

## 亚高山湖泊天才湖周边土壤腐殖酸的光降解研究\*

安世林<sup>1,2</sup>, 罗春燕<sup>1,2</sup>, 陈煜<sup>1,3</sup>, 杜琰珣<sup>1\*\*</sup>

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

(2: 中国科学院大学, 北京 101408)

(3: 江苏省如东经济开发区管理委员会, 南通 226400)

**摘要:** 溶解性有机质(DOM)是湖泊生态系统的物质循环和能量流动的基础. 典型亚高山湖泊 DOM 的主要来源为流域土壤腐殖酸(外源 DOM), 其具有较强的光吸收特性, 光降解是其重要的转化过程, 从而改变碳、氮、磷等物质的存在形式. 在气候变暖的背景下, 亚高山湖泊中 DOM 的浓度、pH、溶解氧及太阳辐射都可能发生变化; 但这些环境变化对亚高山湖泊 DOM 光降解过程的影响尚不够清楚. 由此本文研究了亚高山湖泊——天才湖(树线下 200 m)周边土壤提取的腐殖酸(THA)的光降解过程: 首先考察在光源为 500 W 汞灯、不通气以及 pH=8.0 条件下 THA 的降解过程中 DOC 浓度、有色溶解性有机质(CDOM, 以  $a_{280}$  表征)和荧光溶解性有机质(FDOM)的变化, 其后定性比较、定量分析不同光降解条件(pH、载气和光照波段)对 THA 的光降解过程的影响. 结果表明, THA 含有 4 种荧光组分, 其中 C1~C3 均为类腐殖质, 占总荧光强度 83.64%, C4 占比 16.36%, 为类蛋白质物质. 在 500 W 汞灯的照射下, THA 分子量逐渐降低, 10 h 后 DOC 浓度降低 44.5%,  $a_{280}$  随光照时间的增加逐渐减少, CDOM 含量较初始大幅度下降; 而 FDOM(以荧光组分强度表示)总体趋势表现为先增加后下降. 相对于弱碱性的环境(pH=8.0), 弱酸性环境(pH=6.0)更有利于 THA 的光化学过程. 氧气的存在很大程度上促进了 DOM 光化学转化过程, 通入空气的条件下  $a_{280}$  的降解速率是氮气条件下的 3.25 倍. 在不同光波段的实验下表明, 可见光和紫外光对 THA 降解的贡献差异较大, 紫外光波段的表观光子降解率( $\eta$ )约为可见光的 5~11 倍. 结果表明在气候变化背景下, 亚高山湖泊中 DOM 的光化学降解将可能加快, 亚高山湖泊在碳循环中的作用可能增强.

**关键词:** 溶解性有机质; 光降解; 表观光子降解率; pH; 可见光/紫外光; 氧气; 天才湖

## Photodegradation of humic acid from the surrounding soils of a sub-alpine Lake Tiancai\*

An Shilin<sup>1,2</sup>, Luo Chunyan<sup>1,2</sup>, Chen Yu<sup>1,3</sup> & Du Yingxun<sup>1\*\*</sup>

(1: Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China)

(2: University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, P.R.China)

(3: Administrative Committee of Jiangsu Rudong Economic Development Zone, Nantong 226400, P.R.China)

**Abstract:** Dissolved organic matter (DOM) in lakes is ubiquitous and plays an important role in the aqueous ecosystem. DOM in sub-alpine lakes is dominated by the terrestrially-derived humic acid in the soil. Photodegradation is an important transformation process of DOM because of its strong light absorption, changing the form of carbon, nitrogen, phosphorus. Under the scenario of climate warming, DOM concentration, pH, dissolved oxygen and solar radiation in subalpine lakes may change. However, the effects of these environmental changes on DOM photodegradation in sub-alpine lakes are still unclear. In this paper, the photodegradation of allochthonous DOM in a sub-alpine lake—Lake Tiancai (located 200 m below the tree line) were studied. Firstly, the humic acid (THA) was extracted from the soil around Lake Tiancai. Then the photodegradation of THA was investigated at different light bands (ultraviolet or visible light) and different pH conditions. The results showed that four components were identified by excitation-emission matrix fluorescence coupled with parallel factor analysis (EEM-PARAFAC), including C1–C3 were humic-like fluorescence, accounting for 83.64% of the total fluorescence intensity, and C4 was protein-like substance, accounting for 16.36%.

\* 2021-05-13 收稿; 2021-08-31 收修改稿.

国家自然科学基金项目(41971139, 41930760, 41671099)资助.

\*\* 通信作者; E-mail: yxdu@niglas.ac.cn.

Under the irradiation of 500 W mercury lamp, the molecular weight of THA decreased gradually and DOC concentration decreased by 44.5% after 10 h. The value of  $a_{280}$  (a proxy for colored dissolved organic matter (CDOM)) decreased gradually with the irradiation time; while the fluorescent dissolved organic matter (FDOM) showed an overall trend of increasing at first and then decreasing. Compared with the weakly alkaline media (pH=8.0), the weakly acidic media (pH=6.0) facilitated for the photochemical process of THA and acidification may further promote DOM degradation. Oxygen played a crucial role in DOM photochemical reaction as the pseudo-first-order kinetic constant of  $a_{280}$  in the presence of oxygen was 3.25 times that in the absence of oxygen. The ultraviolet light was much more efficient for THA degradation than visible light. The apparent quantum degradation ratios ( $\eta$ ) of ultraviolet light were about 5–11 times that of visible light. This result of this study suggested that under the scenario of climate change, the photodegradation of DOM in sub-alpine lakes might accelerate, enhancing the role of sub-alpine lakes in the carbon cycle.

**Keywords:** Dissolved organic matter; photodegradation; apparent quantum degradation ratio; pH; visible/ultraviolet light; oxygen; Lake Tiancai

溶解性有机质(DOM)是水生态系统中普遍存在的一种非均相天然有机质混合物,根据其来源的不同可分为外源和内源性有机质。外源 DOM 主要指流域陆地生态系统产生,经地表径流进入湖泊;而内源 DOM 则是湖泊中浮游植物、沉水植物和细菌等在生长过程分泌或死亡过程分解产生<sup>[1]</sup>。DOM 在湖泊生态系统中具有重要作用和意义,主要表现在:(1)DOM 富含的大量碳、氮、磷生源要素,可以通过被微生物利用进入到食物网中,在水生生态系统物质循环和能量流动中扮演重要的角色<sup>[2]</sup>。(2)DOM 中的吸光物质即有色溶解有机质(CDOM)是水体中一类重要的光吸收物质,其能显著改变水下光场,减弱 B 波段紫外光(UV-B, 280~320 nm)进入深层水体,从而保护水生生物的正常生长发育<sup>[3]</sup>;(3)DOM 是全球重要的碳库之一(700 Pg C),其从陆地、内陆水体到海洋的迁移转化是全球碳循环的重要组成部分。内陆水体接纳陆地碳输入量达5.1 Pg/a,占陆地固碳通量的 70%;每年内陆水体排入大气、输入海洋和埋藏的碳通量分别为 3.9、0.9 和 0.6 Pg/a<sup>[4]</sup>。因此,了解内陆水体 DOM 如何转化为 CO<sub>2</sub>的过程对于计算本地的碳通量和预测未来气候条件下内陆水域的 CO<sub>2</sub>的排放是十分必要的。

亚高山湖泊是指位于树线以下的高海拔湖泊,由于对全球气候变化具有较强的敏感性,此类湖泊正受到广泛关注<sup>[5-6]</sup>。亚高山湖泊受人类活动干扰少,营养盐浓度普遍较低,因此内源溶解性有机质产生量较少;而由于其位于树线下,流域森林覆盖率高,土壤中含有丰富的腐殖质<sup>[7]</sup>,这些腐殖质随地表径流进入湖泊,是该类湖泊 DOM 的主要来源。腐殖酸在可见光波段有较强的吸收,导致该类湖泊的水色通常呈棕色<sup>[7]</sup>,容易发生光化学转化。前期的研究发现<sup>[8]</sup>,光化学过程使亚高山湖泊——天才湖湖水的 DOM 迅速分解,在 4 d 的原位光照实验中,40%的溶解性有机碳(DOC)发生了矿化。其中光降解过程能使腐殖质类物质转化为低分子量的酸和醛,增加了生物可利用性<sup>[9-10]</sup>。

溶解性有机质的光化学转化途径有 2 种,一是直接光解,指其中 CDOM 吸收光子后,形成激发态 CDOM (\*CDOM),其发生苯环破裂、双键断裂而使结构产生变化<sup>[11-12]</sup>;二是间接降解,是指 \*CDOM 和溶解氧(DO)发生一系列的电子转移反应,形成活性氧物质(ROS),如羟基自由基、活性氧自由基和双氧水等,这些 ROS 和 DOM 发生氧化反应,使大分子结构 DOM 转化成小分子物质,生成小分子有机酸<sup>[13]</sup>;或使其转化为多羟基芳香类物质,增加了其生物可利用性。因此,对这 2 种反应途径产生影响的环境条件,都一定程度控制着 DOM 的光降解过程。以往的研究表明,光照条件(包括强度、频率)<sup>[14-15]</sup>、pH<sup>[16]</sup>和溶解氧的存在<sup>[12, 17]</sup>与否对 DOM 的光化学过程有显著影响:相较于可见光区,紫外光区波长短,能量高<sup>[18]</sup>,在相同条件下更易于激发光敏化反应,从而 DOM 光解效果明显<sup>[18-20]</sup>。pH 和溶解氧均对 ROS 的产生过程有影响:溶解氧的存在能促进 ROS 的产生和 DOM 的光降解<sup>[12]</sup>;而 pH 除影响 ROS 的产生外,还影响着 DOM 的存在形式<sup>[16]</sup>;因此 pH 对有机质光解的影响并不统一。

近年来,全球气候变化(降水增多和气温升高)引起的陆地植被盖度的增加,将使亚高山湖泊 DOM 浓度大幅增加<sup>[21-23]</sup>;这些外源 DOM(腐殖酸)输入对湖泊生态系统的可能影响与其在湖泊中的迁移转化过程密切相关。外源 DOM 通常被认为是难以被微生物降解<sup>[24]</sup>,光化学转化是其在自然界中的主要转化途径。迄今为止,亚高山湖泊 DOM 光解研究多集中在不同波段条件对 DOM 降解的影响及其光解对 DOM 性质的影

