

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心  
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.5  
第41卷 第5期

目次

上海大气 PM<sub>2.5</sub> 来源解析对比:基于在线数据运用3种受体模型 ..... 周敏(1997)

不同浓度臭氧对单颗粒气溶胶化学组成的影响 ..... 吴梦曦,成春雷,黄渤,李梅,陈多宏(2006)

二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响:基于单颗粒微观尺度 ..... 张淑佳,徐亮,郭新梅,黄道,李卫军(2017)

城区与县区不同空气质量下碳组分污染特征对比分析 ..... 李欣悦,张凯山,邓林俐,向铎鹏,武文琪,殷子渊(2026)

临沂市 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中元素分布特征及来源解析 ..... 陆平,赵雪艳,殷宝辉,张楠,王歆华,余浩,杨文,王晓丽(2036)

西安市秋冬季市区与山区微生物气溶胶组成特征及来源 ..... 谢雯文,路瑞,慕云飞,戚玉珍,白文艳,李彦鹏(2044)

北京市典型餐饮企业大气污染物排放特征 ..... 何万清,王天意,邵霞,聂磊,石爱军(2050)

基于随机森林模型的中国 PM<sub>2.5</sub> 浓度影响因素分析 ..... 夏晓圣,陈菁菁,王佳佳,程先富(2057)

大气污染联合治理分区视角下的中国 PM<sub>2.5</sub> 关联关系时空变异特征分析 ..... 杨文涛,黄慧坤,魏东升,赵斌,彭焕华(2066)

基于地-空观测数据的粤港澳大湾区大气污染调查及时空演变特征 ..... 王耀庭,梁加成,郑祚芳,李青春,李威,窦有俊(2075)

龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因 ..... 唐春雷,郑秀清,梁永平(2087)

三峡水库总磷时空变化特征及滞留效应分析 ..... 唐小娅,童思陈,黄国鲜,许光祥,李丹(2096)

三峡水库汛后蓄水期典型支流溶解氧与叶绿素 a 垂向分布特征 ..... 杨凡,纪道斌,王丽婧,李虹,李莹杰(2107)

汉丰湖正式运行年水体营养盐分布特征 ..... 付适,倪九派,何丙辉,李天阳,唐毅,钱田,向可翠(2116)

白洋淀水体富营养化和沉积物污染时空变化特征 ..... 刘鑫,史斌,孟晶,周云桥,可欣,王铁宇(2127)

新安江水库悬浮颗粒物时空分布、沉降通量及其营养盐效应 ..... 史鹏程,朱广伟,杨文斌,许海,朱梦圆,刘明亮,虞左明,吴志旭,郑文婷,王裕成,笄文怡,胡林娜(2137)

不同水文情景下高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物的生物可利用性特征 ..... 张柳青,石玉,李元鹏,郭燕妮,周蕾,周永强,张运林,杨艳(2149)

水源水藻类功能群落演替特征及水质评价 ..... 李衍庆,黄廷林,张海涵,温成成,杨尚业,林子深,高欣(2158)

人工强制混合对金盆水库水体藻类群落结构时空演替的影响 ..... 王晨旭,黄廷林,李楠,齐允之,徐金兰,司凡,张晗,路林超(2166)

雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体好氧反硝化菌群落空间分布特征及驱动因素 ..... 周石磊,孙悦,岳智丞,张航,王周强,刘世崇,彭瑞哲,苑世超,李再兴,崔建升(2177)

分层型水库水体好氧不产氧光合细菌时空演替特征 ..... 张海涵,王燕,黄廷林,王晨旭,路林超,司凡,李楠,刘凯文,闫苗苗,苗雨甜(2188)

大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应 ..... 郭燕妮,李元鹏,石玉,张柳青,周蕾,周永强,张运林,韩龙飞(2198)

秦岭北麓河流夏季有色溶解有机物分布特征及影响因素 ..... 林子深,黄廷林,杨尚业,温成成,李衍庆,周石磊,宋选社(2210)

长江下游支流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估 ..... 贾天琪,雷荣荣,武小琳,倪涛涛,孙树睿,郭伟,刘文彬(2221)

太湖水体中 NSAIDs 的时空分布规律和生态风险评估 ..... 廉杰,李祎飞,王晓喧,叶彬,邹华,史红星(2229)

8种典型 PhACs 在水中的赋存、生态风险及其对大型溞的影响 ..... 徐鑫磊,刘建超,陆光华(2239)

我国南方桉树人工林区水库沉积物污染物的分布特征及迁移规律 ..... 朱雅,李一平,罗凡,李荣辉,黄列,程一鑫,蒋裕丰(2247)

基于连续监测的城市内河返黑返臭机制初探:以南宁市二坑溪为例 ..... 李永新,王威,何妹,申泰铭(2257)

城郊流域源汇景观格局与水体抗生菌的关系 ..... 李敏,唐剑锋,陈利顶,赵方凯,冯青郁,杨磊(2264)

城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性 ..... 聂云汉,陈浩,李磊,朱奕,赵昕,贾其隆,徐慧婷,叶建锋(2272)

方解石/氯磷灰石混合物添加对水体内源磷迁移转化的调控效应和机制 ..... 柏晓云,林建伟,詹艳慧,常明玥,吴俊麟,辛慧敏,黄良君(2281)

不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性 ..... 王智巧,马杰,陈雅丽,翁莉萍,顾亚陶,李永涛(2292)

向日葵秸秆生物炭强化 Fe(III)/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 体系降解苯甲酸 ..... 孙鹏,张凯凯,张玉,张延荣(2301)

非活化单过硫酸盐降解柳氯磺胺吡啶:动力学及机制 ..... 丁曦,张学维,周润生,宋哲,严佳颖,周磊,修光利(2310)

贵州某规模化养猪场废水中抗生素的污染特征及去除效果 ..... 杨钊,李江,向福亮,李彦澄,马凯,谢锋(2320)

新型填料 A/O 生物滤池处理低碳氮比农村污水脱氮 ..... 赵远哲,杨永哲,王海燕,储昭升,常洋,董伟羊,闫国凯,王欢,李丛宇(2329)

贫营养好氧反硝化菌株的脱氮特性及氮/碳平衡分析 ..... 文刚,王彤,黄廷林,万琪琪,曹瑞华,寇莉青,杨尚业(2339)

连续流 SNAD 工艺处理猪场沼液启动过程中微生物种群演变及脱氮性能 ..... 秦嘉伟,信欣,鲁航,张萍萍,王露蓉,邹长武,郭俊元(2349)

不同培养条件厌氧氨氧化颗粒污泥活性及微生物群落结构差异 ..... 姜滢,郭萌蕾,谢军祥,常尧枫,谢嘉玮,陈重军,沈耀良(2358)

反硝化除磷耦合部分亚硝化-厌氧氨氧化一体式工艺的启动 ..... 陈亚,印雯,张星星,张钰,宋吟玲,吴鹏,徐乐中(2367)

土壤环境承载力评价体系构建与应用 ..... 李笑诺,丁寿康,陈卫平,王夏晖,吕斯丹,刘睿(2373)

磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果 ..... 王俊楠,程珊珊,展文豪,任强,马晓宇,王洋洋(2381)

还原增溶强化 EGTA 淋洗修复重金属污染土壤 ..... 张金永,朱玉婷,王明新,韩莹,葛嘉琦(2390)

不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响 ..... 付平南,贡晓飞,罗丽韵,王琪,李花粉(2398)

生物炭施用对紫色土旱坡地土壤氮流失形态及通量的影响 ..... 王舒,王子芳,龙翼,严冬春,慈恩,徐国鑫,李娇,高明(2406)

长期撂荒恢复土壤团聚体组成与有机碳分布关系 ..... 王兴,钟泽坤,张欣怡,吴少君,卢绪巧,杨改河,任成杰,韩新辉(2416)

施用生物炭对壤土土壤微生物代谢养分限制和碳利用效率的影响 ..... 王强,耿增超,许晨阳,郭靖宇,李倩倩,刘莉丽,赵汉红,杜旭光(2425)

间种高粱及施用大颗粒尿素对茶园 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 张珂彬,刘新亮,康曼,王毅,沈健林,李勇(2434)

缙云山森林植被类型对土壤 N<sub>2</sub>O 相关功能微生物的影响 ..... 王盛燕,王富华,罗东海,昌盛,王子芳,高明(2445)

咸水滴灌对棉田土壤 N<sub>2</sub>O 排放和反硝化细菌群落结构的影响 ..... 郭慧楠,马丽娟,黄志杰,李美琪,侯振安,阎伟(2455)

有机质提升对酸性红壤氮循环功能基因及功能微生物的影响 ..... 储成,吴赵越,黄欠如,韩成,钟文辉(2468)

模拟酸雨对毛竹阔叶林过渡带土壤真菌结构及其多样性的影响 ..... 王楠,潘小承,王传宽,白尚斌(2476)

