

目次

2013~2020年天津市PM _{2.5} -O ₃ 污染变化趋势和影响因素分析	肖致美, 李亚菲, 高璟赞, 李鹏, 蔡子颖, 郑乃源, 张裕芬, 戴运峰 (4211)
2015~2020年济南市O ₃ 污染趋势及敏感性变化分析	孙晓艳, 孙军, 郭萌萌, 刘杨, 王宝琳, 范国兰, 许宏宇, 姜腾龙 (4220)
南京市南部地区O ₃ 污染特征、生成敏感性及传输影响分析	郑新梅, 胡崑, 王鸣, 谢放尖, 王艳 (4231)
天津市“十三五”期间O ₃ 污染特征和驱动因子	李源, 肖致美, 毕晓辉, 蔡子颖, 徐虹, 高璟赞, 郑乃源, 杨宁 (4241)
基于随机森林的南京市PM _{2.5} 和O ₃ 对减排的响应	尚永杰, 茅宇豪, 廖宏, 胡建林, 邹泽庸 (4250)
基于四维通量法的佛山臭氧污染输送量化	吴莉萍, 莫海华, 杨丽婷, 蔡梓炯, 吴国彤, 白玉洁, 邓思欣, 司徒淑婷, 常鸣, 王雪梅 (4262)
污染地块VOCs源衰减对室内蒸气入侵风险的影响	钟茂生, 汪洋, 姜林, 张丽娜, 马琳, 张瑞环, 赵莹, 李吉鸿 (4271)
2017~2020年长江流域水体污染物通量时空变化特征分析	郭朝臣, 雷坤, 李晓光, 周波, 吕旭波 (4279)
滹沱河流域山区地表水-地下水水化学空间变化特征、影响因素及其来源	孔晓乐, 常玉儒, 刘夏, 赵小宁, 沈彦军 (4292)
重庆东南部岩溶水金属元素空间分布、源解析及健康风险评价	谢浩, 邹胜章, 李军, 申豪勇, 林永生, 周长松, 王丹尼, 王志恒 (4304)
衡水市桃城区浅层地下水咸化成因	何锦, 张怀胜, 蔡五田, 王雨山 (4314)
吐鲁番南盆地平原区地下水污染风险评价	白凡, 周金龙, 周殷竹, 韩双宝, 孙英 (4325)
金属硫化物矿山水系统中微生物群落组成及多样性	丁聪聪, 朱旭炎, 赵兴青, 陆金, 周宇诚, 张欣怡, 王霄鹏 (4334)
白洋淀上覆水及沉积物中微塑料赋存特征	程昕煜, 杨丽虎, 宋献方 (4344)
基于溶解性有机物分子指纹特征解析城市河道污染来源与机制	朱奔, 叶建峰, 孙晓楠, 胡曙煜, 陈勋, 唐建飞, 陈浩 (4353)
甾体激素在污水处理厂的赋存特征和行为归趋	刘媛媛, 冯慧, 张云, 叶亮, 钟琴, 邹华 (4364)
博鳌近岸海域表层沉积物中持久性有机污染物的分布、来源与生态风险评价	郝润波, 符国伟, 宋艳伟, 傅开哲, 袁坤 (4374)
太原市耕地土壤PAHs的含量、分布、源解析与风险评价	吴张伟, 段永红, 刘立文, 徐立帅, 陈香玲, 姚旭红 (4387)
雄安新区土壤氟地球化学特征及健康风险评价	郭志娟, 刘飞, 周亚龙, 王乔林, 王成文 (4397)
基于APCS-MLR和PMF模型解析黄河下游文化公园土壤重金属污染特征及来源分析	段海静, 马嘉玉, 彭超月, 刘德新, 王玉龙, 李旭辉, 马建华 (4406)
锰矿区周边农田土壤重金属污染特征、来源解析及风险评价	余高, 陈芬, 张晓东, 孙约兵 (4416)
老工业城市土壤-作物系统重金属的迁移累积及风险协同评价	王莹, 董爱俊, 杨建峰, 马彦斌, 王泽晶, 杨凡燕 (4429)
畜禽粪肥还田四环素类抗生素(TCs)在土壤-蔬菜系统的分布特征及风险评估	丁丹, 黄晓依, 顾静仪, 陈澄宇, 龙新亮, 曾巧云 (4440)
地质高背景区外源污染叠加条件下大白菜对Cd、Pb、Zn累积途径探究	简槐良, 刘鸿雁, 梅雪, 毛诗佳, 刘芳, 张秋野, 敬鹏 (4448)
微塑料与铅复合污染对玉米种子萌发与生长的影响	马贵, 廖彩云, 周悦, 丁家富, 周炎炎, 王展, 马燕 (4458)
施加Fe ₃ O ₄ /桑树杆生物炭对土壤团形态和水稻砷含量的影响	阮麟乔, 梁美娜, 丁艳梅, 曹海燕, 刘崇敏, 成官文, 朱义年, 王敦球 (4468)
生物炭与氮肥配施对镉污染水稻土修复效应及机制	张丽, 李如霞, 何玉奎, 姚彦坡, 林大松 (4479)
不同氮肥配施生物炭对镉污染土壤青菜镉吸收的影响	李平, 聂浩, 郎漫, 朱燕菊, 姜海波, 李楠 (4489)
椰纤维生物炭及其硝酸改性对稻田土壤中Pb钝化的影响	侯正伟, 李建宏, 李财生, 张婧旻, 林清火, 赵庆杰, 吴治澎, 王禹 (4497)
生物炭施用对微塑料污染石灰性土壤理化性质和细菌群落的影响	冉泰山, 龙健, 廖洪凯, 李娟, 杨国梅, 赵雨鑫 (4507)
改性生物炭负载零价铁对土壤中三氯乙烯的去除及微生物响应	陆海楠, 理鹏, 郭琳, 徐佳成, 杨洁, 黄沈发, 柯天英 (4519)
改性酒糟生物炭对紫色土养分及酶活性的影响	由乐林, 谢永红, 王子芳, 杨文娜, 高明 (4530)
化肥减量配施生物炭和秸秆增加了坡耕地土壤中流磷流失风险	赖佳鑫, 邓华, 朱浩宇, 黄容, 龙翼, 王子芳, 高明 (4541)
污泥和鸡粪生物炭制备及其老化过程中的碳损失	张滢, 张长浩, 张秀芳, 段文焱, 陈芳媛 (4554)
化肥和有机肥配施生物炭对根际土壤反硝化势和反硝化细菌群落的影响	谢军, 王子芳, 王莹, 熊子怡, 高明 (4565)
黄河下游谷子花生间作农田土壤细菌群落结构与功能预测	刘柱, 南镇武, 林松明, 孟维伟, 于海秋, 谢立勇, 张正, 万书波 (4575)
微咸水灌溉下微生物菌肥对盐渍土壤理化性质和细菌群落的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (4585)
高效石油降解菌修复石油污染土壤与强化机制分析	姚贞先, 王丽萍, 李丹, 李亚平, 何士龙, 赵雅琴 (4599)
土地集约利用程度对华北潮土农田土壤微生物群落丰度和死生物物质积累的影响	李胜君, 盛美君, 李刚, 王蕊, 李洁, 张贵龙, 修伟明 (4611)
中国省域碳达峰路径与政策	苗安康, 袁越, 吴涵, 马欣, 邵辰宇 (4623)
基于碳减排成本的我国省域碳补偿机制	钟诗雨, 张晓敏, 吴佳, 邹娜, 封强, 傅泽强 (4637)
不同施肥措施下长江经济带地区农田土壤有机碳含量的变化分析	刘欣宇, 卢江, 孟璇, 刘锦, 宋鹏, 李季, 田光明 (4647)
中国西北地区多情景土地利用优化与碳储量评估	陈宁, 辛存林, 唐道斌, 张亮, 辛顺杰 (4655)
陕西渭北旱塬区生境质量及碳储量时空演变分析与模拟	古圳威, 刘京, 陈怡, 卢新冉, 王思轶 (4666)
气候变暖对四川盆地水稻土有机碳含量变化的影响	李艾雯, 宋靛颖, 冉敏, 李文丹, 张元媛, 李呈吉, 史文娇, 李启权 (4679)
降水变化下撂荒草地的化学计量失衡改变调节土壤呼吸	王佳懿, 王兴, 王源苗, 房景博, 夏开拉·阿克拜, 祖丽皮耶·居热艾提, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (4689)
水盐环境对黄河口淡水湿地土壤碳、氮、磷生态化学计量特征的影响	秦纪法, 张佳彭, 桑变, 杨云斐, 杨继松, 王志康, 栗云召, 周迪, 于君宝 (4698)
中国省域土壤重金属空间分布特征及分区分区管控对策	石航源, 王鹏, 郑家桐, 肖荣波, 邓一荣, 庄长伟 (4706)
壬基酚的环境生物地球化学研究进展及对新污染物管理的建议	洪亚军, 冯承莲, 徐大勇, 吴丰昌 (4717)
微塑料的形成机制及其环境分布特征研究进展	张龙飞, 刘玉环, 阮榕生, 赵蓝天, 王允圆, 张琦, 曹雷鹏, 崔宪, 巫小丹, 郑洪立 (4728)
生物炭添加对土壤温室气体排放影响的长短期效应研究进展	周咏春, 吴柳林, 李丹阳, 郭思伯, 陈志敏, 李正龙, 赵研 (4742)
铁基双金属催化剂活化过硫酸盐去除水中抗生素研究进展	魏健, 张新怡, 郭壮, 宋永会 (4751)
畜禽粪便污染的环境风险与资源化治理技术进展	安婧, 丁子明, 高程程, 胡芳雨, 魏树和 (4764)
《环境科学》征订启事(4230)	
《环境科学》征稿简则(4303)	
信息	(4506, 4678, 4741)

基于溶解性有机物分子指纹特征解析城市河道污染来源与机制

朱羿¹, 叶建锋¹, 孙晓楠², 胡曙煜², 陈勋², 唐建飞², 陈浩^{2*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 溶解性有机物(DOM)是河道污染物的重要组成部分,是构成黑臭的主要原因.在我国城市黑臭水体治理攻坚新形势下,针对广泛存在的复合污染源信息不明确的难题,进一步从分子层面解析河道DOM成分是深入探究河道污染来源、成因和形成机制,从而实现高效治理的关键环节.以某大型城市的中心城区河道作为研究对象,分别选取了受4个分流制和合流制排水系统的放江污水严重影响的共5个河道断面,应用傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)分别对各点位旱天和雨天时的表层水和沉积物样品中DOM分子式、元素组成和群组成分进行全谱解析与数据分析.结果表明:①城市河道DOM虽然以CHO和木质素类化合物为主,但人为源有机物(脂肪类和蛋白质类化合物)以及CHOS等杂原子化合物的较高占比揭示了河道受人为污染的现状,同时带来DOC、TN和 NH_4^+ -N的升高;② $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$ 等表面活性剂类化合物普遍存在于所有城市河道中,可以作为生活污水污染的标志物;③雨天时降雨、地表径流的输入和水力扰动等因素共同导致了河道中CHO和木质素类化合物的占比增加,蛋白质类和脂肪类化合物占比降低,表层水中DOC、TN和 NH_4^+ -N浓度升高,沉积物中指标浓度、蛋白质类和脂肪类化合物占比降低.④合流制排水系统的受纳河道中比分流制排水系统中存在更高丰度的多杂原子化合物和稠环芳烃类化合物,可能受到更多的生活污水与径流污染,尤其是餐厨废水.这项研究为新阶段下明晰关键污染成因提供了新思路,为后续进一步实现水体污染精准防治提供了数据基础.