响<sup>[25]</sup>;而不同波段的光化学转化效率缺乏定量研究,一些重要影响因素如 pH、DO 对光解过程的影响研究依然有限。而大量外源 DOM 中腐殖酸的输入可能导致该类湖泊的酸化<sup>[23]</sup>,全球气候变暖导致湖泊温度升高,湖水中 DO 浓度相对降低<sup>[25]</sup>,在湖水低氧或缺氧状态下 DOM 的光降解过程可能将会受到较大限制<sup>[12,17]</sup>;ROS 生成速率降低导致光敏化反应减弱从而使得 DOM 分解速率降低。同时气候变暖导致的浮游藻类生长的变化也会相应引起湖水中 DO 的变化<sup>[26-27]</sup>,进而影响湖泊 DOM 的光解过程。因此,本研究以亚高山湖泊周边土壤腐殖酸为研究对象,进行室内受控实验,通过设置不同的 pH 值、不同的光照波段(可见光(Vis)、紫外光 A(UVA)和紫外光 B(UVB))以及不同的载气条件(空气、氮气、不通气),深入研究腐殖酸(THA)在不同环境条件下可能存在的降解情况和产物的变化,并提出以表观光子转化效率(每摩尔光子能使 THA 发生转化的程度)定量比较不同波段太阳光的光子转化率,为天才湖 DOM 的光解过程提供可靠的基础数据,同时为天才湖及其他亚高山湖泊 DOM 转化和碳元素的迁移研究提供数据支撑;有助于揭示气候变化框架下,外源有机质输入对湖泊生态系统的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 THA 的采集与提取

位于云贵高原老君山的天才湖(26°38'4.57"N,99°42'59.21"E),属典型亚高山湖泊,其海拔约 3880 m,位于树线以下约 200 m<sup>[8]</sup>,流域年均气温 14.0℃,年降水量约 800 mm,年光照时长达 2166 h(数据来源 <http://data.cma.cn/>)。湖水的补充来源主要包括大气降水、地表溪流和泉水等,周边植被以铁杉林和高山杜鹃灌丛为主,土壤中富含的大量有机质常随地表径流进入水体,属腐殖质湖泊<sup>[28]</sup>。天才湖营养水平低,经测定<sup>[8]</sup>,2013 年 6 月湖泊总氮、总磷和叶绿素 *a* 浓度分别为 0.54 mg/L、14.4 μg/L 和 1.5 μg/L。

于 2013 年 6 月采集天才湖岸边 50 m 范围内的表层(5 cm 以上)土壤,冷冻干燥储存。依照国际腐殖物质学会方法提取 THA(<http://humic-substances.org/>)。提取过程如下:将土样去根,风干碾磨后,经 2.0 mm 的筛子,在室温下用 1.0 mol/L 盐酸将样品 pH 值调至 1~2;用 0.1 mol/L 盐酸稀释,得比例为 1.0 g 干样品:10 mL 液体的悬浮液。将该悬浮液放入摇床震荡 1 h,低速离心分离上清液和沉淀。将沉淀用 1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液中和至 pH=7.0,在氮气氛围下加入 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液,得比例为 1.0 g 干样品:10.0 mL 液体得悬浮液,将其震荡 4 h 后,收集上清液。用 6.0 mol/L 盐酸酸化上清液至 pH=1.0,静置 12~16 h,离心得粗制腐殖酸固体。加入 0.1 mol/L 氢氧化钾溶液溶解粗制腐殖酸,高速离心以除去悬浮固体。而后加入 6.0 mol/L 盐酸至 pH=1.0,静置 12~16 h,离心并弃去上清液。在塑料容器中,加入 0.1 mol/L 盐酸/0.3 mol/L 氢氟酸溶液,室温下震荡 12 h。离心并重复盐酸/氢氟酸处理,直至灰分含量为 1.00% 以下。最后利用透析方法去除 Cl<sup>-</sup> 后冷冻干燥,得纯化 THA。

### 1.2 THA 的光化学反应

本降解反应装置为南京胥江机电厂制备的 XPA-7 多试管搅拌型光反应仪。可调型光源(汞灯)置于有流动自来水冷却的石英冷阱中,冷阱外不放置滤光片,反应在汞灯光激发下进行。反应容器为 50.0 mL 石英管,与光源距离约为 5.0 cm,整个反应装置处于暗箱中。

将 50.0 mL 22.5 mg/L 的 THA 溶液分别置于 10 支石英管中,滴加盐酸/氢氧化钠溶液调节 pH 直至 6.0 或 8.0。检查光源、循环冷却水后,将 10 支石英管放入光化学反应仪中,功率调至 500 W,打开循环冷却水,开启光源,反应过程中温度保持在(28±0.5)℃。光照反应过程中反应管绕光源匀速旋转,使各反应管接受光强尽量保持一致。在不同的反应时间停止光照,取出 1 个石英管。样品经 0.22 μm 的滤膜过滤后,冷藏,在两周内进行 DOC 浓度、紫外-可见光全波扫描(UV-Vis)及三维荧光光谱(EEM)分析。利用滤光膜进行不同光波段下 THA 的光降解反应实验:将石英冷阱分别以不同滤光膜包裹:Vis+UVA(透过可见光和 UVA(320~400 nm))、Vis(仅透过可见光),pH 调至 8.0,其余实验步骤保持不变。不同载气条件下 THA 的光降解反应:反应过程中,持续向反应管内通入高纯氮气、空气或不通气。持续通氮气条件下可认为 DO 为 0,持续通空气条件下 DO 浓度约 10~11 mg/L;不通气时反应溶液与大气相通,DO 浓度约为 8 mg/L;pH 调至 8.0,其余实验步骤保持不变。

因前期实验表明<sup>[8]</sup>,溶解性有机质的室内模拟光化学转化实验的有机质转化率的平均误差仅为 2.3%;

加上提取的 THA 量较少,故本研究未进行平行实验.

### 1.3 THA 的分析方法

1.3.1 紫外-可见吸收光谱分析 (UV-Vis) 采用 Lambda 35 (PerkinElmer) 紫外-可见吸收光谱仪,波长扫描范围 200~800 nm, 空白参比选用 Milli-Q 水. 通过一定波长下的吸光度计算该波长下的吸收系数:

$$a_{\lambda'} = 2.303 A_{\lambda'} / L \quad (1)$$

式中,  $a_{\lambda'}$  为校正波长  $\lambda$  下的吸收系数 ( $\text{m}^{-1}$ ),  $A_{\lambda}$  为波长  $\lambda$  下的吸光度,  $L$  为光程路径 (0.01 m).

$$a_{\lambda} = a_{\lambda'} - a_{750} \lambda / 750 \quad (2)$$

由于过滤后可能留有颗粒物质会引起光散射,故通过校正散射效应得订正后式(2),即  $a_{\lambda}$  为校正后波长  $\lambda$  下的吸收系数 ( $\text{m}^{-1}$ ).

1.3.2 三维荧光光谱分析 (EEMs) 本实验中使用日立 F-7000 荧光光谱仪 (Hitachi-High-Technologies) 对 THA 进行光谱分析测定,仪器参数选用发射波长 (Em) 为 250~550 nm,步长 1 nm;激发波长 (Ex) 200~450 nm,步长 5 nm. 空白参比选用 Milli-Q 水. 利用光降解实验获得的 (48 个) 样品的 EEM 数据建立 EEM-PARAFAC 模型. 模型建立前,对三维荧光光谱进行校正:①根据紫外-可见吸收光谱的数据进行内滤效应校正<sup>[29]</sup>;②以 Milli-Q 水作为空白扣除;③利用 Milli-Q 水的拉曼单位进行归一化处理 (R.U.) 校准荧光强度的变化. 利用 DOMFluor 工具箱在 MATLAB R2008a 软件中获得四组分模型 (C1~C4, 图 1), 验证模拟结果的可靠性通常使用随机初始化 (random initialization) 和折半分析法 (split-half analysis).

组分如下: C1 组分激发波长 < 275 nm, 发射波长最大值出现在 426 nm 处,被认为是一种广泛存在的陆源产生的类腐殖质<sup>[30-32]</sup>. C2 组分最大的激发波长在 255 nm 处,最大发射波长为 502 nm,属土壤淋溶液,为类腐殖质<sup>[33-35]</sup>. C3 组分在 335 和 464 nm 处分别存在激发最大值、发射波长最大值,属类腐殖质<sup>[35]</sup>. C4 组分的最大激发和发射波长分别为 275 和 304 nm,被认为属类蛋白质物质<sup>[36-38]</sup>. 初始 THA 中, C1~C4 组分的相对丰度分别为 35.91%、46.00%、1.73% 和 16.36%, 其中 C1、C2 是 THA 荧光组分的主要组成.

1.3.3 光谱指标 研究中采用 280 nm 处的吸收系数  $a_{280}$  表示 THA 芳香性组分的浓度,其值减小则溶液芳香性组分的浓度逐渐变小,物质芳香基团逐渐消失<sup>[2, 8]</sup>.  $E_2/E_3$  为 250 nm 和 365 nm 处吸收系数的比值、其值与相对分子质量大小呈反比<sup>[39]</sup>. 光谱斜率  $S_{275-295}$  表示 275~295 nm 处的斜率,该值常用来表示水中 CDOM 的光漂白过程对应的分子量变化,其值越大,溶液中所含分子量越小<sup>[40]</sup>.  $\text{SUVA}_{254}$  为 254 nm 处的吸光度与 DOC 比值 (单位:  $\text{L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$ ), 数值越大则表明其芳香化程度高<sup>[41]</sup>. 经测定, THA 的  $\text{SUVA}_{254}$  为 5.09  $\text{L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$ ,  $S_{275-295}$  为 0.01, 说明天才湖周边土壤腐殖酸腐殖化程度较大,分子量较大.