海洋沉积物中细菌 DNA 和 RNA 水平群落差异 ..... 李明月,杨雨虹,米铁柱,贺惠,甄毓(2485)

2003~2013年中国湿地变化的空间格局与关联性 ..... 周婷,马姣姣,徐颂军(2496)

《环境科学》征订启事(2086) 《环境科学》征稿简则(2187) 信息(2209, 2263, 2309)

# 城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性

聂云汉<sup>1</sup>, 陈浩<sup>2</sup>, 李磊<sup>1</sup>, 朱弈<sup>1</sup>, 赵昕<sup>1</sup>, 贾其隆<sup>2</sup>, 徐慧婷<sup>3</sup>, 叶建锋<sup>2\*</sup>

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 3. 上海第二工业大学工学部, 上海 201209)

**摘要:** 雨水径流中溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 是影响城市水生态环境安全的重要因素。为了揭示城市不透水路面的雨水径流 (pavement runoff, PR) 和绿地雨水径流 (greenland runoff, GR) 中 DOM 组分特征及其来源上的区别, 应用具有超高分辨率的傅里叶变换离子回旋共振质谱 (fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, FT-ICR-MS) 对两者的 DOM 分子化学多样性进行表征, 并从 DOM 分子化学多样性与环境因子之间的斯皮尔曼 (Spearman) 相关性的角度进行分析。结果表明: ①在分子累计到达饱和状态下, PR-DOM 的分子累计数量 (12498 种) 远大于 GR-DOM (7015 种), 其分子分布 (150 ~ 750) 比 GR-DOM (150 ~ 850) 更为集中, 且相对分子质量普遍小于 GR-DOM; ②根据分子组成及其相关性分析, PR-DOM 和 GR-DOM 的组分及来源存在明显差异。PR-DOM 组成受人为活动影响较大, 其主要成分 (CHOS) 中含有大量可能来源于人为使用的表面活性剂的磺酸类物质, 且显著存在的脂肪族成分的主要来源应为交通污染。而 GR-DOM 组成受人为活动影响较小, 其主要成分 (CHO) 以 NOM 为主, 且大部分高度不饱和酚类化合物主要来源于降雨对土壤表层植物残体降解所形成的腐殖质的冲刷。

**关键词:** 溶解性有机物 (DOM); 雨水径流; 傅里叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR-MS); 分子化学多样性; 来源  
中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)05-2272-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201910238

## Molecular Chemo-diversity of the Dissolved Organic Matter Occurring in Urban Stormwater Runoff

NIE Yun-han<sup>1</sup>, CHEN Hao<sup>2</sup>, LI Lei<sup>1</sup>, ZHU Yi<sup>1</sup>, ZHAO Xin<sup>1</sup>, JIA Qi-long<sup>2</sup>, XU Hui-ting<sup>3</sup>, YE Jian-feng<sup>2\*</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 20233, China; 3. College of Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

**Abstract:** Stormwater runoff pollution occurring in urban areas can be a notable threat to the ecological environments of receiving water bodies. Dissolved organic matter (DOM) constitutes the primary type of pollutant in stormwater runoff, and tracking of its components and sources can provide valuable scientific bases for the future abatement of stormwater runoff pollution. In this study, aiming to demonstrate the characteristics and sources of the contained DOM in both pavement runoff (PR) and greenland runoff (GR), we applied ultra-high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS) to analyze the molecular chemo-diversity of their DOM, as well as Spearman rank correlations between the molecular chemo-diversity and water quality indicators including suspended solids (SS), total nitrogen (TN), dissolved organic carbon (DOC), and dissolved lead (Pb). The results show: ① When the molecular accumulation reaches a saturated state, the cumulative number of molecules of PR-DOM (12498) is much larger than that of GR-DOM (7015). The molecular distribution of PR-DOM (150-750) is smaller yet more concentrated than that of GR-DOM (150-850). ② According to the molecular composition characterization and Spearman rank correlation analysis, the sources of the components of PR-DOM and GR-DOM are remarkably different. PR-DOM can be greatly influenced by human activities, and its primary element component (CHOS) contains a large number of substances that were recognized to be from the surfactant sulfonic acid. Additionally, the significant aliphatic components that emerged were from traffic pollution. In contrast, GR-DOM is less affected by human activities, and its primary element component (CHO) gives priority to natural organic matter (NOM). The most abundant substance component that occurred in GR-DOM, i. e., the highly unsaturated and phenolic compound that generally originates in the degraded humus, is initially formed by the plant residue and flushed by rainfall runoff.

**Key words:** dissolved organic matter (DOM); stormwater runoff; fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer (FT-ICR-MS); molecular chemo-diversity; source

近年来,随着我国城市化发展的加速,城市居民生活、交通和工业生产等人类活动所产生的大气及地表污染物持续增加,而大范围建设的人工地貌与不透水面积驱动城市环境中污染物地理化学循环过程与机制发生变化,加剧了这些污染物在城市下垫面的沉降累积<sup>[1,2]</sup>。在此情况下,降雨径流对下垫面的冲刷转运了大量污染物进入河道水体,成为威胁

收稿日期: 2019-10-31; 修订日期: 2019-12-03

基金项目: 上海市自然科学基金项目 (19ZR1443800, 19ZR1443700); 国家重点研发计划项目 (2018YFD1100502-02, 2017YFE0135500); 上海市科研计划项目 (19DZ1204500); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07207001-02); 上海市生态环境局科研项目 (HHK 2019-6, HHK 2018-1); 国家自然科学基金项目 (51908355)

作者简介: 聂云汉 (1995 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为城市雨水径流污染控制, E-mail: nieyunhan1995@163.com

\* 通信作者, E-mail: yeji99@gmail.com

城市水生态环境安全的重要因素<sup>[3]</sup>. 如何控制雨水径流污染已成为当前城市水环境整治修复工作的焦点, 而解析雨水径流中的污染物成分是实现其有效控制的关键前提.

溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 是雨水径流污染物的主要成分, 可作为底物参与生物体能量代谢及碳氮元素的生物地理化学过程<sup>[4,5]</sup>. 同时, DOM 也能与多种有机 (如有机氯农药、多溴联苯醚等) 或无机 (如铁、锰及铬等金属离子) 污染物发生配位作用, 从而强烈地影响这些污染物的迁移转化、生物有效性及毒性水平<sup>[6]</sup>. 因此, 当雨水径流 DOM 进入城市水体后, 其自身参与并促进生化降解过程, 或是与其他环境因子的相互作用, 都将会对水体的生态环境过程产生长期负面的影响. 研究城市雨水径流中 DOM 的组成及其与环境因子的关联性, 对于明晰其来源及环境行为过程而言具有重要意义, 可为实现径流污染的削减与控制提供科学依据.

目前的研究中, 对 DOM 的表征主要应用紫外可见光谱<sup>[7]</sup>、三维荧光光谱<sup>[8]</sup>、质子磁共振波谱<sup>[9]</sup>和四级杆飞行时间质谱法<sup>[10]</sup>等常规方法. 但是, 由于 DOM 本身的复杂性<sup>[3]</sup>和检测原理的限制, 这些方法仅能够提供 DOM 局部的成分和性质信息, 而 DOM 全谱成分的分子化学多样性及其与环境因子之间的关联尚不清楚, 这严重阻碍了对 DOM 复杂来源及环境行为的解析判断. 因此, 迫切需要从更高准确度、更高分辨率的分子信息层面来解析 DOM 组成, 这需要建立在更为先进的质谱技术与数据处理方法上. 傅里叶变换离子回旋共振质谱 (fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer,

FT-ICR-MS) 是具有超高分辨率和质量精度的新型质谱技术<sup>[11]</sup>. 已有研究报道证明, 该质谱技术可识别海洋<sup>[12]</sup>、湖泊<sup>[13,14]</sup>、河流<sup>[15]</sup>、冰盖<sup>[16]</sup>以及土壤<sup>[17,18]</sup>等自然环境中上万种由不同元素组成的 DOM 分子, 并解析这些分子成分参与的环境行为. 但是, 对于雨水径流 DOM 这种受到人为因素影响的混合物质, 相关的研究分析至今很少. 应用 FT-ICR-MS 对雨水径流 DOM 进行表征, 将从分子化学多样性的角度更为准确地解析其成分的潜在来源与影响因素.

