



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202305097 中图分类号 X522 文献标识码 A

魏子卓, 李娜, 晏明全, 等. 南水北调中线清河溶解性有机物的光降解行为[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3568-3576. [WEI Zizhuo, LI Na, YAN Mingquan, et al. Photodegradation behavior of dissolved organic matter in Qinghe river of middle route of South-to-North Water Diversion Project[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3568-3576.]

南水北调中线清河溶解性有机物的光降解行为

魏子卓^{1,2}, 李娜^{1,2}, 晏明全³, 张心怡⁴, 郑磊⁴, 莫山圣³, 李清伟^{1,2,*}

1. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110004; 2. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 秦皇岛 066004; 3. 北京大学环境科学与工程学院, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100871; 4. 华北电力大学水利与水电工程学院, 北京 102206

摘要 溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 在水环境中普遍存在, 其光降解行为与种类和来源密切相关。近年来, 南水北调中线工程沿线中 DOM 含量过高问题逐渐引起了人们对饮用水水源水质的关注。利用三维荧光光谱与紫外可见吸收光谱表征了清河段 DOM 在水 (Water DOM, W-DOM)、底泥 (sediment-derived DOM, S-DOM)、藻胞内 (intracellular DOM, I-DOM) 和胞外 (extracellular DOM, E-DOM) 这 4 种典型来源中的光学性质和光降解行为。结果表明, W-DOM 的主要来源是藻类代谢产生的 E-DOM; S-DOM 的主要形成原因是藻细胞破裂释放 I-DOM。DOM 的光漂白主要发生在紫外区, 且 UV-B 波段的光漂白效率大于 UV-A 波段。W-DOM、S-DOM 和 E-DOM 中有色 DOM (chromophoric DOM, CDOM) 的降解率基本相同, 为 40%~50%; I-DOM 中 CDOM 降解率相对较低, 约为 25%。光照可以将 W-DOM、S-DOM 和 E-DOM 中复杂的大分子物质分解成结构简单的小分子物质。CDOM 中类腐殖质的光降解率比类蛋白质更高, W-DOM、S-DOM 和 E-DOM 中 CDOM 与类腐殖质的光降解速率在相同时间下基本保持一致; S-DOM 和 E-DOM 中 CDOM 与类蛋白质的光降解速率在相同时间下基本保持一致。以上结果反映了太阳辐射对水环境中 DOM 的转化和去除机理, 为河流水质保护提供了理论依据。

关键词 溶解性有机物 (DOM); 光漂白; 紫外可见吸收光谱; 三维荧光光谱

南水北调中线工程作为世界上最大的调水措施, 旨在缓解华北地区的水资源短缺问题。中线干渠水源来自多条河流, 含有大量的营养物质如氮、磷等, 且水流速度较慢, 容易形成静水区域, 使得藻类容易生长繁殖。水流通过干渠断面的过程中由于流速减慢, 水中携带的泥沙、沉积物等物质会逐渐沉淀, 形成堆积在干渠底部的底泥^[1]。藻类的释放是丹江口水库溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 的重要来源, 直接关系到南水北调水源地的水质安全^[2]。而作为污染物、养分和有机物的汇, 底泥中的 DOM 可以提供比其上覆水更多的物质循环信息^[3]。总干渠水质应达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 的 I-II 类水标准。近年来主河道输水至北京和天津时 DOM 浓度有上升趋势, 导致水质的重要有机污染指标化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 上升, 对京津两地的饮用水供应安全构成威胁^[4]。

地表水中的 DOM 是由多糖、蛋白质和木质素等各种活性物质组成的复杂和非均相混合物^[5]。在输送溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 的过程中, DOM 会受到阳光照射而发生转化和降解, 是从地表水中除去 DOC 的重要途径之一^[6]。MORAN 等^[7-8]研究了地表水 DOM 在紫外辐射下的光漂白和光矿化作用, 包括紫外吸光度和荧光强度的损失及 DOC 浓度的降低。但关于比较分析不同来源 DOM 光反应行为的研究较少。考虑到水环境中 DOM 来源的复杂性及其生态重要性, 需要更全面地了解控制其转化的行为。

北京段清河位于中线的末端, 来水已经流经了中线所有的区域, 可以提供水质累积影响的有价值的信

收稿日期: 2023-05-24; 录用日期: 2023-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51578007)

第一作者: 魏子卓 (1998—), 男, 硕士研究生, 2765117641@qq.com; 通信作者: 李清伟 (1971—), 女, 硕士, 副教授, 153485441@qq.com

息。本文以南水北调终点清河段的水、底泥中 DOM 及微囊藻衍生的 I-DOM 和 E-DOM 为研究对象, 利用三维荧光光谱和紫外可见吸收光谱技术比较了不同来源 DOM 光学性质和光降解行为的差异性, 对控制输水过程 DOM 的积累具有重要价值。

1 材料与方法

1.1 样品准备与预处理

地表水和底泥采集自南水北调北京段清河 (40°0'43.73"N, 116°16'27.55"E), 样品分别简称为 W-DOM 和 S-DOM。采集的底泥与 Milli-Q 水充分混合后在 4 000 r·min⁻¹ 转速下离心 10 min, 上清液为底泥 DOM^[9]。对于干渠中相对丰度最高的常见藻类——微囊藻 (*Microcystis* sp.) 进行纯藻种培养, 培养箱温度设置为 (25±1) °C, 光照和黑暗循环时长均为 12 h, 光照强度 2 000 lux, 模拟藻类的生长环境^[10]。培养结束后分别采用离心和冻融法提取胞内和胞外 DOM^[11], 样品分别简称为 I-DOM 和 E-DOM。