1.3.4 光子通量 汞灯光源传递能量的本质为光子的传递,单位时间内进入溶液中的光子数表示为光子通量. 已知 500 W 汞灯在不同透光膜下的透光强度  $L$  及膜透光率  $T$ , 则汞灯在覆膜条件下发光强度为:

$$L_1 = L \cdot T \quad (3)$$

该波长下 1 个光子的能量  $Q$  (J) 为:

$$Q = h \cdot c / \lambda \quad (4)$$

由式(3)和(4)可得出单位面积光子通量  $F_0$  ( $\text{mol photons}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{nm})$ ):

$$F_0 = \frac{L_1}{Q \cdot Na} \quad (5)$$

考虑到光程内 ( $D$ , 石英管直径) 溶液吸收光子的衰减<sup>[42]</sup>, 溶液光子通量  $F$  ( $\text{mol photons}/(\text{s} \cdot \text{nm})$ ):

$$F = F_0 \cdot S [1 - \exp(-a_{\lambda} \cdot D)] \quad (6)$$

式中,  $L$ 、 $L_1$  分别指汞灯自然、覆膜条件下的发光强度,  $\text{mW}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm})$ ;  $T$ : 膜透光率;  $h$ : 普朗克常量,  $6.626 \times 10^{-34} (\text{J} \cdot \text{s})$ ;  $c$ : 光速,  $2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ ;  $Na$ : 阿伏伽德罗常数,  $6.02 \times 10^{23}$ ;  $S$  为石英管水平方向上截面积,  $0.0045 \text{ m}^2$ ;  $D$ : 石英管直径,  $0.03 \text{ m}$ .

1.3.5 表观光子转化率 采用表观光子转化率来定量不同光照波段 (Vis、UVA 和 UVB) 对 THA 光解的效率<sup>[12]</sup>. 采用吸收系数  $a_{280} (\text{m}^{-1})$  表征 THA 的光解效率, 在本研究中, 表观光子转化率表征每摩尔光子能使吸收系数  $a_{280}$  减少的程度. 不同波长下表观光子转化率不同, 设可见光表观光子降解率为  $\eta_{\text{Vis}}$ , UVA 波段的表观光子降解率为  $\eta_{\text{UVA}}$ , UVB 膜波段的表观光子降解率为  $\eta_{\text{UVB}}$ , 以  $\Delta a_{280}$  表示 THA 光解反应前后浓度变化, 光

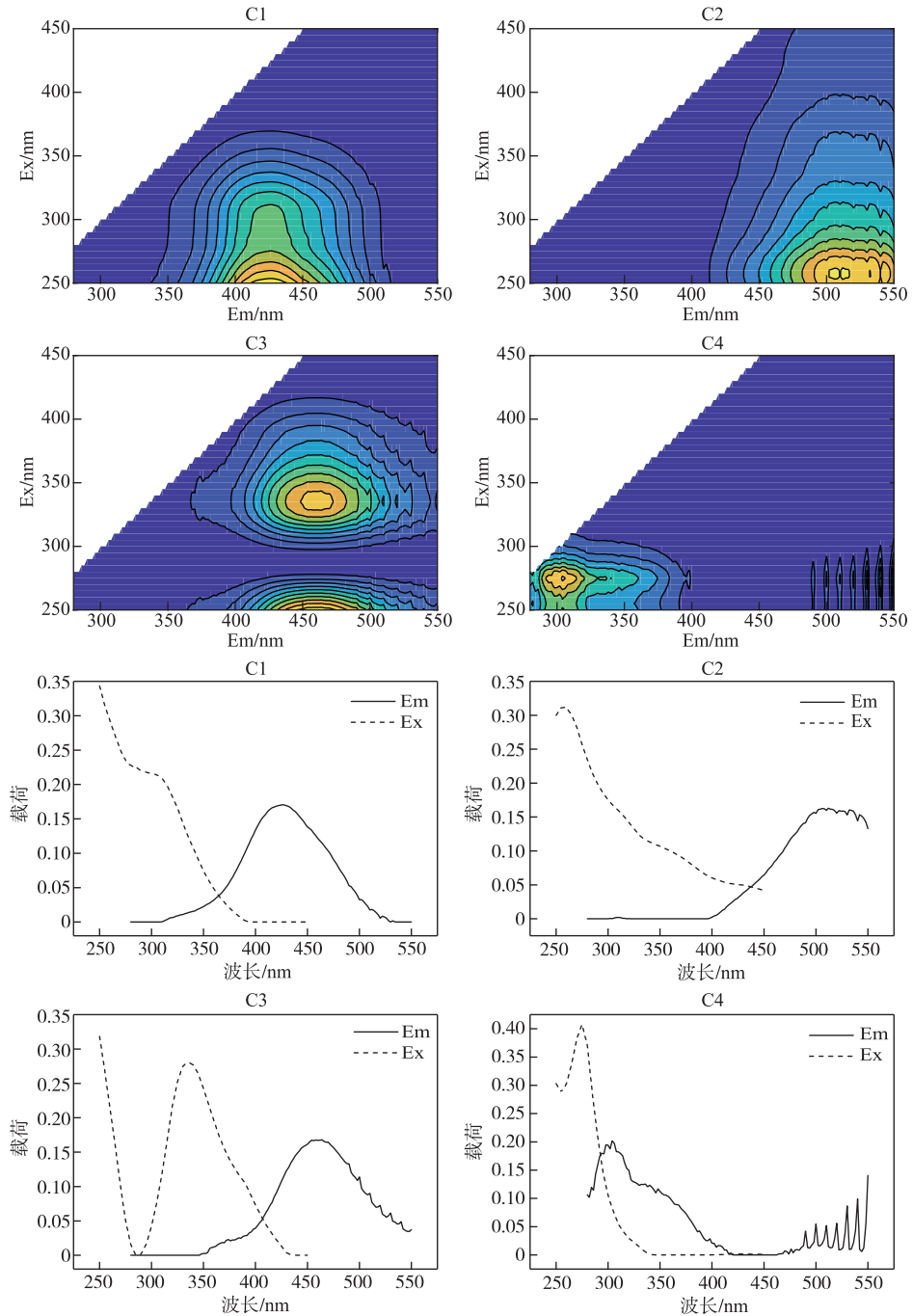


图1 C1~C4组分三维荧光图及相应的激发、发射特征谱图

Fig.1 Three-dimensional fluorescence images of C1-C4 components and corresponding excitation and emission characteristic spectra

照时间  $t = 10$  h, 可得如下等式:

$$F_{\text{Vis}} \cdot t \cdot \eta_{\text{Vis}} + F_{\text{UVA}} \cdot t \cdot \eta_{\text{UVA}} + F_{\text{UVB}} \cdot t \cdot \eta_{\text{UVB}} = \Delta a_{280} \quad (7)$$

### 1.4 统计分析

不同 pH、不同光波段、不同载气对 THA 降解的影响采用均值检验分析,  $P < 0.05$  表示显著差异,  $P > 0.05$  表示无显著差异.

## 2 结果与分析

### 2.1 THA 的光化学降解行为研究

图 2a、b 显示了 THA 在光降解过程中的 UV-Vis 吸收光谱变化及 DOC 浓度的变化, 可以看出 THA 在 280 nm 紫外区有较强吸收, 此吸收峰常表示有机质芳香基团; 随着光照时间的增加, THA 的吸收光谱在紫外区吸收能力逐渐降低. DOC 随着光照时间的增加不断减少, 在光照 10 h 后, DOC 由初始的 8.69 mg/L 下降到 4.82 mg/L, 降解率达 44.49%. 图 2c 表示 THA 的  $E_2/E_3$  及  $S_{275-295}$  的变化情况, 其代表了分子量的改变. 在光照反应过程中,  $E_2/E_3$  逐渐增大, THA 分子量逐渐减小, 在 8 h 时  $E_2/E_3$  值达到峰值 4.19,  $S_{275-295}$  变化情况与之一致.

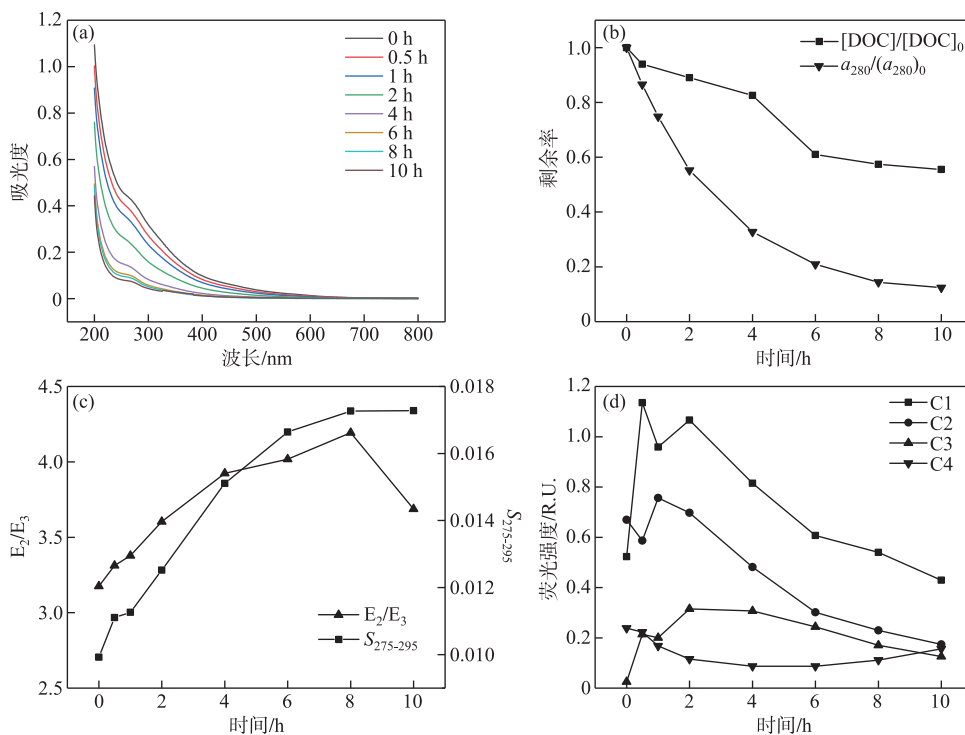


图 2 光降解过程中 THA 的 UV-Vis 光谱(a)、DOC 浓度和  $a_{280}$ (b)、 $E_2/E_3$  和  $S_{275-295}$ (c)、荧光组分强度变化(d) (THA 初始浓度为 22.5 mg/L,  $T = 25^\circ\text{C}$ , 500 W 汞灯, pH = 8.0)

Fig.2 Changes in UV-Vis absorption spectrum (a), DOC concentration and  $a_{280}$ (b),  $E_2/E_3$  and  $S_{275-295}$ (c), EEM-PARAFAC(d) during the photodegradation of THA (Initial concentration of THA = 22.5 mg/L,  $T = 25^\circ\text{C}$ , 500 W mercury lamp, pH = 8.0)

图 2c 显示了 THA 中的 4 种荧光组分的变化, C1、C2 和 C3 均属类腐殖质, 其变化具有一定的相似性, 随着光反应的进行 3 种组分含量呈现先上升后下降的变化趋势, 出现最大值的时间点略有差异, C1 最大值产生时间点为光照后 0.5 h, C2 为 1 h, C3 为 2 h 出现峰值. 光反应进行 10 h 后, C1 降解 17.31%, C2 降解 74.63%, C3 增加 333.33%. C4 组分类蛋白质物质, 随光反应的进行先迅速降低, 而后略微升高, 最小值出现于光照 6 h 后, 光照 10 h 后 C4 降解 45.83%.