因此, 本研究以我国高度城市化地区——上海市为例, 将该地区典型汇水区中心城区道路与郊区植被区的不透水路面雨水径流 (pavement runoff, PR) 和绿地雨水径流 (green-land runoff, GR) 作为研究对象, 应用 FT-ICR-MS 技术对 PR-DOM 和 GR-DOM 的分子分布和组分进行表征, 并通过分析 PR-DOM 和 GR-DOM 分子水平参数与悬浮固体 (SS)、总氮 (TN) 和溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 等环境因子的斯皮尔曼 (Spearman) 相关性, 以解析 DOM 成分及其来源的差异.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

PR 样品采集于上海市某两条道路 (A 和 B) 沿线的雨水算, 且均无沿街污水等污染源排水. GR 样品采集于市郊 3 块 (C、D 和 E) 面积大于 0.1 km<sup>2</sup> 的绿化区域. 采集的雨水径流均为初期径流样品, 即在径流形成后 15 min 以内, 每个采样点采集 3 个样品作为平行样. 其中, 采样点信息见表 1, 采样点具体位置见图 1, 雨水径流样品信息见表 2.

表 1 采样点特征

Table 1 Sampling point characteristics

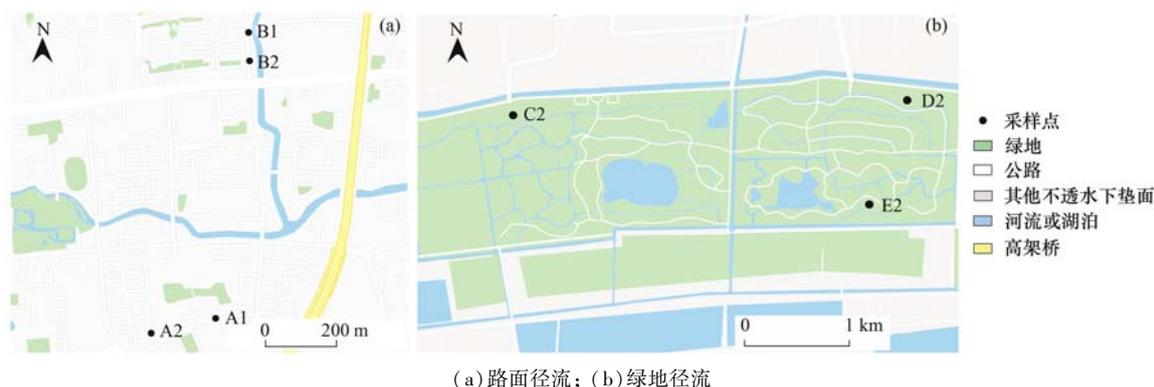
采样点名称	区域位置	区域概况	路面类型	行车密度/辆·d <sup>-1</sup>
道路 A	徐汇区钦州南路	以居民区为主	沥青	8 000
道路 B	徐汇区钦州路	以居民区为主	沥青	6 000
绿地 C	奉贤区上海海湾国家森林公园	以灌木带, 草坪为主	土壤	— <sup>1)</sup>
绿地 D	奉贤区上海海湾国家森林公园	以灌木带, 草坪为主	土壤	—
绿地 E	奉贤区上海海湾国家森林公园	以灌木带, 草坪为主	土壤	—

1) “—”表示文章中没有相关数据

表 2 雨水径流特征

Table 2 Stormwater runoff characteristics

样品名称	采样点名称	采集时间 (月-日)	总降雨量 /mm	持续时间 /h	前期晴天数 /d	DOC /mg·L <sup>-1</sup>	TN /mg·L <sup>-1</sup>	Pb /μg·L <sup>-1</sup>	SS /mg·L <sup>-1</sup>
A1	道路 A	08-27	8.6	0.5	5	22.72	3.7	1.627	344
B1	道路 B	08-27	8.6	0.5	5	17.90	2.9	1.354	74
A2	道路 A	09-10	15.2	1.5	7	39.71	10.3	3.127	168
B2	道路 B	09-10	15.2	1.5	7	36.59	9.8	2.746	128
C2	绿地 C	09-10	15.2	1.5	7	3.219	1.8	0.168	678
D2	绿地 D	09-10	15.2	1.5	7	3.129	1.6	0.18	544
E2	绿地 E	09-10	15.2	1.5	7	4.089	1.5	0.077	592



(a) 路面径流; (b) 绿地径流

图 1 采样点区域位置示意

Fig. 1 Position diagram of sampling point areas

样品采集后使用聚乙烯桶迅速转运至实验室,并于4℃避光保存.测定SS浓度后,应用0.45 μm玻璃纤维滤膜对样品进行预处理,以去除大颗粒固体并保留DOM.所有化学分析在样品采集后24 h内完成.

## 1.2 雨水径流样品的预处理与化学分析

### 1.2.1 常规水质指标测定

根据国家标准方法测定样品TN(GB 11894-89)和SS(GB 11901-89)浓度.溶解态铅(Pb)浓度利用电感耦合等离子质谱仪(PerkinElmer NexION 2000,美国)进行测定.DOC浓度测定基于总有机碳分析仪(Shimadzu TOC-L,测试精度为0.001 mg·L<sup>-1</sup>,日本).

### 1.2.2 DOM固相萃取

雨水径流样品中DOM的提取与富集基于固相萃取方法:向经过0.45 μm玻璃纤维滤膜后的样品加入盐酸(优级纯)酸化至pH=2,以提高含羧基类和酚类有机物的萃取效率<sup>[19]</sup>.应用PPL小柱(Agilent,PPL小柱容积为6 mL,填料为500 mg,美国)对样品进行脱盐并萃取DOM<sup>[20]</sup>,萃取前分别使用10 mL甲醇(色谱级)和10 mL pH值为2的盐酸溶液对小柱进行活化,活化控制流速约为2 mL·min<sup>-1</sup>.样品过柱体积由样品DOC浓度及上机要求浓度决定,萃取时控制流速约为5 mL·min<sup>-1</sup>.萃取后小柱再用10 mL盐酸溶液冲洗,并使用高纯氮气进行干燥.使用5 mL甲醇(色谱级)将干燥小柱上富集的DOM洗脱至试管中,置于-20℃避光保存待测.本研究中样品DOM的平均提取效率为47.2%~64.3%.

### 1.2.3 傅里叶变换离子回旋共振质谱表征

本研究使用了配备电喷雾离子化(electrospray ionization,ESI)源与15.0 T超导磁体的傅里叶变换离子回旋共振质谱(Bruker Solarix,德国).DOM样品经固相萃取后,使用FT-ICR-MS负离子模式进行

表征<sup>[21]</sup>;进样速率为120 μL·h<sup>-1</sup>,ESI源毛细管电压为~3.8 kV,离子积累时间为0.2 s,*m/z*扫描范围为150~1200的条件下扫描150次后进行叠加,检出信噪比大于6作为有效质谱峰.单次检测后使用超纯水与甲醇体积比为1:1的溶液冲洗注射器和进样管路,避免样品之间的相互干扰.

### 1.2.4 质谱数据计算

得到样品的质谱数据后,通过OmicShare工具(<http://www.omicshare.com>)绘制PR样品与GR样品相对分子质量的核密度估计图.使用Bruker数据分析软件和MATLAB(R2018a)程序计算质谱峰分子式.计算过程中控制测量值与匹配计算值的质量误差在1×10<sup>-6</sup>以内,分子式中元素比值符合0.2≤H/C≤2.25和0≤O/C≤1,双键等价值(double bond equivalence,DBE)小于30,分子式中元素数量范围为C<sub>1~100</sub>H<sub>1~100</sub>O<sub>0~50</sub>N<sub>0~3</sub>S<sub>0~1</sub>.DOM质谱分子数据的累计、绝对峰强度归一化、求和及降序排序计算均基于MATLAB软件.

DOM分子式经匹配后,根据元素比值和芳香度指数(aromaticity index,AI)对分子数据进行群组划分<sup>[17]</sup>,包括:燃烧产生的多环芳烃类化合物(AI>0.66),植物产生的多酚类化合物(0.5<AI≤0.66),高度不饱和酚类化合物(AI≤0.5,H/C<1.5),脂肪族化合物(1.5≤H/C≤2.0),脂肪类(0≤O/C<0.3,1.5<H/C≤2.0),蛋白质类(0.3≤O/C<0.67,1.5<H/C≤2.2,N/C≥0.05),糖类(0.67≤O/C≤1.2,1.5<H/C≤2.0),不饱和碳水化合物(0≤O/C<0.1,0.7≤H/C≤1),木质素类(0.1≤O/C<0.67,0.7≤H/C≤1.5,AI<0.67),多环芳烃类(0≤O/C≤0.67,0.2≤H/C<0.7,AI≥0.67),丹宁酸类(0.67≤O/C≤1.2,0.5≤H/C≤1.5,AI<0.67).

