

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第2期

Vol.37 No.2

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

编者按 (403)

我国化学品的风险评价及风险管理 王铁宇,周云桥,李奇锋,吕永龙 (404)

土地利用回归模型在大气污染时空分异研究中的应用 吴健生,谢舞丹,李嘉诚 (413)

中国2000~2010年生态足迹变化特征及影响因素 黄宝荣,崔书红,李颖明 (420)

关中地区冬季PM_{2.5}中碳气溶胶的污染特征及来源解析 田鹏山,曹军骥,韩永明,张宁宁,张蓉,刘随心 (427)

利用SPAMS研究南宁市冬季单颗粒气溶胶化学成分 刘慧琳,宋红军,陈志明,黄炯丽,杨俊超,毛敬英,李宏姣,梁桂云,莫招育 (434)

南京夏季市区VOCs特征及O₃生成潜势的相关性分析 杨笑笑,汤莉莉,张运江,母应峰,王鸣,陈文泰,周宏仓,花艳,江蓉馨 (443)

北京城区气传花粉季节特征及与气象条件关系 孟龄,王效科,欧阳志云,任玉芬,王巧环 (452)

重庆市垃圾焚烧厂汞的分布特征与大气汞排放因子研究 段振亚,苏海涛,王凤阳,张磊,王书肖,余斌 (459)

三峡库区腹地大气微量金属干湿沉降特征 张六一,刘源,乔保清,付川,王欢博,黄怡民,杨复沫 (466)

长沙近地面水汽中稳定同位素的监测与分析 谢宇龙,章新平,姚天次,黄煌 (475)

青藏高原内陆典型冰川区“冰川-径流”汞传输过程 孙学军,王康,郭军明,康世昌,张国帅,黄杰,丛志远,张强弓 (482)

西藏湖泊沉积物重金属元素特征及生态风险评估 郭泌汐,刘勇勤,张凡,侯居峙,张宏波 (490)

坦噶尼喀湖东北部入湖河流沉积物重金属分布特征与生态风险评价 余成,陈爽,张路 (499)

近百年来新疆博斯腾湖多环芳烃的组成及变化特征 沈贝贝,吴敬禄,赵中华,曾海鳌,金苗 (507)

舟山青浜岛不同环境介质中PAHs的分布特征 郑煌,邢新丽,顾延生,桂福坤,祁士华,黄煊芳 (513)

模拟排水沟渠非点源溶质氮迁移实验研究 李强坤,宋常吉,胡亚伟,彭聪,马强,姜正曦,琚艺萌 (520)

中田河流域景观异质性对水体总氮浓度影响研究 王晶萍,李兆富,刘红玉,王刚,辛强 (527)

江西香溪流域干湿季交替下底泥氮释放机制及其对流域氮输出的贡献 韩宁,郝卓,徐亚娟,高扬,于贵瑞 (534)

巢湖水体氮磷营养盐时空分布特征 奚姗姗,周春财,刘桂建,吴蕾,王培华 (542)

合肥城郊典型农田溪流系统沉积物磷形态及释放风险分析 裴婷婷,李如忠,高苏蒂,罗月颖 (548)

桑沟湾表层沉积物性质及对磷的吸附特征 朱佳美,曹晓燕,刘素美,王丽莎,杨桂朋,葛成凤,路敏 (558)

苏州市老城区降雨径流颗粒物粒径分布及污染物赋存形态 李淮,吴玮,田永静,黄天寅 (565)

洪泽湖有毒和无毒微囊藻丰度及其与环境因子之间的相关分析 李大命,张彤晴,唐晟凯,段翠兰,杨俊虎,穆欢,刘小维 (573)

三峡库区消落带水体CDOM中电荷转移配合物对其紫外-可见吸收光谱的影响 江韬,梁俭,张慕雪,王定勇,魏世强,卢松 (580)

pH对高锰酸钾氧化降解苯胺类化合物动力学的影响 王辉,孙波,关小红 (588)

EDTA对Pd/Fe体系还原脱氯2,4-D的影响 周红艺,聂亚中,陈勇,雷双健 (595)

镍铝层状氧化物薄膜电极的制备及其除盐性能 王婷,朱春山,胡承志 (602)

微生物对砷的氧化还原竞争 杨婷婷,柏耀辉,梁金松,霍旻,王明星,袁林江 (609)

处理水产养殖污水潜流湿地中的厌氧氨氧化菌群特征 曾宪磊,刘兴国,吴宗凡,时旭,陆诗敏 (615)

污水回用中主要病原菌解析及其紫外消毒效应 景明,王磊 (622)

异养硝化-好氧反硝化菌 *Burkholderia* sp. YX02 强化连续流反应器中微生物群落结构解析 邵基伦,曹刚,李紫惠,黄郑郑,罗恺,莫渊辉 (630)

基于新一代测序技术的A²O与BIOLAK活性污泥宏基因组比较分析 田美,刘汉湖,申欣 (638)

1株海洋异养硝化-好氧反硝化菌的分离鉴定及其脱氮特性 孙庆花,于德爽,张培玉,林学政,李津 (647)

纳米Ni/Fe用于去除染料生产废水二级生物处理出水中AOX和色度的研究 舒小铭,徐灿灿,刘锐,赵远,陈吕军 (655)

3BER-S工艺用于再生水深度脱氮同步去除PAEs的可行性 徐鹏程,郝瑞霞,张娅,王冬月,钟丽燕,徐浩丹 (662)

合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究 范功端,陈丽茹,林茹晶,林茜,苏昭越,林修咏 (668)

芦苇秸秆生物炭对水中菲和1,1-二氯乙烯的吸附特性 吴晴雯,孟梁,张志豪,罗启仕,杨洁 (680)

芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能 张涵瑜,王兆炜,高俊红,朱俊民,谢超然,谢晓芸 (689)

季节性温度升高对落干期消落带土壤氮矿化影响 林俊杰,张帅,刘丹,周斌,肖晓君,马慧燕,于志国 (697)

增温及秸秆施用对冬小麦田土壤呼吸和酶活性的影响 陈书涛,桑琳,张旭,胡正华 (703)

基于GIS的银川市不同功能区土壤重金属污染评价及分布特征 王幼奇,白一茹,王建宇 (710)

不同产地硅藻土原位控制土壤镉污染差异效应与机制 朱健,王平,林艳,雷明婧,陈仰 (717)

紫色土对邻苯二甲酸二甲酯的淋溶吸持特征及影响因素 王强,宋娇艳,曾微,王法 (726)

几种修复措施对Cd淋失及土壤剖面运移影响 刘孝利,曾昭霞,铁柏清,陈求稳,魏祥东 (734)

河北邯郸钢铁冶炼区周边麦田土和小麦籽粒的多环芳烃含量及其组分谱特征 吴迪,汪宜龙,刘伟健,陈源琛,付晓芳,陶澍,刘文新 (740)

湿生环境中丛枝菌根(AM)对香蒲耐Cd胁迫的影响 罗鹏程,李航,王曙光 (750)

溴酸盐对水生生物的急性毒性效应 王执伟,刘冬梅,张文娟,崔福义 (756)

自组装哑铃状Fe₃O₄微/纳米材料对十溴联苯的热催化降解 黄鑫辰,宗刚,刘焯焯,芦会杰,李倩倩,李宾克,赵彦辉,苏贵金 (765)