1.2 光化学降解实验

实验前所有 DOM 样品用 0.22 μm 的纤维素酯膜过滤。光降解实验在装有 1 000W 氙灯的太阳模拟器 (Sol 2A ABA, 美国 Newport 公司) 中进行, 采用持续光照模式。氙灯光谱如图 1 所示, 其在紫外波段的辐照度与实际太阳光的辐照度相近。采用恒温装置将反应器中的温度保持在约 25 °C。在光照第 0、1、2、3、5、7 d 取平行样品分析。

1.3 分析方法

用 Lambda 850 型分光光度计 (Perkinelmer, 美国) 检测波长范围在 200~600 nm 的紫外-可见吸收光谱, 测得的吸光度 (A) 用式 (1) 转换为波长 λ 处的吸收系数 (a_λ)^[12]。

$$a_\lambda = 2.303A_\lambda / r \quad (1)$$

式中: a_λ 为波长 λ 处的吸收系数, m⁻¹; r 为比色皿厚度, m。

由于原始光谱在光照过程中信号变化较微弱, 所以参考 DRYER 等^[13] 对光谱的处理方法: 分别将测得的原始光谱与光照前的原始光谱做差, 即为吸收损失光谱。用 320 nm 处的吸收系数 (a_{320}) 近似表示 CDOM 浓度^[14]。特征紫外吸光度 (SUVA₂₅₄) 通过 254 nm 处的吸收系数除以 DOC 浓度计算, 代表样品的芳香性碳含量^[15]。通过非线性拟合得到 275~295 nm 和 350~400 nm 的光谱斜率 $S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$, 计算出斜率比 (S_R), 其与 DOM 的分子质量成反比^[16]。

使用 F-4500 型荧光光谱仪 (Hitachi, 日本) 测量荧光激发-发射矩阵 (EEM) 光谱, 并以 5 nm 的增量在 200~450 nm 改变激发波长 (Ex), 随后以 5 nm 的增量在 270~600 nm 扫描发射波长 (Em)。荧光光谱分为 5 个峰: 类腐殖质峰 A (Ex/Em=260 nm/400~460 nm)、峰 M (Ex/Em=290~310 nm/370~410 nm) 和峰 C (Ex/Em=320~360 nm/420~460 nm)、类蛋白质峰 B (Ex/Em=225 nm/340 nm) 和峰 T (Ex/Em=275 nm/340 nm), 并利用荧光区域积分法计算各个荧光峰强度。采用性质相似的类腐殖质荧光组分之和 C_h (即 A+M+C) 和类蛋白质荧光组分之和 C_p (即 B+T) 代替单一组分分析降解规律。荧光指数 (fluorescence index, FI) 可以表示 DOM 的来源, FI<1.4 时, DOM 主要为陆生植物及土壤有机质等外源物质输入, FI>1.9 时, DOM 主要为微生物活动等内源过程产生^[17]。腐殖化指数 (humification index, HIX) 可以衡量 DOM 的腐殖化程度, HIX 越大, 说明分子组成越复杂, 腐殖质的含量越高。自生源指数 (biological index, BIX) 主要反映 DOM 的生物可利用性, BIX 越高, 说明 DOM 的降解程度越高, 内源碳产物越容易生成^[18]。

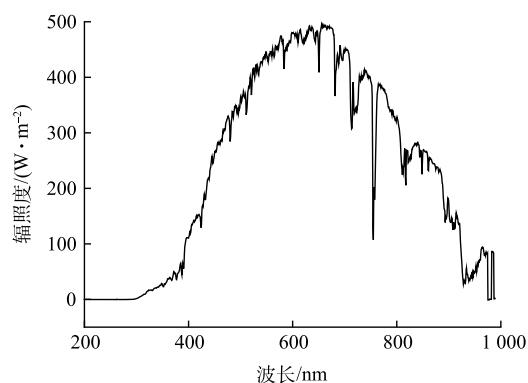


图 1 太阳光模拟器配置的氙灯光谱

Fig. 1 Spectral data of xenon lamp configured by solar simulator

2 结果与讨论

2.1 DOM 光学性质差异

DOM 样品的三维荧光光谱、荧光组分含量和荧光参数分别如图 2 和表 1 所示。不同来源 DOM 样品在荧光峰的分布和强度上表现出明显的异质性。W-DOM 中峰 A、峰 M 和峰 C 的强度较高,其主要荧光组分是类腐殖质。S-DOM 中峰 B 和峰 T 的强度较高,其主要荧光组分是类蛋白质和类色氨酸^[9]。微囊藻衍生的 DOM 中 5 种峰的强度都较高,其中 I-DOM 中强度最高的是峰 T, E-DOM 中强度最高的是峰 A。