雨水径流中DOM分子的相对丰度与环境因子(SS、DOC、TN和溶解态Pb)之间的斯皮尔曼

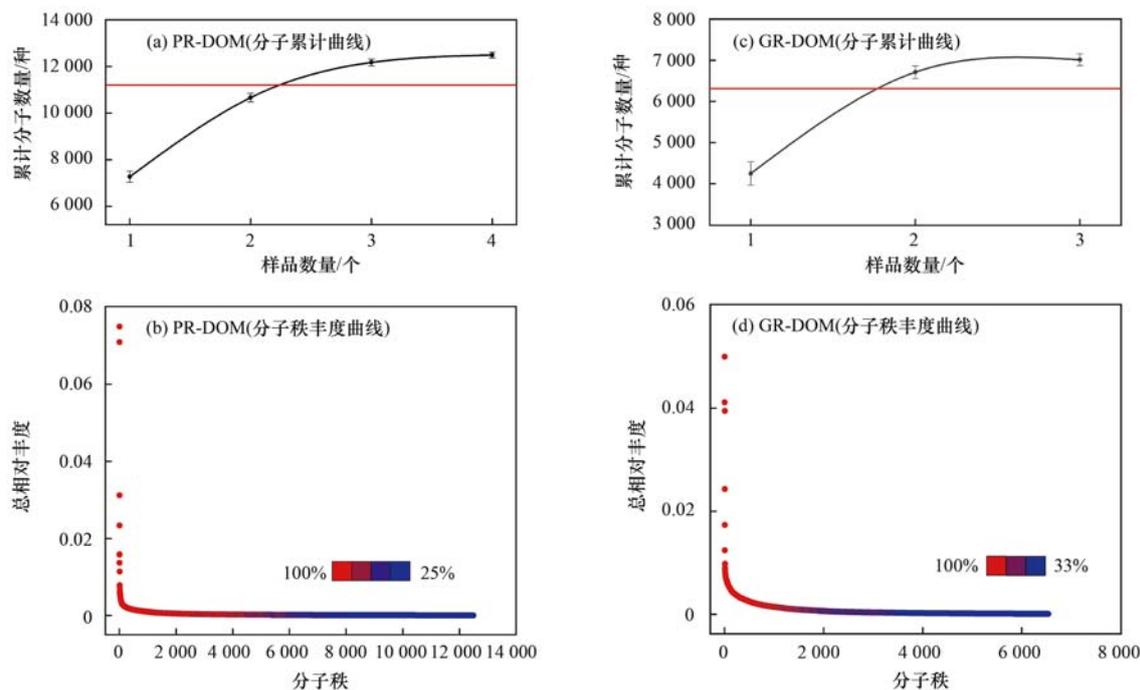
(Spearman)相关性系数基于 MATLAB 计算得到. 应用 OriginPro 2018 绘制范克雷维伦(van Krevelen)图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 雨水径流 DOM 的分子分布

PR-DOM 分子累计曲线和秩丰度曲线如图 2 (a)和 2(b)显示,PR 样品中共识别出12 498种 DOM 分子,且随着样品数量的增加,样品中特有分子种类的增加逐渐趋于平缓,最后两个样品的累计分子数量超过总数的 90%,总相对强度值在前 15% 的分子

存在于所有样品中,总相对强度值在前 30% 的分子则至少存在于 75% 的样品中. GR 样品中共识别出 7 015种 DOM 分子,且最后两个样品的累计分子数量也超过总数的 90%,总相对强度值前 20% 的分子中绝大多数(90% 以上)存在于所有样品中[图 2 (c)和 2(d)]. 由此可知,尽管这些 DOM 分子的多样性及相对丰度在各自样品中有所差异,但其主要分子组成在本研究环境范围内存在普遍共性. 因此,这也说明 FT-ICR-MS 较完整地表征了 PR 及 GR 样品的主体 DOM 分子.



红线表示 95% 的分子数,圆点的颜色表示存在于样品中的百分比

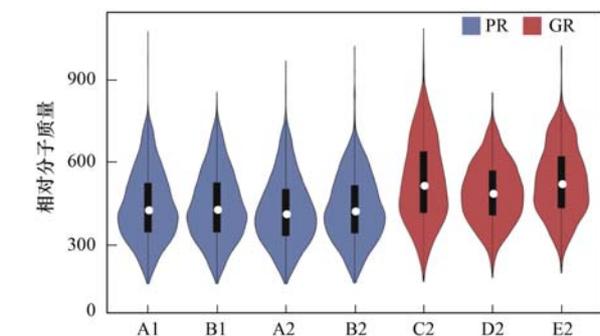
图 2 雨水径流 DOM 分子的分布情况

Fig. 2 Molecular distributions of DOM of stormwater runoff

PR-DOM 与 GR-DOM 的相对分子质量分布见图 3. PR-DOM 的相对分子质量主要分布于 150 ~ 750,且在 400 左右最为集中. 相比之下,GR-DOM 分子的相对分子质量分布范围更广,主要分布在 150 ~ 850,并集中于 450 左右,这表明 PR-DOM 的相对分子质量普遍小于 GR-DOM. 从高相对分子质量有机物更难以降解角度来推测<sup>[22-24]</sup>,PR-DOM 的生物可降解性可能要大于 GR-DOM. 因此,在降雨事件中,相比于 GR-DOM,进入城市河道水体的 PR-DOM 可能在好氧微生物的作用下引起更多溶解氧的消耗,从而对水体碳氮循环及自然生态系统可能造成更大的影响.

### 2.2 雨水径流 DOM 分子的元素组成和群组特征

事实上,雨水径流 DOM 的组分是造成自然水体水质变化的关键驱动因素. 而在城市中,造成两种雨水径流组分产生差异的原因很可能是人为活动影



颜色代表样品类型;白点表示中位数;黑色矩形表示下四分位数到上四分位数的范围;黑色矩形外部形状表示核密度估计;纵轴方向长度表征相对分子质量弥散程度,横轴方向宽度表征在该相对分子质量下 DOM 分子的集中度,即其长度越长代表相对分子质量分布范围越广,宽度越大代表 DOM 分子在该相对分子质量下越集中

图 3 雨水径流 DOM 分子的相对分子质量分布

Fig. 3 Distribution of molecular mass of DOM for stormwater runoff

响. 为了进一步表征雨水径流的污染物情况, 验证从分子分布特征上对雨水径流 DOM 性质的推测, 使得分析两种雨水径流的组分情况是十分必要的. 因此, 本研究从 DOM 分子元素组成和群组划分两个方面表征了 PR 和 GR 的组分, 并对两者在成分上的差别, 并对其典型成分的来源进行初步分析.

根据各样品 DOM 分子相对丰度的平均值分别计算了 PR-DOM 与 GR-DOM 元素组成的相对丰度 [图 4 (a)], 数据显示 PR-DOM 元素组成分别为 CHOS (丰度占比 45.56%)、CHO (28.63%)、CHONS (13.15%) 及 CHON (12.67%), 而 GR-DOM 为 CHO (57.54%)、CHON (22.86%)、CHONS (9.82%) 及 CHOS (9.78%). 因此, PR-DOM 与 GR-DOM 元素组成的最大差别在于其主要成分, 即 CHOS 和 CHO 分子.

基于分子重复出现率和相对丰度越高, 其代表性越强的原则, 应用 MATLAB 编写程序进一步筛选了 PR 和 GR 的 CHOS 成分中重复出现率超过 75% 且相对丰度前 10% 的分子. 经过与化学专业数据库 (<http://www.orgchem.csdb.cn/scdb/default.asp>) 比对可知, PR-DOM 中部分 CHOS 化合物为磺酸类物质, 如直链烷基苯磺酸盐和烷基萘磺酸盐等. Gonsior 等<sup>[25]</sup> 应用 FT-ICR-MS 分析加利福尼亚州污水处理厂二级出水中有机物分子特征时也发现了类似的物质, 这些正是人工合成表面活性剂的主要成分, 并不来自于自然环境. 因此, 可以推测, PR 中占比较大的 CHOS 化合物也很可能来源于表面活性剂, 也就是说, PR-DOM 较大程度上受到人为污染影响.

