

pH 值对滇池水体溶解性有机质(DOM)光降解作用的影响

于莉莉^{1,2}, 钟 晔³, 孙福红², 时 迪², 安广楠⁴, 陈艳卿², 李德文^{1*}

1. 东北林业大学, 森林植物生态学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 151800
2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012
3. 中交水运规划设计院有限公司, 北京 100007
4. 生态环境部环境工程评估中心, 北京 100012

摘 要 运用紫外光谱、三维荧光光谱技术结合平行因子分析法(PARAFAC)探讨了 pH 值对滇池水体环境中溶解性有机质(DOM)光化学降解特性(紫外光谱特征、荧光组分及其荧光强度)的影响。掌握了不同 pH 值条件下 DOM 光化学降解特性及其差异性, 可为 DOM 的生物地球化学循环基础数据提供有利支撑, 同时对富营养化湖泊水质改善和有效控制具有重要的启示作用。结果表明, 在光降解发生过程中(0~30 d), DOM 被识别出具有三个主要荧光组分, 分别为长波类富里酸组分 C1(325, 425 nm), 类蛋白类组分 C2(295, 390 nm)和具有高芳香度特性的类腐殖质组分 C3(260/350, 360/450 nm); pH 值的变化对 DOM 光降解过程中的紫外光谱和三维荧光光谱特征均产生重要影响; 当 pH 值从 4.0 增加到 9.0, DOM 的紫外吸光系数随 pH 值增大而增大, 总荧光强度随 pH 值增加而逐渐下降; 类蛋白组分 C2 从降解的第 8 天开始, 其荧光强度也表现出随 pH 值增加逐渐下降的趋势, 这表明高 pH 值能够促进水体 DOM 的光降解作用。鉴于 pH 值能够对 DOM 光降解过程及其紫外光谱和三维荧光光谱特征产生重要影响, 研究认为, 对比不同来源 DOM(自然水体、DOM 提取物等)的紫外光谱、三维荧光光谱和平行因子分析结果时, 应监测并报告 DOM 溶液的 pH 值, pH 值应尽量保持一致, 以保证结果的可比性。

关键词 溶解性有机质; pH 值; 三维荧光光谱; 平行因子分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2533-07

引 言

溶解性有机质(Dissolved organic matter; DOM)是天然水体的重要化学组分, 也是地球上最丰富的有机碳库之一, 存在于所有水生生态系统中, 如湖泊、河流等^[1]。在水体环境中, DOM 会经历一系列的物理、化学和生物学过程, 这些过程都会重构或改造 DOM, 使其化学结构和性质发生变化, 从而影响其在水体中的含量与分布^[2]。由于 DOM 化学结构和迁移转化行为的复杂性, DOM 一直是国际生物地球化学和环境科学领域的热点和难点之一。水环境中 DOM 的存在可以影响重金属和有机污染物的生物有效性与生态毒性。因此, 研究 DOM 的降解行为及其影响因素对于有毒污染物的控制具有重要的环境意义。DOM 的降解行为是湖泊天然有机质生物地球化学循环过程研究的关键。DOM 降解转化过

程和影响因素非常复杂。光化学反应被认为是 DOM 在水体环境中迁移转化的重要过程之一, 相对于生物降解, 光化学反应速度较快^[3]。对于高原湖泊的表层水体(如滇池), 光化学降解尤为重要。DOM 发生光降解作用后, 其化学结构、分子量大小以及光化学特征会发生改变, 能够产生溶解性无机碳以及小分子量有机产物等^[4]。Cory 等^[5]研究了光化学降解对北极地区表层水体富里酸化学特性的影响, 结果发现光化学降解作用大大降低了富里酸的吸光度、荧光强度, 影响了荧光特征指数。Zhang 等^[6]运用紫外光谱和三维荧光技术对比研究了湖泊水体不同来源 DOM(藻类来源与水生植物来源)降解特性的差异, 结果发现: 随时间变化, 二者的降解速率、三维荧光光谱特征及荧光组分均存在显著差异。Pace 等^[7]对美国 24 个湖泊水体 DOM 的光降解过程进行了研究, 结果发现: DOM 来源及其浓度、pH 值、溶解氧含量、过渡金属 Fe 离子的存在等都会对 DOM 光降解过程产生影响。然

收稿日期: 2019-04-14, 修订日期: 2019-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41573126; 41203079), 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572015CA03)资助

作者简介: 于莉莉, 女, 1995 年生, 东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室硕士研究生 e-mail: 18345749847@163.com

* 通讯联系人 e-mail: lidewen1@126.com

而,目前关于 pH 值对 DOM 光降解特性影响的报道十分有限。湖泊水体 pH 值会因湖泊交汇、污染等多种原因而产生较大幅度的变化, $\text{pH} < 6.0$ 水体呈酸化状态, 较低的 pH 会加速重金属的释放, 过高的 pH 水体则存在严重的富营养化等问题, 例如滇池表层水体最高值曾达到 9.28, pH 值过高或过低都会影响水生生物多样性。为进一步了解 pH 对水体 DOM 光降解的影响, 选择我国典型富营养化湖泊滇池水体 DOM 为研究对象, 并将 pH 的降解条件范围设置为 4.0~9.0。

