谱采用 Horiba 公司 Aqualog® 荧光光谱仪进行测定。该光谱仪可

以同时测定吸收和荧光光谱。荧光光谱扫描步骤:光源为 150 W 无臭氧氙弧灯,以 Millipore 水作空白,发射波长 (E_m) 范围为 250~620 nm;激发波长 (E_x) 范围为 230~450 nm,增量 5 nm;积分信号时间 3 s, Aqualog® 系统自动校正瑞利和拉曼散射。荧光峰采用 Origin 8.1 寻峰功能定位。本研究不采用 PARFAC 对峰进行解析的原因:①降雨 DOM 浓度相对较低,内滤干扰较小;②PARAFAC 方法并没有领先传统寻峰法的绝对优势^[13]。吸收光谱扫描步骤:以 Millipore 水作空白,用 10 mm 石英比色皿在 230~800 nm 范围内进行吸收测定,并以 300 nm 处吸收系数 $a(300)$ 表示有色溶解性有机质 (color dissolved organic matter, CDOM) 相对浓度。

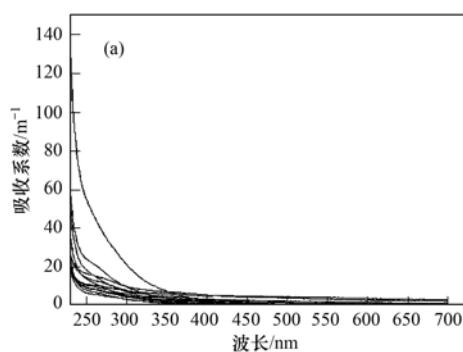
1.3 光谱参数

本研究采用紫外波段光谱 (240~400 nm) 进行 S 值计算^[6,12],公式为: $a_g(\lambda) = a_g(\lambda_r) \times e^{-S(\lambda - \lambda_r)} + k$,其中,吸收系数 $a_g(\lambda) = 2.303 \times A/l$ 。式中, λ 为波长 (nm), λ_r 为参考波长 (300 nm), $a_g(\lambda)$ 是波长 λ 处吸收系数 (m⁻¹), l 为光程路径 (m), A 为波长 (nm), $a_g(\lambda_r)$ 为参考波长处吸收系数 (m⁻¹), K 为修正值。SUVA₂₅₄ 为 254 nm 处 UV 的吸收系数与 DOC 浓度之比,是 DOM 在 254 nm 的平均摩尔吸收率,用以表征芳香度,该值越大,芳香化程度越高^[14]。 A_{260} 为 260 nm 处的 UV 吸光度,用以表征 DOM 中疏水性组分含量, A_{260} 越大,DOM 疏水组分比例越高^[15]。

$F_n(280)$ 为 $E_x = 280$ nm 时, E_m 在 340~360 nm 间最大荧光强度,代表类蛋白物质相对浓度水平; $F_n(355)$ 为 $E_x = 355$ nm 时, E_m 在 440~470 nm 间最大荧光强度,代表类腐殖物质相对浓度水平^[16];借鉴水体 DOM 荧光特征参数^[17,18]:腐殖化指数 (HIX) 和荧光指数 (FI) 均是评价 DOM 腐殖程度和来源的重要指标。FI 值为 $E_x = 370$ nm 时, E_m 在 470 nm 和 520 nm 处荧光强度比值 ($f_{470/520}$); HIX 值为 $E_x = 254$ nm 时, E_m 在 435~480 nm 间区域积分值除以 E_m 在 300~345 nm 间区域积分值与 435~480 nm 间区域积分值之和。自生源指数 (BIX) 是 $E_x = 310$ nm 时, E_m 在 380 nm 与 430 nm 处荧光强度比值,反映水体 DOM 自生来源相对贡献。 $r(A/C)$ 是紫外光区类腐殖物质荧光峰 (A 峰) 与可见光区类腐殖质荧光峰 (C 峰) 荧光强度之比,该值与 DOM 结构和发育成熟度有关。全文采用 SPSS 18.0 对相关数据进行 T 检验 (t -test) 及相关性分析。

1.4 HYSPLIT 模型

拉格朗日混合单粒子轨道模型(HYSPLIT)是一种用于分析大气污染物传输与扩散轨迹模型. 该模型被广泛应用于示踪某地区大气来源, 表征大气污染物来源路径与各种气象要素和物理过程关系. 本研究利用 HYSPLIT 模型以及美国国家环境预报中心(NCEP)提供的 GDAS 数据, 对在本研究降雨采集点进行 72 h 气流轨迹后推模拟, 每日模拟时间为世界时间(UTC)的 00:00、06:00、12:00、18:00(北京时间为每日 08:00、14:00、20:00 与次日 02:00), 并对其进行聚类分析, 得到具有代表性的气团轨迹, 以分析不同季节气团来源差异对雨水 DOM 可能造成的影响. 火点图基于 Terra 和 Aqua 卫星 MODIS 数据, 来自国家环境保护部公共数据(<http://hjj.mep.gov.cn/jgjs/>).



2 结果与分析

2.1 DOM 浓度

雨水 DOM 中 DOC 含量在 0.88 ~ 12.80 mg·L⁻¹ 之间, 且夏、冬两季样本差异明显 ($P < 0.01$), 夏季范围为 0.88 ~ 4.83 mg·L⁻¹, 冬季为 3.44 ~ 12.80 mg·L⁻¹. 从雨水 DOM 吸收光谱曲线[图 1(a)]可以看出, 和水体及土壤 DOM 的光谱曲线类似^[6,9,10,15], 总体上吸收系数随波长增加呈指数形式递减, 无明显特征峰. 近紫外区(230 ~ 400 nm)吸收系数的变异程度在 54.62% ~ 86.58% 之间[图 1(b)], 表明其光谱特征均存在较大时间差异.

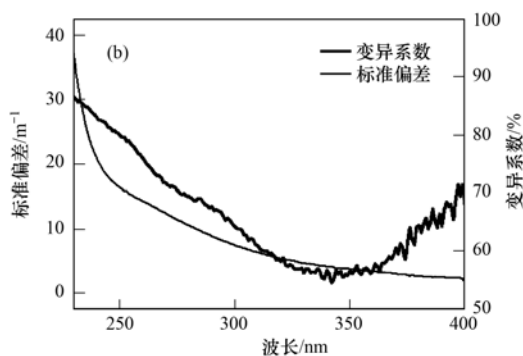


图 1 夏、冬季雨水 DOM 紫外-可见光谱

Fig. 1 UV-Vis spectra of rainwater DOM samples in summer and winter

重庆降雨 CDOM 浓度 [$a(300)$] 在 3.17 ~ 21.11 m⁻¹ 之间, 夏、冬两季差异明显 ($P < 0.05$), 且高于文献[6,7]中 CDOM 浓度(0.073 ~ 3.45 m⁻¹). 一方面, 雨水中 CDOM 含量与当地大气环境质量情况有关^[7,8]; 另外大气云团运移也会产生影响. 文献采样点位于沿海区域, 降雨中 DOM 受海洋来源影响较大; 而本研究采样点位于内陆, 除长距离云团运输外, 内陆大气活动更为复杂, 同时人为活动影响明显, 因此 CDOM 浓度较高. 另外, $a(350)$ 和 $a(355)$ 在自然水体 CDOM 浓度表征中也常采用^[19~21], 为便于和不同来源 CDOM 浓度对比, 本研究也计算了上述 2 个指标. 由表 1, 雨水中 CDOM 含量远高于海洋, 与内陆湖泊、河流 CDOM 浓度相近. 这说明内陆水体参与的水、气循环可能会成为大气有机组分的来源; 同时降雨中 CDOM 也可能成为内陆水体 DOM 的重要贡献者.