另外, 通过计算 PR-DOM 和 GR-DOM 中 CHO 成分 O/C 和 H/C 的加权平均值发现, 两者 O/C 平均值 ( $O/C_{av}$ ) 和 H/C 平均值 ( $H/C_{av}$ ) 的分布范围存在明显差异 (表 3). 其中 GR-DOM 中 CHO 成分的

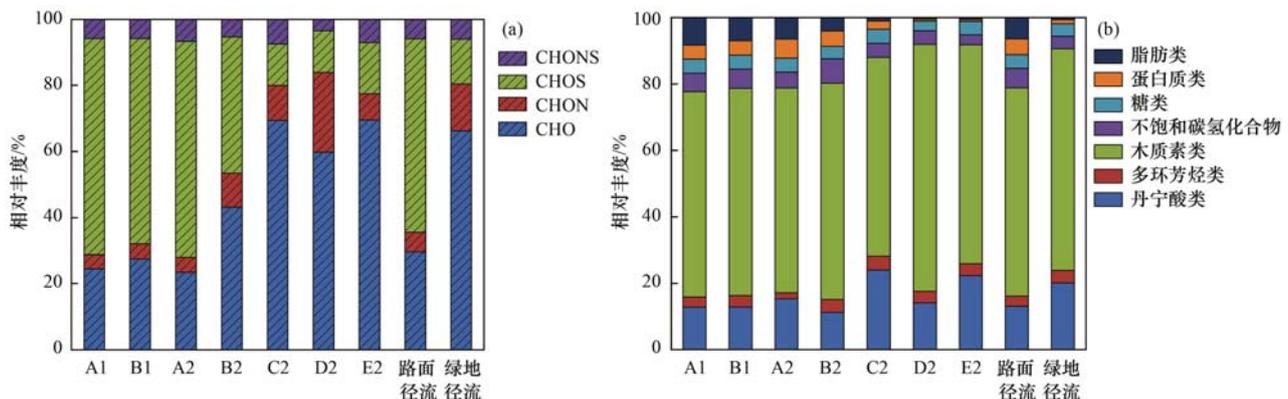
$O/C_{av}$  和  $H/C_{av}$  与太平洋深层海水<sup>[26]</sup>、Bragança 河水及底泥<sup>[27]</sup> 含有的丹宁酸类及木质素类等天然有机物 (natural organic matter, NOM) ( $O/C_{av}$  为 0.5 ~ 0.8,  $H/C_{av}$  为 1.0 ~ 1.5) 十分一致<sup>[28]</sup>, 这说明 GR-DOM 中的 CHO 成分应当是以 NOM 成分为主. 因此, 作为城市绿地而言, GR-DOM 总体上受到人为活动影响较小.

表 3 绿地径流中 DOM 分子参数

样品名称	$O/C_{av}$	$H/C_{av}$
A1	0.43	1.23
B1	0.43	1.21
A2	0.46	1.26
B2	0.40	1.15
C2	0.55	1.01
D2	0.53	1.08
E2	0.55	1.02

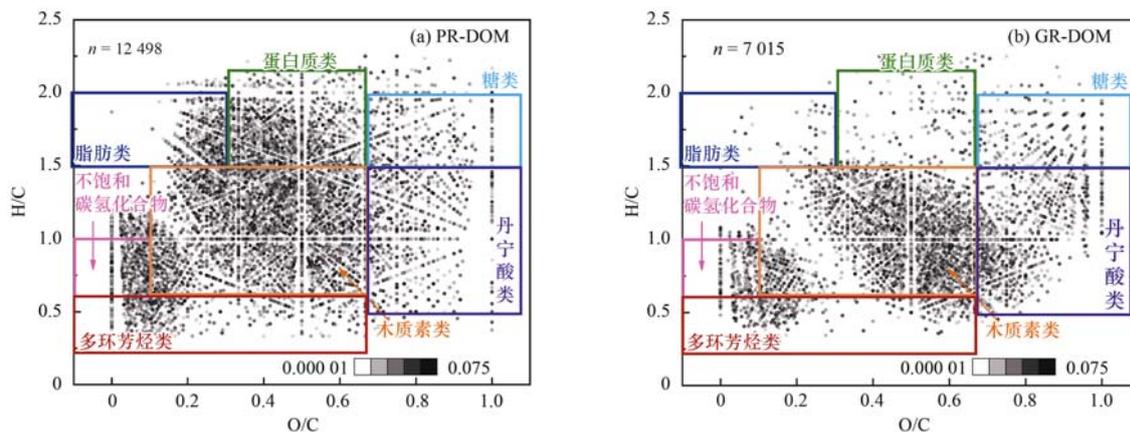
为了进一步探究雨水径流成分组成, 本研究基于碳氢氧元素比值和 AI 指数对其 DOM 分子进行群组划分, 显示出 PR-DOM 和 GR-DOM 在分子群组上同样具有显著差别 [图 4 (b) 和图 5]. 其中, 图 5 (a) 中包含的 DOM 分子是 A1、B1、A2 和 B2 叠加所得, 图 5 (b) 中包含的 DOM 分子是 C2、D2 和 E2 叠加所得 (同一分子的相对强度进行求和计算). GR-DOM 含有大量 NOM 成分, 如木质素类 (66.76%) 和丹宁酸类化合物 (20.17%), 但脂肪类和蛋白质类化合物的相对丰度很低, 分别为 1.22% 和 0.66%. 相比之下, PR-DOM 的组分中存在显著的脂肪类 (6.45%) 和蛋白质类化合物 (4.71%).

根据先前的分析, 木质素类化合物和丹宁酸类化合物成分性质较为稳定<sup>[29]</sup>, 主要存在于植物残体内<sup>[30]</sup>, 并经进一步的生化降解. 因此, 群组划分的结果验证了从元素组成角度对 GR-DOM 分子化学多样性的分析, 即 GR-DOM 中主要成分属于 NOM, 且其受



(a) DOM 元素群组; (b) DOM 成分群组

图 4 雨水径流 DOM 群组的相对丰度



圆点代表一个 DOM 分子式,其总数量以  $n$  表示;颜色深度表示 DOM 分子的总相对强度大小,颜色越深代表强度越大

图 5 雨水径流 DOM 的 van Krevelen 图

Fig. 5 The van Krevelen plots for stormwater runoff

人为活动影响较小.而脂肪类和蛋白质类化合物可能更多地来源于人为活动<sup>[4]</sup>,由于来源和过程影响因素的不同,造成两种雨水径流 DOM 部分成分的相对丰度存在着显著差别.同时,由于这些成分的可生化性更强,当大量进入自然水体后,可作为潜在的代谢底物参与微生物生化反应<sup>[27]</sup>,进而影响水体水质,甚至引发水体黑臭及生态退化等问题<sup>[31]</sup>,使得对这些成分的来源进行分析变得尤为重要.

### 2.3 雨水径流 DOM 分子化学多样性与环境因子的关联

城市雨水径流 DOM 的分子化学多样性特征与其来源属性密切相关.基于 FT-ICR-MS 高分辨率解析 PR-DOM 和 GR-DOM 的成分来源,可为城市雨水径流污染的源头控制及过程削减提供更富价值的科学依据.因此,本研究进一步将雨水径流 DOM 分子的相对丰度与环境因子进行 Spearman 相关性分析,以论证对 PR-DOM 及 GR-DOM 成分来源的推测.

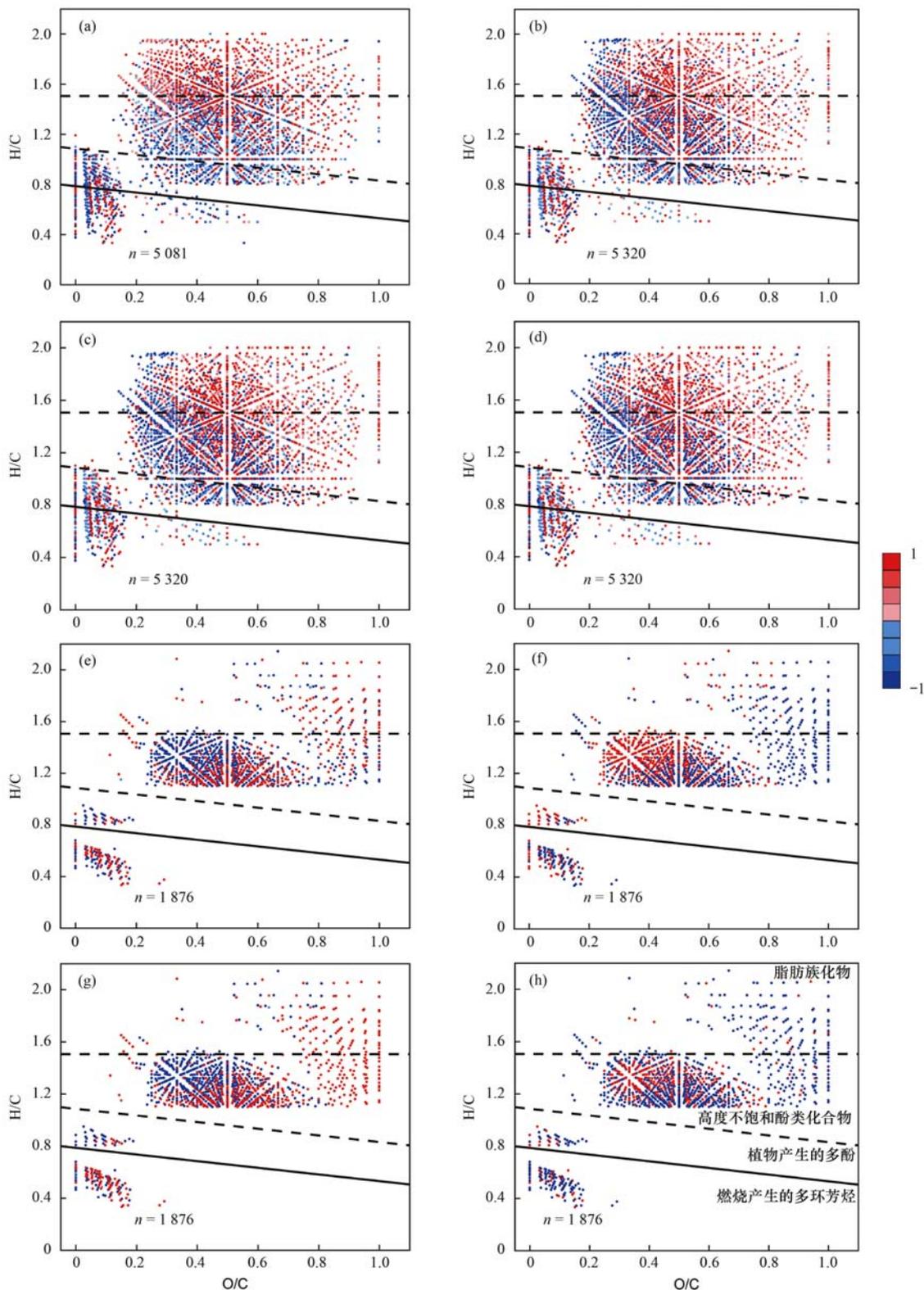
PR-DOM 与 SS 的 Spearman 相关性分析表明,脂肪族成分(脂肪类、蛋白质类及糖类)相对丰度与 SS 浓度整体上呈正相关,而高度不饱和酚类化合物和植物产生的多酚类物质成分的相对丰度则与 SS 浓度呈负相关[图 6(a)],即 SS 浓度较高的 PR 样品中脂肪族化合物的相对丰度也相应较高.此外,PR-DOM 与溶解态 Pb、DOC 及 TN 浓度的相关性分析显示,大部分脂肪族成分的相对丰度与溶解态 Pb、DOC 及 TN 浓度整体上也呈正相关[图 6(b)~6(d)].因此,这就说明 PR-DOM 中绝大多数脂肪族成分的来源很可能与该类样品的 SS、溶解态 Pb、DOC 及 TN 来源一致.相比之下,GR 样品中 SS 浓度与部分 GR-DOM 高度不饱和酚类化合物成分(木质素类、丹宁酸类)相对丰度呈正相关[图 6(e)],这说明这些高度不饱和酚类化合物的来源很可能与该