研究中运用紫外光谱和三维荧光光谱技术结合平行因子分析法来探讨不同 pH 值条件下 DOM 光化学降解特性及其差异性。研究结果有助于揭示 pH 值对 DOM 的光化学迁移转化过程的影响, 为 DOM 的生物地球化学循环提供理论依据和基础数据, 同时对富营养化湖泊水质改善和有效控制具有重要的启示作用。

1 实验部分

1.1 样品采集

实验样品于 2018 年 7 月滇池采集(东经 $102^{\circ}44'42.83''$, 北纬 $24^{\circ}57'50''$), 采集后的水体样品经玻璃纤维滤膜(0.45 μm , GF/F, Waterman, UK)(450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h)过滤, 得到的上清液即为 DOM 溶液。经测定滇池水体原位 pH 为 8.30, 与滇池表层水体 pH 均值一致。使用 HCl 与 NaOH 调节溶液 pH 值分别为 4.0, 5.0, 7.0 和 9.0, 并在实验期间用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2-(N-吗啉)乙磺酸(MES)、羟乙基呱嗪乙磺酸(HEPES)缓冲液维持 pH 值恒定。将 DOM 溶液分装于石英锥形瓶后(用 5% 硝酸浸泡 24 h, 超纯水冲洗净后 120 $^{\circ}\text{C}$ 高温灭菌 1 h), 置于紫外灯装置中(紫外功率 120 W, $\lambda = 300 \sim 320 \text{ nm}$, 温度 22 $^{\circ}\text{C}$)进行降解实验, 降解的 0, 2, 8, 15 和 30 d 取样, 每次取三个平行样, 留待紫外-可见光光谱与三维荧光光谱测定。

1.2 DOM 光学性质的测定方法

紫外-可见光光谱测定采用 UV-Vis 8453 紫外可见分光光度计(Agilent Technologies, Wilmington, DE, US)扫描全波长, 扫描范围 200~800 nm。以 Milli-Q 作为纯水空白。每个波长的吸光度通过减去 700 nm 处的吸光度进行基线校正。吸收系数的计算如式(1)所示

$$a(\lambda) = 2.303\text{abs}(\lambda)/L \quad (1)$$

式中, $a(\lambda)$ 为波长 λ 处的吸收系数, m^{-1} ; $\text{abs}(\lambda)$ 为波长 λ 处的吸光度; L 为光程路径, m。

三维荧光光谱测定采用荧光分光光度计(PerkinElmer Precisely LS55, UK)测定。测定模式选择 3-D Scan, 激发波长范围设定为 200~450 nm, 发射波长范围为 250~550 nm, 增量均设为 2 nm, 光谱带宽均设为 10 nm。拉曼效应通过 Milli-Q 超纯水为空白, 将测定结果扣除 Milli-Q 超纯水空白谱图进行校正; 散射峰的消除采用 Stedmon 和 Bro (2008)^[8]的方法, 将散射区域的数值赋值为 0。荧光峰强度除以 350 nm 激发波长处纯水的拉曼峰面积(发射波 380~420 nm), 单位换算为 R. U.。

1.3 平行因子分析法(PARAFAC)

在 MATLAB 2010a 中使用 DOMFluor 工具箱运行 PARAFAC 模型样品的三维荧光数据进行分析。PARAFAC 法是通过数学统计的方法把 DOM 复杂的荧光数据矩阵分离出不同的组分, 将所有点位的整个三维荧光数据组分解成 3 个线性项和一个残留数组, 它是基于三线理论的一种方法。在拟合 PARAFAC 模型时为减少样本偏差, 每个 EEM 都除以它的总荧光。对模型进行拟合后, 将结果与原总荧光相乘, 反转归一化后再进行动力学分析。

1.4 统计方法

采用 SPSS 11.5 进行均值、标准差、标准误差等数据统计分析, 采用 Origin 2017 完成绘图。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对光降解过程中 DOM 吸收光谱特征的影响

不同 pH 值降解条件下 DOM 的紫外-可见吸收系数随时间变化特征如图 1 所示。不同 pH 值的光降解条件下, 在波长 200~600 nm 范围内, 吸光系数均随波长的增加而呈指数下降趋势。在 pH 值为 4.0 和 7.0 时, 样品吸光系数随降解时间延长而逐渐降低, 与马琼琳等^[9]所做的降解实验中吸收光谱单调衰减的趋势一致。在 0~30 d 的降解过程中, DOM 吸光系数随 pH 值的增大而增大(图 1 所示), 可能是因为 pH 值增大导致 DOM 结构膨胀, 暴露出较多的显色基团, 导致其吸光系数变大^[10]。具有不饱和和共轭双键结构的芳香族化合物含量降低, 会导致紫外光谱的吸光系数减小, 推测本实验样品吸光系数随时间的延长而减小可能是因为芳香族化合物发生降解^[11]。