尽管 CDOM 是降雨 DOM 的重要组成部分^[6], 但本研究中并未发现 DOC 和 CDOM 之间存在明显

相关性 ($P > 0.05$), 这可能和非有色 DOM 组分在 DOM 中所占比例较不稳定有关. 冬季 DOC 高, 但是 CDOM 浓度较夏季低, 说明冬季 DOM 中除 CDOM 外, 可能还有部分非有色 DOM 占有较大比例, 例如甲酸、甲醛和草酸等^[5,6].

2.2 吸收光谱特征

解读吸收光谱特征是了解 DOM 性质和结构的重要手段. 夏、冬季降雨 DOM 的 $SUVA_{254}$ 值无显著差异 ($P > 0.05$), 但冬季吸收光谱曲线斜率 (S) 却显著高于夏季 ($P < 0.01$). S 值与 DOM 浓度无关, 能提供 DOM 组成特征信息, 例如分子量大小、光化学活性等^[15]. 特别是经过光降解的 DOM, 分子量降低但 S 值增大. 本研究中雨水 DOM 的 S 值在 0.007 ~ 0.020 nm⁻¹ (表 2), 与 Santos 等^[12] 研究结果 (0.0116 ~ 0.0227 nm⁻¹) 相近, 与其他水体 DOM 的 S 值也无明显差异 ($P > 0.05$). 对比夏、冬两季, 冬季极显著高于夏季 ($P < 0.01$), 表明冬季雨水 DOM 分子量较夏季小. 由此可见, 和 S 值相比,

表 1 不同来源 DOM 相关参数对比¹⁾

Table 1 Comparison of relevant parameters for DOM samples from different sources							
研究区	来源	DOC/mg·L ⁻¹	<i>a</i> (300)/m ⁻¹	<i>a</i> (350)/m ⁻¹	<i>a</i> (355)/m ⁻¹	<i>S</i> 值/nm ⁻¹	文献
重庆北碚	雨水	3.88 ± 3.33	7.50 ± 4.82	3.76 ± 2.13	3.62 ± 2.03	0.007 ~ 0.020 0	本研究
Carolina		0.33 ~ 31.58	0.073 ~ 2.74	—	—	0.008 3 ~ 0.030 6	[6]
厦门		—	0.27 ~ 3.45	—	—	—	[7]
Wilmington		6.41 ± 1.66	—	—	—	0.018 9 ± 0.002 8	[11]
Aveiro		5.1 ~ 41.0	—	—	—	0.011 6 ~ 0.022 7	[12]
重庆	土壤	17.760 ~ 52.090	—	—	—	0.009 3 ± 0.003 5	[15]
长江	河流	9.71 ~ 10.40	—	1.30 ~ 1.90	—	—	[20]
Jiulong River		0.4 ~ 13.1	—	0.682 ~ 6.919	—	—	[21]
Orinaco		4.48 ~ 16.89	22.6 ~ 57.3	—	—	0.011 2 ± 0.000 7	[22]
太湖梅梁湾	湖泊	7.55 ± 1.43	—	—	4.51 ± 0.92 (夏季)	0.014 0 ~ 0.018 5	[23]
太湖	河流	8.69 ± 1.22	—	—	3.39 ± 0.91 (冬季)	0.014 3 ~ 0.020 1	[19]
		5.68 ~ 9.34	—	—	4.07 ± 0.87	—	
		5.67 ~ 7.22	—	—	1.83 ± 0.39	—	
黄东海	海洋	—	—	—	—	0.013 0 ~ 0.022 0	[24]
北部湾		—	—	—	0.080	0.041 4	[25]

1) “—”表示未报道

SUVA₂₅₄对降雨 DOM 结构差异(例如芳香性)的敏感程度并不高.

另外,冬季 *S* 值变异系数低于夏季,这与 CDOM 浓度季节特征相似,进一步证明冬季雨水 DOM 组成复杂程度较低,经历的大气反应过程较单一. 重庆夏季光照时长和强度均显著高于冬季,理论上,如果参考水体 DOM 光降解特性进行解释^[15],DOM 夏季发生光降解的程度应最高,*S* 值增加. 但实际观

测恰好相反,其可能原因为:① DOM 本身性质差异所致. 夏季 DOM 结构较复杂,大分子组分(例如类腐殖物质)较多,尽管夏季光照强度较冬季强烈,但夏季雨水 DOM 稳定度较高,变化程度有限;② 两季节 DOM 降解动力学速率不一致;③ 光敏异构化学过程影响. 有报道认为类腐殖组分作为雨水 DOM 的反应界面,可促进挥发性有机物向大分子物质转变^[26].

表 2 降雨 DOM 光谱斜率(*S*)值(240~400 nm)

Table 2 Spectra slope (<i>S</i>) of rainwater DOM samples (240-400 nm)				
时间	最小值/nm ⁻¹	最大值/nm ⁻¹	平均值/nm ⁻¹	变异系数/%
夏季	0.007 0	0.015 0	0.011 4	24.15
冬季	0.019 0	0.020 0	0.019 6	2.80

*A*₂₆₀为 260 nm 处吸光度,值越大表示 DOM 中疏水性组分越多^[15]. 夏季 *A*₂₆₀与 SUVA₂₅₄呈显著正相关($P < 0.01$),这与文献[14]报道一致,说明夏季雨水 DOM 中芳香性结构主要存在于疏水性组分中;而冬季两指标相关性不明显(表 3). 雨水 DOM 中芳香性特征的环境意义在于,生色团(CDOM)可能会将吸收的阳光以长波形式重现发射出去,使得较低大气层温度升高^[27];同时芳香性结构还与 DOM 反应活性密切相关^[28]. 因此,可以推测夏季大气中 DOM 对污染物环境行为的影响较冬季可能更为剧烈.