## 2.2 pH 对 THA 的光化学降解影响

THA 在 pH=6.0 和 pH=8.0 溶液中的降解显示(图 3),在 280 nm 下吸收率的变化情况,随着反应时间的增加,THA 浓度逐渐降低.相较于 pH=8.0 的体系,THA 在 pH=6.0 溶液中的降解更快( $P<0.05$ ),在反应 2 h 后表现明显,在  $t=4$  h 时,pH=6.0 的 THA  $a_{280}$  减少 77.29%,较 pH=8.0 情况多降解 10.05%.而在反应达到 10 h 后,pH=6.0 的 THA  $a_{280}$  减少 95.80%,较 pH=8.0 情况多降解 8.17%.其  $a_{280}$  降解速率满足拟一级动力学方程,pH=8.0、6.0 的反应动力学常数分别为 0.220、0.319 ( $R^2=0.98、0.99$ ).pH=6.0 的  $E_2/E_3$  的增加(即分子量减小)比 pH=8.0 的快,两者存在差异显著( $P<0.05$ ),反应达到 10 h 时,分子量进一步减小, $E_2/E_3$  达到 5.58.  $S_{275-295}$  的变化程度同样印证了 THA 分子量大小变化.

图 4 中显示了 2 种 pH 条件下 THA 4 种 EEM-PARAFAC 组分变化,可以看出在不同 pH 条件下,C1~C4 组分呈现相似的变化趋势:两种 pH 条件下,除 C3 外,各组分随时间的变化不存在显著差异;但光照反应 10 h 后 EEM-PARAFAC 的含量存在较大差异(表 1).由于溶液 pH 对物质的荧光强度有影响,两种 pH 条件下 4 种组分的初始荧光强度有所差异(表 1);因此,以降解率来判别 pH 对降解的影响.

pH=8.0 的体系 C1、C2、C4 组分在光照结束后含量分别降低 17.31%、74.63%、45.83%,而 C3 组分有所升高(0.03 R.U. 升至 0.13 R.U.). 光化学反应开始前组分 C1、C2 占据最主要部分,反应结束后,C1 组分占比 50.00% 为主导,其他 3 种组分差异不大.与 pH=8.0 的体系不同的是,pH=6.0 的溶液中 THA 的 4 种组分 C1~C4 降解率分别为 83.15%、93.48%、50.00%、64.00%,其 C3 组分含量并未升高,C1、C2、C4 组分降解程度更大,在反应开始 THA 以组分 C1 和 C2 占比最大,但反应结束后,以 C1 组分占比 34.89%,C4 组分占比 41.86% 为主导.由此可以看出,溶液 pH 对荧光组分的降解效果有较大影响,并且在特定 pH 条件下可以促进组分间的相互转化从而使之含量升高.

## 2.3 氧气影响

DO 是光化学反应过程中的重要影响因素.反应过程持续通氮气可认为 DO 为 0,不通气时反应溶液与大气相通,反应过程持续通空气可认为 DO 过饱和;在载气实验中 THA 的降解效果与无载气实验产生较大差异,如图 5 所示.在通入氮气的情况下,THA 降解较慢,光照 4 h THA  $a_{280}$  仅降低 30.1%,光照结束后  $a_{280}$  降低 67.5%,低于无载气条件 20.1%,其降解程度最小( $P<0.05$ ).而在通入空气的情况下,THA 降解速率显著大于无载气和氮气的条件( $P<0.05$ ),反应 4 h  $a_{280}$  降低 76.3%,光照结束后  $a_{280}$  降低 97.2%,相较于无载气条件下 THA 多降解 9.6%.同时  $a_{280}$  降解速率满足拟一级动力学方程,其动力学常数分别为 0.220(无载气)、0.345(空气)、

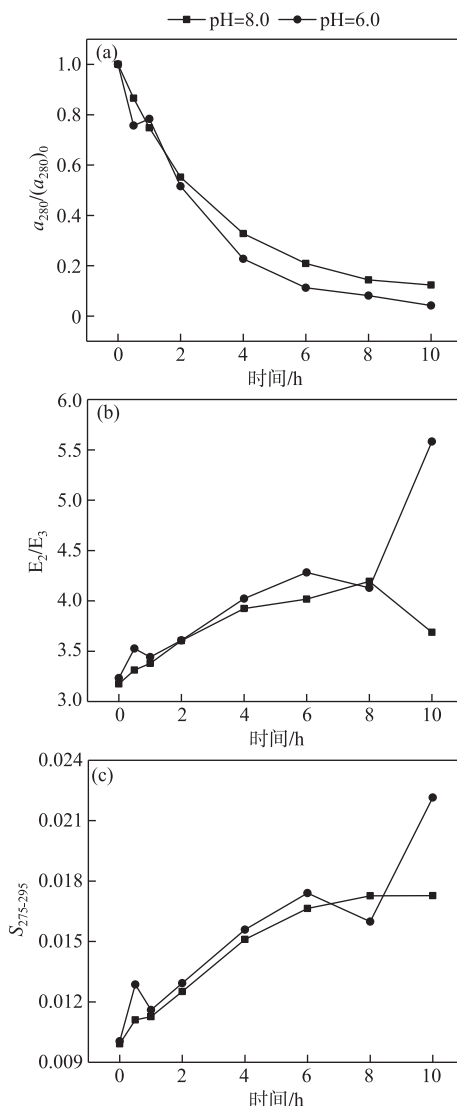


图 3 不同 pH 体系中 THA 的  $a_{280}/(a_{280})_0$  (a)、 $E_2/E_3$  (b) 和  $S_{275-295}$  (c) 的变化 (THA 初始浓度 = 22.5 mg/L,  $T=25^{\circ}\text{C}$ , 500 W 汞灯)  
Fig.3 Changes in  $a_{280}/(a_{280})_0$  (a),  $E_2/E_3$  (b) and  $S_{275-295}$  (c) during the photodegradation of THA under different pH conditions (Initial concentration of THA=22.5 mg/L,  $T=25^{\circ}\text{C}$ , 500 W mercury lamp)

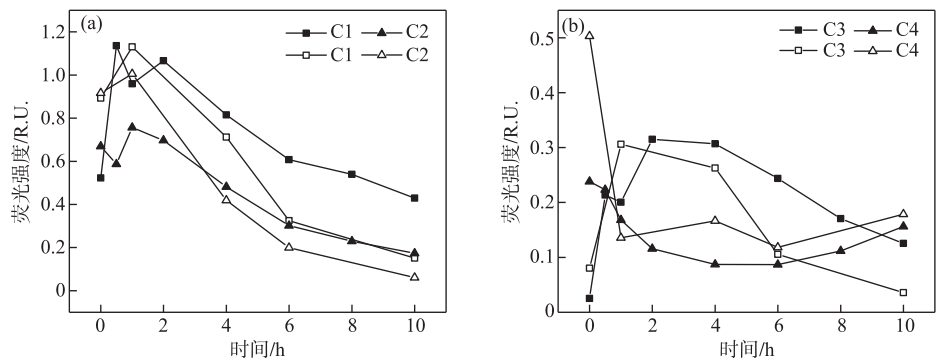


图4 pH=8.0(实心)和pH=6.0(空心)条件下C1~C4的光降解变化  
(THA 初始浓度=22.5 mg/L,  $T=25^{\circ}\text{C}$ , 500 W 汞灯)

Fig.4 Changes of photodegradation of C1~C4 under pH=8.0 (solid) and pH=6.0 (hollow)  
(Initial concentration of THA=22.5 mg/L,  $T=25^{\circ}\text{C}$ , 500 W mercury lamp)

表1 不同pH条件下C1~C4组分变化

Tab.1 Changes in the fluorescent intensity and the relative abundance of C1~C4 components

pH	组分	初始强度/ R.U.	各组分含量 占比/%	反应结束 强度/R.U.	各组分含量 占比/%	降解 比例/%
8.0	C1	0.52	35.91	0.43	50.00	17.31
	C2	0.67	46.00	0.17	19.76	74.63
	C3	0.03	1.73	0.13	15.12	-333.33
	C4	0.24	16.36	0.13	15.12	45.83
6.0	C1	0.89	37.24	0.15	34.89	83.15
	C2	0.92	38.49	0.06	13.95	93.48
	C3	0.08	3.35	0.04	9.30	50.00
	C4	0.50	20.92	0.18	41.86	64.00

0.106(氮气)( $R^2=0.98, 0.91, 0.93$ ). 同样地,在通入氮气时, $E_2/E_3$ 增长缓慢,光照10 h仅达到3.81,在通入空气时 $E_2/E_3$ 增长迅速,在10 h达到6.81.  $S_{275-295}$ 反映了同样的规律.

在通入载气的条件下,可以明显看出在有无氧气的条件下,THA的组分变化情况差异较大,如图6所示.与不通气实验组相比,通入氮气条件下C1含量增加31.41%,空气条件下C1降解79.11%.而C2组分在有无载气的条件下呈现相同的变化趋势,空气条件下降解96.92%,而氮气条件下仅降低51.97%,少于无载气条件22.09%.对于C3组分,无载气条件下在光照2 h时达到最大值0.32 R.U.,而后迅速分解,光照结束后其含量增加4倍左右;而在通入氮气时,达到最大含量0.24 R.U.的时间为4 h,随后缓慢下降至0.20 R.U.;反观空气条件下C3含量达最大值0.27 R.U.的时间为6 h,而后迅速分解,光照10 h后含量较初始仅增加18.08%.C4含量的变化趋势存在一定的差异,在不通气的条件下,反应过程较为缓慢,总体趋势表现为先降低后升高;而通入空气的条件下,C4含量在光照初始阶段表现为含量上升,随后含量降低;氮气条件下C4的总体趋势表现为下降过程.