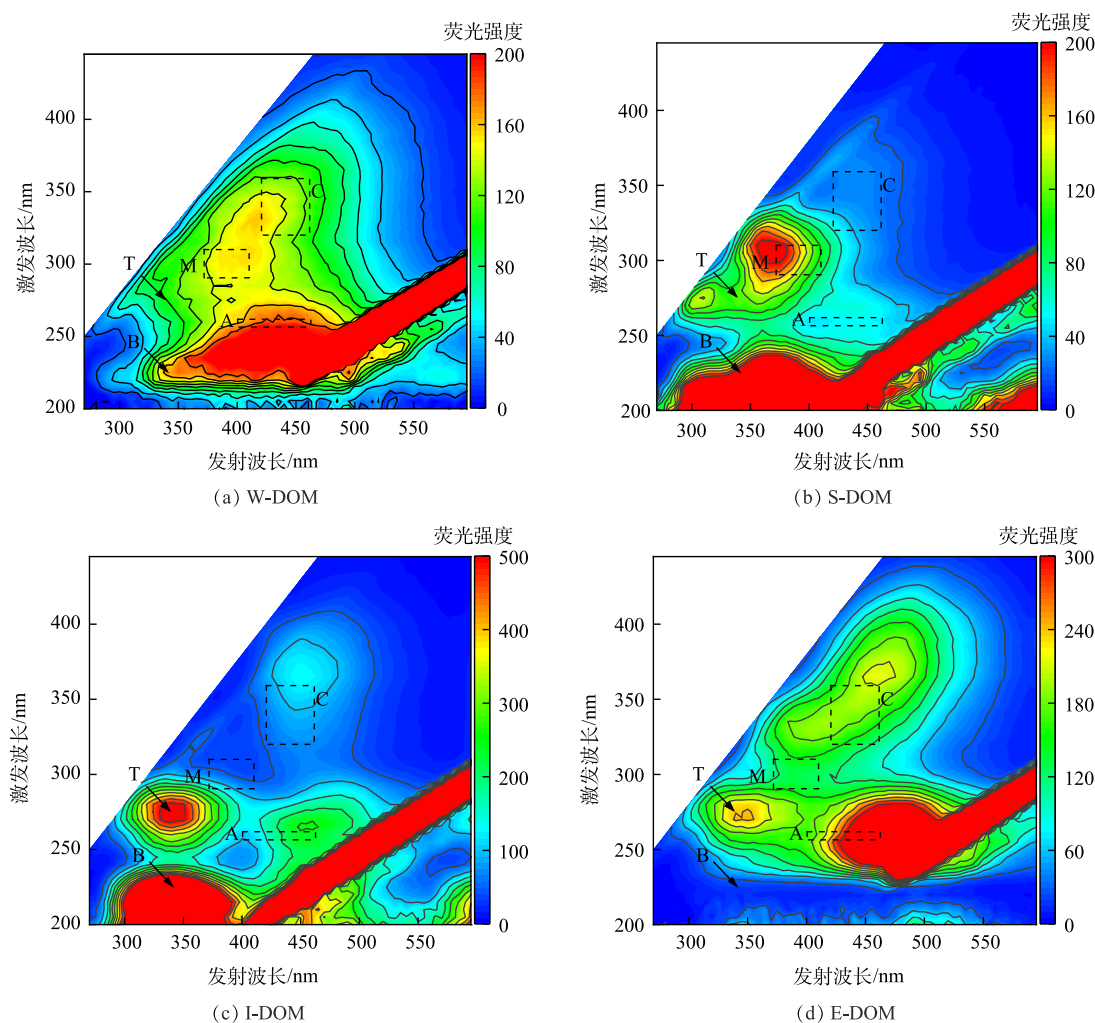


图 2 DOM 样品的三维荧光光谱

Fig. 2 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM samples

所有样品的 FI 均大于 2.0,说明清河 DOM 基本为内源过程产生。W-DOM 和 E-DOM 的腐殖化程度较高,而 S-DOM 和 I-DOM 的腐殖化程度较低。除 S-DOM 的生物可利用性较高外,其余样品都较低。本研究中 I-DOM 的 BIX 值与 KIM 等^[20]对 Miho 河中藻类 DOM 的研究结果 (BIX=0.67) 接近,其认为荧光参数会受生物地球化学过程影响而发生变化,从而导致高估或低估 DOM 源的相对贡献率。因此,荧光光谱参数只提供定性分析,FI 和 BIX 之间没有必然的联系和相关性。W-

表 1 DOM 样品荧光组分的含量和荧光光谱参数

Table 1 Content of fluorescent components and fluorescence spectra parameters of DOM samples

样品名称	荧光峰强度					FI	HIX	BIX
	B	T	A	M	C			
W-DOM	67.23	99.68	187.04	155.82	158.82	2.18	0.80	1.01
S-DOM	138.53	116.99	53.24	221.10	60.69	2.45	0.48	3.62
I-DOM	239.13	542.06	240.33	193.62	126.29	2.79	0.53	0.70
E-DOM	103.90	239.01	441.23	151.60	212.18	2.16	0.82	1.07

DOM 和 E-DOM 的荧光特征具有一定的相似性；S-DOM 和 I-DOM 的荧光特征具有一定的相似性，这可能与不同的生物地球化学过程有关。藻类代谢产生的 E-DOM 不断释放到水体中，是河道 DOM 的主要来源之一。藻类死亡后会在河流底部沉降积累，成为沉积物的一部分。因此，藻细胞破裂后释放的 I-DOM 是 S-DOM 的重要组成部分。

2.2 光漂白对 DOM 紫外可见吸收性质的影响

样品的吸收损失光谱如图 3 所示。可以看出所有样品在 UV-B 波段 (280~320 nm) 的吸光度损失率大于 UV-A 波段 (320~400 nm)，说明 CDOM 的光漂白效率与光子的能量密切相关^[21]。CDOM 在可见光波段的吸光度损失很小，说明光照主要影响其在紫外区的吸光度损失。值得注意的是，在光照中期的某些时间点 I-DOM 的吸光度反而略微增加，这个现象被认为与 DOM 中含有更高分子质量、更高度芳香结构物质的生成有关。CHEN 等^[22]发现了低分子质量芳烃，如来自单宁分解的多酚或通过从生物质中浸出的低分子质量 DOM 的光腐殖化反应可以增强吸光度信号。