盐度对准好氧矿化垃圾生物反应器渗滤液处理及N₂O产生的影响 李卫华,孙英杰,刘子梁,马强,杨强 (775)

污泥直接干化尾气中恶臭污染物重要性评价:以指标权重评分法为例 丁文杰,陈文和,邓明佳,罗辉,李琳,刘俊新 (782)

《环境科学》征订启事(557) 《环境科学》征稿简则(594) 信息(419,442,781)

三峡库区消落带水体 CDOM 中电荷转移配合物对其紫外-可见吸收光谱的影响

江韬^{1,2}, 梁俭¹, 张慕雪^{1,3}, 王定勇¹, 魏世强¹, 卢松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;
3. Department of Civil and Environmental Engineering, Michigan Technological University, Houghton, Michigan 49931, US)

摘要: 以三峡库区消落带水体 CDOM 为研究对象, 基于“双生色系统”模型, 采用 NaBH₄ 还原法, 研究了 DOM 还原前后光谱曲线及特征参数变化, 探究了电荷转移配合物对 DOM 吸收光谱的影响. 结果表明, NaBH₄ 还原处理后, 可以将原来无特征峰的指数型吸光曲线分为两套具有特征吸收带的吸光曲线. 4 个采样点中, 超过 35% 的 DOM 吸光度来自于电荷转移 (charge-transfer, CT) 配合物, 忠县石宝寨和涪陵珍溪 DOM 中 CT 配合物作所占比例最高 (>50%). 因此不能忽略 CT 配合物对 CDOM 吸光能力的贡献. 经 NaBH₄ 还原去除 CT 结构后, 吸光曲线出现蓝移, CDOM 浓度 [*a*(355)] 降低; 而断键导致 DOM 结构分散, 分子尺寸减小, 光谱斜率 (*S*) 值降低. 同时, 由于疏水性组分减少, 表观芳香程度降低. 另外, 特征参数 SUVA、CDOM 和 *S_R* 在不同 DOM 样本间对比时, 较为稳定, 而 *S₂₇₅₋₂₉₅* 受 CT 影响较明显. 同时, 在利用短波处 CDOM 对 DOC 浓度进行反演时, CT 配合物对模型建立影响不大.

关键词: 三峡库区; 消落带; 溶解性有机质; 电荷转移配合物; 紫外-可见光谱; 吸收光谱

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)02-0580-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.02.024

Effect of Charge-Transfer Complex on Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Property of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Waters of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas

JIANG Tao^{1,2}, LIANG Jian¹, ZHANG Mu-xue^{1,3}, WANG Ding-yong¹, WEI Shi-qiang¹, LU Song¹

(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;
3. Department of Civil and Environmental Engineering, Michigan Technological University, Houghton, Michigan 49931, US)

Abstract: As an important fraction of dissolved organic matter (DOM), chromophoric dissolved organic matter (CDOM) plays a key role in decision of the optical properties and photogeochemistry of DOM, and further affects pollutant fate and global carbon cycle. These optical properties are ascribed to two chromophoric systems including superposition of individual chromophores and charge-transfer (CT) complexation between electron donor (e. g., phenols and indoles) and acceptor (e. g., quinones and other oxidized aromatics) in DOM structures. Thus in this study, based on the “double-chromophoric system” model, DOM samples from four typical water-level fluctuation zones of Three Gorges Reservoir (TGR) areas were selected, to investigate the effect and contribution of charge-transfer complex to ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption property of CDOM. Using NaBH₄ reduction method, original featureless absorption curve was classified into two independent curves caused by individual chromophoric group, which were derived from a simple superposition of independent chromophore and charge-transfer complex, respectively. Also, the changes in curve properties and specific parameters before and after NaBH₄ reduction were compared. The results showed that in all DOM samples from the four sites of TGR, more than 35% of absorption was attributed from CT complex. Shibaozhai of Zhongxian and Zhenxi of Fuling showed the highest proportion (>50%). It suggested that the role of CT complex in CDOM property could not be neglected. After removal of CT complex, absorption curve showed blue-shift and CDOM concentration [*a*(355)] decreased significantly. Meanwhile, because of deforming of bonds by reduction, DOM structures became more dispersive and the molecular size was decreased, resulting in the lower spectral slope (*S*) observed, which evidentially supported that the supermolecular association structure of DOM was self-assembled through CT complex. Meanwhile, decreasing hydrophobic components led to decreased apparent aromaticity (lower SUVA values), whereas specific parameters including SUVA, CDOM and SR still were applicable for comparison among different DOM samples instead

收稿日期: 2015-08-26; 修订日期: 2015-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41403079); 重庆市博士后特别资助项目(Xm2014023); 中央高校基本科研业务费重点项目(XDJK2015B035); 中国博士后科学基金项目(2013M542238)

作者简介: 江韬(1984~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为天然有机质及重金属的环境地球化学, E-mail: jiangtower666@163.com

of the same sample without consideration of “double-chromophoric system” model involving the role of CT complex. Comparatively, $S_{275-295}$ was dynamic due to the impact of CT effect. Furthermore, establishing DOC estimation model by short-wavelength range of CDOM was recommended because of its stability despite of CT complex.

Key words: Three Gorges Reservoir areas; water-level fluctuation zones; dissolved organic matter; charge-transfer complex; ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrum; absorption spectrum

作为环境系统重要组成部分,溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)自身的地球化学特征及其环境角色,一直以来受到广泛关注. DOM 不仅能积极参与环境污染物的迁移转化,又与全球碳循环密切联系^[1-3]. 三峡库区消落带作为全球最大消落区,其独特“干湿交替”特征,使该区域内污染物的环境化学行为极为复杂;而了解该区域 DOM 地化特征有助于进一步揭示相关环境问题机制,更全面认识天然有机质在库区中的环境生态效应.

有色溶解性有机质(chromophoric DOM, CDOM)作为 DOM 重要组成部分,因其吸光能力和光学特性,可改变水下光场^[4,5],作为“光屏障”保护水生系统免受紫外辐射影响;同时 DOM“光漂白”(光降解)过程,又会触发一系列光化学反应,例如活性自由基的产生^[6,7],因此具有重要生态环境意义. 近年来,对这种光学特性的研究主要集中于 DOM 地化特征辨析、环境作用机制以及水色遥感等方面. 在对 CDOM 吸光机制的解释中,由于各独立生色基团的简单叠加作用(superposition)并不能完全揭示其光学特性^[8,9],同时醌基和氢醌等结构对 CDOM 吸光贡献也较为有限^[10];因此近年来,生色团间的电荷转移配位作用成为了解释和补充 CDOM 光学特征的新切入点^[8-12]. 电荷转移配合物(charge-transfer complex, CTC)又称为电子受体-供体配合物,是 DOM 分子内部结构的一种相互作用形式,通过电子受体基团(醌、氧化态芳香结构等)和供体基团(酚、吡啶等)相互作用形成. 目前关于水体 CDOM 的研究中对该生色系统关注不多,而大多关注 CT 配合物的报道也集中于大气气溶胶^[13,14].