关键词: 溶解性有机物(DOM); 傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS); 城市河道; 元素组成; 群组成分

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)08-4353-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202210063

Analyzing the Pollution Sources and Mechanisms of Urban Rivers Based on Identifying the Molecular Signature of Dissolved Organic Matter

ZHU Yi¹, YE Jian-feng¹, SUN Xiao-nan², HU Shu-yu², CHEN Xun², TANG Jian-fei², CHEN Hao^{2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) is an essential component of river pollutants. Under the new situation of black water treatment in urban areas of China, in view of the widespread problem of unclear sources of multiple pollutants, further analysis of DOM components in urban rivers from the molecular level is a key link to deeply explore the sources, causes, and mechanism of river pollution so as to achieve efficient management. In this study, the urban rivers in the central city were selected as the research object, and a total of five rivers were selected that were seriously affected by the discharge sewage of four combined and separated sewer systems, respectively. Using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS), this study identified the molecular formulae and analyzed the elemental composition and compound groups of DOM in water and sediment samples at each site in dry and wet weather. The results showed that: ① although CHO molecules and lignins were the main compounds in the urban river DOM, the high proportion of lipids, proteins, and heteroatomic compounds (especially CHOS molecules) revealed the anthropogenic pollution in rivers, which also led to the increase in DOC, TN, and NH_4^+ -N. ② Surfactants such as $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}$ and $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$ were ubiquitous in all urban rivers, which could be used as markers of domestic wastewater pollution. ③ In wet weather, the rainfall inputs, storm runoffs, and hydraulic disturbance jointly led to the increase in the proportion of CHO molecules and lignin compounds; the decrease in proteins and lipids; the rise of DOC, TN, and NH_4^+ -N concentrations in river water; and the decrease in DOC, TN, and NH_4^+ -N concentrations and proteins and lipids in river sediments. ④ The abundance of multi-heteroatomic compounds and condensed aromatics in the combined sewer system was higher than that in the separated sewer system, which may have been more severely polluted by domestic wastewater and storm runoff, especially kitchen wastewater. This study provides new insight for clarifying the critical causes of pollution in the new stage and provides an essential basis for further precision prevention and control of water pollution.

Key words: dissolved organic matter (DOM); Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS); urban river; elemental composition; compound group

近年来,外源污染物的不断输入正在导致城市河道的生态退化^[1~3].溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)作为全球生物地球化学循环的重要基础,在水生态系统的污染和退化过程中扮演着关键角色^[1,4,5].同时,DOM还能够与有机和无机污染物发生配位作用,影响这些污染物的毒性、运输、转化和生物利用^[6~8].

在当前党中央加快推进生态文明建设的大背景下,我国城市河道污染防治工作时间紧任务重.DOM正是造成我国城市水体污染恶化的主因.然

收稿日期: 2022-10-08; 修订日期: 2022-11-03

基金项目: 上海市自然科学基金项目(19ZR1443800); 国家重点研发计划项目(2018YFD1100502-02)

作者简介: 朱羿(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为河道水体污染控制, E-mail: zhuyi_0507@163.com

* 通信作者, E-mail: chenh.87722@gmail.com

而,城市河道中的污染物来源复杂、复合污染物广泛存在,并且通常在分流制和合流制排水系统中、旱天和雨天天气下表现出不同的污染特征^[9~12].因此从分子角度探究 DOM 则是明晰河道污染源成分组成与来源的一个重要切入点,是突破现有 DOM 浓度表征体系的关键.

在以往的大多数研究中,通常用 COD 和 SUV_{254} 等水质指标来判别 DOM 的浓度状况或大体成分^[2,13,14].但这只能对水体污染程度进行粗略的判别,无法区分不同来源的污染物.三维荧光光谱-平行因子分析(EEM-PARAFAC)等光谱法近年来被广泛用于 DOM 的表征.Chen 等^[15]利用 EEM-PARAFAC 表征了城市溢流、地表径流和污水管道中的 DOM 荧光成分,并通过蛋白质类荧光峰识别生活污水的输入.此外,液相色谱有机碳联用检测仪(LC-OCD)也被用于表征 DOM,但仅限于对其分子质量的测定^[16].虽然这些方法从 DOM 层面对有机物成分进行了识别和初步划分,但其结果依旧是模糊而宽泛的,无法满足目前日益增长的精确表征 DOM 成分的需求.傅里叶变换离子回旋共振质谱(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR-MS)是一种高分辨率质谱,能够表征成千上万种 DOM 的分子指纹特征.该技术已被运用于自然水体、污水处理厂和土壤等领域^[17~20].在瑞典 120 个自然湖泊的研究中,利用 FT-ICR-MS 表征了共 4 032 个分子式,并探究了水文和气候对自然湖泊中 DOM 的影响^[17].Gonsior 等^[21]对美国污水处理厂的研究通过该技术揭示了天然来源 DOM 和污水厂二次出水中 DOM 的区别.此外,最近有研究通过比较海洋和淡水生态系统中的 DOM 分子式,发现了其中存在的共有分子池^[22].以上研究均证实了 FT-ICR-MS 作为研究 DOM 成分的精确性、可靠性和前沿性.

本研究基于 FT-ICR-MS 技术,从分子层面表征了旱天和雨天时城市不同排水系统(分流制和合流制排水系统)的受纳河道中表层水和沉积物的 DOM 分子指纹特征,并以此为基础结合 DOC、TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进行相关性统计分析,解析了不同排水系统类型以及降雨对河道 DOM 分子特征分布的影响.此外,本文通过河道 DOM 的共有分子池进一步探究城市河道中的污染情况、污染机制和成因,以期对污染物排放的针对性、精细化管控与防治以及河道治理提供了新的思路 and 依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域与样品采集

本研究选取了上海市中心城区 4 个市政排水系

统(2 个合流制,2 个分流制)的受纳河道苏州河和浦汇塘的共 5 个不同的河道断面作为研究对象(图 1).分别在旱天和雨天采集表层水和沉积物样品,每个点位的表层水和沉积物均采集 2 次.河水每 30 min 连续采样一次,每次采样持续 6 h;雨天样品采集于暴雨径流发生的前期,且每次降雨的前期晴天数均大于 14 d.每次采样时在河道中心位置和近岸(1 m 距离)同时采集表层水和沉积物的平行样本,环境温度为 $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$.

采集时将不锈钢桶润洗后采集河道表层水 1 L,保存于聚乙烯采样瓶中.沉积物则用柱状采样器插入河道底部进行采集,保存 1 L 沉积物于聚乙烯桶中.表层水与沉积物样品在采集后迅速转运至实验室,并于 4°C 避光保存.

1.2 化学分析和傅里叶变换离子回旋共振质谱分析

1.2.1 常规水质指标测定

沉积物样品需在离心力 $2\,800\,g$ 离心 10 min,取其上清液(间隙水).分别将沉积物上清液与河道表层水通过 $0.45\,\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜(Whatman),用于化学指标分析和固相萃取.

表层水和沉积物样品的化学指标包括溶解性有机碳(DOC)、总氮(TN)和氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$).TN(GB 11894-89)用国家标准方法测定. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 用间断分析仪(SEAL AQ400, USA)测定,DOC 用 TOC-L(Shimadzu)测定.

1.2.2 固相萃取

固相萃取(solid-phase extraction, SPE)用于消除 FT-ICR-MS 分析中盐分和由于不同样品中 DOM 浓度差异产生的伪影对结果的影响,是傅里叶变换离子回旋共振质谱分析所必需的前处理.通过 PPL 固相萃取柱(100 mg, Agilent Technologies, USA)提取各样品中的 DOM.根据样品 DOC 调整需要萃取的样品体积,使洗脱液的 DOC 浓度为 $100\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.河道表层水和沉积物间隙水在过膜后用色谱级 HCl 酸化至 $\text{pH}=2$,以 $5\,\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过提前用 10 mL HPLC 级甲醇和 10 mL $0.01\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 活化和润洗过的 PPL 固相萃取柱.再用 10 mL $0.01\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 淋洗 PPL 固相萃取柱后吹入高纯氮气使其完全干燥.最后用 5 mL HPLC 级甲醇洗脱固相萃取柱中富集的 DOM 待测^[23,24].