a_{350} 表示 DOM 的相对含量, 不同 pH 值降解条件下其随时间变化情况如图 2(a) 所示。降解至第 2 天观察到: pH 5.0, pH 7.0 和 pH 9.0 的样品 a_{350} 较 0 天相比, 显著增加, 即降解条件 pH 5.0, pH 7.0, pH 9.0 的样品 DOM 相对含量增加, 可能由于水样 DOM 在这 3 种降解条件下发生了光腐殖化过程, 导致 DOM 积累^[12]。降解实验进行至 30 d 时, 不同 pH 值降解条件下 a_{350} 均有不同程度的降低, 在 pH 4.0~9.0 条件下的降低率分别为 70.06%, 44.80%, 50% 和 63.89%, 表明不同 pH 实验条件下样品的 DOM 相对含量在 30 d 的降解作用下均有不同程度的损失, pH 4.0 的降解条件下 DOM 相对含量损失最大。 E_2/E_3 (波长 250 nm 和波长 365 nm 处紫外吸光系数的比值)与相对分子量的大小成反比^[12], 其变化如图 2(b) 所示。实验 0 天至第 2 天, 各 pH 条件下的 E_2/E_3 均有不同程度的降低, 其中 pH 7.0 的降解条件对 E_2/E_3 影响最显著, E_2/E_3 下降 60.66%。可见初始 2 天的降解实验对 DOM 相对分子量变化影响显著, 使得 DOM 小分子量物质转化成分子量相对较大的物质。第 2 天至第 30 天的实验中 E_2/E_3 无变化, 表明第 2 天至第 30 天的降解实验对 DOM 相对分子量无显著影响, 同时 E_2/E_3 的值也并未对不同 pH 值降解条件变化表现出明显差异性。 $S_{275-295}$ 值(波长 275~295 nm 范围内吸光度自然对数值与波长线性关系的斜率)与 DOM 芳香碳含量成反比^[12], 其随降

解时间变化如图 2(c) 所示。在 0 天至第 2 天的降解实验中 $S_{275\sim 295}$ 值缓慢下降, 第 2 天至第 15 天 $S_{275\sim 295}$ 值缓慢上升, 第 15 天至第 30 天保持稳定。 $S_{275\sim 295}$ 值上升表明样品 DOM 芳香性减弱, 芳香化合物被降解。与 Du 等^[13]所做的 EEM-PARAFAC 分析湖泊光降解反应的实验结论一致。

有文献报道紫外照射可以将芳香族化合物等大分子有机

物转化成小分子物质^[12]。通过本研究的紫外-可见光谱结果可以推测: 在 0~2 d 的降解实验中, 生成的大分子物质为芳香族化合物, 第 2 天至第 15 天芳香族化合物又在紫外辐照下发生降解, 与 pH 值 4.0 和 7.0 条件下, 样品 DOM 吸光系数随时间延长而降低可能是因为芳香族化合物发生降解的结论相吻合。