基于此,本文以三峡库区消落带水体 DOM 为研究对象,通过 NaBH_4 还原处理法,得到两套生色系统(生色团叠加和电荷转移配位作用)的吸收光谱曲线. 通过对还原处理前后 CDOM 吸收光谱进行分析,了解三峡库区消落带水体 CDOM 中,电荷转移配合物对 DOM 吸收光谱的影响,尤其是特征参数的变化情况. 研究结果有助于进一步了解该区域内 DOM 光学和光化学特性;同时,对探索 DOM 介导的污染物光化学反应(例如甲基汞的光降解^[15]),具有一定的环境意义和理论价值.

1 材料与方法

1.1 样本采集及处理

4 个采样点分别位于三峡库区消落带(图 1): 上游地区的涪陵珍珠溪、中游的忠县涂井和石宝寨,以及下游地区的开县汉丰湖. 4 个主要采样点各选取 3 个点位,每个点位收集 3~5 个水样(表层 0~0.5 m)混合为 1 个代表样,水样装入 HDPE 材质水样瓶 4℃ 冷藏箱保存,24 h 内送回实验室. 采用 HANNA 多参数水质分析仪(HI98130)现场测定水样 pH、EC 和 TDS 等指标. 水样过 Millipore® 0.45 μm PVDF 材质滤膜后,棕色水样瓶 4℃ 保存备用.

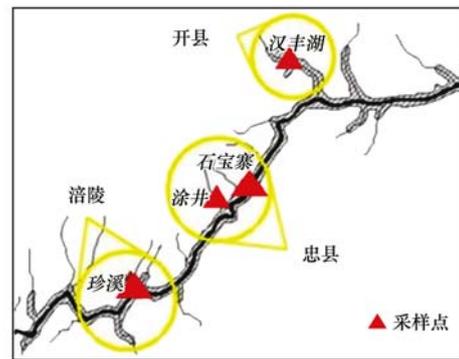


图 1 样本采集区域示意

Fig. 1 DOM sampling sites in TGR areas

1.2 NaBH_4 还原处理

将 CDOM 生色系统分为两部分,分别为独立的生色团系统(independent chromophores)和电荷转移配合物系统(charge transfer complex). 根据 Beer-Lambert 定律: $A = K \times l \times c$,式中, A 为吸光度, K 为吸收系数, l 为吸收介质厚度, c 为吸光物质浓度. 对于同一 DOM 样本而言, $A = (K_{\text{chromophores}} \times c_{\text{chromophores}} + K_{\text{charge transfer complex}} \times c_{\text{charge transfer complex}}) \times l$,即“双生色系统”模型.

因此,采用对 CT 结构具有特定灵敏性的 NaBH_4 作为还原剂,破坏 DOM 中的电荷转移配合物^[10]. NaBH_4 可以选择性还原羰基化合物,包括醌、酮和醛. 有研究表明该还原剂不会与 CDOM 中的常见生色结构反应,例如芳香性结构^[10]. 由此最终得到只由各生色团独立作用产生的 CDOM 紫外-

可见吸收光谱. 参照文献[10]的方法,按照 3 mL 样品/5 mg 还原剂混合比例(NaBH_4 过量),向制备好的 DOM 样本中加入 NaBH_4 (优级纯),放入四氟材质微型磁力搅拌子,25℃控温搅拌 30 min 后静置,再用移液枪微量加入 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl,调整样本 pH 至 7.0 后,待上机光谱扫描.

1.3 吸收光谱测定及参数计算

表 1 紫外-可见吸收光谱参数计算方法^[16]

Table 1 Calculation methods of ultraviolet-visible absorption spectrum parameters

吸收光谱参数	计算公式	公式参数	描述	参考文献
吸收系数 $a(355)$	$a(\lambda) = 2.303A(\lambda)/l$	$a(\lambda)$ 为波长 λ 吸收系数(m^{-1}), $A(\lambda)$ 为吸光度, l 为光程路径(m)	表示 CDOM 相对含量	[17]
光谱斜率及斜率比值	$S_R = S_{(275-295)}/S_{(350-400)}$ $a(\lambda) = a(\lambda_0) \exp[S(\lambda_0 - \lambda)]$	$a(\lambda)$ 是 DOM 吸收系数(m^{-1}), λ 是波长(nm), λ_0 是参照波长(nm)	反映 DOM 部分地化特征,包括富里酸(FA)/胡敏酸(HA)比例、分子量大小、光漂白活性等	[16,17]
SUVA ₂₅₄	$\text{SUVA}_{254} = A(254)/\text{DOC}$	$A(254)$ 为 254 nm 波长处的吸光度,DOC 为溶解性有机碳($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	表征 DOM 芳香性程度高低	[18,19]
SUVA ₂₆₀	$\text{SUVA}_{260} = A(260)/\text{DOC}$	$A(260)$ 为 260 nm 波长处的吸光度,DOC 为溶解性有机碳($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	表征单位有机碳含量的 DOM 疏水性程度高低	[16,20,21]
SUVA ₂₈₀	$\text{SUVA}_{254} = A(280)/\text{DOC}$	$A(280)$ 为 280 nm 波长处的吸光度,DOC 为溶解性有机碳($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	在 DOC 浓度较高情况下,254 nm 处生色团易饱和,常选取 280 nm 计算 SUVA ₂₈₀ 代替 SUVA ₂₅₄	[22]

2 结果与讨论

2.1 NaBH_4 还原前后吸收光谱变化

图 2 为经 NaBH_4 处理前后的 DOM 吸收光谱. 还原处理后,4 个采样点样本均出现吸收光谱蓝移(向短波处移动). 这与已有报道的电化学还原 NOM 的吸收光谱变化情况类似^[23]; 大气气溶胶中的褐碳也存在同样现象^[13]. 这说明无论何种来源的溶解性有机质均存在近似生色系统,决定其光学特性的分子结构类似. 还原后光谱曲线中,230~250 nm 波长处($\pi-\pi^*$ 吸收带)出现较明显吸收(图 2),基本与芳香性结构(苯环)吸收带位置一致,由于该吸收曲线为各生色团系统独立作用结果,因此可以证明在非电荷转移配位作用产生的吸收光谱中,芳香性结构是 CDOM 主要吸光组分.

本研究采用微量蠕动泵对 NaBH_4 还原后的 DOM 泵入空气,使其再度氧化,以观察 CT 配合结构的还原-氧化可逆性. Millipore® 0.22 μm PVDF 材质滤膜在泵前管路中对空气过滤纯化. 结果显示所有 DOM 吸收曲线无明显变化,表明 NaBH_4 还原导致的 DOM 结构变化不可逆,这与文献[24, 25]有所