1.2.3 傅里叶变换离子回旋共振质谱表征

本研究选用了 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),并配备了电喷雾离子化(electrospray ionization, ESI)源,在负离子模式下进行表征^[25].经固相萃取后的 DOM 样品以 $120\,\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的速率进样,在 ESI 源毛细管电

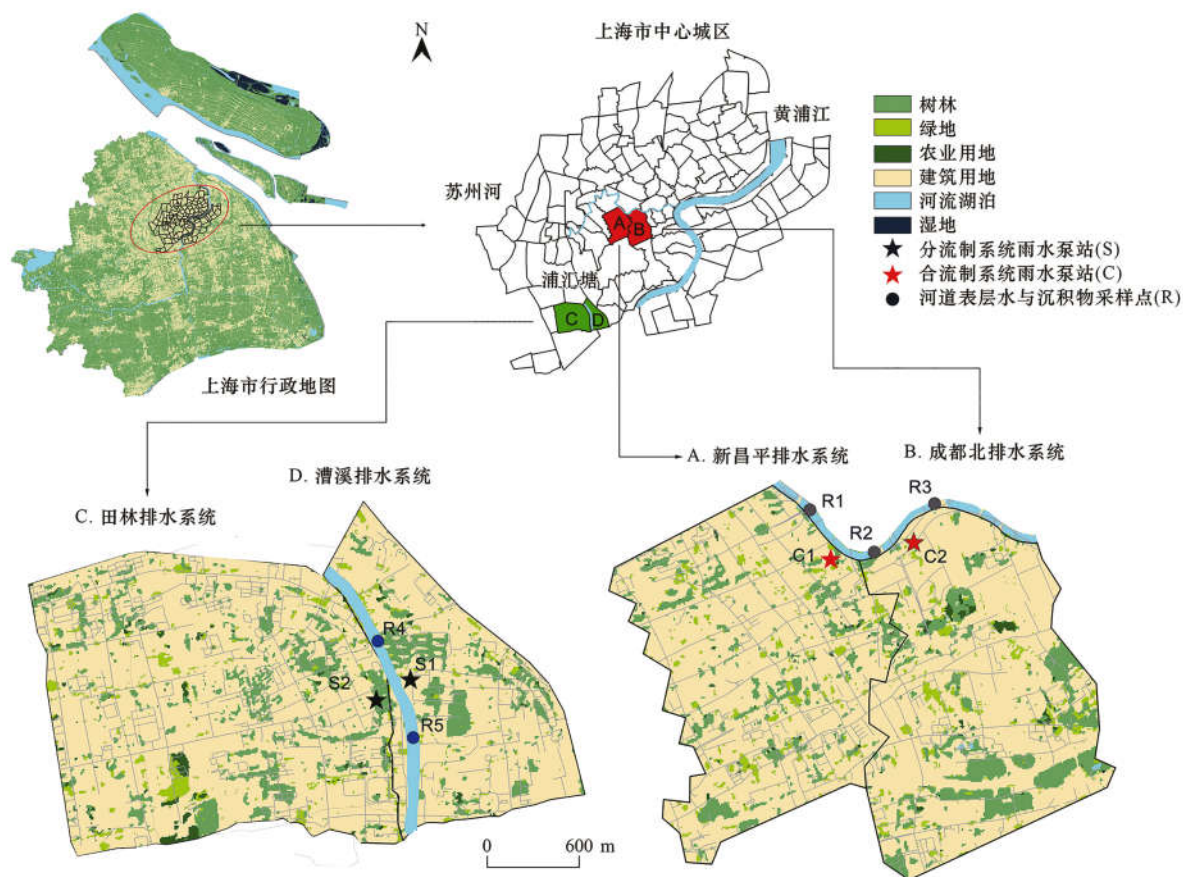


图1 研究区域与采样点示意

Fig. 1 Study area and sampling sites

压为 4.0 kV, 离子累积时间为 0.06 s, m/z 扫描范围为 100~1 600 的条件下将时域信号叠加 300 次. 样品检测前用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸钠对仪器进行校正, 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. 经过校正后, 检测的质量误差均小于 1 ppm (10^{-6})^[17].

1.2.4 傅里叶变换离子回旋共振质谱数据分析

通过 MATLAB (R2018a, MathWorks) 筛选计算所得质谱数据结果, 包括绝对峰强度归一化、峰值累积与求和等. 通过与空白样底噪的对比去除低于检测限的质谱峰, 将检出信噪比大于 6 的峰作为有效质谱峰^[22]. 分子式中元素数量范围为 $\text{C}_{1 \sim 100} \text{H}_{1 \sim 100} \text{O}_{0 \sim 50} \text{N}_{0 \sim 3} \text{S}_{0 \sim 1} \text{P}_{0 \sim 1}$, 元素数量比值范围限制为 $0 \leq \text{H}/\text{C} \leq 2.5$ 和 $0 \leq \text{O}/\text{C} \leq 1.2$, 计算过程中控制测量值与匹配计算值的质量误差小于 1 ppm (10^{-6})^[18].

DOM 分子式匹配完成后, 根据修正芳香指数 (modified aromaticity index, AI) 和元素个数比分子式进行群组划分: 脂肪类化合物 ($0 \leq \text{O}/\text{C} \leq 0.3$, $1.5 < \text{H}/\text{C} \leq 2.0$); 蛋白质类化合物 ($0.3 \leq \text{O}/\text{C} < 0.67$, $1.5 < \text{H}/\text{C} \leq 2.2$); 糖类化合物 ($0.67 \leq \text{O}/\text{C} \leq 1.2$, $1.5 < \text{H}/\text{C} \leq 2.0$); 不饱和烃类化合物 ($0 \leq \text{O}/\text{C} < 0.1$, $0.7 \leq \text{H}/\text{C} \leq 1$); 木质素类化合物 ($0.1 \leq \text{O}/\text{C} < 0.67$, $0.7 \leq \text{H}/\text{C} \leq 1.5$, $\text{AI} < 0.67$); 稠环芳烃类化合物 ($0 \leq \text{O}/\text{C} \leq 0.67$, $0.2 \leq \text{H}/\text{C} < 0.7$, $\text{AI} \geq 0.67$) 和单宁酸类化合物 ($0.67 \leq \text{O}/\text{C} \leq 1.2$, $0.5 \leq \text{H}/\text{C} \leq 1.5$, $\text{AI} < 0.67$)^[26-28].

共有分子池由 MATLAB 筛选获得. 将单个样品中的所有分子式合集定义为分子池, 将不同样品中 m/z 差值小于等于 0.000 1 的分子式认定为相同分子式, 将同组内所有样品中共同存在的相同分子式的合集定义为共有分子池 (co-occurring molecular pool, CMP).

$$\text{AI} = \frac{1 + \text{C} - 0.5\text{O} - \text{S} - 0.5\text{H}}{\text{C} - 0.5\text{O} - \text{S} - \text{N} - \text{P}} \quad (1)$$

共有分子池由 MATLAB 筛选获得. 将单个样品中的所有分子式合集定义为分子池, 将不同样品中 m/z 差值小于等于 0.000 1 的分子式认定为相同分子式, 将同组内所有样品中共同存在的相同分子式的合集定义为共有分子池 (co-occurring molecular pool, CMP).

2 结果与分析

2.1 河道表层水和沉积物的基础水质指标

图 2 显示了河道表层水和沉积物的基础水质指标. 所有河道样品中 $\rho(\text{DOC})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 的最大值分别为 68.44、21.13 和 11.92 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均出现在 RS_{dw5} 中. $\rho(\text{DOC})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 的最小值分别为 6.37 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.42 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (RW_{dw2}), 而 TN 的最小值为 1.17 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (RW_{ww1}).

表层水中 $\rho(\text{DOC})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 的最大值分别为 38.55、2.74 和 1.88 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 普遍低于沉积物中的水质指标浓度(平均值分别低 26.89、10.03 和 5.81 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 旱天和雨天相比, 表层水中的水质指标浓度普遍更低(平均值分别低 13.42、0.04 和 0.07 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 而沉积物中的水质指标浓度普遍更高(平均值分别高 20.51、4.58 和 2.09 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 总体来说, 旱天河道的 $\rho(\text{DOC})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 平均值比雨天河道分别高 3.55、2.27 和 1.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

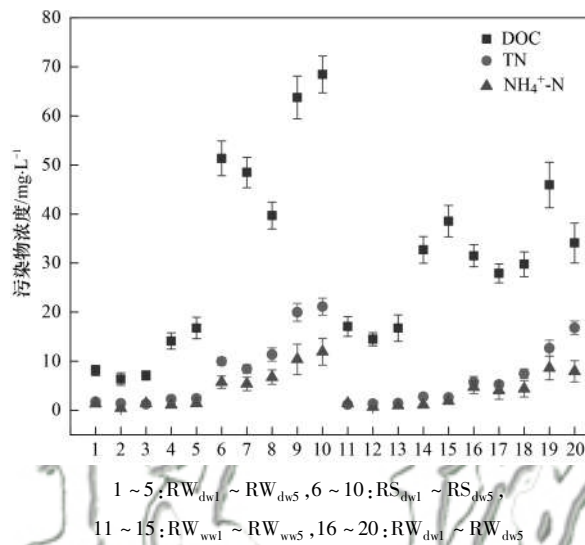


图2 基础水质指标
Fig. 2 Chemical indicators of river water and sediment of dry and wet weather

2.2 河道表层水和沉积物的 DOM 分子特征

2.2.1 河道表层水和沉积物 DOM 的分子分布

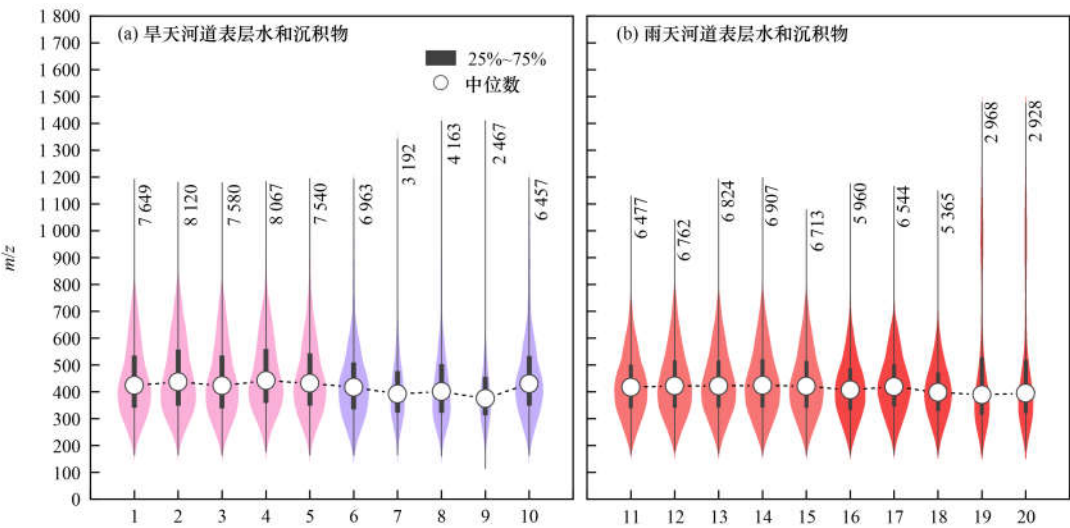
图3显示了旱天和雨天城市河道表层水和沉积

物 DOM 分子的相对分子质量分布特征. 总体来说, 河道中 DOM 相对分子质量的中位数均在 400 左右, 但不同组之间的 DOM 相对分子质量分布仍存在差异. 旱天表层水中 DOM 相对分子质量分布在 165 ~ 1 194, 且在 350 ~ 400 普遍存在富集现象. 旱天沉积物中 DOM 相对分子质量分布范围大于表层水, 为 115 ~ 1 410. 雨天河道 DOM 相对分子质量也呈现出同样的规律, 富集在 350 ~ 400, 且表层水(165 ~ 1 198)中 DOM 相对分子质量分布范围小于沉积物(165 ~ 1 478). 尤其是 $\text{RS}_{\text{ww}4}$ 和 $\text{RS}_{\text{ww}5}$, 与其他样品相比存在更多大于 1 200 的相对分子质量大的化合物.