2.3 荧光光谱特征

借鉴水体 DOM 浓度分析方法,*F*_n(355)用来代表类腐殖质组分相对浓度,而 *F*_n(280)表征类蛋白质组分相对浓度^[16],两个指标均分别表征 DOM

中两类典型组分对雨水 DOM 组成的贡献. 由图 2,夏、冬两季雨水中类蛋白组分含量均高于类腐殖质组分($P < 0.05$),说明雨水中以类蛋白等小分子含量组分为主. 而 *F*_n(280)与 *F*_n(355)在夏、冬两季均分别差异明显($P < 0.05$),这有可能与人类活动、植物源排放及大气稳定程度有关.

表 3 吸收光谱特征值相关性分析¹⁾

Table 3 Correlation analysis of absorption spectrum characteristics			
季节		<i>A</i> ₂₆₀	SUVA ₂₅₄
夏季	<i>A</i> ₂₆₀	1.00	
	SUVA ₂₅₄	0.88 **	1.00
冬季	<i>A</i> ₂₆₀	1.00	
	SUVA ₂₅₄	0.46	1.00

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关

采用 Origin 8.1 软件 Peak Pick 功能定位寻峰,

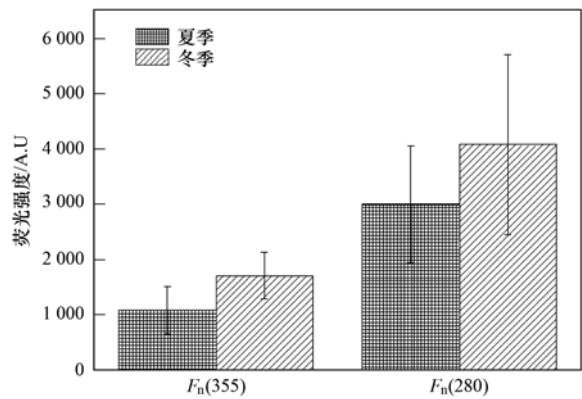


图 2 夏、冬季雨水 FDOM 浓度

Fig. 2 FDOM concentration of rainwater DOM samples in summer and winter

依据文献[29,30]识别:荧光峰 A($E_x/E_m = 250\text{ nm}/400\sim420\text{ nm}$)为紫外光区类腐殖质荧光峰,荧光峰 C($E_x/E_m = 330\sim350\text{ nm}/420\sim436\text{ nm}$)为可见光区类腐殖质峰. 荧光峰 B($E_x/E_m = 270\sim280\text{ nm}/302\sim319\text{ nm}$)为类酪氨酸荧光峰,荧光峰 T($E_x/E_m = 270\sim280\text{ nm}/322\sim328\text{ nm}$)属于类色氨酸荧光峰. 所有雨水样本中,荧光峰特征可分为两类:①夏季样本存在 2 类 4 个荧光峰,包括 2 个类腐殖质组分(A,C)和 2 个类蛋白质组分(B,T) [图 3(a)];②大部分冬季样本仅存在 2 类 3 个荧光峰(A、C 和 T 峰),缺失 B 峰[图 3(b)].

雨水 DOM 中类腐殖(humic-like)信号来源,与水体、土壤 DOM 明显不同,主要源于大气气溶胶的 HULIS^[31],其具体来源包括生物质燃烧、大气次级反应产生的有机气溶胶、以及海洋输出等^[32]. 尤其是海洋来源的 DOM 对近海岸区域降雨中 DOM 的

贡献显著^[6,11,12],但对内陆降雨 DOM 的影响有限^[33]. 另外,作为降雨 DOM 重要组成部分,类蛋白组分主要来源包括陆地植物、细菌、酵母菌、孢子及花粉等^[8]. 云内液滴中的色氨酸和酪氨酸能吸收阳光($\lambda > 290\text{ nm}$)^[34],并直接与臭氧反应生成铵盐、硝基/亚硝基化合物和羟胺等^[35],从而改变大气中有机化合物浓度,影响大气降雨组成.

对各个荧光峰彼此相关性进行分析发现(表 4),夏季类腐殖质峰 A、C 之间,以及类蛋白质峰 B、T 之间分别具有显著相关性($P < 0.05$),表明夏季雨水 CDOM 中类腐殖组分或类蛋白组分分别具有相似来源;冬季 A 和 T 峰呈显著相关($P < 0.05$),表明冬季雨水中类腐殖质组分与类蛋白质组分来源类似. 由于冬季样本 B 峰缺省较多,因此未做相关性分析. 因为 B 峰所代表的酪氨酸组分降解程度较 T 峰高^[36],由此可以推测,冬季雨水样品中缺失 B 峰的可能原因在于:冬季光照强度和时长均较低,大气次级化学过程程度不高,雨水 DOM 中类蛋白组分降解程度较低,这也进一步证明夏季大气次级化学过程较冬季活跃.

表 4 荧光峰相关性分析¹⁾

Table 4 Correlation analysis among different fluorescence peaks		A	C	B	T
夏季	A	1.00			
	C	0.86 *	1.00		
	B	0.13	0.11	1.00	
	T	0.35	0.31	0.84 *	1.00
冬季	A	1.00			
	C	0.83	1.00		
	B	—	—	—	—
	T	0.93 *	0.65	—	1.00

1) * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关;“—”表示未作相关性分析

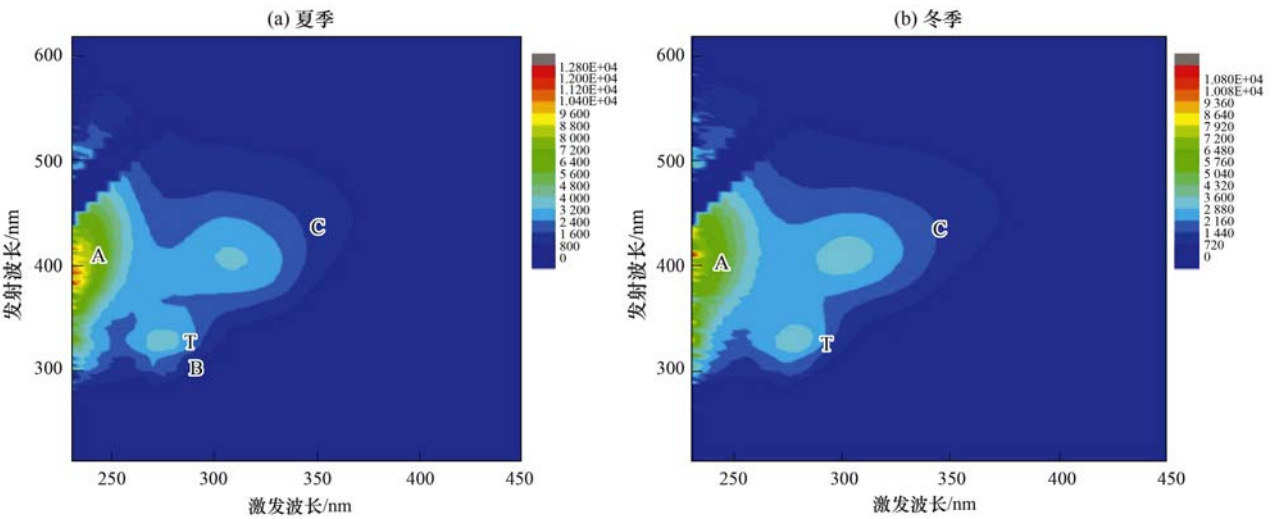


图 3 典型雨水 DOM 荧光光谱

Fig. 3 Typical fluorescence spectra of rainwater DOM

2.4 荧光光谱特征参数

对于自然水体 DOM 而言, 较低 $HIX < 4$ 或 $FI > 1.9$, 表示 DOM 腐殖化程度较低, 主要由微生物或藻类活动产生 (内源); 当 $HIX > 10$ 或 $FI < 1.4$, 表明 DOM 具有较显著腐殖化特征, 以外源输入为主, 水体自身生产力贡献相对较低^[37,38]. 降雨 DOM 的 HIX 绝大部分均小于 4, 夏季为 $0.60 \sim 4.79$ (均值 2.19 ± 1.27), 冬季为 $1.10 \sim 1.66$ (均值 1.39 ± 0.23), 两季差异不显著 ($P > 0.05$). 夏季 FI 为 $1.32 \sim 1.54$ (均值 1.44 ± 0.07), 冬季 FI 为 $1.35 \sim 1.52$ (均值 1.45 ± 0.07) (图 4), 两季差异也不显著 ($P > 0.05$), 其值均较接近 1.40, 表明在降雨 DOM

中表现为“内、外源”类腐殖质和类蛋白质贡献均有. 自生源指标 (BIX) 是反映水体 DOM 自生源相对贡献的重要指标, 当 BIX 在 $0.6 \sim 0.7$ 之间, DOM 中自生组分贡献较少, 而 $BIX > 1$ 则表示存在较多自生源组分^[17]. 夏、冬 BIX 值范围分别为 $0.64 \sim 0.94$ 和 $0.88 \sim 1.12$, 均值分别为 0.81 ± 0.11 和 1.02 ± 0.09 (图 4), 差异极显著 ($P < 0.01$). 冬季 BIX 值较高的原因在于: DOM 光降解程度较低, 结构组成中保留和积累了较多易降解组分, 尤其是类蛋白组分; 进一步结合 FI 值分析可知, 夏季 DOM 来源“内、外源” (类腐殖质和类蛋白质) 均有, 而冬季内源 (类蛋白质) 贡献更占优势.

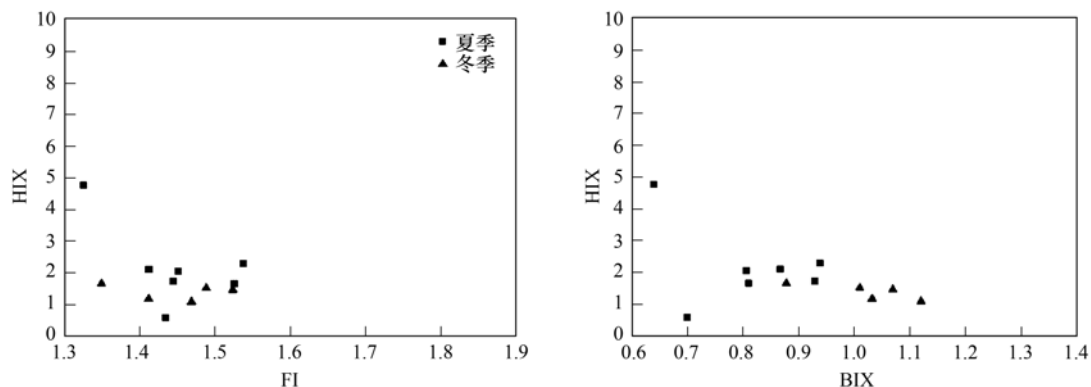


图 4 HIX-FI 和 HIX-BIX 的分布
Fig. 4 Distribution of HIX-FI and HIX-BIX

紫外光区荧光峰 (A 峰) 主要由一些低分子量类腐殖质组成, 具有高荧光特性; 而可见光区荧光峰 (C 峰) 则来自相对稳定的高分子量类腐殖组分^[17]. 因此, $r(A/C)$ 的值可以反映 DOM 中类腐殖组分的发育程度, $r(A/C)$ 值越大, 腐殖组分中稳定组分含量就越少. 夏、冬季 $r(A/C)$ 均值分别为 3.55 ± 1.06 与 4.53 ± 0.98 , 差异不明显 ($P > 0.05$), 表明两季样品中均以紫外光区类腐殖质占优. 结合 HIX 值可知, 雨水中 DOM 腐殖化程度很低.

与不同来源的 DOM 荧光参数对比发现 (表 5), 所有雨水 HIX 均较低, 表明雨水中 DOM 腐殖化程度比自然水体 DOM 腐殖化要低得多; $r(A/C)$ 值也均高于其他来源 DOM, 进一步证明雨水 DOM 中低分子量腐殖质组分所占比例较高, 这与 HIX 值所反映的特征一致.

通过对比发现 (图 5), 尽管采用吸收和荧光光谱可用于解析雨水 DOM 组成和来源, 但在光谱特征的解读和来源辨析上却与其他来源 DOM 有所区别. 水体、土壤 DOM 溯源中常用的“外源

(allochthonous) 输入”和“内源 (autochthonous) 输入”的定义并不完全适用于雨水 DOM. 对水体和土壤 DOM 而言, 两种输入源分别导致 DOM 中类腐殖质或类蛋白质信号特征明显, “内、外”区分明显; 而雨水 DOM 结构相对简单, 荧光峰值出现蓝移, 尽管大部分组分源于大气气团之“外” (例如汽车尾气、生物燃烧等), 但大气“内”次级光化学过程, 对 DOM 结构性质改变也存在影响, 因所谓“内、外”区分不明显. 对于降雨 DOM 而言, “外源”表示类腐殖质物质为主, 降解潜能较低; 而“内源”表示类蛋白质、多糖及小分子有机酸等组分为主, 降解潜能更高. 因此, 采用简单“内、外”区分对 DOM 进行解析时需谨慎, 仅靠 HIX 和 FI 值, 很难清楚辨析降雨 DOM 中两组分的季节变化特征.