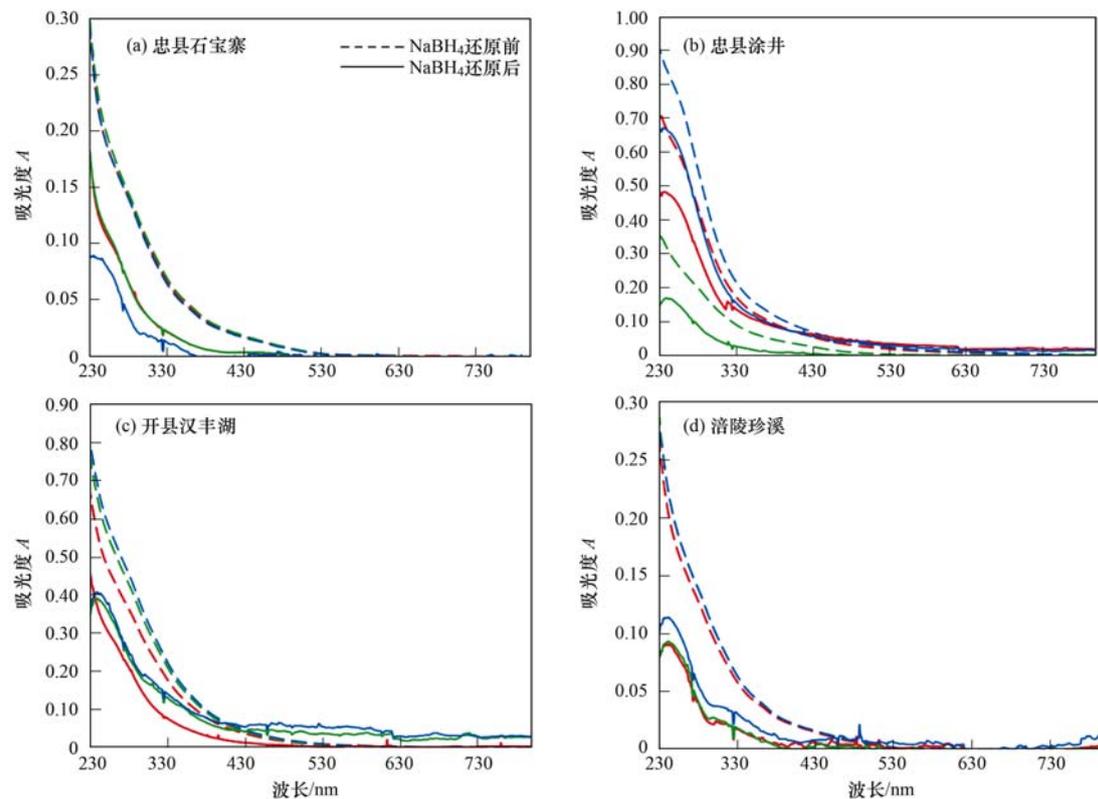
吸收光谱采用 Horiba 公司 Aqualog® 紫外吸收-荧光光谱仪进行测定. 以 Milli-Q 水为空白,用 10 mm 石英比色皿在 230~800 nm 范围内扫描,间隔 1 nm,以 355 nm 处吸收系数 $a(355)$ 表示有色溶解性有机物(chromophoric dissolved organic matter, CDOM)相对浓度. 研究中相关吸收光谱参数具体计算方法如表 1 所示.

差异;这可能与不同 DOM 还原方法有关. 相对于电化学和微生物还原而言^[24, 25], NaBH_4 还原能力较强,对电荷转移配位结构影响明显. 尽管 DOM 中氢醌等结构可以再度氧化,但芳香酮和醌甲基等结构被还原为醇后不可再氧化恢复原状——而这种含有羰基的结构对 DOM 光学特性贡献往往大于醌基,尤其是在长波方向上^[10,26].

2.2 光谱变化程度

图 3 为吸光度变化情况,该曲线实际上为 CT 配合物所产生的吸光曲线. 在 280 nm 和 330 波长处($n-\pi^*$ 吸收带)有明显吸收,表明 CT 配合物结构中可能存在非共轭结构生色团,例如羰基,而这类基团正是 DOM 分子中电荷转移(电子供体-受体)配位作用结果. 结合前文非 CT 结构产生的吸收光谱曲线(图 2),说明利用 NaBH_4 还原后,可以将无特征峰的指数型吸光曲线分为两套具有特征吸收带的光谱曲线.

基于本研究中采用的 230~800 nm 波长范围,在忠县石宝寨、忠县涂井、开县汉丰湖和涪陵珍珠溪 DOM 样本中,各自 CT 配位结构分别占总生色系统的 69.63%、37.57%、41.16% 和 67.93% (均值). 因此可知,忠县石宝寨和涪陵珍珠溪两处 DOM 中,CT 结构对其吸光特征影响较其余两处更大.



每张图中相同颜色曲线表示同一采样点的同一样本

图 2 经过 NaBH_4 处理前后 DOM 紫外吸收光谱变化

Fig. 2 Changes in DOM absorption curves before and after NaBH_4 reduction

2.3 电荷转移配合物对估测 DOC 浓度的影响

有研究表明 CDOM 和 DOM 浓度 (DOC) 存在较好相关性, 在湖泊和海洋研究中常用 CDOM 对 DOC 浓度进行反演^[27]. 本研究根据 NaBH_4 还原前后光谱曲线, 采用三波长模型^[28]对 DOC 进行估测如下:

$$\ln[a(355)/\text{DOC}] = A \times \ln[a(275)] + B \times \ln[a(295)] + C$$

式中, $a(355)$ 、 $a(275)$ 和 $a(295)$ 分别为对应波长的吸光系数, DOC 为样本 DOM 浓度, A 、 B 、 C 均为常数. 拟合结果如表 2 所示. 还原前后模型 R^2 变化差异明显, 还原后模型拟合度提高, R^2 增大 ($R^2 = 0.85$), 其原因在于还原去除 CT 结构后, 以芳香结构为主的各生色团独立作用, 缺少耦合效应, 与 DOC 线性关系提高. 理论上讲, 去除 CT 结构有助

于提高利用 CDOM 估算 DOC 模型的准确度, 但在实际工作中实践难度较大. 而电荷转移配位物与 DOC 无明显相关性 (表 2), 模型拟合度较低 ($R^2 = 0.23$, $P > 0.1$), 可见 CT 结构对于 DOC 预测模型建立影响不大. 其原因在于 CT 结构主要作用在长波处, 而对短波处影响有限. 因此, 可以推测在其他同样利用短波建立的 DOC 反演模型中^[27-29], 影响其模型预测精度的主要因子是各生色团独立作用的叠加效应, 而非生色团间的电荷转移配位作用.