2.2.2 河道表层水和沉积物 DOM 分子的元素组成和群组成分

图4展示了根据元素组成和群组划分原则分类下的 DOM 分子分布情况. 进一步以分子式的相对丰度为依据计算后得到各元素组成和群组成分的相对丰度(图5).

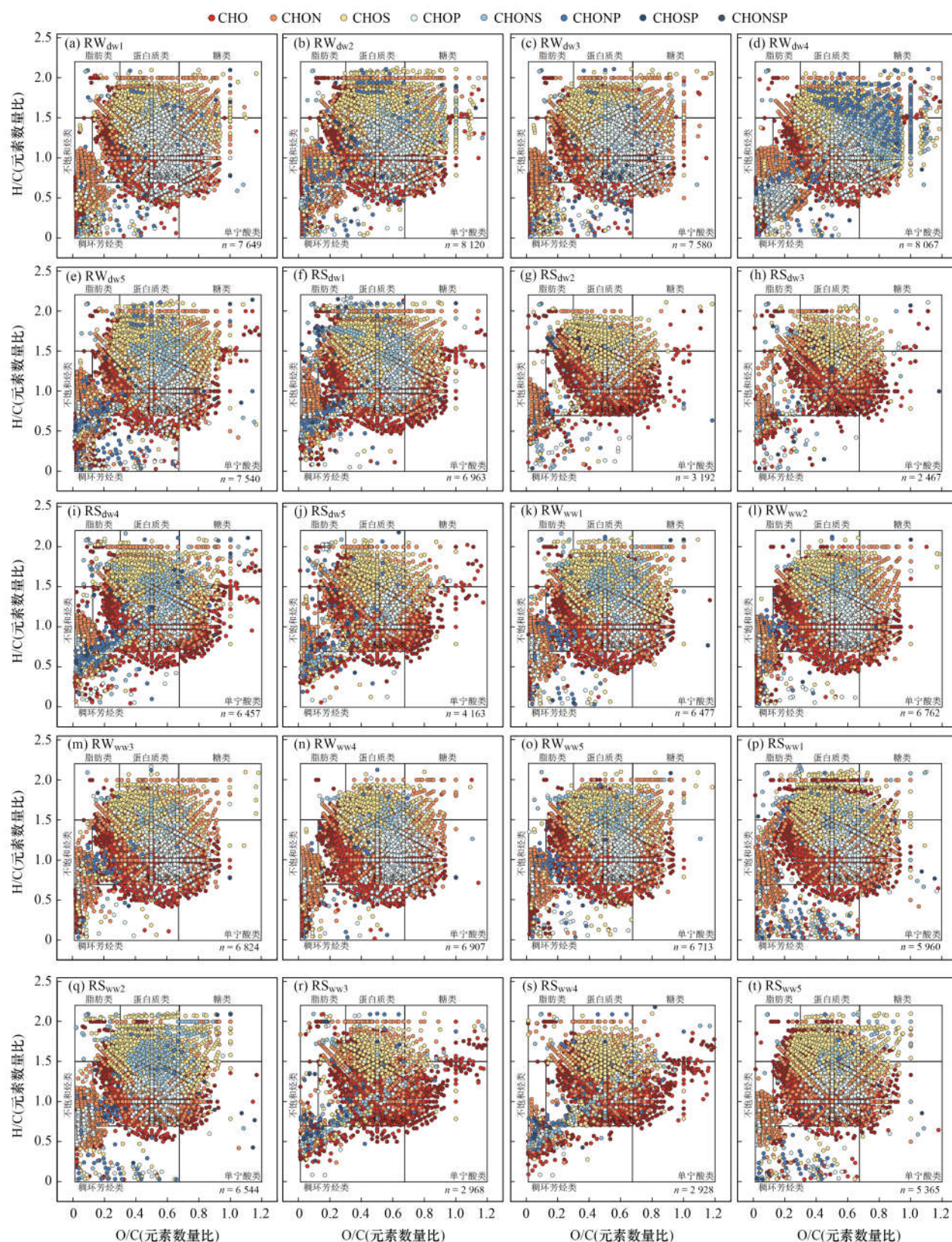
结果显示, 河道表层水和沉积物 DOM 均以 CHO(39.2% ~ 59.3%) 和木质素类化合物(36.7% ~ 71.6%) 为主. 旱天河道中 CHOS 化合物(10.7% ~ 26.9%) 的相对丰度仅次于 CHO 化合物(39.2% ~ 53.5%), 其次为 CHON(10.1% ~ 19.9%) 和 CHOP 化合物(6.7% ~ 15.8%); 除木质素类化合物(45.5% ~ 64.0%) 外, 单宁酸(9.7% ~ 16.0%)、稠环芳烃(5.6% ~ 16.8%) 和蛋白质类化合物(5.9% ~ 18.2%) 也展现出一定的相对丰度. 雨天河道中 DOM 分子则展现了不同的相对丰度, CHO 化合物(49.4% ~ 59.3%) 和木质素类化合物(36.7% ~ 71.6%) 的相对丰度高于旱天河道(均值分别高



1 ~ 5: $\text{RW}_{\text{dw}1} \sim \text{RW}_{\text{dw}5}$, 6 ~ 10: $\text{RS}_{\text{dw}1} \sim \text{RS}_{\text{dw}5}$, 11 ~ 15: $\text{RW}_{\text{ww}1} \sim \text{RW}_{\text{ww}5}$, 16 ~ 20: $\text{RW}_{\text{dw}1} \sim \text{RW}_{\text{dw}5}$; 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, 黑线旁边对应 n 值

图3 旱天和雨天城市河道表层水和沉积物 DOM 分子的相对分子质量分布

Fig. 3 Distribution of molecular mass of DOM in urban river water and sediment of dry and wet weather



(a) ~ (e) 为旱天河道表层水, (f) ~ (j) 为旱天河道沉积物, (k) ~ (o) 为雨天河道表层水, (p) ~ (t) 为雨天河道沉积物;

每个圆点表示一个分子式, 总分子式数量为 n , 不同颜色表示其不同的元素组成

图4 旱天和雨天城市河道表层水和沉积物 DOM 的 van Krevelen 图

Fig. 4 The van Krevelen diagrams of DOM in urban river water and sediment of dry and wet weather

9.5% 和 8.0%), 蛋白质化合物 (2.1% ~ 17.3%) 的占比低于旱天 (平均低 1.4%); 与旱天河道相反的

是, CHON 化合物 (12.6% ~ 20.7%) 的相对丰度高于 CHOS 化合物 (10.1% ~ 15.1%)。

河道表层水与沉积物相比,普遍含有相对丰度更高的 CHO(旱天高 5.3%,雨天高 1.5%)、CHOS(旱天高 2.1%,雨天高 0.8%)和木质素类化合物(旱天高 6.3%,雨天高 11.5%),相对丰度更低的稠环芳烃化合物(旱天低 3.5%,雨天低 9.1%).此外,旱天沉积物比旱天表层水中普遍含有相对丰度更高的多杂原子化合物(平均高 6.4%)和脂肪类化合物(高 0.4%~5.4%,平均高 2.2%).

2.2.3 河道表层水和沉积物 DOM 中的特殊分子式

图 6 显示了旱天和雨天河道表层水和沉积物 DOM 的总分子池,均以 CHO 和 CHOS 化合物为主.旱天河道表层水中 DOM 分子式数量最多($n = 13\ 874$),表现出丰富的化学多样性,且明显存在种类

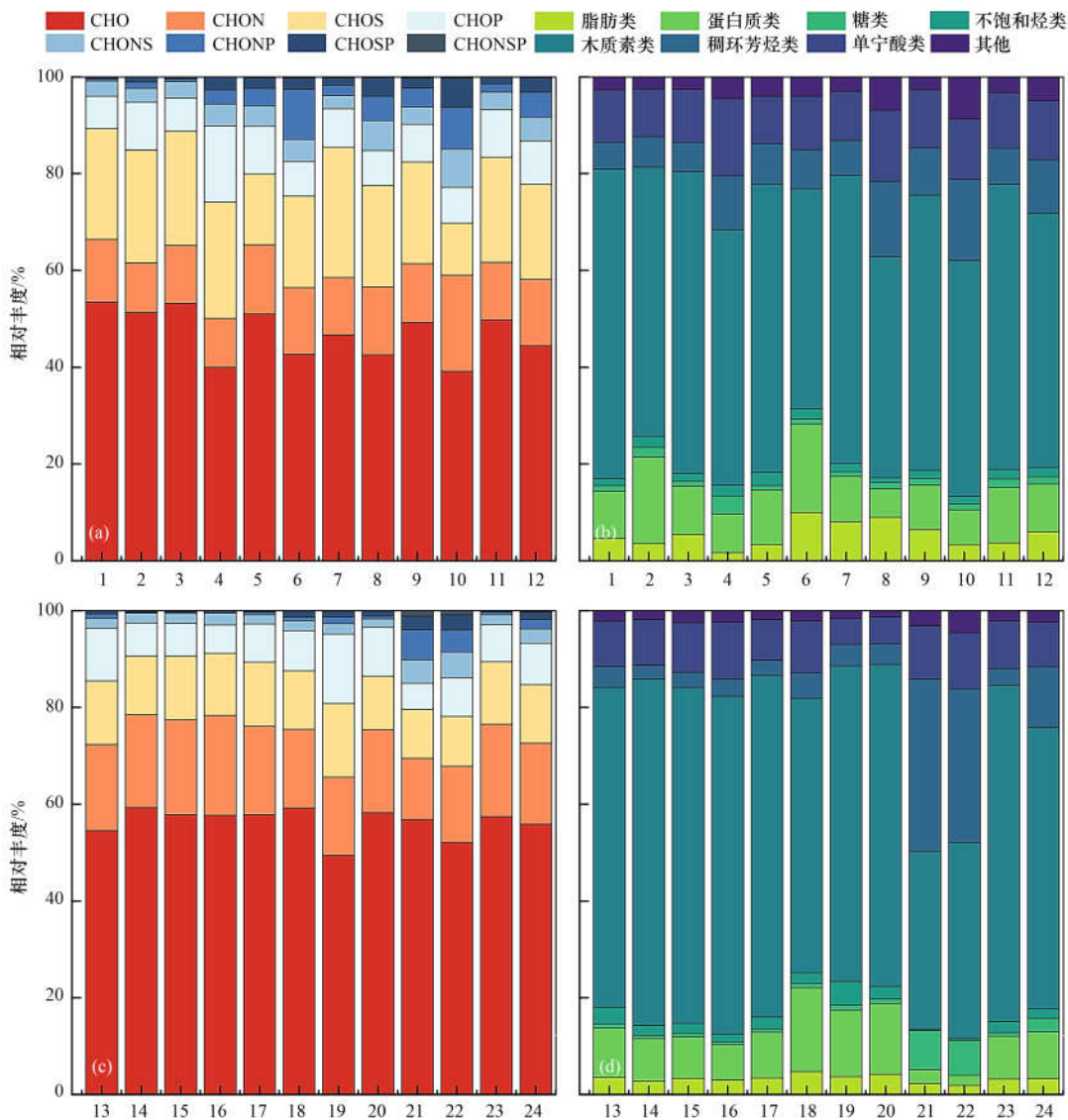
更丰富的多杂原子组成的蛋白质类和糖类化合物.