类样品的 SS 来源一致.但是,这与 PR-DOM 的 Spearman 相关性分析结果恰好相反,这说明两类样品的 SS 来源本身就具有较大差异.

城市不透水路面沉降污染物如 SS、溶解态 Pb 及 TN 等主要来源于城市交通<sup>[32, 33]</sup>,如 SS 主要源于路面磨损、尾气排放、车辆磨损和路面沉降等,而溶解态 Pb 源于含铅汽油滴漏, TN 源于尾气排放、车载物泄漏等.此外,汽油和汽车尾气中的主要成分(甲基叔丁基醚<sup>[34]</sup>、甲缩醛、5,6-二甲基萘烷和 2-甲基辛烷<sup>[35]</sup>等)大多属于脂肪族化合物,这与本研究通过 FT-ICR-MS 对 PR-DOM 分子化学多样性的分析十分一致[图 6(a)~6(d)].因此,这些 PR-DOM 的脂肪族成分的应主要来源于交通污染.

相反的是,绿地雨水径流中的 SS 主要来源于降雨过程对土壤表层的冲刷<sup>[2]</sup>.因此,结合上文中对木质素类和丹宁酸类物质的来源分析可知,这些高度不饱和酚类化合物应主要来源于降雨对土壤表层植物残体降解所形成的腐殖质的冲刷.需要指出的是,GR-DOM 中部分高度不饱和酚类化合物与溶解态 Pb、DOC 及 TN 之间也存在一定的相关性[图 6(f)~6(h)],但这些指标在 GR 样品中浓度很低(表 2),特别是溶解态 Pb.

因此,总体而言,PR-DOM 成分组成受人为活动影响较大,特别是显著存在的脂肪族成分的主要来源应为交通污染,且城市中心城区更高的交通密度可能是造成其成分比例显著增多的主因.同时,CHOS 元素组成中明显存在人工合成的表面活性剂,更加说明 PR-DOM 已受到较大程度的城市人为污染影响. GR-DOM 存在与 PR-DOM 显著不同的分子化学多样性与来源,其主要成分属于 NOM,特别是其中的大部分高度不饱和酚类化合物主要来源于降雨对土壤表层植物残体降解所形成的腐殖质的冲刷.



PR-DOM: (a) SS, (b) 溶解态 Pb, (c) DOC, (d) TN; GR-DOM: (e) SS, (f) 溶解态 Pb, (g) DOC, (h) TN;

其中颜色代表相关性系数的大小,红色代表正相关,蓝色代表负相关

图6 雨水径流中 DOM 分子与各环境因子的 Spearman 相关性分析

Fig. 6 Spearman rank correlation analysis between individual molecules and environmental factors for stormwater runoff

### 3 结论

(1) 应用 FT-ICR-MS 较完整地表征了 PR 及 GR 的 DOM 分子化学多样性,实现了对两者 DOM 分子

分布、成分及其来源差异的解析。

(2) 在分子累计到达饱和状态下,PR-DOM 的分子累计数量(12 498 种)远大于 GR-DOM(7 015 种),其相对分子质量分布(150 ~ 750)比 GR-DOM

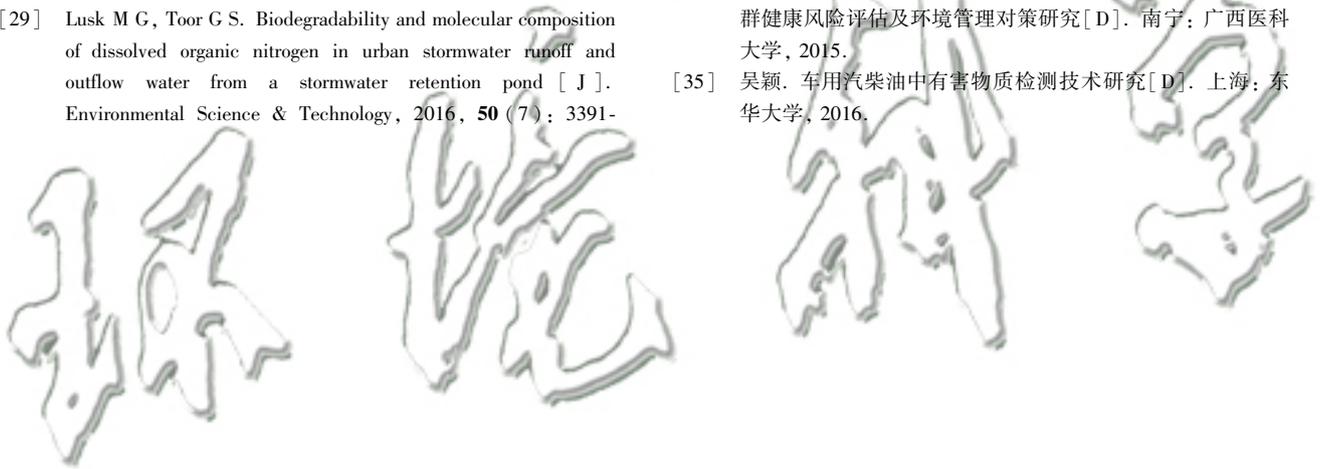
(150 ~ 850) 更为集中, 且相对分子质量普遍小于 GR-DOM.

(3) 根据分子组成及其相关性分析, PR-DOM 和 GR-DOM 的组分及来源存在明显差异. PR-DOM 组成受人为活动影响较大, 其主要成分 (CHOS) 中含有大量可能来源于人为使用的表面活性剂的磺酸类物质, 且显著存在的脂肪族成分的主要来源应为交通污染. 而 GR-DOM 组成受人为活动影响较小, 其主要成分 (CHO) 以 NOM 为主, 且大部分高度不饱和酚类化合物主要来源于降雨对土壤表层植物残体降解所形成的腐殖质的冲刷.