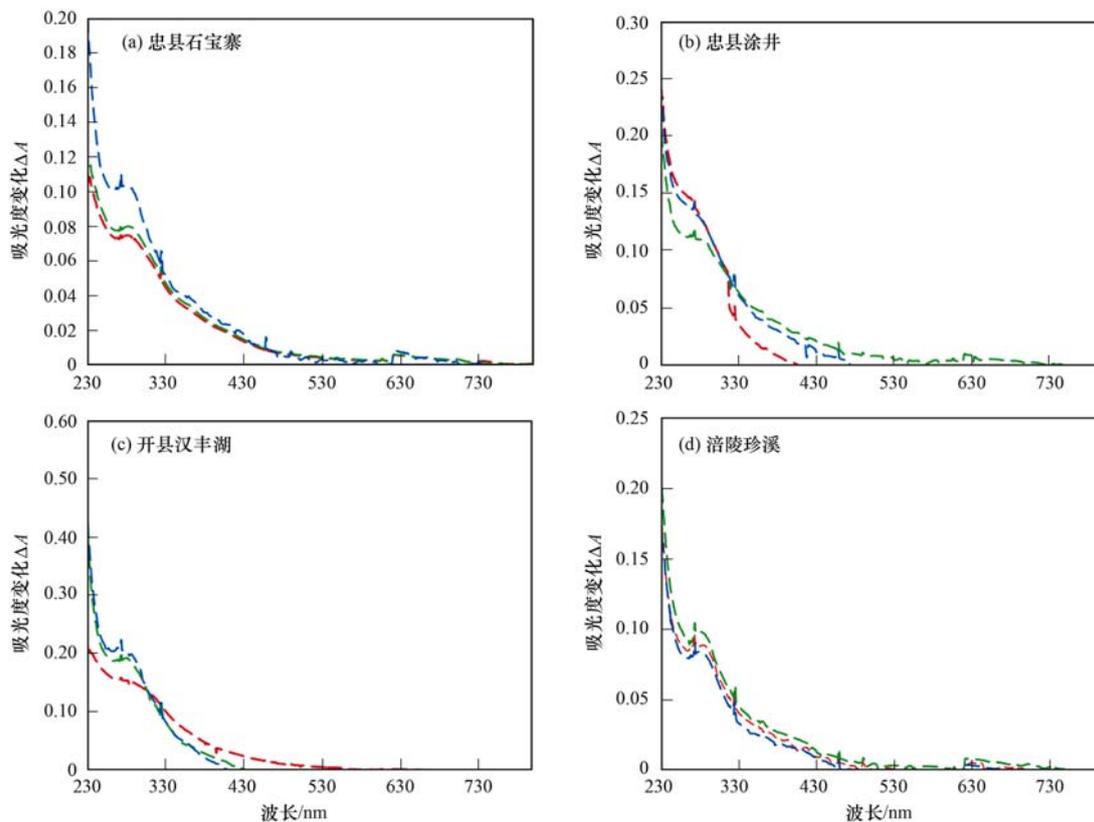
2.4 CDOM 吸收光谱特征参数变化

经过 NaBH_4 处理后, CDOM 吸收光谱特征值均变化显著 ($P < 0.05$) (表 3). 其中, CDOM 浓度 [$a(355)$]、表征芳香性和疏水性大小的 SUVA 值均明显下降, 而表征分子量变化 $S_{275-295}$ 和 S_R 值显著增大. 从表观上看, CT 结构的破坏, 会导致 CDOM

表 2 三波长模型回归拟合相关参数

Table 2 Multiple linear regression coefficients of three-wavelength model for DOC estimation

NaBH_4 处理	A	B	C	R^2	P
还原前	3.29	-2.76	-1.16	0.65	<0.01
还原后	-0.33	1.25	-1.72	0.85	<0.01
前后变化 Δ (CT 配合物)	-4.39	4.27	1.92	0.23	>0.1



每张图中不同颜色曲线表示同一采样点的不同点位

图3 CT配合物所产生的吸光曲线

Fig. 3 DOM absorption curves induced by charge-transfer complex

含量减少,芳香性和疏水性特征减弱,芳香性结构减少.实际上 NaBH_4 并没有明显破坏DOM中 $\pi-\pi^*$ 双键等共轭结构(图2),而SUVA值的表观减少,会导致误判为该还原过程改变了DOM中芳香性结构.值得注意的是,根据“双生色系统”原理,可见长波方向上的光吸收主要来自于

CT配位作用;而紫外和近可见光部分的吸收则主要来自于芳香性结构^[11].研究结果也表明电荷转移配合物对特征波长(波段)的吸光度存在明显贡献,因此对于单一DOM样本而言,利用特征值(例如SUVA)估计DOM地化特征时需考虑到CT结构的影响.

表3 CDOM吸收光谱特征参数变化

Table 3 Changes in specific absorption parameters of CDOM before and after NaBH_4 reduction

来源	CDOM [$a(355)$]		SUVA ₂₅₄		SUVA ₂₆₀		SUVA ₂₈₀		S ₂₇₅₋₂₉₅		S _R	
	还原前	还原后	还原前	还原后	还原前	还原后	还原前	还原后	还原前	还原后	还原前	还原后
忠县石宝寨 1	10.364	2.764	0.071	0.040	0.066	0.037	0.054	0.025	0.002	0.008	0.880	1.867
忠县石宝寨 2	11.054	2.764	0.083	0.047	0.077	0.043	0.062	0.0280	0.003	0.012	0.848	1.918
忠县石宝寨 3	9.903	0.921	0.081	0.034	0.076	0.031	0.062	0.016	0.000	0.018	0.089	0.333
忠县涂井 1	28.097	23.951	0.231	0.171	0.219	0.161	0.166	0.116	0.003	0.004	1.600	2.614
忠县涂井 2	14.279	3.455	0.065	0.037	0.061	0.033	0.049	0.022	0.009	0.012	3.462	3.935
忠县涂井 3	35.466	26.024	0.251	0.203	0.238	0.191	0.179	0.137	0.006	0.007	1.667	2.323
开县汉丰湖 1	26.945	11.285	0.193	0.125	0.182	0.116	0.150	0.086	0.002	0.007	0.759	2.061
开县汉丰湖 2	32.242	22.339	0.090	0.058	0.085	0.054	0.070	0.039	0.003	0.007	0.711	2.250
开县汉丰湖 3	34.084	23.260	0.102	0.067	0.097	0.061	0.080	0.044	0.004	0.007	0.725	2.250
涪陵珍珠溪 1	9.212	2.073	0.069	0.033	0.065	0.030	0.052	0.016	0.003	0.013	0.962	2.400
涪陵珍珠溪 2	9.903	2.073	0.083	0.038	0.078	0.035	0.062	0.018	0.003	0.015	1.292	3.311
涪陵珍珠溪 3	9.903	4.376	0.083	0.046	0.077	0.042	0.062	0.024	0.004	0.011	0.203	1.667

另一方面,在利用紫外-可见光谱特征分析 DOM 地化特征时,是否可以不考虑“双生色系统”的前提下,对不同 DOM 样本之间进行比较? 因此,本工作对还原前后参数的变化特征进行相关性分析(图 4)。结果表明,还原前后, SUVA, CDOM 以及 S_R 值均呈现出较强线性相关性($P < 0.01$),这表明无论是“各生色团叠加”还是“电荷转移配位作用”,对采用这些参数

进行不同样本间对比时,影响不大。另外,在实际工作中,由于无法准确估计两个生色系统在 DOM 样本中所占比例,因此还原后紫外短波处 $S_{275-295}$ 变化较为不稳定。因此在利用吸收光谱斜率(S)对 DOM 分子尺寸改变进行估计时,尤其是在 DOM 光降解研究中,是否考虑“双生色系统”的作用,对结果影响较为明显。本研究建议使用较为稳定的 S_R 值。