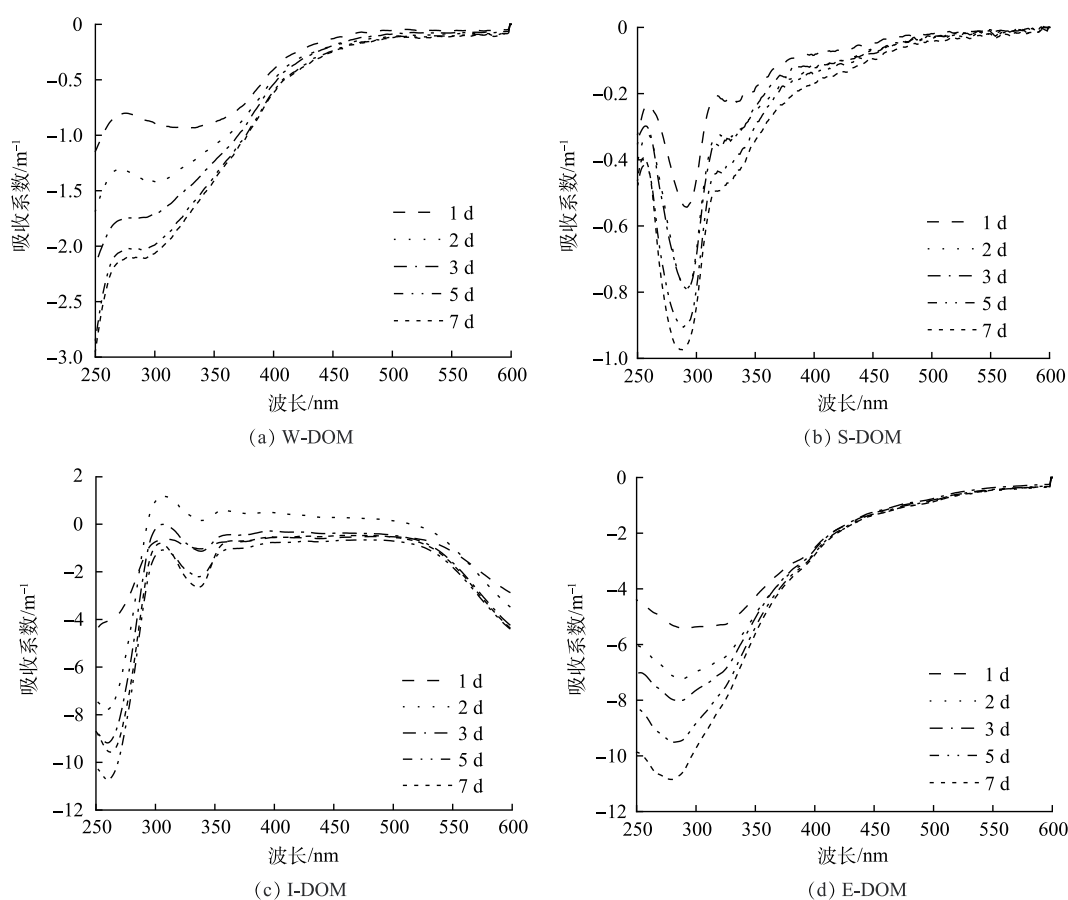


图 3 7 d 光照期间 DOM 样品的吸收损失光谱图

Fig. 3 Absorption loss spectra of DOM samples during 7 days of irradiation

将 a_{320} 、 S_{254} 和 S_R 分别以第 0 天为基准归一化处理后得到 3 种指标随光照时间的变化如图 4 所示。光照后所有样品的 a_{320} 均显著降低，其中 I-DOM 降低幅度最小，约为 25%，其他样品的降解比例大体相同，约为 40%~50%。这表明 CDOM 具有很强的吸光能力，当受到光照时其吸收能力会发生变化，通过自由基反应导致化学结构和分子大小发生变化，从而降低其吸收光谱的强度。光照显著降低了 E-DOM 中芳香性碳含量，这是因为光照激发了水中的氧，产生一系列活性物质，如羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$)，可以与芳香碳发生氧化反应，使其分解成更小的分子^[23]。光照对 S-DOM 和 W-DOM 中芳香性碳含量的影响很小，而 I-DOM 中芳香性碳的含量波动较大，这也表明可能发生了光腐殖化作用。除 I-DOM 外，其他样品的 S_R 均有增加趋势，表明光照能够将大分子 DOM 分解为小分子 DOM。I-DOM 的 S_R 下降的确切原因尚不