#### 参考文献:

- [1] McIntyre J K, Davis J W, Hinman C, *et al.* Soil bioretention protects juvenile salmon and their prey from the toxic impacts of urban stormwater runoff [J]. *Chemosphere*, 2015, **132**: 213-219.
- [2] 黄金良, 涂振顺, 杜鹏飞, 等. 城市绿地降雨径流污染特征对比研究: 以澳门与厦门为例 [J]. *环境科学*, 2009, **30** (12): 3514-3521.  
Huang J L, Tu Z S, Du P F, *et al.* Comparative study on characteristics of urban rainfall runoff from two urban lawn catchments in Macau and Xiamen [J]. *Environmental Science*, 2009, **30** (12): 3514-3521.
- [3] Huang H P, Chow C W K, Jin B. Characterisation of dissolved organic matter in stormwater using high-performance size exclusion chromatography [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **42**: 236-245.
- [4] Hosen J D, McDonough O T, Febria C M, *et al.* Dissolved organic matter quality and bioavailability changes across an urbanization gradient in headwater streams [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (14): 7817-7824.
- [5] Chang N B, Wen D, McKenna A M, *et al.* The impact of carbon source as electron donor on composition and concentration of dissolved organic nitrogen in biosorption-activated media for stormwater and groundwater co-treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (16): 9380-9390.
- [6] Zhao C, Wang C C, Li J Q, *et al.* Dissolved organic matter in urban stormwater runoff at three typical regions in Beijing: chemical composition, structural characterization and source identification [J]. *RSC Advances*, 2015, **5** (90): 73490-73500.
- [7] Zhu Y Z, Song Y H, Yu H B, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in Dongjianghu Lake by UV-visible absorption spectroscopy with multivariate analysis [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2017, **189** (9): 443.
- [8] Li X W, Dai X H, Takahashi J, *et al.* New insight into chemical changes of dissolved organic matter during anaerobic digestion of dewatered sewage sludge using EEM-PARAFAC and two-dimensional FTIR correlation spectroscopy [J]. *Bioresour. Technology*, 2014, **159**: 412-420.
- [9] Pautler B G, Woods G C, Dubnick A, *et al.* Molecular characterization of dissolved organic matter in glacial ice: coupling natural abundance  $^1\text{H}$  NMR and fluorescence spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (7): 3753-3761.
- [10] Lu K J, Gardner W S, Liu Z F. Molecular structure characterization of riverine and coastal dissolved organic matter with ion mobility quadrupole time-of-flight LCMS (IM Q-TOF LCMS) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (13): 7182-7191.
- [11] Kim S, Kramer R W, Hatcher P G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, **75** (20): 5336-5344.
- [12] Koch B P, Witt M, Engbrodt R, *et al.* Molecular formulae of marine and terrigenous dissolved organic matter detected by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69** (13): 3299-3308.
- [13] Kellerman A M, Dittmar T, Kothawala D N, *et al.* Chemodiversity of dissolved organic matter in lakes driven by climate and hydrology [J]. *Nature Communications*, 2014, **5**: 3804.
- [14] Zhou Y Q, Yao X L, Zhang Y L, *et al.* Response of dissolved organic matter optical properties to net inflow runoff in a large fluvial plain lake and the connecting channels [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, **639**: 876-887.
- [15] Roebuck Jr J A, Seidel M, Dittmar T, *et al.* Land use controls on the spatial variability of dissolved black carbon in a subtropical watershed [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (15): 8104-8114.
- [16] Antony R, Willoughby A S, Grannas A M, *et al.* Photo-biochemical transformation of dissolved organic matter on the surface of the coastal East Antarctic ice sheet [J]. *Biogeochemistry*, 2018, **141** (2): 229-247.
- [17] Li X M, Sun G X, Chen S C, *et al.* Molecular chemodiversity of dissolved organic matter in paddy soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (3): 963-971.
- [18] Ohno T, Parr T B, Gruselle M C I, *et al.* Molecular composition and biodegradability of soil organic matter: a case study comparing two new England forest types [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (13): 7229-7236.
- [19] Sandron S, Rojas A, Wilson R, *et al.* Chromatographic methods for the isolation, separation and characterisation of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, **17** (9): 1531-1567.
- [20] Dittmar T, Koch B, Hertkorn N, *et al.* A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, **6** (6): 230-235.
- [21] Zhang B L, Shan C, Hao Z N, *et al.* Transformation of dissolved organic matter during full-scale treatment of integrated chemical wastewater: molecular composition correlated with spectral indexes and acute toxicity [J]. *Water Research*, 2019, **157**: 472-482.
- [22] 宋云, 王海见, 李培中, 等. Fenton 氧化对制浆造纸废水分子量及可生化性变化的影响 [J]. *环境工程学报*, 2014, **8** (6): 2429-2434.  
Song Y, Wang H J, Li P Z, *et al.* Effect of Fenton oxidation on biodegradability and molecular weight changes of wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, **8** (6): 2429-2434.
- [23] 郭瑾, 马军. 不同性质天然有机物对水中颗粒稳定性影响的机理研究 [J]. *环境科学*, 2006, **27** (3): 461-468.  
Guo J, Ma J. Effect of isolated NOM and its fractions on colloidal stability in water [J]. *Environmental Science*, 2006, **27** (3): 461-468.

- [24] 郭瑾, 马军. 松花江水中天然有机物的提取分离与特性表征[J]. 环境科学, 2005, **26**(5): 77-84.  
Guo J, Ma J. Characterization of isolated fractions of NOM from Songhua River[J]. Environmental Science, 2005, **26**(5): 77-84.
- [25] Gonsior M, Zwartjes M, Cooper W J, *et al.* Molecular characterization of effluent organic matter identified by ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. Water Research, 2011, **45**(9): 2943-2953.
- [26] Hertkorn N, Benner R, Frommberger M, *et al.* Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, **70**(12): 2990-3010.
- [27] Tremblay L B, Dittmar T, Marshall A G, *et al.* Molecular characterization of dissolved organic matter in a North Brazilian mangrove porewater and mangrove-fringed estuaries by ultrahigh resolution Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance mass spectrometry and excitation/emission spectroscopy [J]. Marine Chemistry, 2007, **105**(1-2): 15-29.
- [28] Schmidt F, Elvert M, Koch B P, *et al.* Molecular characterization of dissolved organic matter in pore water of continental shelf sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, **73**(11): 3337-3358.
- [29] Lusk M G, Toor G S. Biodegradability and molecular composition of dissolved organic nitrogen in urban stormwater runoff and outflow water from a stormwater retention pond [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(7): 3391-3398.
- [30] 赵莉, 孙红文, 何娜. 水稻秸秆主要组分的提取及其对芘的吸附作用[J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1575-1580.  
Zhao L, Sun H W, He N. Extraction of main constituents from rice straw and their sorption of pyrene [J]. Environmental Science, 2010, **31**(6): 1575-1580.
- [31] 卢信, 冯紫艳, 高景阁, 等. 不同有机基质诱发的水体黑臭及主要致臭物(VOSCs)产生机制研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(9): 3152-3159.  
Lu X, Feng Z Y, Shang J G, *et al.* Black water bloom induced by different types of organic matters and forming mechanisms of major odorous compounds[J]. Environmental Science, 2012, **33**(9): 3152-3159.
- [32] 冯萃敏, 米楠, 王晓彤, 等. 基于雨型的南方城市道路雨水径流污染物分析[J]. 生态环境学报, 2015, **24**(3): 418-426.  
Feng C M, Mi N, Wang X T, *et al.* Analysis of road runoff pollutants in northern city based on the typical rainfall [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, **24**(3): 418-426.
- [33] Drapper D, Tomlinson R, Williams P. Pollutant concentrations in road runoff; southeast Queensland case study[J]. Journal of Environmental Engineering, 2000, **126**(4): 313-320.
- [34] 梁林涵. 北京市汽油添加剂甲基叔丁基醚环境污染特征、人群健康风险评估及环境管理对策研究[D]. 南宁: 广西医科大学, 2015.
- [35] 吴颖. 车用汽柴油中有害物质检测技术研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.