2.5 降雨 DOM 溯源

图 6 为观测点采样期间 500 m 高度 72 h 气流后向轨迹合成图. 通过对夏季 (5、6 月) 和冬季 (11、12 月) 气流轨迹进行聚类分析发现, 夏、冬季观测点上空气流来源差异较大. 夏季气流来源分散, 主要有东面中长距离传输 (cluster 2, 3) 与东南

方

表 5 不同来源 DOM 荧光特征参数对比¹⁾

Table 5 Comparison of fluorescence special parameters for DOM samples from different sources

研究区	来源	FI	HIX	BIX	r(A/C)	文献
重庆北碚	雨水	1.32 ~ 1.54	0.61 ~ 4.79	0.64 ~ 1.12	2.27 ~ 6.13	本研究
Rameswaram	雨水	—	0.35 ~ 0.89	1.05 ~ 1.63	—	[37]
Prairieville, Louisiana	露水	1.42 ~ 1.83	1.76 ~ 6.79	0.64 ~ 1.02	—	[38]
太湖	湖泊					[39]
表层		1.54 ~ 1.96 ²⁾	—	—	1.10 ~ 2.32	
底层		1.56 ~ 2.21 ²⁾	—	—	1.06 ~ 2.20	
北极孔斯峡湾	海洋					[40]
冰川湾顶		1.76 ± 0.09	2.00 ± 0.21	0.76 ± 0.09	—	
过渡区		1.76 ± 0.01	1.66 ± 0.39	0.80 ± 0.04	—	
峡湾中部		1.78 ± 0.01	2.61 ± 0.42	0.72 ± 0.06	—	
峡湾口		1.82 ± 0.05	2.82 ± 0.13	0.64 ± 0.05	—	
Dagu River						[41]
Ground water	地下水	1.16 ~ 1.86	1.65 ~ 11.46	—	—	
River water	河流	1.18 ~ 1.53	1.53 ~ 4.62	—	—	
江苏西部湖泊	湖泊	1.13 ~ 1.30	—	0.47 ~ 0.67	0.99 ~ 1.29	[42]
prairie saline lakes	湖泊	—	1.39 ~ 6.44	0.69 ~ 1.02	—	[43]
红枫湖	湖泊	—	—	—	1.76 ~ 1.97	[44]
南明河	河流	—	—	—	1.55 ~ 2.34	
Albufera des Grau	湖泊	1.39	8.93	0.63	—	[45]
乌梁素海	孔隙水	1.57 ~ 1.82 ²⁾	0.67 ~ 0.78	—	1.76 ~ 2.37	[46]
南海	海洋	1.7 ~ 1.9	1.9 ~ 8.0	0.7 ~ 1.1	—	[47]
九龙江入海口	间隙水	1.61 ~ 1.93 ²⁾	—	—	1.49 ~ 2.33	[48]
	海洋	1.62 ~ 1.71 ²⁾	—	—	1.61 ~ 1.89	

1) “—” 表示未报道; 2) 为 $f_{450/500}$ 值

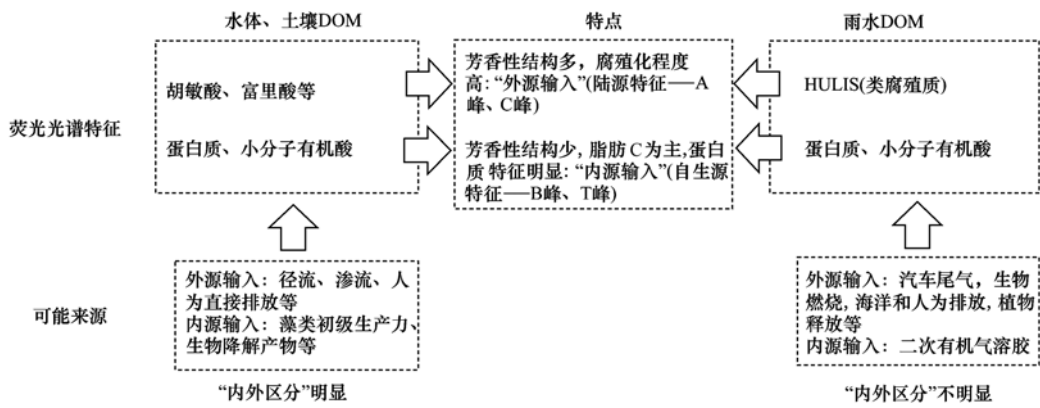


图 5 水体、土壤 DOM 与雨水 DOM 荧光光谱特征比较

Fig. 5 Comparison of fluorescence spectra characteristics among aquatic, soil and rainwater DOM samples

向短距离传输 (cluster 4), 这三者占总量 89%. 尤其夏季 cluster 2 气流经过中长距离传输到达本地, 有可能携带不同地区和来源的大气有机物. 而冬季主要以本地 (cluster 4) 和短距离传输 (cluster 3) 为主, 两者占总量 65%. 和北方不同, 我国西南地区 (重庆、四川和贵州) 冬季取暖并不以生物质燃烧为主, 因此降雨 DOM (尤其是 HULIS) 来源仍可能以汽车尾气排放、以及大气化学过程形成的次级产物

为主.

尽管有文献发现降雨 DOM 地化特征在季节上无差异^[12], 但本研究吸收和荧光光谱分析均表明, 降雨 DOM 仍存在夏、冬季差异. 由于重庆冬季雾霾天较多, 风速较慢, 对污染物的稀释作用有限, 本地释放成分能够在大气中存留较长时间, 经过一系列大气化学反应生成了较多小分子物质. 有报道发现降雨对大气污染污染物有较好清除作用^[49], 大雨