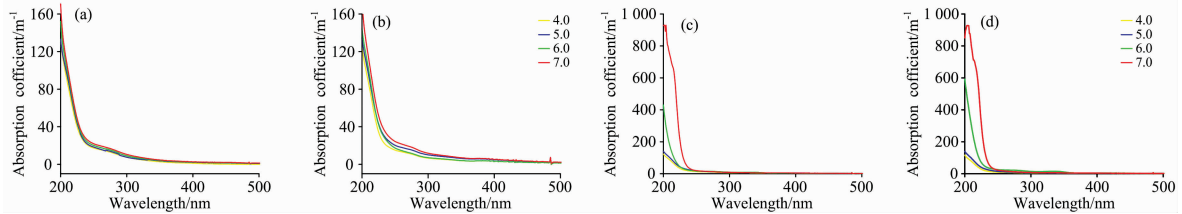


图 1 不同 pH 值样品 DOM 吸光系数随时间变化特征

(a): 0 d; (b): 8 d; (c): 15 d; (d): 30 d

Fig. 1 Spectral absorption coefficients of DOM under different pH values at time

(a): 0 d; (b): 8 d; (c): 15 d; (d): 30 d

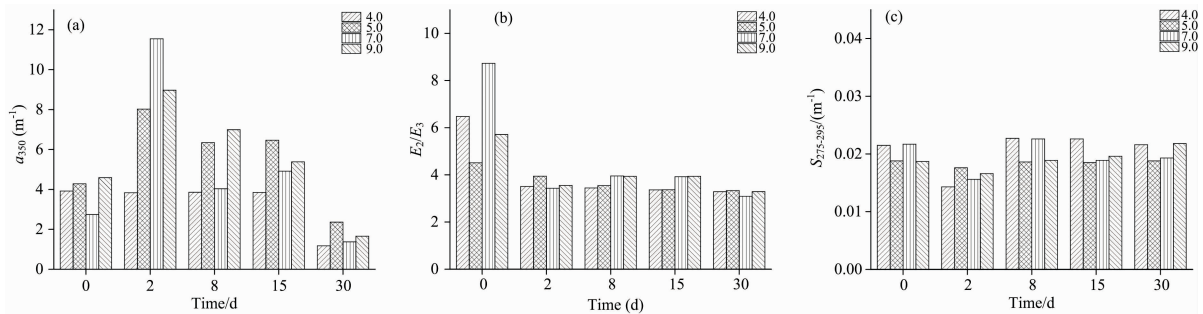


图 2 不同 pH 值 a_{350} (a), E_2/E_3 (b), $S_{275\sim 295}$ (c) 等指数随时间变化特征

Fig. 2 Temporal changes of a_{350} (a), E_2/E_3 (b), $S_{275\sim 295}$ (c) under different pH values

2.2 pH 值对光降解过程中三维荧光光谱特征的影响

在不同 pH (4.0, 5.0, 7.0, 9.0) 影响下, 光降解实验 0 天(a—d) 和 30 天(e—h) 的三维荧光光谱特征变化如图 3 所示, 基于传统的 EEMs 分峰技术^[14], 本实验样品可分为腐殖质峰和类蛋白峰。降解前在紫外范围内 $Ex_{max} = 249 \sim 265$ nm, $Em_{max} = 420 \sim 450$ nm 观察到类腐殖质特征荧光峰, A 峰; 在可见范围内 $Ex_{max} = 313 \sim 323$ nm, $Em_{max} = 390 \sim 402$ nm 观察到长波类腐殖质特征荧光峰, M 峰, 代表湖泊类腐殖酸; 在 $Ex_{max} = 225 \sim 230$ nm, $Em_{max} = 337 \sim 345$ nm 处出现类色氨酸特征荧光峰, T 峰; 在 $Ex_{max} = 207 \sim 217$ nm, $Em_{max} = 293 \sim 303$ nm 处出现酪氨酸特征荧光峰, B 峰。在降解实验的第 2 天, 不同 pH 值降解条件下, 都出现 M 峰向腐殖质 C 峰($Ex_{max} = 338 \sim 348$ nm, $Em_{max} = 428 \sim 434$ nm)转化的现象, 即特征峰发生红移。前人在研究 pH 值对腐殖质光谱特征影响的实验中也发现了这种红移现象(荧光峰向激发和发射波长较长的方向移动的现象)。例如在徽山湖水体 DOM 降解实验中^[15]发现, 紫外光照条件 120 h 后富里酸特征峰 A 峰蓝移的现象(最大峰向短波长方向移动), 可见光区的富里酸特征峰 C 峰红移。Mobed 等^[16]在探究 pH 值对腐殖质的荧光特征影响实验中也发现了这种红移的现象, 推测红移可能是由于短波长区域内荧光发射的内滤波衰减, 即短波长处

的高吸光度造成的。可见腐殖质极易受 pH 值的影响而发生形态转化, 从而影响其荧光特性。第 30 天[如图 3(e—h) 所示], pH 值 9.0 条件下, 代表酪氨酸的 B 峰突然消失, 一定程度上表明在 pH 值 9.0 条件下, 蛋白类物质特别是酪氨酸极易被分解。

荧光指数 FI 值(Ex 波长为 371 nm 时, Em 波长分别为 450 和 500 nm 处荧光强度的比值, 与 DOM 芳香性呈负相关关系^[17]), 如图 4(a) 所示。由图 4(b) 可以看出: BIX(Ex 波长为 310 nm 时, Em 波长分别在 380 和 430 nm 处的荧光强度的比值)指数随降解时间延长而逐渐降低, 降解 30 天时样品 BIX 值下降至 0.6 左右, BIX 值低于 0.6 表示含有少量蛋白物质^[18]。综上所述, pH 值对降解过程中 FI 值和 BIX 值的影响不大。HIX 指数与 DOM 的腐殖质含量成正比, 本实验中 HIX(Ex 波长为 254 nm 时, Em 波长分别在 435~480 与 300~345 nm 范围内荧光强度总和的比值, 可反映 DOM 腐殖化程度和芳香性^[15])值随降解时间延长而降低, 即腐殖质含量逐渐减小, 腐殖化程度逐渐降低, 表明腐殖质物质发生了光降解。综合分析荧光指数结果, 表明水体 DOM 在紫外辐照下发生了大幅度降解, 对比 2.1 中 pH 值 9.0 条件下 30 天后酪氨酸被分解的结论可知, 蛋白类物质极易被降解。