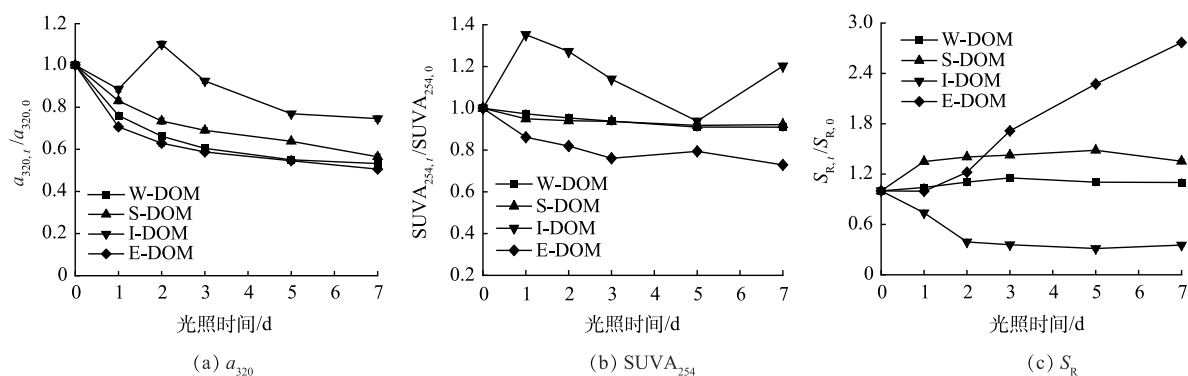


图 4 7 d 光照期间紫外光谱参数的变化

Fig. 4 Changes in UV spectral parameters during 7 days of irradiation

清楚,但先前的报道称浮游生物衍生的 DOM 的存在会干扰 $S_{275-295}$ 的值,因为蛋白质的典型的宽吸收带集中在 $280 \text{ nm}^{[24]}$ 。

进一步分析表明,除 I-DOM 外,其余 3 个样品 CDOM 降解率随光照时间的增加而指数减少,最终逐渐稳定。为了定量评估光降解过程,选择指数模型进行拟合,拟合公式如式 (2) 所示^[25]。

$$Y = R_0 + R_p \cdot \exp(-Kx) \quad (2)$$

式中: x 为光照时间, d; Y 为以第 0 天为基准归一化的 a_{320} ; R_0 为耐光性组分所占百分比, %; R_p 为光不稳定组分所占百分比, %; K 为光降解速率常数, d^{-1} 。

拟合结果如表 2 所示。可以看出 3 个 DOM 样品拟合的相关系数都是 0.99, 拟合结果较好。结果表明 E-DOM 中的 CDOM 光降解速率最高, 其次是 W-DOM, S-DOM 最低。

2.3 光漂白对 DOM 荧光性质的影响

类腐殖质荧光组分 C_h 和类蛋白质荧光组分 C_p 分别以第 0 d 为基准归一化处理后得到其随光照时间的变化如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出光照过程中所有样品的类腐殖质的含量均有降低趋势, 但降解比例各不相同。E-DOM 的降解比例最大, 超过 90%; 其次是 I-DOM 和 W-DOM, 分别约 70% 和 50%; S-DOM 的降解比例最低, 不到 40%。由图 5(b) 中可以看出, W-DOM 的类蛋白质的含量在光照过程中小幅波动, 光照后没有明显的降低; S-DOM 降解了约 25%; 藻衍生的 DOM 降解比例最高, 约 70%。综合以上结果, 类腐殖质的光降解比例普遍大于类蛋白质, 表明其光活性更强。

表 2 CDOM 的光降解动力学拟合结果

Table 2 Fitting results of photodegradation kinetics of CDOM

样品名称	拟合方程	R^2	光降解速率常数/ d^{-1}
W-DOM	$Y=0.46\exp(-0.66x)+0.53$	0.99	0.66
S-DOM	$Y=0.43\exp(-0.44x)+0.57$	0.99	0.44
E-DOM	$Y=0.46\exp(-0.84x)+0.53$	0.99	0.84

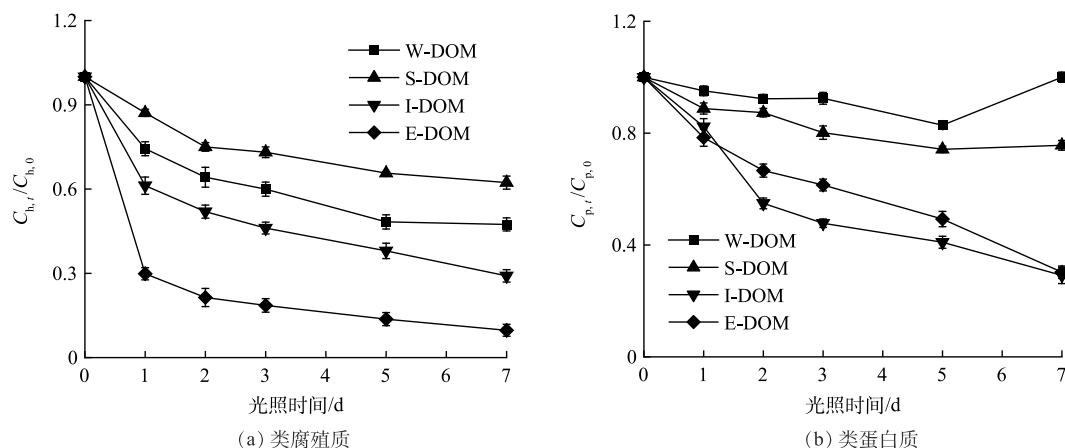


图 5 7 d 光照期间荧光组分的变化

Fig. 5 Changes in fluorescence components during 7 days of irradiation

归一化的荧光光谱参数 FI、HIX 和 BIX 随光照时间的变化如图 6 所示。所有样品的 FI 和 HIX 均有下降趋势，表明荧光组分的降解程度不断增加，结构复杂的腐殖质类物质容易受到破坏，可被光降解为结构简单的物质。I-DOM 与 W-DOM 样品的 BIX 明显升高，其余样品变化不明显。结果表明光照可以在一定程度上将难以被微生物利用的 DOM 转化为更具生物利用性的低分子量光产物，这取决于 DOM 的来源。BERTILSSON 等^[26] 已经发现腐殖质湖中羧酸在光照中大量生成，并利用同位素示踪证明了羧酸是浮游生物利用的主要底物。