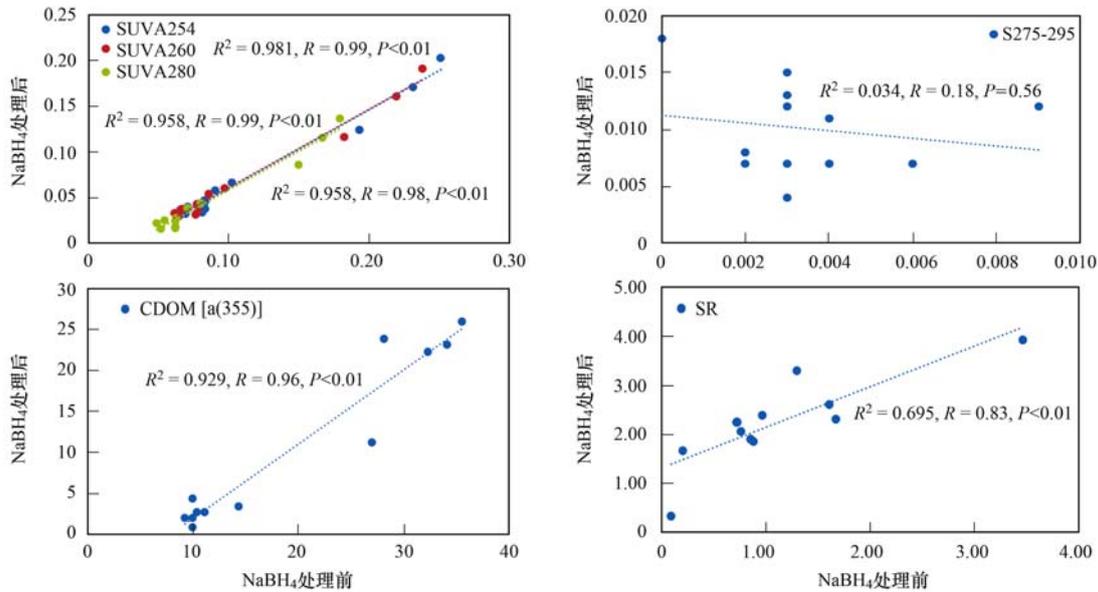


图 4 NaBH_4 还原处理前后吸收特征值的相关性分析

Fig. 4 Correlation between specific absorption parameters before and after NaBH_4 reduction

同时, NaBH_4 还原后, S_R 值增大,表明还原后 DOM 分子量降低,这也和 DOM 分子结构组成有关。“自组装理论”认为包括 DOM 在内的天然有机质是大分子物质,是由一系列小分子物质通过电荷间作用进行自我组装而成^[30]。 NaBH_4 破坏了电荷间配位作用,使得大分子结构变为更为松散的小分子聚合物,分子尺寸降低。而这种结构分散导致的分子尺寸变化,对 DOM 环境角色的影响,例如氧化-还原特性、光敏潜能等,还有待作进一步研究工作。

2.5 铁和硝酸盐干扰

本研究中考虑了 Fe^{3+} 和 NO_3^- 可能存在的干扰^[19,31]。参考文献[18,19]的方法,计算 230 ~ 800 nm 波段内 Fe^{3+} 对 DOM 吸光度贡献(表 4),平均为 1.25% ~ 3.06%,对 DOM 光谱干扰不显著。由于 Fe^{2+} 对光谱几乎无干扰^[32],而 NaBH_4 还原处理后, Fe^{3+} 几乎全部还原为 Fe^{2+} ; 因此并未考虑 NaBH_4 还原前后 Fe^{2+} 的影响。另外, NO_3^- 仅在 220 nm 处存在明显吸收(HJ/T 346-2007),不在本研究波段范围内,故本研究忽略不计。

表 4 DOM 样本中 Fe 平均含量及吸光贡献

Table 4 Average Fe and in DOM samples and contribution of Fe^{3+} to DOM absorption spectra

采样点	Fe^{2+} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Fe^{3+} / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Fe^{3+} 吸光贡献比 /%	Fe 总 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
忠县石宝寨	0.007 6	0.013 5	3.06	0.021 1
忠县涂井	0.004 6	0.012 1	2.27	0.016 7
开县汉丰湖	0.004 3	0.016 8	2.05	0.021 3
涪陵珍溪	0.001 6	0.009 9	1.25	0.011 5

2.6 DOM 中 CT 配合物的环境意义

通常在 DOM“光漂白”(光降解)时,由于分子

量减小,长波处吸光度损失高于短波处,导致光谱斜率 S 值升高;但也有部分研究发现水体发生光

Fenton 反应时^[33], S 值会随光降解进行而降低, 而“独立生色团叠加”无法解释该现象, 但可以基于“反应体系中生色系统的改变”来解释: 随着光 Fenton 反应进行, 参与反应的生色团(系统), 从配位-金属电荷转移(ligand-to-metal charge-transfer)结构逐步变为非金属参与的生色团相互作用, 即单纯电荷转移配位作用; 而 CT 配合物的多少及复杂程度, 又决定了光 Fenton 反应的活跃程度. 同时, 由于 CT 配合物对可见光波长的特异敏感性, 因此, 在 CDOM 浓度一定, 同等光强条件下, 尤其是可见光波段, DOM 中 CT 配位结构所占生色系统比例越大, DOM 越易作为光敏因子, 被光照激发, 从而启动一系列光化学反应.

同时, 除受 NaBH_4 这种强还原剂导致的 DOM 还原外, 在湿地、消落带、潮间带以及淹水土壤/底泥等厌氧生态系统中, 可以预见, 受其他电子供体(例如 H_2 和 H_2S)和微生物影响^[26, 34, 35], DOM 会呈现出不同程度的还原态^[23, 26, 34, 35], 导致不同还原条件下的紫外-可见吸光曲线并不相同. 目前对 CDOM 光学特征研究中, 几乎都未考虑氧化-还原条件影响, 取样、过滤、扫描过程中大多在空气中完成——对于表层水体(0 ~ 1 m) DOM 影响还尚有限; 但对于深海及前面所提及的厌氧环境而言, DOM 的吸光曲线势必会受到氧气干扰, 尤其是考虑 CDOM 随水深变化时. 另外, 在利用吸收光谱特征辨识 DOM 地化特征时, 氧化-还原条件对光谱曲线的影响也不能够忽视.

另外, 基于“双生色系统”机制模式来解释 CDOM 的光学特性, 使得原有利用紫外-可见吸收及荧光光谱分析 DOM 地球化学特征的方法, 具有了一定的不确定性. 例如, 荧光光谱中常用的 PARAFAC 荧光峰统计分析方法^[36], 其理论基础是 DOM 中所有参与吸光和发射光过程的生色团都是独立工作, 彼此间无相互作用, 并未考虑 CT 配合物贡献. 目前, 尚无报道指出 CT 配位结构是否对 PARAFAC 分析存在影响.

3 结论

(1) 基于“双生色系统”模型, 通过 NaBH_4 还原处理法, 可以得到水体 DOM 中两套生色系统作用下的吸光曲线, 分别来自于各生色团叠加作用和生色团间的电荷转移配位作用; 尤其后者对 CDOM 的吸光能力贡献明显, 不能忽略. 4 个采样点中, 超过 35% 的 DOM 吸光度来自于 CT 配合物, 忠县石宝寨

和涪陵珍溪 DOM 中 CT 配合物所占比例最高(> 50%), 其次是开县汉丰湖和忠县涂井.

(2) 经 NaBH_4 还原去除 CT 结构后, 吸光曲线出现蓝移, CDOM 浓度降低, 断键导致 DOM 结构分散, 分子尺寸减小, 光谱斜率(S)值降低. 同时, 由于疏水性组分减少, 表观芳香程度降低. 特征参数 SUVA、CDOM 和 S_R 在不同 DOM 样本间对比时, 较为稳定, 而 $S_{275-295}$ 受 CT 影响较明显. 在利用短波处 CDOM 对 DOC 浓度进行反演时, CT 配合物对模型建立影响不大.