## CONTENTS

Comparison of Three Receptor Models for Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in Shanghai; Using Hourly Resolved PM <sub>2.5</sub> Chemical Composition Data .....	ZHOU Min (1997)
Impact of Differents in the Concentrations of Ozone on the Chemical Composition of Single Particles .....	WU Meng-xi, CHENG Chun-lei, HUANG Bo, <i>et al.</i> (2006)
Influence of Secondary Organic Coating on Hygroscopicity of a Sodium Chloride Core; Based on Micro-scale Single Particle Analysis .....	ZHANG Shu-jia, XU Liang, GUO Xin-mei, <i>et al.</i> (2017)
Comparative Analysis of Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosol Components in the Atmosphere Between Urban and Suburban Areas .....	LI Xin-yue, ZHANG Kai-shan, DENG Lin-li, <i>et al.</i> (2026)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Elements Bonded with PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> in Linyi .....	LU Ping, ZHAO Xue-yan, YIN Bao-hui, <i>et al.</i> (2036)
Characteristics and Sources of Microbial Aerosols in Urban and Mountainous Areas in Autumn and Winter in Xi'an, China .....	XIE Wen-wen, LU Rui, MU Fei-fei, <i>et al.</i> (2044)
Pollution Characteristics of Cooking Fumes, Particulates, and Non-methane Hydrocarbons in the Exhaust of Typical Beijing Restaurants .....	HE Wan-qing, WANG Tian-yi, SHAO Xia, <i>et al.</i> (2050)
PM <sub>2.5</sub> Concentration Influencing Factors in China Based on the Random Forest Model .....	XIA Xiao-sheng, CHEN Jing-jing, WANG Jia-jia, <i>et al.</i> (2057)
Spatio-temporal Variation of PM <sub>2.5</sub> Related Relationships in China from the Perspective of Air Pollution Regional Linkage Control and Prevention .....	YANG Wen-tao, HUANG Hui-kun, WEI Dong-sheng, <i>et al.</i> (2066)
Characteristics of Spatial and Temporal Evolution and Investigation of Air Pollution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Based on Ground-Space Observation Data .....	WANG Yao-ting, LIANG Jia-cheng, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2075)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in the Longzici Spring Catchment .....	TANG Chun-lei, ZHENG Xiu-qing, LIANG Yong-ping (2087)
Tempo-spatial and Retention Analysis of Total Phosphorus in the Three Gorges Reservoir .....	TANG Xiao-ya, TONG Si-chen, HUANG Guo-xian, <i>et al.</i> (2096)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Chlorophyll a in Typical Tributaries During the Impoundment Period of the Three Gorges Reservoir .....	YANG Fan, JI Dao-bin, WANG Li-jing, <i>et al.</i> (2107)
Spatial-temporal Distribution of Nutrients in Hanfeng Lake After Official Operation .....	FU Shi, NI Jiu-pai, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2116)
Spatio-temporal Variations in the Characteristics of Water Eutrophication and Sediment Pollution in Baiyangdian Lake .....	LIU Xin, SHI Bin, MENG Jing, <i>et al.</i> (2127)
Spatial-temporal Distribution of Suspended Solids and Its Sedimentation Flux and Nutrients Effects in Xin'anjiang Reservoir, China .....	SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (2137)
Bioavailability Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Gaoyou, Lake Nansi, and Lake Dongping Under Different Hydrological Scenarios .....	ZHANG Liu-qing, SHI Yu, LI Yuan-peng, <i>et al.</i> (2149)
Succession Characteristics of Algae Functional Groups and Water Quality Assessment in a Drinking Water Reservoir .....	LI Yan-qing, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Artificial Mixing on Temporal and Spatial Succession of Algae Community Structure in Jinpen Reservoir .....	WANG Chen-xu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2166)
Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Aerobic Denitrification Bacterial Community Structure from Baiyangdian Lake in Xiong'an New Area During the Winter Freezing Period .....	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUE Ge-cheng, <i>et al.</i> (2177)
Spatial and Temporal Succession Characteristics of Aerobic Anoxygenic Photosynthesis Bacteria in a Stratified Reservoir .....	ZHANG Hai-han, WANG Yan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2188)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Dynamics to Different Hydrological Scenarios in the Two Largest Freshwater Lakes Connected to the Yangtze River .....	GUO Yan-mi, LI Yuan-peng, SHI Yu, <i>et al.</i> (2198)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Northern-Side River of the Qinling Mountains in Summer .....	LIN Zi-shen, HUANG Ting-lin, YANG Shang-ye, <i>et al.</i> (2210)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tributary Waters of the Lower Reaches of the Yangtze River, China .....	JIA Tian-qi, LEI Rong-rong, WU Xiao-lin, <i>et al.</i> (2221)
Temporal and Spatial Occurrence of NSAIDs in Taihu Lake and Relevant Risk Assessment .....	LIAN Jie, LI Yi-fei, WANG Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2229)
Occurrence and Ecological Risk of Eight Typical PhACs in Surface Water and Its Impact on <i>Daphnia magna</i> .....	XU Xin-lei, LIU Jian-chao, LU Guang-hua (2239)
Distribution Characteristics and Migration Rules of Pollutants in Sediments of Reservoirs with <i>Eucalyptus</i> Plantation, Southern China .....	ZHU Ya, LI Yi-ping, LUO Fan, <i>et al.</i> (2247)
Mechanism of Urban Black Odorous Water Based on Continuous Monitoring: A Case Study of the Erkeng Stream in Nanning .....	LI Yong-xin, WANG Wei, HE Mei, <i>et al.</i> (2257)
Relationship Between Source-Sink Landscape Pattern and Antibiotics in Surface Water in Peri-urban Watershed .....	LI Min, TANG Jian-feng, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2264)
Molecular Chemo-diversity of the Dissolved Organic Matter Occurring in Urban Stormwater Runoff .....	NIE Yun-han, CHEN Hao, LI Lei, <i>et al.</i> (2272)
Regulating Effect and Mechanism of Calcite/Chlorapatite Mixture Addition on Transformation and Transport of Phosphorus in Sediments .....	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2281)
Stability of Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles Under Different Environmental Conditions .....	WANG Zhi-qiao, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> (2292)
Sunflower-Straw-Derived Biochar-Enhanced Fe(III)/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> System for Degradation of Benzoic Acid .....	SUN Peng, ZHANG Kai-kai, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2301)
Non-activated Peroxymonosulfate-Induced Degradation of Sulfasalazine; Kinetics and Mechanism Investigations .....	DING Xi, ZHANG Xue-wei, ZHOU Run-sheng, <i>et al.</i> (2310)
Pollution Characteristics and Removal Effects of Antibiotics in Wastewater from Large-Scale Pig Farms in Guizhou .....	YANG Zhao, LI Jiang, XIANG Fu-liang, <i>et al.</i> (2320)
Nitrogen Removal in Low-C/N Rural Sewage Treatment by Anoxic/Oxic Biofilter Packed with New Types of Fillers .....	ZHAO Yuan-zhe, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2329)
Nitrogen Removal Performance and Nitrogen/Carbon Balance of Oligotrophic Aerobic Denitrifiers .....	WEN Gang, WANG Tong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2339)
Bacterial Community Shifts and Nitrogen Removal Characteristics for a SNAD Process Treating Anaerobic Digester Liquor of Swine Wastewater (ADLSW) in a Continuous-Flow Biofilm Reactor (CFBR) .....	QIN Jia-wei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (2349)
Characteristics of ANAMMOX Granular Sludge and Differences in Microbial Community Structure Under Different Culture Conditions .....	JIANG Ying, GUO Meng-lei, XIE Jun-xiang, <i>et al.</i> (2358)
Start-up of an Integrated Process of Denitrifying Phosphorus Removal Coupled with Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation .....	CHEN Ya, YIN Wen, ZHANG Xing-xing, <i>et al.</i> (2367)
Construction and Application of an Evaluation System for Soil Environmental Carrying Capacity .....	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2373)
Synthesis of Magnetic Biochar and Its Application in the Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soils .....	WANG Jun-nan, CHENG Shan-shan, ZHAN Wen-hao, <i>et al.</i> (2381)
Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soil by EGTA Washing Enhanced with Reduction Solubilization .....	ZHANG Jin-yong, ZHU Yu-ting, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (2390)
Toxicity of Chromium to Root Growth of Barley as Affected by Chromium Speciation and Soil Properties .....	FU Ping-nan, GONG Xiao-fei, LUO Li-yun, <i>et al.</i> (2398)
Effect of Fertilizer Reduction and Biochar Application on Soil Nitrogen Loss in Purple Upland .....	WANG Shu, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (2406)
Relationship Between the Composition of Soil Aggregates and the Distribution of Organic Carbon Under Long-Term Abandoned Restoration .....	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHANG Xin-yi, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Biochar Application on Soil Microbial Nutrient Limitations and Carbon Use Efficiency in Lou Soil .....	WANG Qiang, GENG Zeng-chao, XU Chen-yang, <i>et al.</i> (2425)
N <sub>2</sub> O Emissions from Tea Plantations with Sorghum Intercropping and Application of Big Urea Pills .....	ZHANG Ke-bin, LIU Xin-liang, KANG Man, <i>et al.</i> (2434)
Effects of Different Forest Vegetation Types on Soil Nitrogen-Related Microbial Communities and Functions in Jinyun Mountain .....	WANG Ying-yan, WANG Fu-hua, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (2445)
Nitrous Oxide Emission and Denitrifying Bacterial Communities as Affected by Drip Irrigation with Saline Water in Cotton Fields .....	GUO Hui-nan, MA Li-juan, HUANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2455)
Effect of Organic Matter Promotion on Nitrogen-Cycling Genes and Functional Microorganisms in Acidic Red Soils .....	CHU Cheng, WU Zhao-yue, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i> (2468)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Fungi Diversity in the Transition Zone of Moso Bamboo and Broadleaf Forest .....	WANG Nan, PAN Xiao-cheng, WANG Chuan-kuan, <i>et al.</i> (2476)
Differences Between DNA- and RNA-Based Bacterial Communities in Marine Sediments .....	LI Ming-yue, YANG Yu-hong, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (2485)
Spatial Patterns and Spatial Autocorrelations of Wetland Changes in China During 2003-2013 .....	ZHOU Ting, MA Jiao-jiao, XU Song-jun (2496)