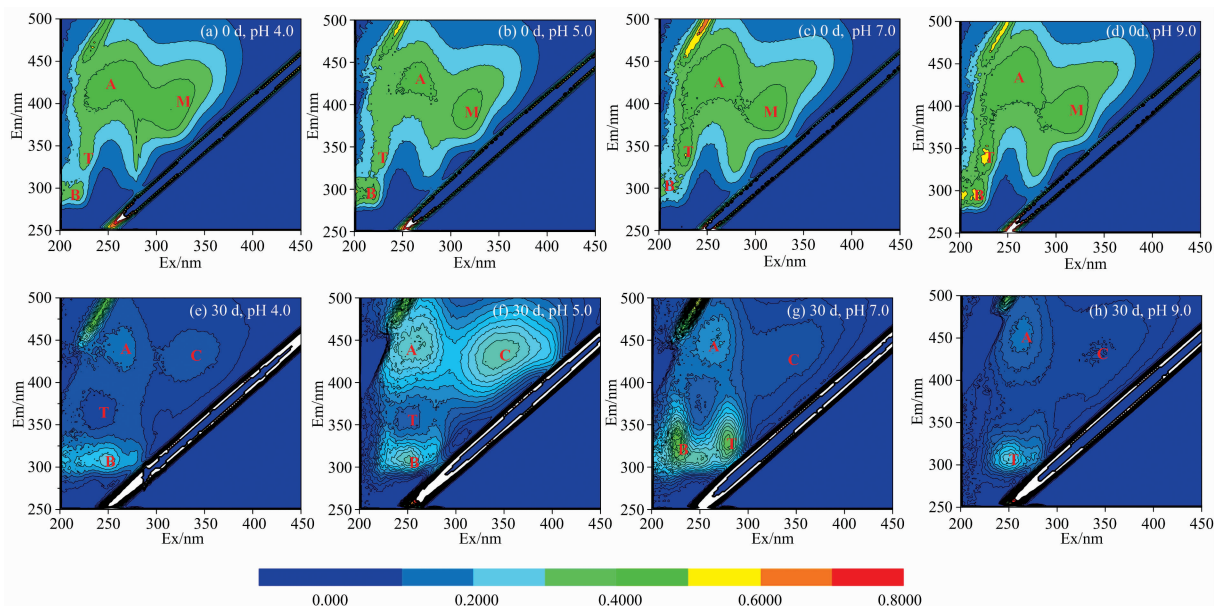


图 3 不同 pH 值(4.0, 5.0, 7.0, 9.0)作用下 DOM 在 0 天(a—d)和 30 天(e—h)的 EEMs 光谱

Fig. 3 EEMs spectral characteristics for DOM at day 0 (a—d) and day 30 (e—h) under various pH values

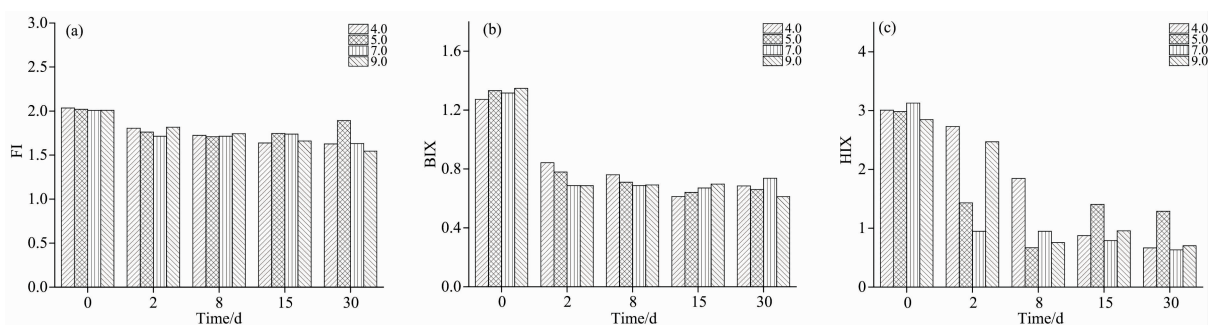


图 4 pH 值对 FI(a), BIX(b) 和 HIX(c) 的影响

Fig. 4 Effects of pH values on the indexes of FI(a), BIX(b) and HIX(c) during photodegradation

2.3 PARAFAC 分析

将得到的 DOM 三维荧光样品数据放入 PARAFAC 模型中模拟, 通过折半分析和随机初始化方法来验证模拟结果的可靠性, 识别出 3 个组分的荧光强度, 并以 F_{\max} (R. U.) 来表示, 各荧光组分特征如图 5(a—f) 所示, 各荧光组分的最大激发和发射波长及其荧光类型和主要特征如表 1 所示。C1 组分 ($Ex_{\max} = 325$ nm, $Ex_{\max} = 425$ nm) 是天然水体中常见的 DOM 组分, 属长波类富里酸, 通常认为是 UVA 类腐殖酸, 对应传统分峰法的 C 峰^[19]。C2 组分 ($Ex_{\max} = 295$ nm, $Ex_{\max} = 398$ nm) 与传统寻峰法中的 M 峰^[20] 的位置比较接近。C2 组分的位置也与河口 DOM 三维荧光表征实验^[21] 中的色氨酸荧光峰 ($Ex_{\max} = 280$ nm, $Ex_{\max} = 344$ nm) 相似, 对应传统分峰法中的 T 峰。因此推测, C2 组分可能为腐殖质 M 峰与色氨酸组分结合形成的与光降解产物相关的物质。C3 组分存在两个最大激发波长分别为 260 和 350 nm, 两个最大发射波长分别为 360 和 450 nm, 属于 UVC 类腐殖质组份, 对应于传统寻峰法的 A/C 峰, 反映了该组分是具有大分子量的腐殖质, 且具有高芳香度特性^[22]。综上所述, 本研究中的三