参考文献:

- [1] Leenheer J A, Croué J P. Peer reviewed: Characterizing aquatic dissolved organic matter: Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(1): 18A-26A.
- [2] Aiken G R, Gilmour C C, Krabbenhoft D P, *et al.* Dissolved organic matter in the Florida Everglades: implications for ecosystem restoration [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, **41**(S1): 217-248.
- [3] Jiao N, Herndl G J, Hansell D A, *et al.* Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, **8**(8): 593-599.
- [4] 张运林. 水体中有色可溶性有机物的研究进展[J]. *海洋湖沼通报*, 2006, (3): 119-127.
- [5] Sulzberger B, Durisch-Kaiser E. Chemical characterization of dissolved organic matter (DOM): a prerequisite for understanding UV-induced changes of DOM absorption properties and bioavailability[J]. *Aquatic Sciences*, 2009, **71**(2): 104-126.
- [6] Page S E, Kling G W, Sander M, *et al.* Dark formation of hydroxyl radical in Arctic soil and surface waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(22): 12860-12867.
- [7] Helms J R, Mao J D, Stubbins A, *et al.* Loss of optical and molecular indicators of terrigenous dissolved organic matter during long-term photobleaching[J]. *Aquatic Sciences*, 2014, **76**(3): 353-373.
- [8] Boyle E S, Guerriero N, Thiallet A, *et al.* Optical properties of humic substances and CDOM: relation to structure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(7): 2262-2268.
- [9] Sharpless C M, Blough N V. The importance of charge-transfer interactions in determining chromophoric dissolved organic matter (CDOM) optical and photochemical properties [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, **16**(4): 654-671.
- [10] Ma J H, Vecchio R D, Golanoski K S, *et al.* Optical properties of humic substances and CDOM: effects of borohydride reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(14):

- 5395-5402.
- [11] Vecchio D R, Blough N V. On the origin of the optical properties of humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(14): 3885-3891.
- [12] Guo R R, Ma J H. Reduction-induced molecular signature of humic substances: structural evidence for optical changes[J]. *RSC Advances*, 2014, **4**(49): 25880-25885.
- [13] Phillips S M, Smith G D. Light absorption by charge transfer complexes in brown carbon aerosols[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, **1**(10): 382-386.
- [14] Phillips S M, Smith G D. Further evidence for charge transfer complexes in brown carbon aerosols from excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, **119**(19): 4545-4551.
- [15] Fernández-Gómez C, Drott A, Björn E, *et al.* Towards universal wavelength-specific photodegradation rate constants for methyl mercury in humic waters, exemplified by a boreal lake-wetland gradient[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(12): 6279-6287.
- [16] 高洁, 江韬, 李璐璐, 等. 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 151-162.
- [17] 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.
- [18] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(20): 4702-4708.
- [19] Jaffrain J, Gérard F, Meyer M, *et al.* Assessing the quality of dissolved organic matter in forest soils using ultraviolet absorption spectrophotometry[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, **71**(6): 1851-1858.
- [20] Ekström S M, Kritzberg E S, Kleja D B, *et al.* Effect of acid deposition on quantity and quality of dissolved organic matter in soil-water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(11): 4733-4739.
- [21] 苏冬雪, 王文杰, 邱岭, 等. 落叶松林土壤可溶性碳、氮和官能团特征的时空变化及与土壤理化性质的关系[J]. *生态学报*, 2012, **32**(21): 6705-6714.
- [22] Deonaraine A, Lau B L T, Aiken G R, *et al.* Effects of humic substances on precipitation and aggregation of zinc sulfide nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(8): 3217-3223.
- [23] Maurer F, Christl I, Kretzschmar R. Reduction and reoxidation of humic acid: influence on spectroscopic properties and proton binding[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(15): 5787-5792.
- [24] Ratasuk N, Nanny M A. Characterization and quantification of reversible redox sites in humic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(22): 7844-7850.
- [25] Aeschbacher M, Sander M, Schwarzenbach R P. Novel electrochemical approach to assess the redox properties of humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(1): 87-93.
- [26] Fimmen R L, Cory R M, Chin Y P, *et al.* Probing the oxidation-reduction properties of terrestrially and microbially derived dissolved organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(12): 3003-3015.
- [27] 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.
- [28] 李璐璐, 江韬, 卢松, 等. 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[J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3408-3416.
- [29] Fichot C G, Benner R. A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, **38**(3): L03610.
- [30] Chilom G, Baglieri A, Johnson-Edler C A, *et al.* Hierarchical self-assembling properties of natural organic matter's components [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, **57**: 119-126.
- [31] Poulin B A, Ryan J N, Aiken G R. Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(17): 10098-10106.
- [32] Doane T A, Horwath W R. Eliminating interference from iron (III) for ultraviolet absorbance measurements of dissolved organic matter[J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(11): 1409-1415.
- [33] White E M, Vaughan P P, Zepp R G. Role of the photo-Fenton reaction in the production of hydroxyl radicals and photobleaching of colored dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States [J]. *Aquatic Sciences*, 2003, **65**(4): 402-414.
- [34] Peretyazhko T, Sposito G. Reducing capacity of terrestrial humic acids[J]. *Geoderma*, 2006, **137**(1-2): 140-146.
- [35] Zheng W, Liang L, Gu B. Mercury reduction and oxidation by reduced natural organic matter in anoxic environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(1): 292-299.
- [36] Stedmon C A, Markager S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis [J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, **50**(2): 686-697.