图 7 显示了旱天和雨天河道表层水和沉积物中共有的 DOM 分子池.旱天和雨天河道的表层水和沉积物 DOM 之间的 CMP 均以 CHO 和 CHOS 化合物为主.其中表层水 CMP 的分子式数量远大于沉积物 CMP,而旱天和雨天 CMP 的相似性较高,差异不显著.

进一步比较计算后得到所有河道表层水和沉积物样品的 CMP[图 7(e)],其中含有高达 1 386 个共有分子式,同样以 CHO 和 CHOS 化合物为主,包括 $C_{17}H_{28}O_3S$ 、 $C_{18}H_{30}O_3S$ 和 $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ 等.

2.3 河道表层水和沉积物 DOM 分子特征与基础水质指标的相关性

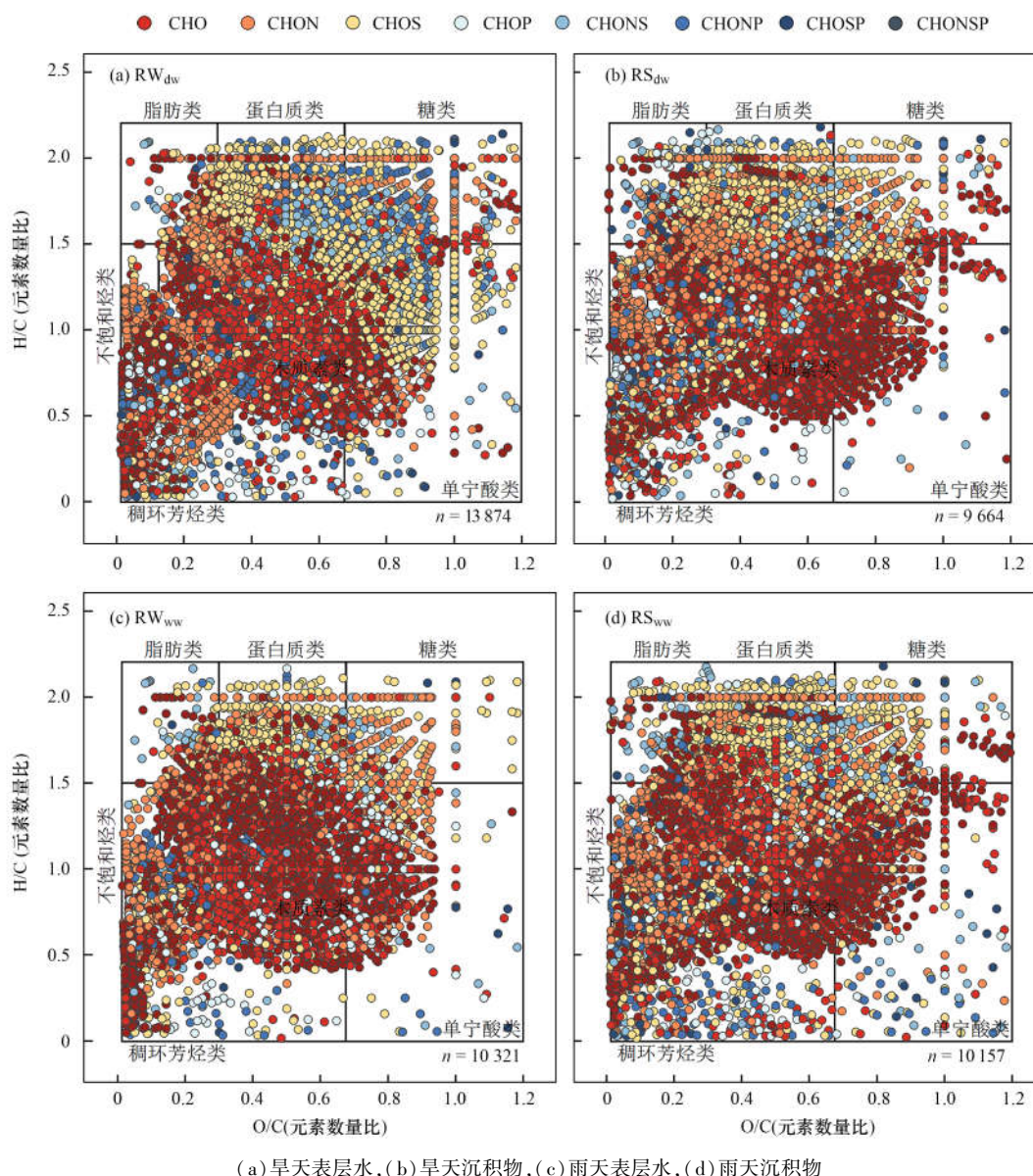
图 8 显示了旱天和雨天河道 DOM 与水质指标



(a) 旱天河道表层水和沉积物的元素组成, (b) 旱天河道表层水和沉积物的群组成分, (c) 雨天河道表层水和沉积物的元素组成, (d) 雨天河道表层水和沉积物的群组成分; 1~5: $RW_{dw1} \sim RW_{dw5}$, 6~10: $RS_{dw1} \sim RS_{dw5}$, 11: RW_{dw} 平均值, 12: RS_{dw} 平均值, 13~17: $RW_{ww1} \sim RW_{ww5}$, 18~22: $RW_{dw1} \sim RW_{dw5}$, 23: RW_{ww} 平均值, 24: RS_{ww} 平均值; 不同颜色表示不同的元素组成和群组类别

图 5 旱天和雨天城市河道表层水和沉积物 DOM 的元素组成和群组成分

Fig. 5 Proportion of elemental and compound composition of DOM molecules in urban river water and sediment of dry and wet weather



(a) 旱天表层水, (b) 旱天沉积物, (c) 雨天表层水, (d) 雨天沉积物

图6 旱天和雨天城市河道表层水和沉积物 DOM 的总分子池

Fig. 6 Accumulated molecular pools (AMP) of DOM in urban river water and sediment of dry and wet weather

的相关性. 旱天河道中 DOC 和 TN 与多杂原子化合物(CHOSP、CHONS、CHONP、CHONSP)和稠环芳烃显著正相关(r 为 0.66 ~ 0.84, $P < 0.05$), 与 CHO (r 为 -0.75 ~ -0.72) 和木质素类化合物 ($r = -0.65$) 显著负相关 ($P < 0.05$), 而 NH_4^+ -N 与 CHON ($r = 0.64$) 和 CHONP ($r = 0.71$) 化合物显著正相关 ($P < 0.05$). 雨天河道中 TN 与 CHOSP ($r = 0.68$) 和稠环芳烃类化合物 ($r = 0.64$) 显著正相关 ($P < 0.05$), 与 CHON 化合物 ($r = -0.65$) 显著负相关 ($P < 0.05$), NH_4^+ -N 则与大多数多杂原子化合物 (r 为 0.70 ~ 0.87) 显著正相关 ($P < 0.05$), 与 CHON ($r = -0.79$) 和木质素类化合物 ($r = -0.73$) 显著负相关 ($P < 0.01$).

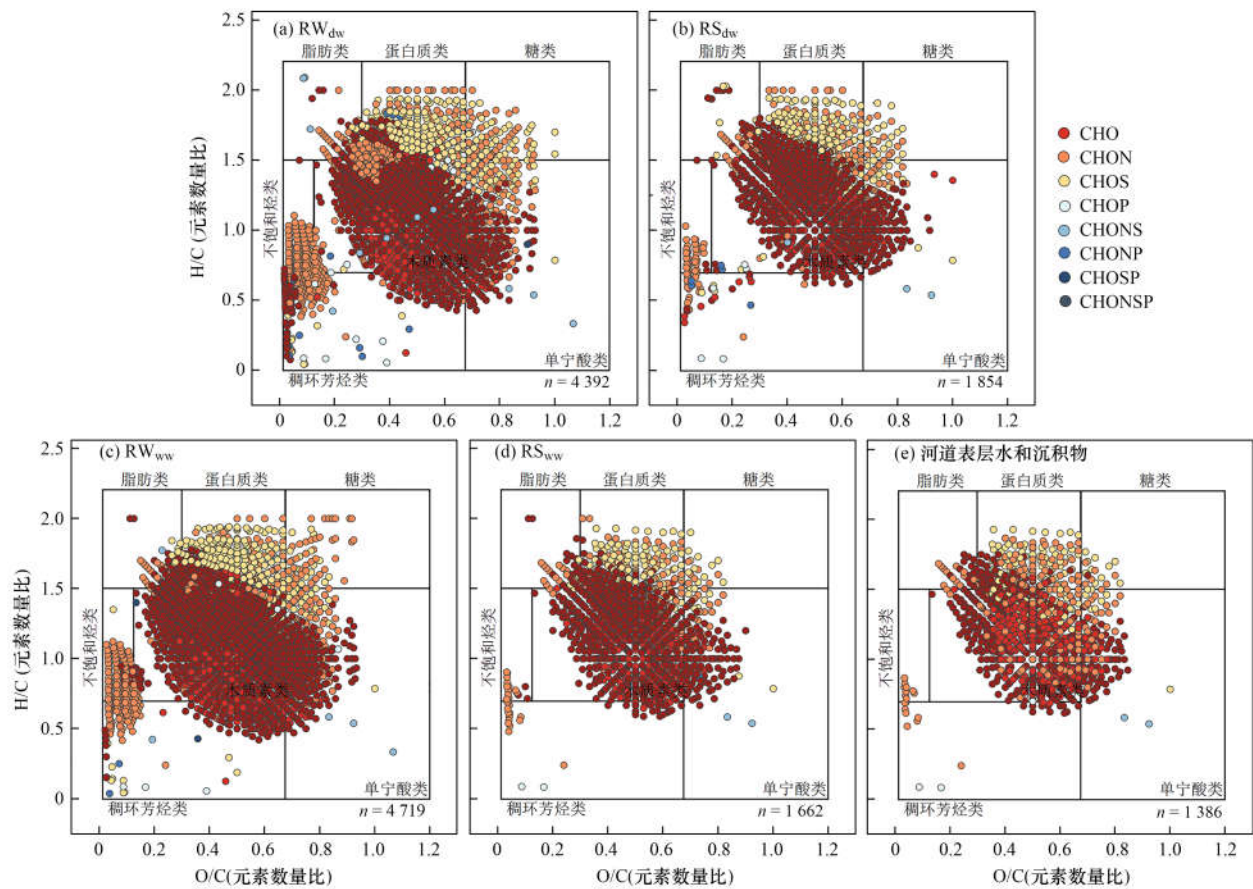
从河道总体来说, DOC、TN 和 NH_4^+ -N 三者均与 CHONP、CHOSP、CHONSP 化合物 (r 为 0.54 ~