2.4 光波段的影响

光波段对THA的降解有很大的影响;在不加膜实验中汞灯的光源光谱见图7a,在可见光(Vis(400~800 nm))、紫外光(UVA(320~400 nm)、UVB(280~320 nm))波段均具有发射;Vis实验中,滤光膜仅可透过可见光,而Vis+UVA实验组则透过可见光和UVA.在这3组实验中,随着反应时间的增加,THA浓度均逐渐降低;在反应达到10 h后,不加膜的THA  $a_{280}$ 减少87.63%,Vis+UVA的THA  $a_{280}$ 减少12.31%,Vis的THA  $a_{280}$



减少 6.41%。 $a_{280}$  的降解速率为不加膜>>Vis+UVA>Vis, 存在显著差异 ( $P<0.05$ )。THA 降解速率满足拟一级动力学方程, 其动力学常数分别为 0.220、0.012、0.006 ( $R^2=0.98, 0.94, 0.97$ )。

图 7c 表示 THA 的  $E_2/E_3$  的变化, 在不加膜体系中反应进行较快, 在 8 h 时达到峰值, 而在加膜条件下, 仅透过可见光的体系反应程度最小,  $E_2/E_3$  值仅 3.47, Vis+UVA 体系  $E_2/E_3$  值分别为 3.92, 在不加膜与有膜的体系中  $E_2/E_3$  的变化存在显著差异 ( $P<0.05$ )。图 7d 中  $S_{275-295}$  值的变化可显示出相同的分子变化趋势。

图 8 中显示了不同光波段下 THA 组分 C1~C4 的光降解变化, 在不加膜与加膜体系下存在显著差异 ( $P<0.05$ )。不加膜时, C1 组分含量呈现先增长后降低的趋势, 达到峰值所需时间为 0.5 h, 光照 10 h 后其含量较初始降低。与之对比在 2 种覆膜条件下, C1 荧光强度在较长时间内呈增加趋势: Vis+UVA 中 C1 含量达到峰值时为光照 6 h, Vis 为 8 h, 反应 10 h 后其含量较初始分别升高 75.25%、82.88%, 随着光照时间的进一步增加其 C1 组分荧光强度略微减弱。C2 组分含量在不加膜时降解程度较大, 达到 10 h 时 C2 降解 74.24%, 而 2 种覆膜的溶液体系 C2 变化程度较小, 反应 10 h 后, Vis+UVA 中 C2 含量降低 10.80%, Vis 中 C2 降低 6.21%。C3 组分含量无膜时呈现先大幅增长后降低的变化, 反应 10 h 后增长 160.00%, 而覆膜体系中随光照增加 C3 荧光强度有所增加, Vis+UVA 体系 C3 含量增长最少, 增长 63.83%。C4 组分含量在无膜体系呈现先减少后增加的趋势, 在光照 6 h 达到最小值, 仅为初始含量的 22.17%; 在覆膜体系中呈现波动, 无明显的增加或减少的趋势。

利用实验所得汞灯光谱以及不同滤光膜透光率, 对波长  $\lambda$  进行积分可得 3 组光照实验中各波段 (Vis, UVA 和 UVB 的光子通量) (表 2)。于此同时, 将光子通量数值和 3 组光照实验  $\Delta a_{280}$  代入公式 (7), 解方程可得  $\eta_{UVB}=2143.90 \text{ m}^{-1}/(\text{mol photons})$ ,  $\eta_{UVA}=967.36 \text{ m}^{-1}/(\text{mol photons})$ ,  $\eta_{Vis}=186.05 \text{ m}^{-1}/(\text{mol photons})$ 。数据详见表 2。

### 3 讨论

#### 3.1 光化学转化过程中 DOC 浓度、CDOM 和 FDOM 的降解差异分析

THA 的初始溶液测定显示, THA 是一类腐殖化程度较高, 分子量较大, 主要成分以类腐殖质为主的有机质; 以 CDOM 和 FDOM 表征 THA 在光照条件下结构和性质的转变是现阶段常用的方法<sup>[43-45]</sup>, 但 DOM、CDOM 和 FDOM 之间既有相互联系又有较大差异, CDOM 是 DOM 的中能吸光 (有色) 的部分, 而 FDOM 又属于 CDOM 中一部分物质, 是指代一类吸收了光能之后能发出荧光的物质<sup>[45]</sup>。通常地, 采用 DOC 浓度来表征

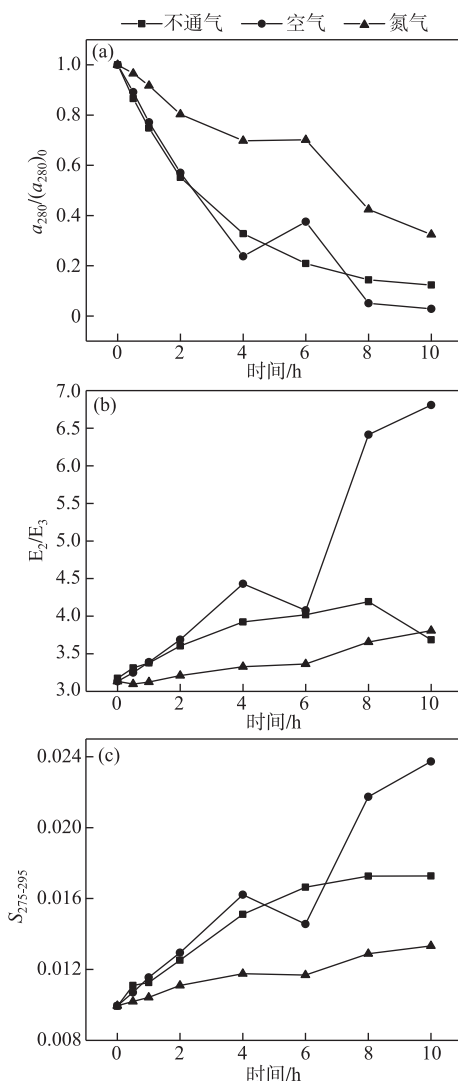


图 5 不同载气实验 THA 的  $a_{280}/(a_{280})_0$  (a)、 $E_2/E_3$  (b) 和  $S_{275-295}$  (c) 的变化 (THA 初始浓度 = 22.5 mg/L,  $T=25^\circ\text{C}$ , 500 W 汞灯,  $\text{pH}=8.0$ )  
Fig.5 Changes in  $a_{280}/(a_{280})_0$ ,  $E_2/E_3$  (b) and  $S_{275-295}$  (c) during the photodegradation of THA with different carrier gas (Initial concentration of THA = 22.5 mg/L,  $T=25^\circ\text{C}$ , 500 W mercury lamp,  $\text{pH}=8.0$ )

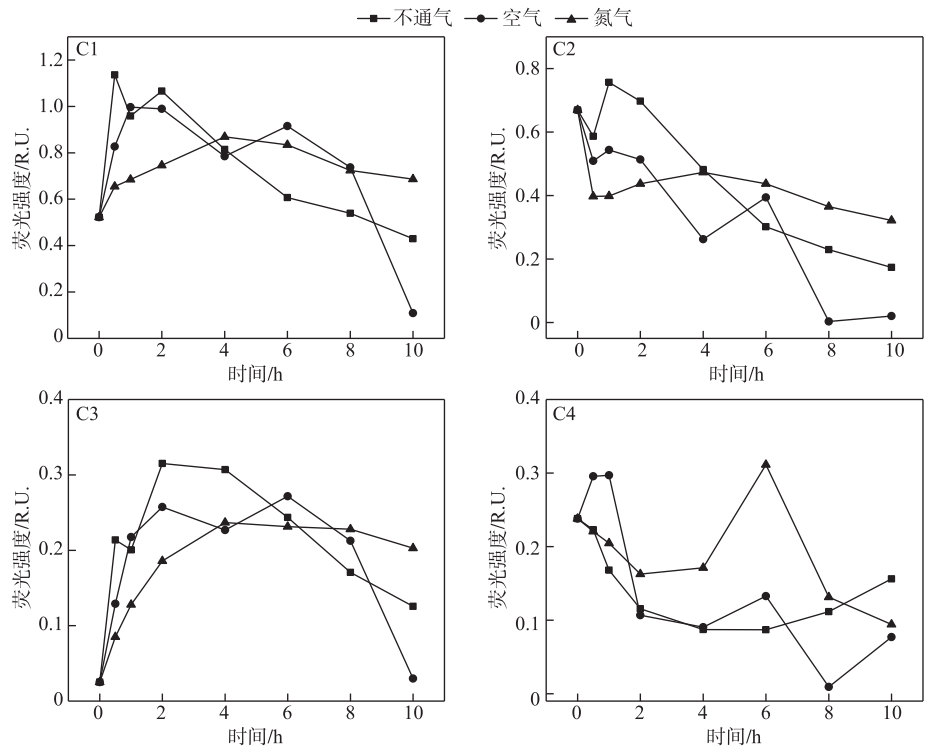


图 6 不同载气实验 C1~C4 荧光强度变化  
(THA 初始浓度 = 22.5 mg/L,  $T=25^{\circ}\text{C}$ , 500 W 汞灯, pH=8.0)

Fig.6 Changes in C1~C4 fluorescent intensity in experiments with different carrier gas  
(Initial concentration of THA = 22.5 mg/L,  $T=25^{\circ}\text{C}$ , 500 W mercury lamp, pH=8.0)

表 2 不同光照波段实验的  $a_{280}$  变化和光子通量

Tab.2  $a_{280}$  variation and photon flux in different light band experiments

滤光膜	初始 $a_{280}/\text{m}^{-1}$	终止 $a_{280}/\text{m}^{-1}$	$\Delta a_{280}/\text{m}^{-1}$	$F$ 光子通量/(mol photons/s)		
				Vis	UVA	UVB
无	89.82	11.11	78.71	$9.85\times 10^{-7}$	$6.90\times 10^{-7}$	$6.23\times 10^{-7}$
Vis+UVA	89.82	78.76	11.06	$4.71\times 10^{-7}$	$2.27\times 10^{-7}$	$5.59\times 10^{-9}$
Vis	89.82	84.06	5.76	$8.60\times 10^{-7}$	$8.25\times 10^{-9}$	$3.11\times 10^{-9}$