个荧光组分主要为类腐殖质和蛋白类物质两大类。有研究^[23] 利用 PARAFAC 分析滇池水体 DOM 的三维荧光光谱特征得到了四种有效组分, 也归为两大类: 类腐殖质和类色氨酸类物质, 这种差异主要是由于研究中采用的样品直接来源于滇池水体 DOM, 未做任何处理, 而本研究中进行 PARAFAC 分析的 DOM 样品主要来源于不同 pH 值条件下光降解过程中产生的内源 DOM。

2.4 pH 值对各组分荧光强度的影响

为了更好地对比荧光强度的变化趋势与特征, 将不同时间不同 pH 值条件下的荧光数据进行标准化处理, 均表述为 0 天荧光强度的百分比, 结果如图 6(a) 所示。从图中可以看出, 经过 30 天的降解, 不同 pH 值条件下 DOM 总荧光强度均随时间增加而下降。此外, pH 值从 4.0 增加到 9.0, 总荧光强度随 pH 值增加逐渐下降, 表明随着 pH 值的增加, 光降解能力增强, 这与前人的研究结果基本一致^[25]。Timko 等^[25] 调查研究了不同 pH 值 (范围 4.0~8.0) 对 Suwannee River 来源 DOM 样品光降解特征的影响, 结果发现随着 pH 值的增加, 总荧光强度显著下降, DOM 的光降解作用增强。

这可能是由于 pH 值增大, 促进了 DOM 分子结构中的酚类基团发生去质子化作用, 从而促进了光降解作用^[26]; 此外, pH 值增大导致 DOM 分子构象发生变化即其表面积膨胀, 更易受活性氧自由基的攻击, 从而促进光降解作用^[10]。C1、C2 和 C3 组分随时间和 pH 值变化的结果如图 6(b—d) 所示。

从图中可以看出, 三组分的荧光强度均随时间延长而逐渐下降, 其中 C2 组分从降解的第 8 天开始, 其荧光强度随 pH 值增加逐渐下降, 而 C1 和 C2 组分荧光强度随 pH 值的增大没有表现出明显的变化趋势。

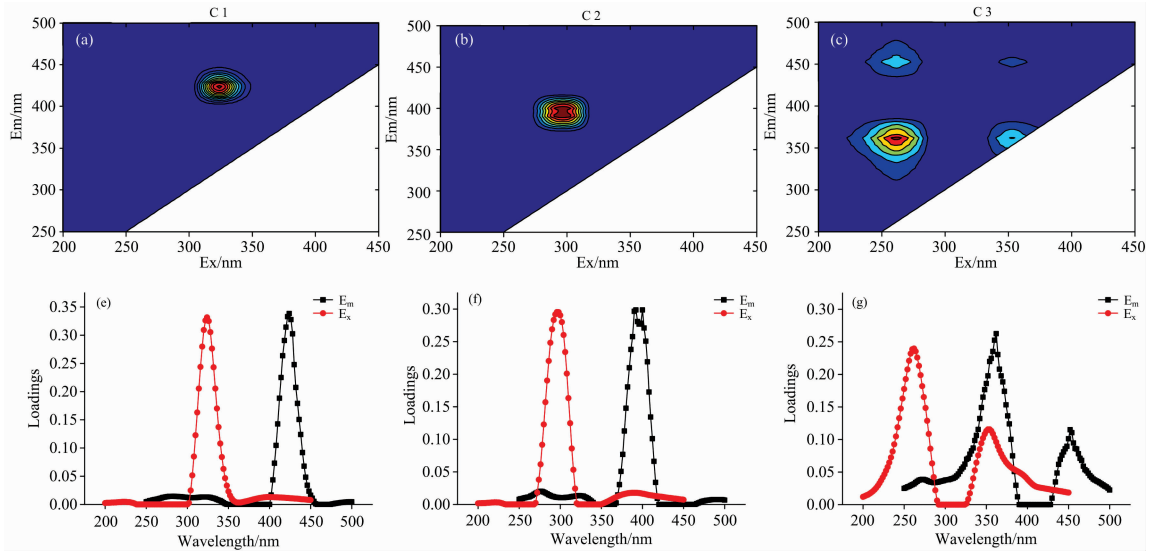


图 5 PARAFAC 分析得到的 DOM 三个组分的荧光特征 (a, b, c) 及其折半检验图 (e, f, g)

Fig. 5 Three fluorescent components (a, b, c) identified by PARAFAC and corresponding split-half validation loadings (e, f, g)