0.69) 和 H/C (r 为 0.46 ~ 0.51) 显著正相关 ($P < 0.05$), 与 Al_{mod} 显著负相关 (r 为 -0.56 ~ -0.51, $P < 0.05$), 其中与 CHOSP 和 CHONSP 化合物的相关性最显著 ($P < 0.001$). 其中 TN 和 NH_4^+ -N 还与稠环芳烃类化合物呈显著正相关 (r 为 0.52 ~ 0.53, $P < 0.05$), 与木质素类化合物和 O/C 呈显著负相关 (r 为 -0.52 ~ -0.45, $P < 0.05$).

3 讨论

3.1 城镇受污染河道 DOM 分子分布特征

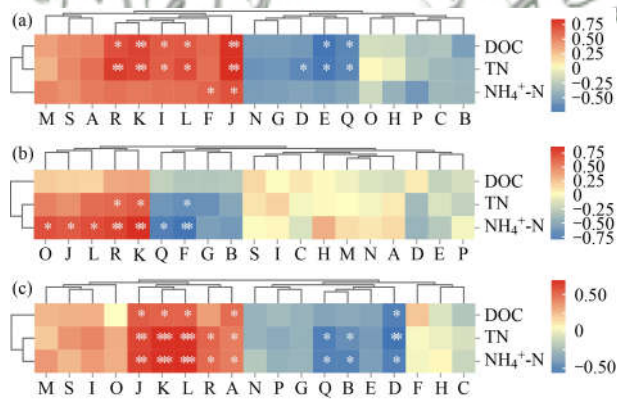
本研究的城市河道水质呈现为 III ~ V 类水 (GB 3838-2002), 初步显示出各河道断面普遍受到人为污染, 尤其是 RW_{dw4} 和 RW_{dw5} . 进一步从 DOM 分布特征分析, 城市河道中表层水和沉积物 DOM 均以 CHO (39.2% ~ 59.3%) 和木质素类化合物 (36.7%



(a) 旱天表层水, (b) 旱天沉积物, (c) 雨天表层水, (d) 雨天沉积物

图7 旱天和雨天城市河道表层水和沉积物 DOM 的共有分子池

Fig. 7 Co-occurring molecular pools (CMP) of DOM in urban river water and sediment of dry and wet weather



(a) 旱天相关性, (b) 雨天相关性, (c) 河道总相关性; A: H/C, B: O/C, C: DBE, D: Al_{mod} , E: CHO, F: CHON, G: CHOS, H: CHOP, I: CHONS, J: CHONP, K: CHOSP, L: CHONSP, M: 脂肪类, N: 蛋白质类, O: 糖类, P: 不饱和烃类, Q: 木质素类, R: 稠环芳烃类, S: 单宁酸类

图8 旱天和雨天城市河道 DOM 与水质指标的相关性热图

Fig. 8 Correlation heatmaps of DOM components and chemical indicators in urban river DOM of dry and wet weather

~71.6%) 为主,但也存在丰度不低的 CHOS 等杂原子化合物以及蛋白质类和脂肪类化合物. 其中 CHO 和木质素类化合物普遍被认为是植物源 DOM,美国切萨皮克湾受人为活动影响低的河道中游 DOM 中

CHO 化合物高达 91.9%,远高于本研究河道中 CHO 化合物的占比^[29]. 与扬子江流域的研究相比(CHO: 43.4%, CHON: 39.8%, CHOS: 13.6%, 杂原子化合物: 共 3.17%),本研究旱天河道 DOM 中的 CHO 化合物占比与其相近,但 CHON 化合物占比更低, CHOS 和其他杂原子化合物明显更高^[22]. 然而,蛋白质类和脂肪类化合物以及 CHOS 等杂原子化合物已被众多研究认为是人为污染源的标志物^[22,30,31]. 因此本研究河道中较高的杂原子、蛋白质类和脂肪类化合物占比正表明了其受到一定程度的人为污染,同时 DOC、TN 和 NH_4^+-N 三者与杂原子化合物的显著正相关揭示了人为污染物输入对河道带来的间接影响,随着污染物的累积,将造成后续的溶解氧降低等水质问题,从而逐渐形成厌氧环境,造成厌氧微生物大量繁殖和内源污染加重等现象发生,最终导致水体黑臭^[32].

本研究发现存在于城市河道中的共有分子池,表明了各个受污染河道的旱天表层水、旱天沉积物、雨天表层水和雨天沉积物中 DOM 之间都存在一定的相似性,尤其是表层水之间,共有分子式的数量最多. 一方面,各共有分子池中均以 CHO 和

CHOS 化合物为主,且在木质素类化合物中发生聚集.因此,各河道中原本存在的天然有机物(NOM)与植物源成分是共有分子池中一个重要的组成部分.另一方面,所有河道的共有分子池中最突出的 $C_{17}H_{28}O_3S$ 和 $C_{18}H_{30}O_3S$ 很可能是表面活性剂类化合物,来源于生活污水^[33,34].这表明在城市内相似的土地利用下,输入至河道中的生活污水等污染物 DOM 也存在一定的相似性,从而造成共有分子池中污染物 DOM 的高丰度表现.此外,水文因素、沉降和水力扰动等因素则导致了河道表层水与沉积物之间的相似性^[9,17,35].

3.2 基于 DOM 分子指纹特征探究城市河道水体污染成因

城市中由于土地利用多样化,且人口密集等因素,导致其相应的受纳河道中污染来源复杂.本研究河道总体的相关性结果表明,河道中的植物源成分与水质指标呈反比,而多杂原子化合物则与水质指标呈正比.已有研究证明杂原子化合物是人为污染物的一个重要标志,因此城市河道中水质指标的升高主要归因于外源人为污染的输入导致的.但城市中的人为污染来源众多,在它们的共同作用下最终导致了河道的污染.

降雨已被众多研究证明是导致城市污染物输入河道的一个重要途径,但对雨天和旱天时河道污染物 DOM 的分子成分及其来源尚缺乏探究^[36~39].本研究中旱天河道处于较稳定的水文状态,表层水与沉积物之间存在明显的分层.因此旱天沉积物能够表现长时间尺度下河道所受到的污染,而表层水则能反映旱天时污染物的直接输入.本研究的旱天河道中 DOM 以 CHO 和木质素类化合物为主,其次为 CHOS、CHON 和蛋白质类化合物等.然而,旱天沉积物比旱天表层水中 DOM 普遍含有更高的多杂原子化合物和脂肪类化合物,揭示了受长期人为污染的河道中污染物累积于沉积物之后的 DOM 分子成分分布变化.雨天河道中的 CHO 和木质素类化合物的占比则高于旱天,蛋白质类化合物低于旱天,展现了降雨对河道 DOM 的占比的影响.一方面,雨天时的泵站溢流以及降雨造成的地表径流对路面的冲刷通常会将大量污染物带入河道,但本研究的雨天河道 DOM 中反而呈现出比旱天更高的植物源化合物以及更低的人为源 DOM 占比^[15,40~42].这可能是由于本研究的雨天采样事件中降雨量有限,这证明了在降雨量较小时,市政管网并未产生溢流或溢流较少,对雨天河道的污染输入则较少,但沉积物中累积的蛋白质类、脂肪类和杂原子化合物揭露了本研究的河道中长期积累的人为源污染物,可能与暴雨天

气下的泵站溢流有较大关联,也可能是旱天河道中外源污染物的输入导致的.同时,采样点周围的绿地覆盖面积较广,从而导致绿地径流为河道带来更多的植物源化合物,并进一步稀释了河道中的蛋白质类和脂肪类化合物.另一方面,雨天时河道中发生的水力扰动使沉积物泛起,其中的部分 DOM 释放进入表层水,从而造成了沉积物中蛋白质类和脂肪类化合物占比的降低.这两方面原因共同导致了雨天河道沉积物中 DOC、TN 和 NH_4^+-N 浓度降低以及表层水中三者浓度的升高.

市政管网溢流是城市中心河道污染的重要原因,但现有研究缺乏对分流制和合流制排水系统溢流污染机制差异的探究,以及两者对河道造成的污染结果的异同^[12,43].本研究结果表明,分流制和合流制系统对河道的污染机制在 DOM 分子层面表现出显著差异.分流制排水系统对河道的污染主要来自于雨水管和污水管的混接错接和雨水泵站的溢流,而合流制排水系统对河道的污染主要原因是雨天时降雨量的骤增导致合流管流量过大,合流泵站溢流导致的^[42,44].在旱天时两个系统受纳河道中的 DOM 分布并没有显著区别,但水质指标显示合流制系统的受纳河道中所受污染更为严重,均为 V 类水体.雨天时两个排水系统的河道沉积物 DOM 分布特征呈现出显著差异,合流制排水系统的河道沉积物中表现出异常丰度的 CHONS、CHONP、CHOSP 化合物和稠环芳烃类化合物,其中稠环芳烃类化合物被证明主要来源于植物高温燃烧、餐厨废水以及路面涂层材料等,而杂原子化合物则较多来源于生活污水^[45~47].因此合流制系统的受纳河道中可能受到更多的生活污水与径流污染.但这类稠环芳烃类污染物可能容易沉降至深层沉积物中,导致在本研究采集的旱天表层沉积物和雨天表层水中均没有表现出高丰度,而雨天河道中水力作用下对沉积物的冲击可能使这些深层 DOM 释放到了表层沉积物中,从而造成了雨天沉积物中的高丰度稠环芳烃类化合物.