DOM 的量,在降解过程中,DOC 浓度的降解速率远低于 CDOM 的降解速率(图 2b),说明光降解过程中 DOM 的矿化速率低于吸光物质(以  $a_{280}$  表征)的降解速率,部分 CDOM 转化为不吸光物质而非矿化(转化为  $\text{CO}_2$ )。CDOM 与 FDOM 的变化存在明显差异(图 2):随着实验光照时长的增加, $a_{280}$  逐渐降低,较初始发生大幅度变化且并无升高现象(图 2b);研究认为,CDOM 含量下降的直接原因是吸光物质被分解<sup>[14]</sup>,比如芳香碳的分解、羧基碳的分解<sup>[46]</sup>等或者 THA 与活性氧物质结合<sup>[11,13,47]</sup>,破坏了发色基团,使得溶液吸光能力下降。而荧光组分的光反应性差异很大,比如在短暂的光照时间内,C1、C2、C3 均有升高趋势,而后随光照时间的增加而发生降解,而 C4 组分则迅速降低,随后有所增加(图 2d);研究表明 FDOM 不同组分在光解过程中是可以相互转化的<sup>[48]</sup>。光降解过程中 CDOM 的减弱较为常见<sup>[2,8,14,28,49]</sup>,但 FDOM 的增加趋势较少被捕获到。这也说明了 DOM 组成的复杂性,在不同来源 DOM 降解过程中 CDOM 与 FDOM 的变化并不均呈现统一的趋势。

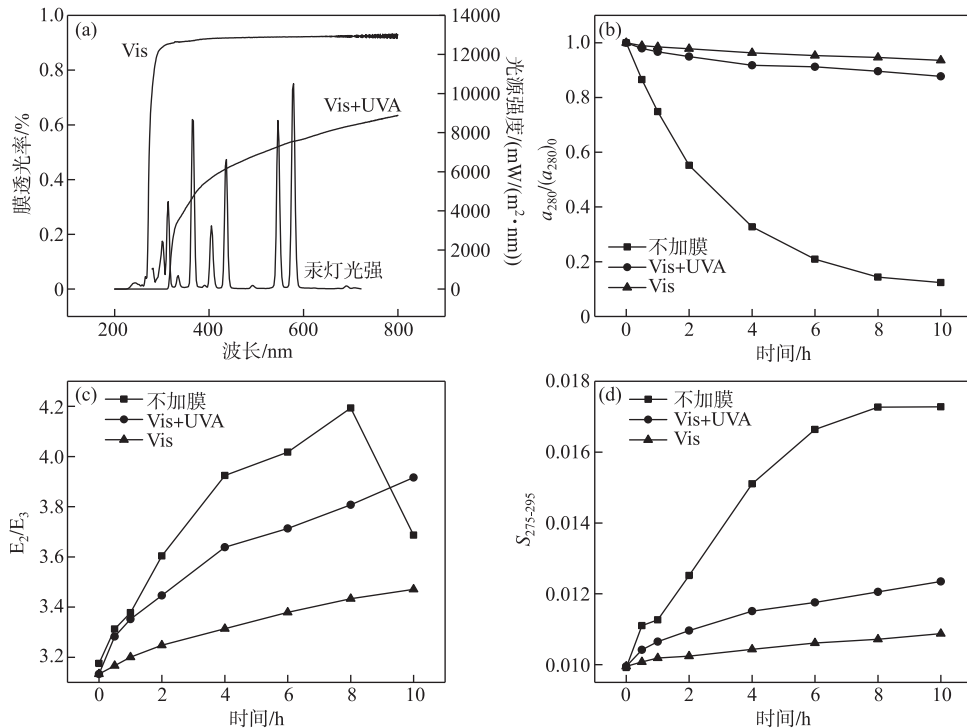


图7 汞灯光谱和滤光膜透光率(a),不同光照波段实验中  $a_{280}/(a_{280})_0$ (b),  $E_2/E_3$ (c) 和  $S_{275-295}$ (d) 的变化(THA 初始浓度 = 22.5 mg/L,  $T=25^\circ\text{C}$ , 500 W 汞灯, pH=8.0)

Fig.7 Spectroscopy of mercury lamps and transmittance of filter membranes(a), changes in  $a_{280}/(a_{280})_0$ (b),  $E_2/E_3$ (c) and  $S_{275-295}$ (d) during the photodegradation of THA in the experiments with different irradiation wavelengths (Initial concentration of THA = 22.5 mg/L,  $T=25^\circ\text{C}$ , 500 W mercury lamp, pH=8.0)

### 3.2 酸性介质有利于 THA 的光化学过程

本研究结果显示,相对于弱碱性介质(pH=8.0),弱酸性介质(pH=6.0)更有利于 THA 的光化学降解(图3)。与此同时,THA 的荧光组分亦受到溶液介质酸碱度的影响。在光照结束后,除 pH=8.0 的 C3 组分含量升高,其余组分均降解减少,并且在 pH=6.0 的反应溶液中,4 种组分降解率均大于 pH=8.0 的溶液。从以上结果得出初步结论,天才湖有机质可能更易在偏酸性反应体系中发生光解反应。

在已有关于介质的酸碱性和有机物质光化学降解的影响的研究结论并不一致。DOM 中含有大量以酸性为主的官能团(如羧基、酚羟基),这些有机酸的化学行为十分复杂<sup>[47]</sup>。首先 pH 会影响光化学过程中活性氧物质自由基(ROS)的产生,从而影响 DOM 的光解速率<sup>[48]</sup>;其次 pH 会影响物质的离子/质子化,从而影响其光活性<sup>[50-51]</sup>;而在课题组前期有关 pH 对五倍子酸的光降解速率影响的研究表明<sup>[16]</sup>,pH 的降低(pH=7 减低到 pH=5)对五倍子酸(质子化)的直接光解起抑制作用,而对 ROS 的产生和间接光解起促进作用。介质的酸碱性对直接光解和间接光解的影响可能存在相反的作用。在本研究的光化学降解中,直接光解和间接光解并存(体系中存在溶解氧可能产生 ROS),在本实验 pH 范围内(6~8),pH 的减低使总的光解效率增加,这可能说明在该范围内,因 pH 减低对间接光解的促进作用大于对直接光解的抑制作用。也说明了间接光解(ROS 的氧化)在 THA 光降解过程中的重要贡献。

近半个世纪来,气温变化导致的多年冻土退化、流域植被变化等使得很多湖泊中接受了更多的外源 DOM<sup>[52]</sup>,有模型预测由于气温变化,挪威的 1000 个原始湖泊的 DOC 浓度在 100 年后将比现值(2.0~3.3 mg/L)提高近 65%<sup>[23]</sup>;一些腐殖质浓度高的湖泊 pH 在 5~6 之间<sup>[53]</sup>。因此,降水增多可能使亚高山湖泊接

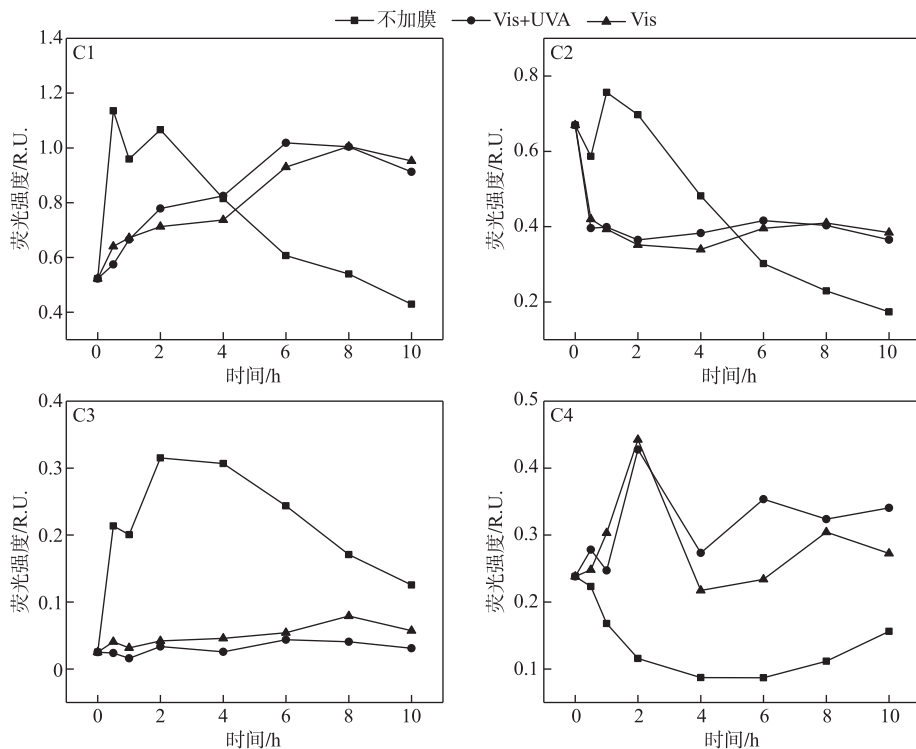


图 8 不同光照波段实验 C1~C4 荧光强度变化  
(THA 初始浓度 = 22.5 mg/L,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , 500 W 汞灯, pH = 8.0)

Fig.8 Changes in C1-C4 fluorescent intensity in experiments with different irradiation wavelengths  
(Initial concentration of THA = 22.5 mg/L,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , 500 W mercury lamp, pH = 8.0)

受更多的陆源腐殖酸<sup>[54]</sup>,从而减低湖泊的酸碱度. 本研究结果表明酸碱度的降低有利于 DOM 的光化学转化,促进光矿化,这可能会加速湖泊的碳、氮、磷物质的循环,进而影响湖泊生态的系统稳定.

### 3.3 氧气促进 THA 降解

从载气实验中可以分析出,有无氧气的参与对 THA 的分解程度有十分重要的作用. 在通入空气的实验组相较于无载气的实验组其降解程度更高,而无载气的分子降解程度又高于氮气条件下降解程度.

氧气的作用与间接氧化反应密切相关,有机质的光化学转化包括以下两种途径:大部分吸光物质,如芳香类分子在吸收光子后,发生能量转移和结构转变(如苯环破裂),生成单链的脂肪烃、有机酸以及  $\text{CO}_2$  分子,通常将这一类反应定义为直接光解反应,或称为矿化反应<sup>[13, 46]</sup>,而矿化过程中 DOM 的典型特征表现为  $\text{CO}_2$  的大量产生、CDOM 含量降低、分子量的降低等变化;而另一种存在的反应则是被定义为间接氧化反应<sup>[13]</sup>:光照过程中溶液内产生大量 ROS 物质,如单线态氧( $^1\text{O}_2$ )、超氧自由基( $\text{O}_2^-$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等,这些活性氧物质可对不吸收可见光的物质进行氧化并使其降解,例如单线态氧可能氧化和改变 DOM 的富氮部分,如游离氨基酸和结合氨基酸,并可能产生富氧脂肪<sup>[12]</sup>;这些基团可以进一步与 DOM 反应,形成部分氧化的芳香族或脂肪族化合物和低分子量有机酸;而在 Ward 等的研究中同样发现了光照过程中 CDOM 的光化学损失导致  $\text{CO}_2$  的产生,其认为 DOM 的化学组成控制其光降解过程,芳香碳、羧基碳和苯酚碳是 DOM 光解过程中参与的重要组成部分<sup>[13, 46, 55]</sup>.