表 1 光降解作用下各组分的荧光特征

Table 1 Stral characteristics of excitation and emission maxima of three fluorescent components under various pH values by PARAFAC modeling, compared with those from previously identified results

三维荧光组分	Ex _{max} /nm	Em _{max} /nm	文献[14,23]	与文献对比	特性描述
C1	325	425	C: Ex _{max} = 338~348, Em _{max} = 428~434 M: Ex _{max} = 313~323, Em _{max} = 390~402	C3: Ex _{max} = 315; Em _{max} = 440 ^a	类富里酸
C2	295	390~405	T: Ex _{max} = 225, Em _{max} = 337~345 B: Ex _{max} = 207~217, Em _{max} = 293~303	C3: Ex _{max} = 295; Em _{max} = 398 ^b C5: Ex _{max} = 280; Em _{max} = 344 ^a	光降解产物与类色氨酸有关
C3	260(350)	360(450)	A: Ex _{max} = 249~265, Em _{max} = 420~450	C6: Ex _{max} = 350; Em _{max} = 444 ^a	大分子腐殖质, 高芳香度特性

^a Osburn et al. (2012)^[21]; ^b Stedmon and Markager(2005b)^[24]

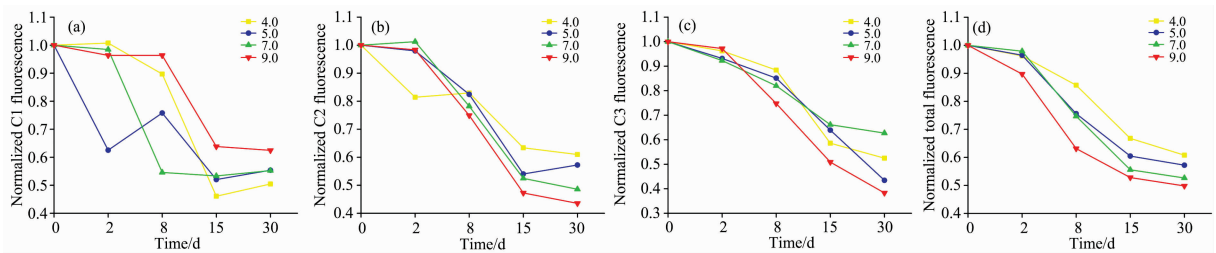


图 6 pH 值对总荧光强度 (d) 及三个组分 C1(a), C2(b) 和 C3(c) 荧光强度的影响

Fig. 6 Effect of pH values on total fluorescence intensity (d) and the fluorescence intensity of three fluorescent components C1(a), C2(b) and C3(c)

研究发现 pH 值对 DOM 光降解作用的三维荧光光谱特征产生了重要影响, Timko 等的研究也表明: DOM 光降解

过程中, pH 值对其三维荧光强度具有重要影响, 高 pH 值能够促进 DOM 的光降解作用。因此, 在对比不同来源 DOM

(自然水体、DOM 提取物等)三维荧光和平行因子分析结果时,必须考虑 pH 值的影响,pH 值要保持一致,否则对比结果具有很大差异。

3 结 论

(1) 在降解过程中 DOM 的吸光系数随 pH 值增大而增大;前两天的降解实验生成了相对分子量较大的芳香族化合物,第 2 天至第 15 天芳香族化合物又在紫外辐照下发生降解。

(2) 在光降解作用前后,水体 DOM 经 PARAFAC 模型分析后共得到 3 种有效荧光组分,分别为长波类富里酸组分 C1,类蛋白类组分 C2 和具有高芳香度特性的类腐殖质组分

C3。pH 值的变化对滇池水体 DOM 光降解过程中的三维荧光光谱特征产生重要影响。不同 pH 值条件下 DOM 总荧光强度及降解速率均随时间增加而下降。当 pH 值从 4.0 增加到 9.0,总荧光强度随 pH 值增加逐渐下降,表明高 pH 值能够促进水体 DOM 的光降解作用;类蛋白组分 C2 组分从降解的第 8 天开始,其荧光强度也表现出随 pH 值增加逐渐下降的趋势。综合 PARAFAC 模型以及 HIX, BIX 荧光指数分析发现,腐殖质与蛋白质在紫外辐照下均发生了不同程度的降解,蛋白质类物质极易被降解。

(3) 本研究认为在对比不同来源 DOM(自然水体、DOM 提取物等)三维荧光和平行因子分析结果时,应监测 DOM 溶液的 pH 值,pH 值要保持一致,保证结果的可比性。