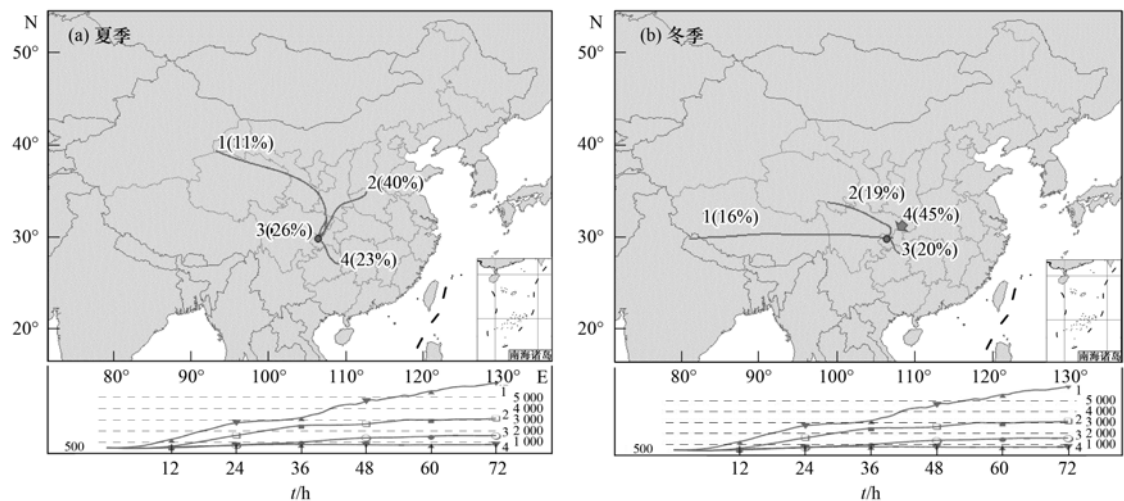


图 6 后向轨迹模型

Fig. 6 Model of backward trajectory

清除能力大于中、微量降雨. 重庆雨季集中在夏秋季节,降雨强度大,云外冲刷作用较明显;而冬季降水频率和强度均较小,导致冬季降雨对污染物的清除能力有限. 另外,夏季大气混合层抬升是造成气溶胶中 HULIS 浓度峰值的重要原因^[50]. 重庆夏季大气混合层高度较高,而冬季低,大气稳定度过于稳定^[49],因此,夏季降雨中 DOM 腐殖化和芳香性特征更强. 同时,有研究认为植物生长是大气中有机物的重要来源^[5,51],尤其是在生长季(3~9月). 此次观测地点是重庆市北碚,位于国家级自然保护区缙

云山下. 缙云山以亚热带常绿阔叶林为主的森林生态系统,其生物源排放对降雨 DOM 贡献也不容忽视,例如挥发性有机化合物^[52],这也可以部分解释夏季降雨中 DOM 结构和组成较复杂的原因.

通过采样期间火点图对比(图 7),进一步证实了基于 HYSPLIT 模型的发现:夏季火点主要集中于山东、江苏、安徽和河南(cluster 2),四川和重庆个别时间也存在零星火点事件;而冬季主要发生于东北部,且较为分散. 从火点发生个数统计上看,夏季远高于冬季. 这进一步证明尽管次级光化学过程在

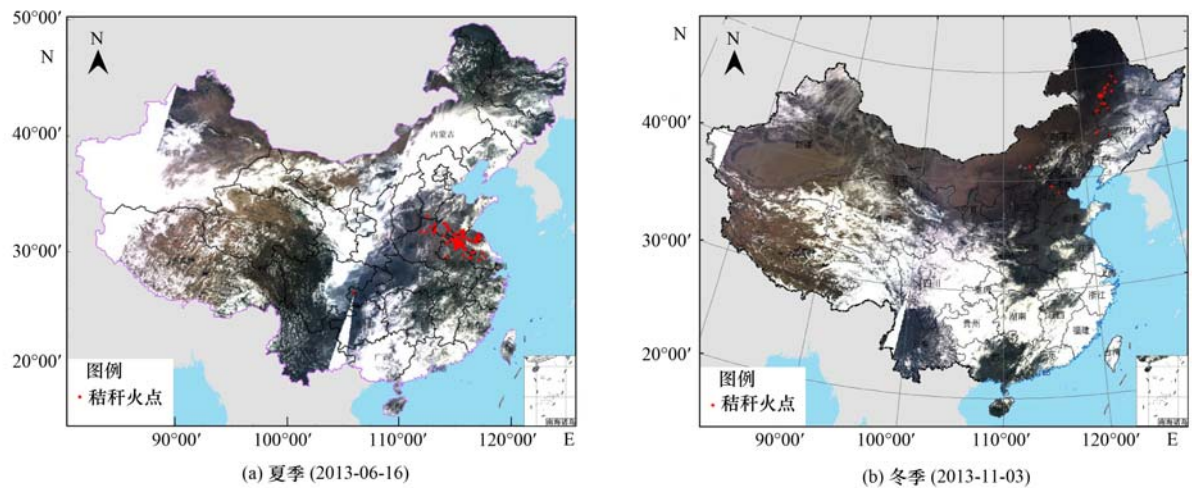


图 7 采样期间典型火点分布

Fig. 7 Distribution of typical fire events in summer and winter

夏季最为强烈,但夏季收获期秸秆燃烧是降雨 DOM 重要来源^[53];而冬季,次级光化学过程比生物质燃烧贡献更大. 因此对内陆区域降雨 DOM 的季节性特征及来源辨析,必须结合特定地理区域和气象条件进行分析.

3 结论

(1)降雨样品中 DOM 吸收和荧光光谱特征与水体、土壤 DOM 相类似,对陆地和水生生态系统而言,大气湿沉降也是其 DOM 地化特征重要贡献者.

光谱特征参数表明,夏季降雨 DOM 分子量较大,芳香性程度较高,腐殖化程度也更高,DOM 性质和结构较冬季更复杂。

(2)结合后向轨迹和火点图,冬季源输入主要以本地和短距离输送为主,而夏季 DOM 来源较分散。降雨 DOM 的季节性差异受气团来源、成云过程、光化学反应和气溶胶来源等共同影响。另外,可借鉴其他来源 DOM 的光谱分析方法来解析雨水 DOM 组成和来源,但传统“内、外源区分”并不完全适用于雨水 DOM。

(3)同时,在紫外-可见和荧光光谱特征值的运用中发现,均存在对降雨 DOM 季节性差异灵敏度较低的特征指标,例如 $SUVA_{254}$ 和 HIX,这进一步证明了在降雨 DOM 中两种分析技术联用的必要性,两者相互补充,有利于提高对 DOM 特征解析的分辨率。

参考文献:

- [1] Aiken G R, Hsu-Kim H, Ryan J N. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(8): 3196-3201.
- [2] Wiley J D, Kieber R J, Eyman M S, *et al.* Rainwater dissolved organic carbon: concentrations and global flux [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, **14**(1): 139-148.
- [3] Kieber R J, Skrabal S A, Smith B J, *et al.* Organic complexation of Fe(II) and its impact on the redox cycling of iron in rain [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(6): 1576-1583.
- [4] Seaton P J, Kieber R J, Willey J D, *et al.* Seasonal and temporal characterization of dissolved organic matter in rainwater by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **65**: 52-60.
- [5] Avery G B, Tang Y, Kieber R J, *et al.* Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(19): 3353-3359.
- [6] 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.
- [7] 程远月, 郭卫东, 龙爱民, 等. 利用三维荧光光谱和吸收光谱研究雨水中 CDOM 的光学特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(9): 2413-2416.
- [8] Muller C L, Baker A, Hutchinson R, *et al.* Analysis of rainwater dissolved organic carbon compounds using fluorescence spectrophotometry [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(34): 8036-8045.
- [9] Santos P S M, Otero M, Duarte R M B O, *et al.* Spectroscopic characterization of dissolved organic matter isolated from rainwater [J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(8): 1053-1061.
- [10] Santos P S M, Duarte R M B O, Duarte A C. Absorption and fluorescence properties of rainwater during the cold season at a town in Western Portugal [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2009, **62**(1): 45-57.
- [11] Miller C, Gordon K G, Kieber R J, *et al.* Chemical characteristics of chromophoric dissolved organic matter in rainwater [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(15): 2497-2502.
- [12] Santos P S M, Santos E B H, Duarte A C. First spectroscopic study on the structural features of dissolved organic matter isolated from rainwater in different seasons [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **426**: 172-179.
- [13] Li W T, Chen S Y, Xu Z X, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: a comparative study [J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, **48**(5): 2603-2609.
- [14] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**(11): 1853-1858.
- [15] 李璐璐, 江韬, 闫金龙, 等. 三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质(DOM)的紫外-可见光谱特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 933-941.
- [16] Vignudelli S, Santinelli C, Murru E, *et al.* Distributions of dissolved organic carbon (DOC) and chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal waters of the northern Tyrrhenian Sea (Italy) [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2004, **60**(1): 133-149.
- [17] 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.
- [18] Cory R M, Miller M P, McKnight D M, *et al.* Effect of instrument-specific response on the analysis of fulvic acid fluorescence spectra [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2010, **8**: 67-78.
- [19] 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.
- [20] 甘淑钗, 吴莹, 鲍红艳, 等. 长江溶解有机质三维荧光光谱的平行因子分析[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(6): 1045-1052.
- [21] Hong H S, Yang L Y, Guo W D, *et al.* Characterization of dissolved organic matter under contrasting hydrologic regimes in a subtropical watershed using PARAFAC model [J]. *Biogeochemistry*, 2012, **109**(1-3): 163-174.
- [22] Battin T J. Dissolved organic matter and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, **28**(9-10): 561-570.
- [23] 张运林, 秦伯强. 梅梁湾、大太湖夏季和冬季 CDOM 特征及可能来源分析[J]. *水科学进展*, 2007, **18**(3): 415-423.
- [24] 朱建华, 李铜基. 黄东海非色素颗粒与黄色物质的吸收系数

- 光谱模型研究[J]. 海洋技术, 2004, **23**(2): 7-13.
- [25] 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): 606-613.
- [26] Ofner J, Krüger H U, Grothe H, *et al.* Physico-chemical characterization of SOA derived from catechol and guaiacol - a model substance for the aromatic fraction of atmospheric HULIS [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(1): 1-15.
- [27] Cappa C D, Onasch T B, Massoli P, *et al.* Radiative absorption enhancements due to the mixing state of atmospheric black carbon [J]. *Science*, 2012, **337**(6098): 1078-1081.
- [28] Dittman J A, Shanley J B, Driscoll C T, *et al.* Ultraviolet absorbance as a proxy for total dissolved mercury in streams [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(6): 1953-1956.
- [29] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **51**(4): 325-346.
- [30] Parlanti E, Wörz 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.
- [31] Kiss G, Tombácz E, Varga B, *et al.* Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(27): 3783-3794.
- [32] Hung H M, Katrib Y, Martin S T. Products and mechanisms of the reaction of oleic acid with ozone and nitrate radical [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, **109**(20): 4517-4530.
- [33] Mead R N, Mullaugh K M, Avery G B, *et al.* Insights into dissolved organic matter complexity in rainwater from continental and coastal storms by ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(9): 4829-4838.
- [34] Creed D. The photophysics and photochemistry of the near-UV absorbing amino acids - I. tryptophan and its simple derivatives [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1984, **39**(4): 537-562.
- [35] Berger P, Leitner N K V, Doré M, *et al.* Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine [J]. *Water Research*, 1999, **33**(2): 433-441.
- [36] Fellman J B, Hood E, Spencer R G M. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: a review [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(6): 2452-2462.
- [37] Salve P R, Lohkare H, Gobre T, *et al.* Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Rainwater Using Fluorescence Spectrophotometry [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, **88**(2): 215-218.
- [38] Birdwell J E, Valsaraj K T. Characterization of dissolved organic matter in fogwater by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(27): 3246-3253.
- [39] 宋晓娜, 于涛, 张远, 等. 利用三维荧光技术分析太湖水体溶解性有机质的分布特征及来源[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(11): 2321-2331.
- [40] 蔡明红, 肖宜华, 王峰, 等. 北极孔斯峡湾表层沉积物中溶解有机质的来源与转化历史[J]. 海洋学报, 2012, **34**(6): 102-113.
- [41] 王超, 郭卫东, 郭占荣, 等. 大沽河流域地下水溶解有机物的三维荧光光谱特征 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, **33**(9): 2460-2465.
- [42] 陈小锋, 揣小明, 刘涛, 等. 江苏省西部湖泊溶解性有机物光谱学特征和来源解析[J]. 湖泊科学, 2012, **24**(2): 259-266.
- [43] Osburn C L, Wigdahl C R, Fritz S C, *et al.* Dissolved organic matter composition and photoreactivity in prairie lakes of the U. S. Great Plains [J]. *Limnology and Oceanography*, 2011, **56**(6): 2371-2390.
- [44] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(12): 2024-2028.
- [45] Catalán N, Obrador B, Felip M, *et al.* Higher reactivity of allochthonous vs. autochthonous DOC sources in a shallow lake [J]. *Aquatic Science*, 2013, **75**(4): 581-593.
- [46] 郭旭晶, 席北斗, 谢森, 等. 乌梁素海沉积物孔隙水中溶解有机质的荧光及紫外光谱研究[J]. 环境工程学报, 2012, **6**(2): 440-444.
- [47] 肖隆庚, 陈文松, 陈国丰, 等. 中国南海 CDOM 三维荧光光谱特征研究[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(1): 160-167.
- [48] 程远月, 郭卫东, 胡明辉. 近岸沉积物再悬浮期间所释放溶解有机物的荧光特征[J]. 地球化学, 2008, **37**(1): 51-58.
- [49] 徐鹏, 郝庆菊, 吉东生, 等. 重庆市北碚城区大气污染物浓度变化特征观测研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 820-829.
- [50] Feczko T, Puxbaum H, Kasper-Giebl A, *et al.* Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2007, **112**(D23): D23S10, doi: 10.1029/2006JD008331.
- [51] 章炎麟, 李心清, 曹芳, 等. 安顺大气降水中低分子有机酸的季节变化及其来源[J]. 科学通报, 2011, **56**(4-5): 327-332.
- [52] Song J Z, He L L, Peng P A, *et al.* Chemical and isotopic composition of humic-like substances (HULIS) in ambient aerosols in Guangzhou, South China [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, **46**(5): 533-546.
- [53] Lin P, Rincon A G, Kalberer M, *et al.* Elemental composition of HULIS in the Pearl River Delta Region, China: results inferred from positive and negative electrospray high resolution mass spectrometric data [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(14): 7454-7462.