在自然水体中,由于浮游植物的光合作用产生氧气,会促进光降解过程中 ROS 的产生,根据拟一级动力学常数,空气条件下  $a_{280}$  的降解速率是氮气条件下的 3.25 倍,反应结束时,各 EEM-PARAFAC 组分的荧光强度在空气条件下也较氮气条件下有较大幅度降低. 因此,间接氧化反应很可能是 DOM 在自然水体中光化学

转化的主要途径。而在天然湖泊,由于全球气温的普遍升高促使水体温度上升,水体内溶解氧浓度降低<sup>[25]</sup>;腐殖质湖泊内(如天才湖)大部分浮游藻类的光合作用受到营养盐(如氮、磷)的限制<sup>[27]</sup>,温度升高并未使其自然生产力增高<sup>[26-27]</sup>,而呼吸作用因温度的升高提高了呼吸酶的活性而增强<sup>[25]</sup>,导致湖内 DO 被进一步消耗;同时降水的增加将更多土壤有机质汇入湖泊内,微生物群落呼吸作用提高<sup>[25]</sup>,造成群落生产与呼吸比例低于 1,导致表层 DO 不饱和及湖下层呈现低氧或厌氧状态,水体内没有足够的氧气,这可能将会更加限制有机质 ROS 反应的进行<sup>[12,17]</sup>,从而大大限制 DOM 的光降解速率。有氧气参与的过程所生成的光化学产物是否不同<sup>[11]</sup>,由于本研究所采用的表征手段(吸收光谱和荧光光谱)较为粗糙,并不能看出产物结构的差异;在以后的研究中有必要采用高分辨率质谱(fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry)进行深入的研究和比较。

### 3.4 可见光和紫外光对 THA 降解的贡献

本实验的光化学模型计算显示,紫外光波段的表现光子降解率( $\eta$ )约为可见光的 5~11 倍; $\eta_{\text{UVA}}$ 为  $\eta_{\text{Vis}}$  的 5.20 倍, $\eta_{\text{UVB}}$ 为  $\eta_{\text{Vis}}$  的 11.53 倍,说明在同样辐照强度下,紫外光拥有对 DOM 更高效的降解能力。但是在自然环境中,紫外辐射仅占太阳辐射的 8%<sup>[56]</sup>。根据对天才湖表层水光谱的测定<sup>[8]</sup>,其 UVB、UVA 和 Vis 波段的能量分别为 1195.29、25582.98、328419.60 mW/m<sup>2</sup>,结合本研究计算的表现光子降解率,推测对于表层水,UVB、UVA 和 Vis 的能量对 THA 的降解贡献分别为 2.90%、27.99%、69.11%。而在表层以下的水,紫外光会发生更为强烈衰减,可见光的降解作用可能将进一步增强<sup>[57]</sup>。在水的作用下,紫外光在水体中的穿透性较弱,一般仅为几厘米到几十厘米<sup>[57]</sup>。在自然环境中,可见光对 DOM 溶解性有机质的降解不可忽略。

天然有机质从陆地转移到水中吸收太阳紫外线和可见光辐射而退化<sup>[58]</sup>。在水体环境中 DOM 的光解速率取决于量子转化率(光反应的效率)和光强<sup>[18]</sup>。从根本上说,太阳辐射的任何变化(即云量或空气污染事件的变化)都可能导致水中 DOM 光降解的变化<sup>[18]</sup>。例如,太阳辐射影响植被掉落物的降解率并增加微量气体的排放。这些自然源排放的微量气体,例如氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和卤代烃,会对对流层和平流层中臭氧的浓度产生一定的影响,而臭氧浓度的改变则会进一步增强太阳辐射<sup>[20]</sup>。由于亚高山湖泊冷水中微生物分解速度较慢,光降解对亚高山湖泊中碳循环显得尤为重要;紫外线和可见光辐射增强以及气候变化对碳循环的作用最终结果可能增加了向大气中释放的二氧化碳,从而加强了气候变化(正反馈)<sup>[18]</sup>。

## 4 结论

亚高山湖泊天才湖周边土壤中 THA 腐殖化程度高,分子量较大,含 4 种荧光组分,其中 78.45% 为类腐殖质,类蛋白质物质仅占比 21.55%。CDOM 在光化学转化过程呈减少趋势,而光化学过程中会产生荧光组分 C1、C2 和 C3,使其在反应初始荧光强度增加。紫外光存在、DO 存在与否对 THA 光化学转化过程的影响很大,对于 THA,酸性环境有利于其光解;不同光照波段实验显示,紫外光对 THA 的降解贡献虽仅占 30.89%,但紫外光波段的分解能力为可见光的 5~11 倍;在氧气的参与下,DOM 矿化程度将会更加完全。

由于亚高山湖泊中 DOM 以外源性腐殖质为主,光化学降解是在湖泊中主要的转化过程,研究结果预示着,在气候和人类活动的作用下,亚高山湖泊的光化学转化过程将会加剧,增强亚高山湖泊在碳循环中的作用;全球变暖导致的降水增多使亚高山湖泊将接纳大量的腐殖类物质,并且引起湖泊酸化;另一方面,人类活动引起的臭氧空洞使更多的紫外线进入湖泊;更多的腐殖类物质叠加更快的光化学转化速度将释放大量的 CO<sub>2</sub>;而这可能对气候变暖起到正反馈作用,加剧区域气候的变暖。值得一提的是,因气候变暖导致的湖泊缺氧会减缓光降解的速度,缓冲以上光降解作用增强的过程。因此,后续研究有必要建立亚高山湖泊 DOM 光化学转化模型,模拟和预测气候变化背景下光化学转化过程中 CO<sub>2</sub> 的产生。

## 5 参考文献

- [1] Findlay SEG, Sinsabaugh RL. Aquatic ecosystems: Interactivity of dissolved organic matter. *Journal of the North American Benthological Society*, 2004, **23**(3): 662-663. DOI: 10.1899/0887-3593(2004)0230662: aeiodo>2.0.co;2.
- [2] Liang J, Jiang T, Lu S *et al.* Spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) releases from soils of typical water-level fluctuation zones of Three Gorges reservoir areas: Fluorescence spectra. *Environmental Science*, 2016, **37**(7):

- 2506-2514. DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.012.
- [ 3 ] Jaffé R, McKnight D, Maie N *et al.* Spatial and temporal variations in DOM composition in ecosystems: The importance of long-term monitoring of optical properties. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2008, **113**( G4 ): G04032. DOI: 10.1029/2008JG000683.
  - [ 4 ] Drake TW, Raymond PA, Spencer RGM. Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, **3**( 3 ): 132-142. DOI: 10.1002/lol2.10055.
  - [ 5 ] Moser KA, Baron JS, Brahney J *et al.* Mountain lakes: Eyes on global environmental change. *Global and Planetary Change*, 2019, **178**: 77-95. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2019.04.001.
  - [ 6 ] Williamson CE, Brenttrup JA, Zhang J *et al.* Lakes as sensors in the landscape: Optical metrics as scalable sentinel responses to climate change. *Limnology and Oceanography*, 2014, **59**( 3 ): 840-850. DOI: 10.4319/lo.2014.59.3.0840.
  - [ 7 ] Ejarque E, Khan S, Steniczka G *et al.* Climate-induced hydrological variation controls the transformation of dissolved organic matter in a subalpine lake. *Limnology and Oceanography*, 2018, **63**( 3 ): 1355-1371. DOI: 10.1002/lno.10777.
  - [ 8 ] Du YX, Zhang YY, Chen FZ *et al.* Photochemical reactivities of dissolved organic matter (DOM) in a sub-alpine lake revealed by EEM-PARAFAC: An insight into the fate of allochthonous DOM in alpine lakes affected by climate change. *Science of the Total Environment*, 2016, **568**: 216-225. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.036.
  - [ 9 ] Bertilsson S, Tranvik LJ. Photochemically produced carboxylic acids as substrates for freshwater bacterioplankton. *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**( 5 ): 885-895. DOI: 10.4319/lo.1998.43.5.0885.
  - [ 10 ] Wetzel RG, Hatcher PG, Bianchi TS. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnology and Oceanography*, 1995, **40**( 8 ): 1369-1380. DOI: 10.4319/lo.1995.40.8.1369.
  - [ 11 ] Ward CP, Cory RM. Complete and partial photo-oxidation of dissolved organic matter draining permafrost soils. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**( 7 ): 3545-3553. DOI: 10.1021/acs.est.5b05354.
  - [ 12 ] Cory RM, McNeill K, Cotner JP *et al.* Singlet oxygen in the coupled photochemical and biochemical oxidation of dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**( 10 ): 3683-3689. DOI: 10.1021/es902989y.
  - [ 13 ] Ward CP, Cory RM. Assessing the prevalence, products, and pathways of dissolved organic matter partial photo-oxidation in arctic surface waters. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2020, **22**( 5 ): 1214-1223. DOI: 10.1039/c9em00504h.
  - [ 14 ] Cory RM, Ward CP, Crump BC *et al.* Carbon cycle. Sunlight controls water column processing of carbon in arctic fresh waters. *Science*, 2014, **345**( 6199 ): 925-928. DOI: 10.1126/science.1253119.
  - [ 15 ] Panzenböck M. Effect of solar radiation on photosynthetic extracellular carbon release and its microbial utilization in alpine and Arctic lakes. *Aquatic Microbial Ecology*, 2007, **48**: 155-168. DOI: 10.3354/ame048155.
  - [ 16 ] Du YX, Chen H, Zhang YY *et al.* Photodegradation of Gallic acid under UV irradiation: Insights regarding the pH effect on direct photolysis and the ROS oxidation-sensitized process of DOM. *Chemosphere*, 2014, **99**: 254-260. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.093.
  - [ 17 ] Andrews SS, Caron S, Zafiriou OC. Photochemical oxygen consumption in marine waters: A major sink for colored dissolved organic matter? *Limnology and Oceanography*, 2000, **45**( 2 ): 267-277. DOI: 10.4319/lo.2000.45.2.0267.
  - [ 18 ] Sulzberger B, Austin AT, Cory RM *et al.* Solar UV radiation in a changing world: Roles of cryosphere-land-water-atmosphere interfaces in global biogeochemical cycles. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2019, **18**( 3 ): 747-774. DOI: 10.1039/c8pp90063a.
  - [ 19 ] Bais AF, Bernhard G, McKenzie RL *et al.* Ozone-climate interactions and effects on solar ultraviolet radiation. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2019, **18**( 3 ): 602-640. DOI: 10.1039/c8pp90059k.
  - [ 20 ] Bornman JF, Barnes PW, Robson TM *et al.* Linkages between stratospheric ozone, UV radiation and climate change and their implications for terrestrial ecosystems. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2019, **18**( 3 ): 681-716. DOI: 10.1039/c8pp90061b.
  - [ 21 ] Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF *et al.* Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 2007, **10**( 1 ): 172-185. DOI: 10.1007/s10021-006-9013-8.
  - [ 22 ] Henriksen A, Skjelkvale BL, Mannio J *et al.* Northern European lake survey, 1995: Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales. *Ambio*, 1998, **27**( 2 ): 80-91.