References

- [1] Nieto-Cid M, Alvarez-Salgado, Perez F F, et al. *Limnol. Oceanogr.*, 2006, 51(3): 1391.
- [2] Scully N M, Maie N, Dailey S K, et al. *Limnol. Oceanogr.*, 2004, 49(5): 1667.
- [3] SUN Wei, GONG Xiao-li, CHEN Yu, et al(孙 伟, 巩小丽, 陈 煜, 等). *J. Lack Sci. (湖泊科学)*, 2018, 30(1): 91.
- [4] Chen L, Tang X J, Shen C F, et al. *J. Hazard Mater.*, 2012, 201-202: 1.
- [5] Cory R M, McKnight D M, Chin Y P, et al. *Geophysical Research: Biogeosciences*, 2007, 112: G4.
- [6] Zhang Y L, Liu X H, Zhu W M, et al. *Organic Geochemistry*, 2013, 55: 26.
- [7] Pace M L, Reche I, Cole J J. *Biogeochemistry*, 2012, 108: 109.
- [8] Stedom C A, Bro R. *Limnol. Oceanogr: Methods*, 2008, 6(11): 572.
- [9] MA Qiong-lin, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui(马琼林, 李朋辉, 黄清辉). *Research of Environmental Sciences(环境科学研究)*, 2014, 27(3): 259.
- [10] Pace M L, Reche I, Cole J J. *Biogeochemistry*, 2012, 108: 109.
- [11] Nishijima W, Speitel Jr G E. *Chemosphere*, 2004, 56(2): 113.
- [12] CHEN Wen-zhao, YI Yue-yuan, YU Xiang-xiang, et al(陈文昭, 易月圆, 余翔翔). *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 2012, 32(5): 1095.
- [13] Du Y X, Zhang Y Y. *Science of the Total Environment*, 2016, 568: 216.
- [14] Coble P G, *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325.
- [15] BO Lin-sen, LI Xiang-dong, ZHANG Yan(柏林森, 李向东, 张 彦). *Science Technology and Engineering(科学技术与工程)*, 2015, 15(5): 1671.
- [16] Mobed J J, Hemmingsen S L, Autry J L, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 3061.
- [17] Fellman J B, Hood E, Spencer R G M. *Limnol. Oceanogr.*, 2010, 55(6): 2452.
- [18] Yang L Y, Choi J H, Hur J. *Water Research*, 2014, 61: 97.
- [19] Liu X, Zhang Y, Yin Y, et al. *J Geophysical Research: Biogeosciences.* 2013, 118(2): 713.
- [20] Stedom C A, Markager S. *Limnol. Oceanogr.*, 2005a, 50(5): 1415.
- [21] Osburn C L, Hand L T, Mikan M P, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46(16): 8628.
- [22] Cory R M, Mcknight D M. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(21): 8142.
- [23] Coble P G, Del Castillo C E, Avril B. *Deep-Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 1998, 45: 2195.
- [24] Stedom C A, Markager S. *Limnol. Oceanogr.*, 2005b, 50(2): 686.
- [25] Timko S A, Gonsior M, Cooper W J. *Water Reasearch*, 2015, 85: 266.
- [26] McNally A M, Moody E C, McNeill K. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, 4(3): 268.

Effects of pH Values on the Photo-Degradation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Dianchi Lake

YU Li-li^{1,2}, ZHONG Ye³, SUN Fu-hong², SHI Di², AN Guang-nan¹, CHEN Yan-qing², LI De-wen^{1*}

1. Key Laboratory of Forest Plant Ecology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 151800, China

2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. China Communication Planning and Design Institute for Water Transportation Co. Ltd., Beijing 100007, China

4. Appraisal Center for Environment & Engineering, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China

Abstract The effects of pH values on the characteristics of photochemical degradation of dissolved organic matter (DOM) from Dianchi Lake by using UV-Visible absorption and three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy (EEMs) combined with parallel factors analysis (PARAFAC) were investigated in the present study. The photochemical degradation characteristics and differences of DOM under different pH values can provide useful support for the basic data of biogeochemical cycle of DOM, and have important enlightenment for the improvement and effective control of water quality in eutrophic lakes. Three fluorescent components were identified during the process of photo-degradation of DOM (30 days), based on the split-half validation procedure. The three components identified from the fluorescence spectra were a fulvic-like fluorescence component C1 (325, 425 nm), a protein-like component (C2) (295, 390 nm) and a humic-like component (C3) (260/350, 360/450 nm) with high aromaticity. The change of pH values had important influences on the characteristics of absorption and EEM spectra of DOM in the process of photo-degradation. The results showed that the absorption coefficients of DOM increased and total fluorescence intensity decreased gradually with the increase of pH value from 4.0 to 9.0. During the 8~30 days incubation period, the intensity of fluorescent component C2 showed a trend of gradually decrease with the shift of pH value from 4.0 to 9.0, which suggested that high pH value can potentially promote photodegradation of DOM. The influences of pH values on the photo-degradation, absorption and fluorescence spectra emphasize the need for pH to be monitored and accurately controlled. It is also highly recommended that when we contrast the absorption and fluorescence data or constructing PARAFAC models among samples with different origins, the pH should be held constant to remove any potential interference of data.

Keywords Dissolved organic matter (DOM); pH value; Excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs); Parallel factor analysis (PARAFAC)

(Received Apr. 14, 2019; accepted Jun. 22, 2019)

* Corresponding author