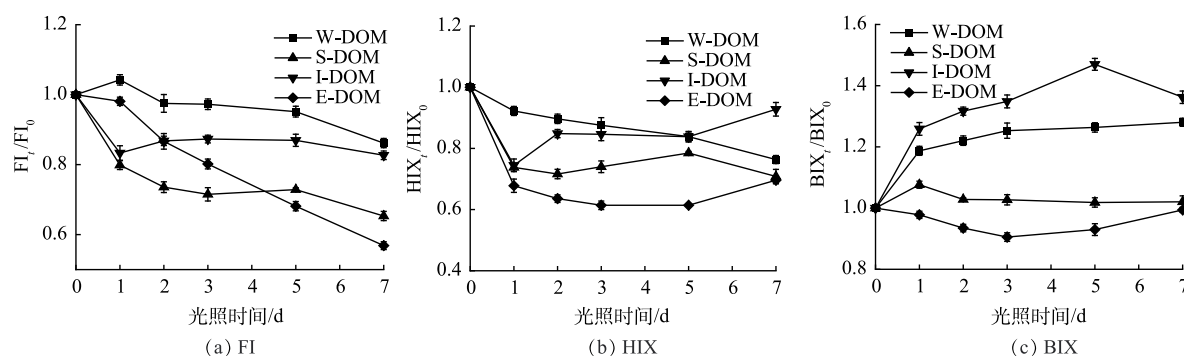


图 6 7 d 光照期间荧光光谱参数的变化

Fig. 6 Changes in fluorescence spectral parameters during 7 days of irradiation

2.4 光漂白过程荧光组分与 CDOM 含量变化相关性

对 DOM 样品在 7 d 光漂白过程中类腐殖质含量与 a_{320} 进行相关性分析，结果如图 7 所示。结果表明，在 W-DOM、S-DOM 和 E-DOM 中类腐殖质含量与 a_{320} 变化趋势呈显著正相关，说明这些样品中 CDOM 的光降解速率与类腐殖质的光降解速率在相同时间下基本保持一致。

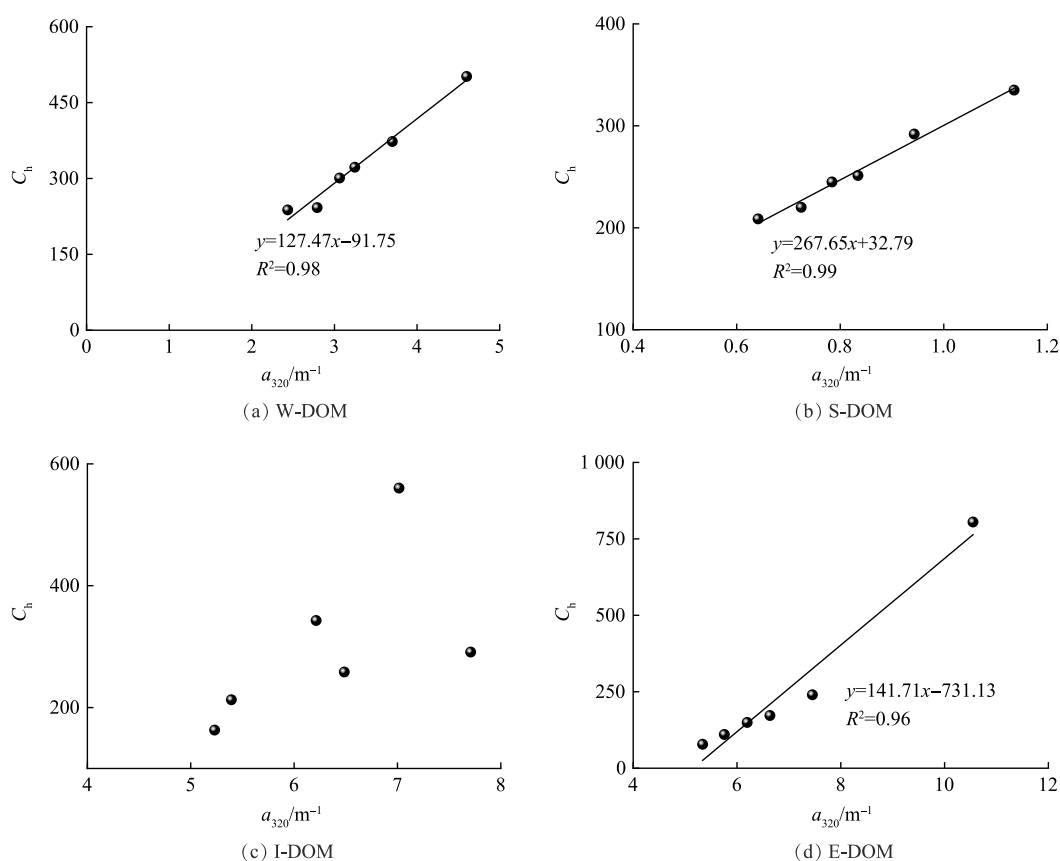


图 7 DOM 中类腐殖质组分与 a_{320} 相关性

Fig. 7 The correlation between humic-like component and a_{320} in DOM

对 DOM 样品在 7 d 光漂白过程中类蛋白质含量与 a_{320} 进行相关性分析, 结果如图 8 所示。结果表明, 在 S-DOM 和 E-DOM 中类蛋白质含量与 a_{320} 变化趋势呈显著正相关, 说明这些样品中 CDOM 的光降解速率与类蛋白质的光降解速率在相同时间下基本保持一致。在 I-DOM 中类腐殖质、类蛋白质含量与 a_{320} 变化趋势均无显著相关, 说明 I-DOM 中 CDOM 与类腐殖质、类蛋白质的光降解速率在相同时间下均不一致。