CONTENTS

Simulation and Influencing Factors of Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentrations in Chongqing	WU Jian-sheng, LIAO Xing, PENG Jian, <i>et al.</i> (759)
Correlation, Seasonal and Temporal Variation of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Beijing During 2012-2013	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (768)
Characteristics and Sources Apportionment of OC and EC in PM _{1.1} from Nanjing	JIANG Wen-juan, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (774)
Composition and Variation Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Taiyuan, China	ZHANG Gui-xiang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (780)
Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shouzhou City	LIU Feng-xian, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (787)
Satellite Retrieval of a Heavy Pollution Process in January 2013 in China	XUE Wen-bo, WU Wei-ling, FU Fei, <i>et al.</i> (794)
Meteorological Mechanism for the Formation of a Serious Pollution Case in Beijing in the Background of Northerly Flow at Upper Levels	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, TANG Yi-xi, <i>et al.</i> (801)
Concentrations and Deposition Fluxes of Different Mercury Species in Precipitation in Jinyun Mountain, Chongqing	QIN Cai-qing, WANG Yong-min, PENG Yu-long, <i>et al.</i> (809)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Wuzhi Mountain (Wuzhishan) Background Station in Hainan	LEI Yu-tao, LIU Ming, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (817)
Organic and Element Carbon in Foliar Smoke	CHEN Hui-yu, LIU Gang, XU Hui, <i>et al.</i> (824)
Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge	JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (831)
Distribution, Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang Coastal Areas	MU Qing-lin, FANG Jie, SHAO Jun-bo, <i>et al.</i> (839)
Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors	WANG Kai, LI Kan-zhu, ZHOU Yi-yuan, <i>et al.</i> (847)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediment in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (855)
Contamination Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Multimedum in Karst Underground River	LU Li, WANG Zhe, PEI Jian-guo (862)
Characteristics of Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter from Confluence of Rivers; Case Study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, GAO Jie, <i>et al.</i> (869)
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter (DOM) in Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Region	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (879)
Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season	LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (888)
Composition of NOM in Raw Water of Danjiangkou Reservoir of South-to-North Water Diversion Project and Comparison of Efficacy of Enhanced Coagulation	CHENG Tuo, XU Bin, ZHU He-zhen, <i>et al.</i> (898)
Denitrification in Water of Daliao River Estuary in Summer and the Effect of Environmental Factors	YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei (905)
Sources of Dissolved Organic Carbon and the Bioavailability of Dissolved Carbohydrates in the Tributaries of Lake Taihu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, KONG Fan-xiang, <i>et al.</i> (914)
Canonical Correspondence Analysis of Summer Phytoplankton Community and Its Environmental Factors in Hanfeng Lake	WANG Yu-fei, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (922)
Temporal Variation of Trophic Status in Drawdown Area of Hanfeng Lake in the Storage Period of Three Gorges Reservoir in China	HUANG Qi, HE Bing-hui, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (928)
Spatial Distribution Pattern and Stock Estimation of Nutrients During Bloom Season in Lake Taihu	JIN Ying-wei, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (936)
Phytoplankton Community Structure and Eutrophication Risk Assessment of Beijiang River	GOU Ting, MA Qian-li, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (946)
Synergistic Effect of Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combined Disturbance on Regeneration and Transformation of Internal Phosphorus	SHI Xiao-dan, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (955)
Effect of Light and Temperature on Growth Kinetics of <i>Anabaena flosaquae</i> Under Phosphorus Limitation	YIN Zhi-kun, LI Zhe, WANG Sheng, <i>et al.</i> (963)
Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material	WANG En-wen, LEI Shao-min, ZHANG Shi-chun, <i>et al.</i> (969)
Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles	HE Jing, WANG Xiang-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (980)
Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst	SONG Min, ZHANG Lin-ping, ZHONG Yi, <i>et al.</i> (989)
Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange	WANG Kuai-bing, FANG Di, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (995)
Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Wastewater by Using Sludge Anaerobic Fermentation Liquid as Carbon Source in a Pilot-scale System	LUO Zhe, ZHOU Guang-jie, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (1000)
Transformation Characteristics of Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur During Thermal Hydrolysis Pretreatment of Sludge with High Solid Content	ZHUO Yang, HAN Yun, CHENG Yao, <i>et al.</i> (1006)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Control of Membrane Fouling in MBR and SMBR	GUO Xiao-ma, ZHAO Yan, WANG Kai-yan, <i>et al.</i> (1013)
Influence of Substrate COD on Methane Production in Single-chambered Microbial Electrolysis Cell	TENG Wen-kai, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (1021)
Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite	HE Yun-hua, LI Hang, LIU Xin-min, <i>et al.</i> (1027)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of Urban Soils in Kaifeng City, China	LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, <i>et al.</i> (1037)
Effects of Different Cultivation Patterns on Soil Aggregates and Organic Carbon Fractions	QIU Xiao-lei, ZONG Liang-gang, LIU Yi-fan, <i>et al.</i> (1045)
Effects of Chinese Prickly Ash Orchard on Soil Organic Carbon Mineralization and Labile Organic Carbon in Karst Rocky Desertification Region of Guizhou Province	ZHANG Wen-juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, <i>et al.</i> (1053)
Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk	JIN Shu-lan, HUANG Yi-zong, WANG Fei, <i>et al.</i> (1060)
Combined Toxicity of Cadmium and S-metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	ZHANG Xiao-qiang, HU Xiao-na, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (1069)
Effect of Degradation Succession Process on the Temperature Sensitivity of Ecosystem Respiration in Alpine <i>Potentilla fruticosa</i> Scrub Meadow	LI Dong, LUO Xu-peng, CAO Guang-min, <i>et al.</i> (1075)
Ecological Stoichiometric Characteristics in Leaf and Litter Under Different Vegetation Types of Zhifanggou Watershed on the Loess Plateau, China	LI Xin, ZENG Quan-chao, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1084)
Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts	YE Fei, LIU Rong, GUAN Hao, <i>et al.</i> (1092)
Characterization of Phosphorus Forms in Different Organic Materials	DENG Jia, HU Meng-kun, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (1098)
Comparative Life Cycle Environmental Assessment Between Electric Taxi and Gasoline Taxi in Beijing	SHI Xiao-qing, SUN Zhao-xin, LI Xiao-nuo, <i>et al.</i> (1105)
Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants	DUAN Lei, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> (1117)
Underlying Mechanisms of the Heavy Metal Tolerance of Mycorrhizal Fungi	CHEN Bao-dong, SUN Yu-qing, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (1123)
Research Progress on Microbial Properties of Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidising Bacteria	SHEN Li-dong (1133)

《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)

2015年3月15日 第36卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 3 Mar. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行