4 结论

(1)城市河道 DOM 虽然以植物源的 CHO 和木质素类化合物为主,但同时脂肪类、蛋白质类化合物以及 CHOS 等杂原子化合物的高占比也显示出受长期人为污染源输入的特征.这些人为源 DOM 的输入同时也是造成河道中 DOC、TN 和 NH_4^+-N 的升高的重要原因.

(2)城市河道之间存在共有 DOM 分子池,其中 $C_{17}H_{28}O_3S$ 和 $C_{18}H_{30}O_3S$ 等表面活性剂类化合物正是生

活污水输入的标志物。

(3)雨天降雨和地表径流的输入使河道中 CHO 和木质素类化合物的占比增加,而蛋白质类和脂肪类化合物受到稀释,占比降低。同时,在河道水力扰动促进 DOM 从沉积物中向表层水释放的作用下,两者共同导致了雨天表层水中 DOC、TN 和 NH_4^+-N 浓度升高,沉积物中的指标浓度、蛋白质类和脂肪类化合物占比降低。

(4)合流制排水系统的受纳河道比分流制排水系统中存在更高丰度的多杂原子化合物和稠环芳烃类化合物,并且在沉积物中产生富集,证明了受纳河道在较长的时间尺度下受到更多的生活污水与径流污染,尤其是餐厨废水。

参考文献:

- [1] Wu H N, Li Y, Zhang W L, *et al.* Bacterial community composition and function shift with the aggravation of water quality in a heavily polluted river[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **237**: 433-441.
- [2] 朱小平,何瑞,雷列辉,等. 广州增城区黑臭河道表层沉积物污染特征及评价[J]. *能源与环境*, 2021, (4): 101-104.
- [3] 嵇晓燕,侯欢欢,王姗姗,等. 近年全国地表水水质变化特征[J]. *环境科学*, 2022, **43**(10): 4419-4429.
- Ji X Y, Hou H H, Wang S S, *et al.* Variation characteristics of surface water quality in china in recent years[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(10): 4419-4429.
- [4] Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D, *et al.* Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties[J]. *Geoderma*, 2003, **113**(3-4): 273-291.
- [5] Chen S, Lu Y H, Dash P, *et al.* Hurricane pulses: Small watershed exports of dissolved nutrients and organic matter during large storms in the Southeastern USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **689**: 232-244.
- [6] Romera-Castillo C, Pinto M, Langer T M, *et al.* Dissolved organic carbon leaching from plastics stimulates microbial activity in the ocean[J]. *Nature Communications*, 2018, **9**(1), doi: 10.1038/s41467-018-03798-5.
- [7] Qi Y L, Xie Q R, Wang J J, *et al.* Deciphering dissolved organic matter by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS): from bulk to fractions and individuals[J]. *Carbon Research*, 2022, **1**(1), doi: 10.1007/s44246-022-00002-8.
- [8] Ning C P, Gao Y, Zhang H J, *et al.* Molecular characterization of dissolved organic matters in winter atmospheric fine particulate matters ($\text{PM}_{2.5}$) from a coastal city of northeast China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **689**: 312-321.
- [9] 朱弈,陈浩,丁国平,等. 城镇与城郊污染河道中 DOM 成分分布与影响因素[J]. *环境科学*, 2021, **42**(11): 5264-5274.
- Zhu Y, Chen H, Ding G P, *et al.* Distribution and influencing factors of DOM components in urban and suburban polluted rivers[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5264-5274.
- [10] 杨新德,戴忱,曹万春. 合流制排水系统截流能力分析与溢流污染控制方案[J]. *给水排水*, 2021, **57**(S1): 196-200.
- Yang X D, Dai C, Cao W C. Intercepting capacity analysis and overflow pollutants control scheme of combined system[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2021, **57**(S1): 196-200.
- [11] 陈晓丽. 流域多空间尺度非点源污染模拟及其对气候变化的响应研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- [12] 韩啸,陶红,李飞鹏,等. 雨污分流制泵站旱天放江后上游调水对受纳河道水质的影响[J]. *净水技术*, 2020, **39**(1): 130-135.
- Han X, Tao H, Li F P, *et al.* Influence of upstream water diversion on water quality of receiving river after drainage in dry weather from pumping station of rain and sewage separate system[J]. *Water Purification Technology*, 2020, **39**(1): 130-135.
- [13] Gasperi J, Gromaire M C, Kafi M, *et al.* Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems[J]. *Water Research*, 2010, **44**(20): 5875-5886.
- [14] Liu D, Du Y X, Yu S J, *et al.* Human activities determine quantity and composition of dissolved organic matter in lakes along the Yangtze River[J]. *Water Research*, 2020, **168**, doi: 10.1016/j.watres.2019.115132.
- [15] Chen H, Liao Z L, Gu X Y, *et al.* Anthropogenic influences of paved runoff and sanitary sewage on the dissolved organic matter quality of wet weather overflows: an excitation-emission matrix parallel factor analysis assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(3): 1157-1167.
- [16] Catalán N, Casas-Ruiz J P, Von Schiller D, *et al.* Biodegradation kinetics of dissolved organic matter chromatographic fractions in an intermittent river[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(1): 131-144.
- [17] Kelleman 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**(1), doi: 10.1038/ncomms4804.
- [18] 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.
- [19] Zark M, Dittmar T. Universal molecular structures in natural dissolved organic matter[J]. *Nature Communications*, 2018, **9**(1), doi: 10.1038/s41467-018-05665-9.
- [20] Zhang B L, Wang X N, Fang Z Y, *et al.* Unravelling molecular transformation of dissolved effluent organic matter in UV/ H_2O_2 , UV/persulfate, and UV/chlorine processes based on FT-ICR-MS analysis[J]. *Water Research*, 2021, **199**, doi: 10.1016/j.watres.2021.117158.
- [21] 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.
- [22] Wagner S, Riedel T, Niggemann J, *et al.* Linking the molecular signature of heteroatomic dissolved organic matter to watershed characteristics in world rivers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(23): 13798-13806.
- [23] 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.
- [24] 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*, 2008, **6**(6): 230-235.
- [25] 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.
- [26] Koch B P, Dittmar T. From mass to structure; an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, **20** (5): 926-932.
- [27] Koch B P, Dittmar T, Witt M, *et al.* Fundamentals of molecular formula assignment to ultrahigh resolution mass data of natural organic matter[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, **79** (4): 1758-1763.
- [28] Stenson A C, Marshall A G, Cooper W T. Exact masses and chemical formulas of individual Suwannee River fulvic acids from ultrahigh resolution electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, **75** (6): 1275-1284.
- [29] Sleighter R L, Hatcher P G. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Marine Chemistry*, 2008, **110** (3-4): 140-152.
- [30] Zhu Y, Chen H, Jia Q L, *et al.* Interactions of anthropogenic and terrestrial sources drive the varying trends in molecular chemodiversity profiles of DOM in urban storm runoff, compared to land use patterns [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **817**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.152990.
- [31] Liao Z L, Chu J Y, Luo C J, *et al.* Revealing the characteristics of dissolved organic matter in urban runoff at three typical regions via optical indices and molecular composition [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, **108**: 8-21.
- [32] 张强. 黑臭水体形成原因及治理技术分析[J]. *资源节约与环保*, 2021, (2): 107-108.
- [33] Wang X, Wang J, Li K X, *et al.* Molecular characterization of effluent organic matter in secondary effluent and reclaimed water: Comparison to natural organic matter in source water[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **63**: 140-146.
- [34] Kamjunke N, Nimptsch J, Harir M, *et al.* Land-based salmon aquacultures change the quality and bacterial degradation of riverine dissolved organic matter[J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**, doi: 10.1038/srep43739.
- [35] 赵豆豆. 城市河道内源污染特征分析与研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- [36] 徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 等. 宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析[J]. *环境科学*, 2020, **41** (7): 3275-3284.
- Xu Y J, Gong Y M, Bi J P, *et al.* Analysis of rainwater runoff pollution characteristics of various typical underlying surfaces in Ningbo [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (7): 3275-3284.
- [37] 聂云汉, 陈浩, 李磊, 等. 城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性[J]. *环境科学*, 2020, **41** (5): 2272-2280.
- Nie Y H, Chen H, Li L, *et al.* Molecular chemo-diversity of the dissolved organic matter occurring in urban stormwater runoff[J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (5): 2272-2280.
- [38] Lee M H, Lee Y K, Derrien M, *et al.* Evaluating the contributions of different organic matter sources to urban river water during a storm event via optical indices and molecular composition[J]. *Water Research*, 2019, **165**, doi: 10.1016/j.watres.2019.115006.
- [39] Bianco A, Deguillaume L, Vařtilingom M, *et al.* Molecular characterization of cloud water samples collected at the Puy de Dome (France) by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (18): 10275-10285.
- [40] 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.
- [41] 郭文景, 张志勇, 闻学政, 等. 长江下游居民区降水地表径流的污染特征[J]. *环境科学*, 2021, **42** (7): 3304-3315.
- Guo W J, Zhang Z Y, Wen X Z, *et al.* Contamination characteristics of surface runoff in densely populated areas in downstream Yangtze River, China[J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (7): 3304-3315.
- [42] 边兆生, 蔡甜, 戴慧奇. 合流制分区排水系统溢流污染负荷评估与治理[J]. *中国给水排水*, 2020, **36** (21): 115-120.
- Bian Z S, Cai T, Dai H Q. Assessment and treatment of overflow pollution load in combined partition drainage system[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, **36** (21): 115-120.
- [43] 房金秀, 谢文霞, 朱玉玺, 等. 合流制面源污染传输过程与污染源解析[J]. *环境科学*, 2019, **40** (6): 2705-2714.
- Fang J X, Xie W X, Zhu Y X, *et al.* Pollutant transport analysis and source apportionment of the entire non-point source pollution process in combined sewer systems[J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (6): 2705-2714.
- [44] 丁磊. 不同排水体制下苏州河滨岸带空间结构特征及水环境响应[D]. 上海: 华东师范大学, 2019.
- [45] Lin C S, Huang R J, Duan J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons from cooking emissions[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **818**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151700.
- [46] Mahler B J, Van Metre P C, Crane J L, *et al.* Coal-tar-based pavement sealcoat and PAHs; implications for the environment, human health, and stormwater management[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (6): 3039-3045.
- [47] Shi W X, Zhuang W E, Hur J, *et al.* Monitoring dissolved organic matter in wastewater and drinking water treatments using spectroscopic analysis and ultra-high resolution mass spectrometry [J]. *Water Research*, 2021, **188**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116406.