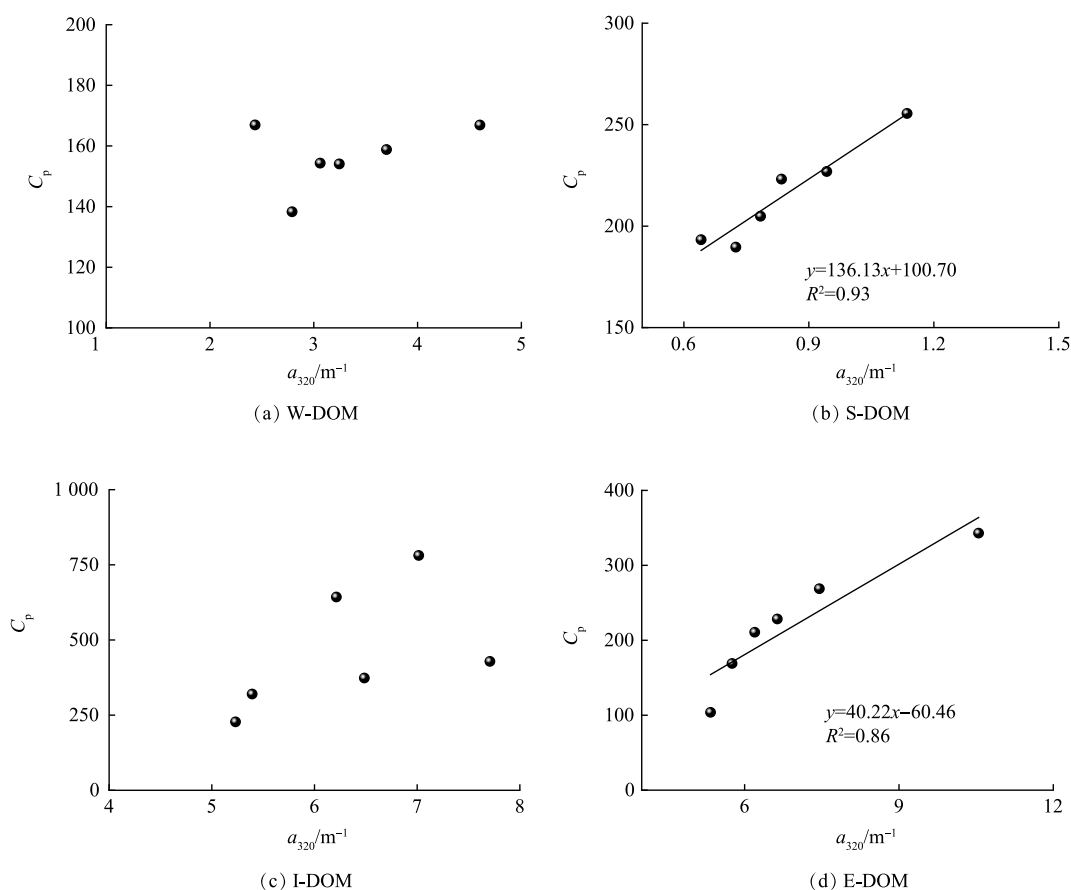


图 8 DOM 中类蛋白质组分与 a_{320} 相关性

Fig. 8 The correlation between protein-like component and a_{320} in DOM

3 结论

1) 清河水 and 底泥中 DOM 在荧光特征上分别与微囊藻衍生的胞外和胞内 DOM 具有较高相似性, 说明清河中的 DOM 主要形成于内源的微生物过程。

2) DOM 的光漂白主要发生在紫外区, 且 UV-B 波段的光漂白效率大于 UV-A 波段。清河水、底泥和微囊藻胞外 DOM 中 CDOM 的降解率为 40%~50%, 光照可以将其中复杂的大分子物质分解成结构简单的小分子物质; I-DOM 中 CDOM 降解率相对较低, 约为 25%。

3) CDOM 中类腐殖质的光降解率比类蛋白质更高, 清河水、底泥和微囊藻胞外 DOM 中 CDOM 与类腐殖质的光降解速率在相同时间下基本保持一致; 清河北泥和微囊藻胞外 DOM 中 CDOM 与类蛋白质的光降解速率在相同时间下基本保持一致。

参考文献

- [1] WANG C, ZHANG H, LEI P, et al. Evidence on the causes of the rising levels of CODMn along the middle route of the South-to-North Diversion Project in China: The role of algal dissolved organic matter[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 113: 281-290.
- [2] YAN X Y, ZHANG Y, LI Y Y, et al. Hydrologic and physicochemical factors co-drive seasonal changes of phytoplankton during dynamic water diversion processes in the Danjiangkou Reservoir[J]. Journal of Lake Sciences, 2021, 33(5): 1350-1363.