- [23] Larsen S, Andersen T, Hessen DO. Climate change predicted to cause severe increase of organic carbon in lakes. *Global Change Biology*, 2011, **17**(2): 1186-1192. DOI: 10.1111/j.1365-2486.2010.02257.x.
- [24] Kritzberg ES, Cole JJ, Pace MM *et al.* Bacterial growth on allochthonous carbon in humic and nutrient-enriched lakes: Results from whole-lake  $^{13}\text{C}$  addition experiments. *Ecosystems*, 2006, **9**(3): 489-499. DOI: 10.1007/s10021-005-0115-5.
- [25] Jacob K ed. Limnology inland water ecosystems. Beijing: Higher Education Press, 2011: 229-240.
- [26] Jeppesen E, Kronvang B, Olesen JE *et al.* Climate change effects on nitrogen loading from cultivated catchments in Europe: Implications for nitrogen retention, ecological state of lakes and adaptation. *Hydrobiologia*, 2011, **663**(1): 1-21. DOI: 10.1007/s10750-010-0547-6.
- [27] Tadonléké RD. Evidence of warming effects on phytoplankton productivity rates and their dependence on eutrophication status. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(3): 973-982. DOI: 10.4319/lo.2010.55.3.0973.
- [28] Zhao ZF, Sun H, Su YL. Photodegradation response of humic acid using UV-Visible absorption and Excitation-Emission Matrix Spectra. *J Lake Sci*, 2019, **31**(4): 1088-1098. DOI: 10.18307/2019.0411.[赵紫凡, 孙欢, 苏雅玲. 基于紫外-可见光吸收光谱和三维荧光光谱的腐殖酸光降解组分特征分析. 湖泊科学, 2019, **31**(4): 1088-1098.]
- [29] McKnight DM, Boyer EW, Westerhoff PK *et al.* Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 2001, **46**(1): 38-48. DOI: 10.4319/lo.2001.46.1.0038.
- [30] Panettieri M, Guigue J, Chemidlin Prevost-Bouré N *et al.* Grassland-cropland rotation cycles in crop-livestock farming systems regulate priming effect potential in soils through modulation of microbial communities, composition of soil organic matter and abiotic soil properties. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2020, **299**: 106973. DOI: 10.1016/j.agee.2020.106973.
- [31] Shutova Y, Baker A, Bridgeman J *et al.* Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: From PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths. *Water Research*, 2014, **54**: 159-169. DOI: 10.1016/j.watres.2014.01.053.
- [32] Osburn CL, Handsel LT, Mikan MP *et al.* Fluorescence tracking of dissolved and particulate organic matter quality in a river-dominated estuary. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(16): 8628-8636. DOI: 10.1021/es3007723.
- [33] Osburn CL, Handsel LT, Peierls BL *et al.* Predicting sources of dissolved organic nitrogen to an estuary from an agro-urban coastal watershed. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(16): 8473-8484. DOI: 10.1021/acs.est.6b00053.
- [34] Brym A, Paerl HW, Montgomery MT *et al.* Optical and chemical characterization of base-extracted particulate organic matter in coastal marine environments. *Marine Chemistry*, 2014, **162**: 96-113. DOI: 10.1016/j.marchem.2014.03.006.
- [35] Sørengaard M, Stedmon CA, Borch NH. Fate of terrigenous dissolved organic matter (DOM) in estuaries: Aggregation and bioavailability. *Ophelia*, 2003, **57**(3): 161-176. DOI: 10.1080/00785236.2003.10409512.
- [36] Harjung A, Sabater F, Butturini A. Hydrological connectivity drives dissolved organic matter processing in an intermittent stream. *Limnologica*, 2018, **68**: 71-81. DOI: 10.1016/j.limno.2017.02.007.
- [37] Osburn CL, Boyd TJ, Montgomery MT *et al.* Optical proxies for terrestrial dissolved organic matter in estuaries and coastal waters. *Frontiers in Marine Science*, 2016, **2**: 127. DOI: 10.3389/fmars.2015.00127.
- [38] Dainard PG, Guéguen C, McDonald N *et al.* Photobleaching of fluorescent dissolved organic matter in Beaufort Sea and North Atlantic Subtropical Gyre. *Marine Chemistry*, 2015, **177**: 630-637. DOI: 10.1016/j.marchem.2015.10.004.
- [39] Minero C, Lauri V, Falletti G *et al.* Spectrophotometric characterisation of surface lakewater samples: Implications for the quantification of nitrate and the properties of dissolved organic matter. *Annali Di Chimica*, 2007, **97**(10): 1107-1116. DOI: 10.1002/adic.200790094.
- [40] Helms JR, Stubbins A, Ritchie JD *et al.* Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(3): 955-969. DOI: 10.4319/lo.2008.53.3.0955.
- [41] Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA *et al.* Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(20): 4702-4708. DOI: 10.1021/es030360x.
- [42] Hu CM, Muller-Karger FE, Zepp RG. Absorbance, absorption coefficient, and apparent quantum yield: A comment on common ambiguity in the use of these optical concepts. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(4): 1261-1267. DOI:

- 10.4319/lo.2002.47.4.1261.
- [43] Bowen JC, Kaplan LA, Cory RM. Photodegradation disproportionately impacts biodegradation of semi-labile DOM in streams. *Limnology and Oceanography*, 2020, **65**(1): 13-26. DOI: 10.1002/lno.11244.
- [44] Cory RM, Harrold KH, Neilson BT *et al.* Controls on dissolved organic matter (DOM) degradation in a headwater stream: The influence of photochemical and hydrological conditions in determining light-limitation or substrate-limitation of photo-degradation. *Biogeosciences*, 2015, **12**(22): 6669-6685. DOI: 10.5194/bg-12-6669-2015.
- [45] Stubbins A, Lapierre JF, Berggren M *et al.* What's in an EEM? molecular signatures associated with dissolved organic fluorescence in boreal Canada. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(18): 10598-10606. DOI: 10.1021/es502086e.
- [46] Cory RM, Kling GW. Interactions between sunlight and microorganisms influence dissolved organic matter degradation along the aquatic continuum. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, **3**(3): 102-116. DOI: 10.1002/lol2.10060.
- [47] Varanasi L, Coscarelli E, Khaksari M *et al.* Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, Hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes. *Water Research*, 2018, **135**: 22-30. DOI: 10.1016/j.watres.2018.02.015.
- [48] Zhang YL, Liu XH, Osburn CL *et al.* Photobleaching response of different sources of chromophoric dissolved organic matter exposed to natural solar radiation using absorption and excitation-emission matrix spectra. *PLoS One*, 2013, **8**(10): e77515. DOI: 10.1371/journal.pone.0077515.
- [49] Ward CP, Nalven SG, Crump BC *et al.* Photochemical alteration of organic carbon draining permafrost soils shifts microbial metabolic pathways and stimulates respiration. *Nature Communications*, 2017, **8**: 772. DOI: 10.1038/s41467-017-00759-2.
- [50] Mao L, Meng C, Zeng C *et al.* The effect of nitrate, bicarbonate and natural organic matter on the degradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid by simulated solar irradiation. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(24): 5376-5381. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.09.012.
- [51] Ding SL, Wang XK, Jiang WQ *et al.* Influence of pH, inorganic anions, and dissolved organic matter on the photolysis of antimicrobial triclocarban in aqueous systems under simulated sunlight irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(7): 5204-5211. DOI: 10.1007/s11356-014-3686-x.
- [52] Freeman C, Evans CD, Monteith DT *et al.* Export of organic carbon from peat soils. *Nature*, 2001, **412**(6849): 785. DOI: 10.1038/35090628.
- [53] Tranvik LJ. Availability of dissolved organic carbon for planktonic bacteria in oligotrophic lakes of differing humic content. *Microbial Ecology*, 1988, **16**(3): 311-322. DOI: 10.1007/BF02011702.
- [54] Han Y, Xiao XY, Yang XD *et al.* The grain-size characteristics of Tiancai lake in northwestern of Yunnan Province and paleo-precipitation history during the Holocene. *Quaternary Sciences*, 2011, **31**(6): 999-1010. [韩艳, 肖霞云, 羊向东等. 全新世以来滇西北地区天才湖粒度特征及古降水. 第四纪研究, 2011, **31**(6): 999-1010.]
- [55] Nalven SG, Ward CP, Payet JP *et al.* Experimental metatranscriptomics reveals the costs and benefits of dissolved organic matter photo-alteration for freshwater microbes. *Environmental Microbiology*, 2020, **22**(8): 3505-3521. DOI: 10.1111/1462-2920.15121.
- [56] Wu D. Surface sunny ultraviolet radiation and biology effect. *Meteorological Monthly*, 2001, **27**(4): 54-57. [吴兑. 太阳紫外线辐射及其生物效应. 气象, 2001, **27**(4): 54-57.]
- [57] Zhang YL, Qin BQ, Zhu GW *et al.* The attenuation of ultraviolet radiation in shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River. *China Environmental Science*, 2005, **25**(4): 445-449. [张运林, 秦伯强, 朱广伟等. 长江中下游浅水湖泊紫外辐射的衰减. 中国环境科学, 2005, **25**(4): 445-449.]
- [58] Sulzberger B, Arey JS. Impacts of polar changes on the UV-induced mineralization of terrigenous dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(13): 6621-6631. DOI: 10.1021/acs.est.5b05994.