CONTENTS

Editor's comment	(403)
Risk Assessment and Risk Management of Chemicals in China	WANG Tie-yu, ZHOU Yun-qiao, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (404)
Application of Land-use Regression Models in Spatial-temporal Differentiation of Air Pollution	WU Jian-sheng, XIE Wu-dan, LI Jia-cheng (413)
Ecological Footprint Evolution Characteristics and Its Influencing Factors in China from 2000 to 2010	HUANG Bao-rong, CUI Shu-hong, LI Ying-ming (420)
Pollution Characteristics and Sources of Carbonaceous Aerosol in PM _{2.5} During Winter in Guanzhong Area	TIAN Peng-shan, CAO Jun-ji, HAN Yong-ming, <i>et al.</i> (427)
Chemical Composition of the Single Particle Aerosol in Winter in Nanning Using SPAMS	LIU Hui-lin, SONG Hong-jun, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (434)
Correlation Analysis Between Characteristics of VOCs and Ozone Formation Potential in Summer in Nanjing Urban District	YANG Xiao-xiao, TANG Li-li, ZHANG Yun-jiang, <i>et al.</i> (443)
Seasonal Dynamics of Airborne Pollens and Its Relationship with Meteorological Factors in Beijing Urban Area	MENG Ling, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (452)
Mercury Distribution Characteristics and Atmospheric Mercury Emission Factors of Typical Waste Incineration Plants in Chongqing	DUAN Zhen-ya, SU Hai-tao, WANG Feng-yang, <i>et al.</i> (459)
Characteristics of Atmospheric Dry and Wet Deposition of Trace Metals in the Hinterland of the Three Gorges Reservoir, China	ZHANG Liu-yi, LIU Yuan, QIAO Bao-qing, <i>et al.</i> (466)
Monitoring and Analysis of Stable Isotopes of the Near Surface Water Vapor in Changsha	XIE Yu-long, ZHANG Xin-ping, YAO Tian-ci, <i>et al.</i> (475)
Mercury Transport from Glacier to Runoff in Typical Inland Glacial Area in the Tibetan Plateau	SUN Xue-jun, WANG Kang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (482)
Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Core Sediments from Lakes of Tibet	GUO Bi-xi, LIU Yong-qin, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (490)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Inflow Rivers to Northeastern Lake Tanganyika	YU Cheng, CHEN Shuang, ZHANG Lu (499)
Over One Hundred Year Sediment Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Lake Bosten, Xinjiang	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> (507)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media from Qingbang Island, Zhoushan, China	ZHENG Huang, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i> (513)
Transformation of Non-point Source Soluble Nitrogen in Simulated Drainage Ditch	LI Qiang-kun, SONG Chang-ji, HU Ya-wei, <i>et al.</i> (520)
Influence of Landscape Heterogeneity on Total Nitrogen Concentration in Zhongtian River Watershed	WANG Jing-ping, LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, <i>et al.</i> (527)
Nitrogen Release from Sediment Under Dry and Rainy Season Alternation and Its Contribution to N Export from Xiangxi Watershed in Jiangxi Province	HAN Ning, HAO Zhuo, XU Ya-juan, <i>et al.</i> (534)
Spatial and Temporal Distributions of Nitrogen and Phosphate in the Chaohu Lake	XI Shan-shan, ZHOU Chun-cai, LIU Gui-jian, <i>et al.</i> (542)
Phosphorus Fractions and Release Risk in Surface Sediments of an Agricultural Headwater Stream System in Hefei Suburban, China	PEI Ting-ting, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (548)
Surface Property and Sorption Characteristics of Phosphorus onto Surface Sediments in Sanggou Bay	ZHU Jia-mei, CAO Xiao-yan, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (558)
Particle Size Distribution and Pollutant Speciation Analyses of Stormwater Runoff in the Ancient Town of Suzhou	LI Huai, WU Wei, TIAN Yong-jing, <i>et al.</i> (565)
Abundance of Toxic and Non-toxic <i>Microcystis</i> sp. in Lake Hongze and Its Correlation with Environmental Factors	LI Da-ming, ZHANG Tong-qing, TANG Sheng-kai, <i>et al.</i> (573)
Effect of Charge-Transfer Complex on Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Property of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Waters of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	JIANG Tao, LIANG Jian, ZHANG Mu-xue, <i>et al.</i> (580)
Influence of pH on Kinetics of Anilines Oxidation by Permanganate	WANG Hui, SUN Bo, GUAN Xiao-hong (588)
Effects of EDTA on the Reductive Dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, NIE Ya-zhong, CHEN Yong, <i>et al.</i> (595)
Preparation of NiAl-MMO Films Electrode and Its Capacitive Deionization Property	WANG Ting, ZHU Chun-shan, HU Cheng-zhi (602)
Competitive Microbial Oxidation and Reduction of Arsenic	YANG Ting-ting, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (609)
Community Characteristics of ANAMMOX Bacteria in Subsurface Flow Constructed Wetland (SSFCW) for Processing of Aquaculture Waster Water	ZENG Xian-lei, LIU Xing-guo, WU Zong-fan, <i>et al.</i> (615)
Analysis of Pathogenic Bacteria in Reclaimed Water and Impact of UV Disinfection on the Removal of Pathogenic Bacteria	JING Ming, WANG Lei (622)
Analysis of the Microbial Community Structure in Continuous Flow Reactor Enhanced by Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterium <i>Burkholderia</i> sp. YX02	SHAO Ji-lun, CAO Gang, LI Zi-hui, <i>et al.</i> (630)
Comparative Metagenomics of BIOLAK and A ² O Activated Sludge Based on Next-generation Sequencing Technology	TIAN Mei, LIU Han-hu, SHEN Xin (638)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (647)
Removal of AOX and Chroma in Biologically Treated Effluent of Chemical Dyestuff Wastewater with Nanoscale Ni/Fe	SHU Xiao-ming, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (655)
Feasibility of 3BER-S Process for the Deep Denitrification in Synch with the Removal of PAEs from Reclaimed Water	XU Peng-cheng, HAO Rui-xia, ZHANG Ya, <i>et al.</i> (662)
Influence of Reaction Time on Titanate Nanomaterials and Its Adsorption Capability for Lead in Aqueous Solutions	FAN Gong-duan, CHEN Li-ru, LIN Ru-jing, <i>et al.</i> (668)
Sorption Characteristics of Phenanthrene and 1,1-Dichloroethene onto Reed Straw Biochar in Aquatic Solutions	WU Qing-wen, MENG Liang, ZHANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (680)
Adsorption Characteristics of Norfloxacin by Biochars Derived from Reed Straw and Municipal Sludge	ZHANG Han-yu, WANG Zhao-wei, GAO Jun-hong, <i>et al.</i> (689)
Effect of Seasonal Temperature Increasing on Nitrogen Mineralization in Soil of the Water Level Fluctuating Zone of Three Gorge Tributary During the Dry Period	LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, LIU Dan, <i>et al.</i> (697)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Respiration and Enzyme Activity in a Winter Wheat Cropland	CHEN Shu-tao, SANG Lin, ZHANG Xu, <i>et al.</i> (703)
Distribution of Urban Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation in Different Functional Zones of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu (710)
Differential Effect and Mechanism of <i>in situ</i> Immobilization of Cadmium Contamination in Soil Using Diatomite Produced from Different Areas	ZHU Jian, WANG Ping, LIN Yan, <i>et al.</i> (717)
Characteristics of Adsorption Leaching and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate in Purple Soil	WANG Qiang, SONG Jiao-yan, ZENG Wei, <i>et al.</i> (726)
Cd Runoff Load and Soil Profile Movement After Implementation of Some Typical Contaminated Agricultural Soil Remediation Strategies	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (734)
Concentrations and Component Profiles PAHs in Surface Soils and Wheat Grains from the Cornfields Close to the Steel Smelting Industry in Handan, Hebei Province	WU Di, WANG Yi-long, LIU Wei-jian, <i>et al.</i> (740)
Effect of Arbuscular Mycorrhiza (AM) on Tolerance of Cattail to Cd Stress in Aquatic Environment	LUO Peng-cheng, LI Hang, WANG Shu-guang (750)
Acute Toxic Effects of Bromate on Aquatic Organisms	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (756)
Development of Self-assembled Dumbbell-like Fe ₃ O ₄ Micro/nanomaterial for Application in Thermocatalytic Degradation of Polybrominated Biphenyls	HUANG Xin-chen, ZONG Gang, LIU Ye-xuan, <i>et al.</i> (765)
Impact of Salinity on Leachate Treatment and N ₂ O Releases from Semi-aerobic Aged-refuse Bioreactor	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (775)
Evaluating the Significance of Odor Gas Released During the Directly Drying Process of Sludge: Based on the Multi-index Integrated Assessment Method	DING Wen-jie, CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, <i>et al.</i> (782)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年2月15日 第37卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 2 Feb. 15, 2016

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