- [3] TAO Y Q, LU J. Occurrence of total phosphorus in surface sediments of Chinese lakes and its driving factors and implications[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 580: 1-7.
- [4] 范傲翔, 王智鹏, 王超, 等. 南水北调中线总干渠水体耗氧特征及成因[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(3): 871-879.
- [5] 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.
- [6] WARD C P, CORY R M. Assessing the prevalence, products, and pathways of dissolved organic matter partial photo-oxidation in arctic surface waters[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2020, 22(5): 1214-1223.
- [7] MORAN M A, SHELDON W M, ZEPP R G. Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45(6): 1254-1264.
- [8] MORAN M A, ZEPP R G. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(6): 1307-1316.
- [9] ZHANG L, SUN Q X, DOU Q H, et al. The molecular characteristics of dissolved organic matter in urbanized river sediments and their environmental impact under the action of microorganisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 827: 1-11.
- [10] YANG C H, LIU Y Z, ZHU Y X, et al. Insights into the binding interactions of autochthonous dissolved organic matter released from *Microcystis aeruginosa* with pyrene using spectroscopy[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 104(1/2): 113-120.
- [11] LI L, GAO N Y, DENG Y, et al. Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds[J]. *Water Research*, 2012, 46(4): 1233-1240.
- [12] 巩瑶, 宋贵生. 珠江口溶解有机物光化学降解活性[J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(5): 690-698.
- [13] DRYER D J, KORSHIN G V, FABBRICINO M. In situ examination of the protonation behavior of fulvic acids using differential absorbance spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6644-6649.
- [14] 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): 1-5.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] INAMDAR S, FINGER N, SINGH S, et al. Dissolved organic matter (DOM) concentration and quality in a forested mid-Atlantic watershed, USA[J]. *Biogeochemistry*, 2012, 108(1/2/3): 55-76.
- [18] 曹佳锐, 龚可杨, 别宇静, 等. 水土保持林恢复土壤可溶性碳氮组分动态与三维荧光特征分析[J]. *生态学报*, 2021, 41(19): 7679-7688.
- [19] COBLE P G. Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 402-418.
- [20] KIM M-S, LIM B R, JEON P, et al. Innovative approach to reveal source contribution of dissolved organic matter in a complex river watershed using end-member mixing analysis based on spectroscopic proxies and multi-isotopes[J]. *Water Research*, 2023, 1-14.
- [21] GRANIELI W, LINDELL M, TRANVIK L. Photo-oxidative production of dissolved inorganic carbon in lakes of different humic content[J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, 41(4): 698-706.
- [22] CHEN M L, JAFFE R. Photo- and bio-reactivity patterns of dissolved organic matter from biomass and soil leachates and surface waters in a subtropical wetland[J]. *Water Research*, 2014, 61: 181-190.
- [23] CORY R M, KLING G W. Interactions between sunlight and microorganisms influence dissolved organic matter degradation along the aquatic continuum[J]. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, 3(3): 102-116.
- [24] FICHOT C G, BENNER R. The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter (S275-295) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins[J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(5): 1453-1466.
- [25] SONG G S, Li Y J, Hu S Z, et al. Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Yangtze River estuary: kinetics and effects of temperature, pH, and salinity[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, 19(6): 861-873.
- [26] BERTILSSON S, TRANVIK L J. Photochemically produced carboxylic acids as substrates for freshwater bacterioplankton[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(5): 885-895.

(责任编辑: 曲娜)

Photodegradation behavior of dissolved organic matter in Qinghe river of middle route of South-to-North Water Diversion Project

WEI Zizhuo^{1,2}, LI Na^{1,2}, YAN Mingquan³, ZHANG Xinyi⁴, ZHENG Lei⁴, MO Shansheng³, LI Qingwei^{1,2,*}

1. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. School of Resources and Material, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China; 3. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, School of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 4. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

*Corresponding author, E-mail: 153485441@qq.com

Abstract Dissolved organic matter (DOM) is ubiquitous in water environment, and its photodegradation behavior is closely related to species and sources. In recent years, the problem of high content of DOM along the Middle Route Project of South-to-North Water Diversion has gradually aroused people's attention to the quality of drinking water sources. In this study, three-dimensional fluorescence spectroscopy and UV-visible absorption spectroscopy were used to characterize the optical properties and photodegradation behavior of DOM from four typical origins, i.e., water (W-DOM), sediment-derived (S-DOM) and algae-derived intracellular (I-DOM) and extracellular DOM (E-DOM) in Qinghe river section. The results showed that the main origin of W-DOM was E-DOM produced by the metabolism of algae. The main reason for the formation of S-DOM was the release of I-DOM by algal cell rupture. The photobleaching of DOM mainly occurred in the ultraviolet region, and the photobleaching efficiency of UV-B band was higher than that of UV-A band. The degradation rates of chromophoric DOM (CDOM) in W-DOM, S-DOM and E-DOM were basically same, ranging from 40% to 50%. The degradation rate of CDOM in I-DOM was relatively low and about 25%. Irradiation could decompose complex macromolecules in W-DOM, S-DOM and E-DOM into small molecules with simple structure. The photodegradation ratio of humic-like substances in CDOM was higher than that of protein-like substances. The photodegradation rates of CDOM and humic-like substances in W-DOM, S-DOM and E-DOM were basically consistent at the same time; the photodegradation rates of CDOM and protein-like substances in S-DOM and E-DOM were basically consistent at the same time. The experimental results show the transformation and removal mechanism of DOM in water environment by solar radiation, which provides a theoretical basis for the protection of river water quality.

Keywords dissolved organic matter (DOM); photobleaching; UV-Visible absorption spectroscopy; three-dimensional fluorescence spectroscopy