CONTENTS

Analysis of Change Trend and Influencing Factors of PM _{2.5} -O ₃ Pollution in Tianjin from 2013 to 2020	XIAO Zhi-mei, LI Ya-fei, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (4211)
Changes in Ozone Pollution Trend Characteristics and Sensitivity in Jinan from 2015 to 2020	SUN Xiao-yan, SUN Jun, GUO Meng-meng, <i>et al.</i> (4220)
Analysis of O ₃ Pollution Characteristics, Formation Sensitivity, and Transport Impact in Southern Nanjing	ZHENG Xin-mei, HU Kun, WANG Ming, <i>et al.</i> (4231)
Characteristics and Driving Factors of O ₃ Pollution During 13 th Five-Year Period in Tianjin	LI Yuan, XIAO Zhi-mei, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (4241)
Response of PM _{2.5} and O ₃ to Emission Reductions in Nanjing Based on Random Forest Algorithm	SHANG Yong-jie, MAO Yu-hao, LIAO Hong, <i>et al.</i> (4250)
Quantification of Ozone Pollution Transport Based on Four-dimensional Flux Method in Foshan, China	WU Li-ping, MO Hai-hua, YANG Li-ting, <i>et al.</i> (4262)
Effects of Source Depletion on Vapor Intrusion Risk Assessment	ZHONG Mao-sheng, WANG Yang, JIANG Lin, <i>et al.</i> (4271)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Main Pollutant Fluxes in the Yangtze River Basin from 2017 to 2020	GUO Chao-chen, LEI Kun, LI Xiao-guang, <i>et al.</i> (4279)
Spatial Variation Characteristics, Influencing Factors, and Sources of Hydrogeochemical of Surface Water and Groundwater in Mountainous Area of Hutuo River	KONG Xiao-le, CHANG Yu-ru, LIU Xia, <i>et al.</i> (4292)
Spatial Distribution, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Metal Elements in Karst Water in Southeastern Chongqing	XIE Hao, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (4304)
Mechanism of Salinization of Shallow Groundwater in Taocheng District, Hengshui City	HE Jin, ZHANG Huai-sheng, CAI Wu-tian, <i>et al.</i> (4314)
Assessment of Groundwater Contamination Risk in the Plain Area of Southern Turpan Basin	BAI Fan, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (4325)
Microbial Community Composition and Diversity in Metal Sulfide Mine Water Systems	DING Cong-cong, ZHU Xu-yan, ZHAO Xing-qing, <i>et al.</i> (4334)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Baiyangdian Lake Water and Sediments	CHENG Xin-yu, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (4344)
Analyzing the Pollution Sources and Mechanisms of Urban Rivers Based on Identifying the Molecular Signature of Dissolved Organic Matter	ZHU Yi, YE Jian-feng, SUN Xiao-nan, <i>et al.</i> (4353)
Occurrence and Fate of Steroid Hormones in Sewage Treatment Plants	LIU Yuan-yuan, FENG Hui, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (4364)
Distribution, Source, and Ecological Risk Assessment of Persistent Organic Pollutants in Surface Sediments of Boao Coastal Waters	HAO Run-bo, FU Guo-wei, SONG Yan-wei, <i>et al.</i> (4374)
Content, Distribution, Source Analysis, and Risk Assessment of PAHs in Arable Soils of Taiyuan	WU Zhang-wei, DUAN Yong-hong, LIU Li-wen, <i>et al.</i> (4387)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District	GUO Zhi-juan, LIU Fei, ZHOU Ya-long, <i>et al.</i> (4397)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soils in Yellow River Cultural Park Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	DUAN Hai-jing, MA Jia-yu, PENG Chao-yue, <i>et al.</i> (4406)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Surrounding Farmlands of Manganese Mining Area	YU Gao, CHEN Fen, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (4416)
Translocation, Accumulation, and Comprehensive Risk Assessment of Heavy Metals in Soil-Crop Systems in an Old Industrial City, Shizuishan, Ningxia, Northwest China	WANG Ying, DONG Ai-jun, YANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4429)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics (TCs) in Soil-Vegetable System with Soil Fertilized with Animal Manure	DING Dan, HUANG Xiao-yi, GU Jing-yi, <i>et al.</i> (4440)
Accumulation Pathway of Cd, Pb, and Zn in Chinese Cabbage under the Condition of Exogenous Pollution Superposition in High Geological Background Area	JIAN Huai-liang, LIU Hong-yan, MEI Xue, <i>et al.</i> (4448)
Effects of Combined Pollution of Microplastics and Lead on Maize Seed Germination and Growth	MA Gui, LIAO Cai-yun, ZHOU Yue, <i>et al.</i> (4458)
Application of Fe ₃ O ₄ /Mulberry Stem Biochar Effects on Soil Arsenic Species and Rice Arsenic Content	RUAN Lin-qiao, LIANG Mei-na, DING Yan-mei, <i>et al.</i> (4468)
Remediation Effect and Mechanism of Biochar in Combination with Nitrogen Fertilizer on Cd-contaminated Paddy Soil	ZHANG Li, LI Ru-xia, HE Yu-lei, <i>et al.</i> (4479)
Effects of Combined Application of Different Nitrogen Fertilizers and Biochar on Cadmium Uptake by Pakchoi (<i>Brassica chinensis</i> L.) in Cadmium Contaminated Soil	LI Ping, NIE Hao, LANG Man, <i>et al.</i> (4489)
Effect of Coconut Fiber Biochar and Its Nitrate Modification on Pb Passivation in Paddy Soils	HOU Zheng-wei, LI Jian-hong, LI Cai-sheng, <i>et al.</i> (4497)
Effects of Biochar Application on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Microplastic-contaminated Calcareous Soil	RAN Tai-shan, LONG Jian, LIAO Hong-kai, <i>et al.</i> (4507)
Effects of Modified Biochar-Supported Zero-Valent Iron on the Removal of Trichloroethylene and Responses of Microbial Community in Soil	LU Hai-nan, LI Peng, GUO Lin, <i>et al.</i> (4519)
Effects of Modified Distiller's Lees Biochar on Nutrients and Enzyme Activities in Purple Soil	YOU Le-lin, XIE Yong-hong, WANG Zi-fang, <i>et al.</i> (4530)
Biochar or Straw Substituting Chemical Fertilizer Increase the Risk of Phosphorus Loss in Subsurface Runoff in Sloping Farmland	LAI Jia-xin, DENG Hua, ZHU Hao-yu, <i>et al.</i> (4541)
Carbon Loss During Preparation and Aging of Sludge Livestock Manure Biochars	ZHANG Ying, ZHANG Chang-hao, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (4554)
Effect of Chemical Fertilizer and Manure Combined with Biochar on Denitrification Potential and Denitrifying Bacterial Community in Rhizosphere Soil	XIE Jun, WANG Zi-fang, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (4565)
Soil Bacterial Community Structure and Function Prediction of Millet/Peanut Intercropping Farmland in the Lower Yellow River	LIU Zhu, NAN Zhen-wu, LIN Song-ming, <i>et al.</i> (4575)
Effects of Microbial Fertilizer on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Saline Soil Under Brackish Water Irrigation	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (4585)
Remediation of Petroleum-contaminated Soil by Highly Efficient Oil-degrading Bacteria and Analysis of Its Enhancement Mechanism	YAO Zhen-xian, WANG Li-ping, LI Dan, <i>et al.</i> (4599)
Impacts of Land Use Intensification Level on Fluvio-aquic Cropland Soil Microbial Community Abundance and Necromass Accumulation in North China	LI Sheng-jun, SHENG Mei-jun, LI Gang, <i>et al.</i> (4611)
Pathway and Policy for China's Provincial Carbon Emission Peak	MIAO An-kang, YUAN Yue, WU Han, <i>et al.</i> (4623)
Carbon Offsetting Mechanism of China Province Based on Carbon Reduction Cost	ZHONG Shi-yu, ZHANG Xiao-min, WU Jia, <i>et al.</i> (4637)
Analysis on Change in Soil Organic Carbon Content of Farmland in Yangtze River Economic Belt Under Different Fertilizing Measures	LIU Xin-yu, LU Jiang, MENG Xuan, <i>et al.</i> (4647)
Multi-scenario Land Use Optimization and Carbon Storage Assessment in Northwest China	CHEN Ning, XIN Cun-lin, TANG Dao-bin, <i>et al.</i> (4655)
Analysis and Simulation of the Spatiotemporal Evolution of Habitat Quality and Carbon Storage in the Weiwei Dry Plateau Region of Shaanxi	GU Zhen-wei, LIU Jing, CHEN Yi, <i>et al.</i> (4666)
Impact of Climate Warming on Paddy Soil Organic Carbon Change in the Sichuan Basin of China	LI Ai-wen, SONG Liang-ying, RAN Min, <i>et al.</i> (4679)
Stoichiometric Imbalance of Abandoned Grassland Under Precipitation Changes Regulate Soil Respiration	WANG Jia-yi, WANG Xing, WANG Yuan-zhuo, <i>et al.</i> (4689)
Effects of Water-salt Environment on Freshwater Wetland Soil C, N, and P Ecological Stoichiometric Characteristics in the Yellow River Estuary Wetland	QIN Ji-fa, ZHANG Jia-peng, SANG Luan, <i>et al.</i> (4698)
Spatial Distribution of Soil Heavy Metals and Regional Control Strategies in China at Province Level	SHI Hang-yuan, WANG Peng, ZHENG Jia-tong, <i>et al.</i> (4706)
Comprehensive Review on Environmental Biogeochemistry of Nonylphenol and Suggestions for the Management of Emerging Contaminants	HONG Ya-jun, FENG Cheng-lian, XU Da-yong, <i>et al.</i> (4717)
Research Progress on Distribution Characteristics and Formation Mechanisms of Microplastics in the Environment	ZHANG Long-fei, LIU Yu-huan, RUAN Rong-sheng, <i>et al.</i> (4728)
Review on the Long-term and Short-term Effects of Biochar Addition on Soil Greenhouse Gas Emissions	ZHOU Yong-chun, WU Liu-lin, LI Dan-ying, <i>et al.</i> (4742)
Iron-based Bimetallic Catalysts for Persulfate Activation to Remove Antibiotics in Water: A Review	WEI Jian, ZHANG Xin-yi, GUO Zhuang, <i>et al.</i> (4751)
Analysis of the Environmental Risk of Livestock Manure Pollution and Resource Treatment Technology	AN Jing, DING Zi-ming, GAO Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4764)