

祁昕,张浏,冯景伟,等.基于SDBS与DOM的生活污水直排漏排溯源研究[J].中国环境科学,2025,45(2):748-758.

Qi X, Zhang L, Feng J W, et al. Traceability of direct and leakage discharge of domestic sewage based on SDBS and DOM [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):748-758.

基于SDBS与DOM的生活污水直排漏排溯源研究

祁昕¹,张浏^{2*},冯景伟¹,尹浩³,刘兰花⁴,费扬¹ (1.合肥工业大学市政工程系,安徽合肥230009; 2.安徽省生态环境科学研究院,安徽合肥230031; 3.中国科学技术大学地球与空间科学学院,安徽合肥230026; 4.合肥工业大学分析测试中心,安徽合肥230009)

摘要: 结合阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)与溶解性有机物(DOM)溯源手段对十五里河直排漏排污染情况进行分析,利用皮尔逊相关性分析方法研究各指标的关联.结果表明,SDBS在未经处理的生活污水中含量高(522~668 $\mu\text{g/L}$),表征污染时指示作用较明确,但易受工业洗涤废水影响;DOM在未经处理的生活污水呈现高百分比CHOS化合物(83%~84%)与蛋白质+脂质组分(80%~81%)、高氢碳比(H/C=1.6)、低碳的标称氧化态(NOSC=-1)等特征,用以上指标评价污染更为全面,但易受污水处理厂尾水影响.结合SDBS与DOM溯源优势,可有效排除干扰因素,使污染情况表征更加可靠.本研究可为河流中生活污水直排漏排污染分析及其溯源提供新思路与技术支持.

关键词: 生活污水; 十二烷基苯磺酸钠(SDBS); 溶解性有机物(DOM); 溯源

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-0748-11

Traceability of direct and leakage discharge of domestic sewage based on SDBS and DOM. QI Xin¹, ZHANG Liu^{2*}, FENG Jing-wei¹, YIN Hao³, LIU Lan-hua⁴, FEI Yang¹ (1.Department of Municipal Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2.Anhui Academy of Ecological Environment Sciences, Hefei 230031, China; 3.School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 4.Analysis and Testing Center, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 748-758

Abstract: In this study, the pollution of direct and leakage in Shiwuli River was analyzed by combining anionic surfactant sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and dissolved organic matter (DOM) traceability methods, and the correlation and difference of each index were studied by Pearson correlation analysis method. The results showed that the content of SDBS in untreated domestic sewage was high (522~668 $\mu\text{g/L}$), which was easily affected by industrial washing wastewater when characterizing the pollution situation. DOM is characterized by high percentage of CHOS compounds (83%~84%), protein + lipid components (80%~81%), high hydrogen-carbon ratio (H/C=1.6) and low-carbon nominal oxidation state (NOSC=-1) in untreated domestic sewage. Combining the advantages of SDBS and DOM traceability can effectively eliminate interference factors and make the characterization of river domestic sewage pollution more reliable. This study can provide new ideas and technical support for the analysis and traceability of the direct and leakage of domestic sewage pollution in rivers.

Key words: domestic sewage; SDBS; DOM; source tracing

生活污水是城市河流的潜在污染源之一,易对河流生态系统造成长期损害^[1].未经处理的生活污水直接排放会对水体环境和周边居民身心健康造成严重影响^[2].研究生活污水污染下河流的水质特征,有助于了解河流沿程受生活污水污染情况、确定污染位置,对生态环境部门指导相关区域整改完善,杜绝由生活污水直排漏排带来的水污染具有重要意义.

溯源河流生活污水污染的研究目前主要聚焦于某些指示物,如利用直链烷基苯做污水分子标识物评估河流污染情况^[3],利用人类粪便特征指示基因

HF183来评价河流受人类粪便污染情况进而评价生活污水污染^[4];或利用同位素方法,如通过氮氧双同位素分析水体硝酸盐来源,进而推测生活污水对水体污染程度高低^[5];或是利用溶解性有机物(DOM)的示踪效果,根据水体中DOM的变化推断生活污水对水体污染程度^[6]等.以上方式各有相应效力,但单一判别方式可能受其他环境因素影响.近年来,多种评价方法被结合用于研究河流中某些污染物之间

收稿日期: 2024-07-11

基金项目: 安徽省住房和城乡建设科学技术计划项目(2023-YF116)

* 责任作者, 正高级工程师, zlbod5@163.com

的关联,全面解析河流污染情况,如结合利用化学追踪与粪便污染标记物方法,发现个人护理产品、咖啡因与人类粪便指示物大肠杆菌、病原体呈现相关性^[7]等。

据统计,中国表面活性剂的产销量居世界第一,直链烷基苯磺酸钠(LAS)是主要的阴离子表面活性剂之一,占销售量近一半,是洗衣领域中最常用的表面活性剂^[8]。先前研究在未经处理的生活污水、天然水体中均检测到 LAS^[9-10],未经处理的生活污水中 LAS 的浓度通常为 1000~10000 $\mu\text{g/L}$,远高于地表水。中国地表水中 LAS 的浓度范围为 17~1200 $\mu\text{g/L}$,与其他国家相比具有更高水平^[11]。污水处理厂对于 LAS 的去除率高,经污水厂处理后的 LAS 含量极低, LAS 中十二烷基苯磺酸钠(SDBS)检出频率较高,地表水中 LAS 含量常用 SDBS 的浓度表示^[12]。

DOM 作为水生态系统中的主要有机碳,参与了全球碳循环、营养盐和污染物迁移等多种地理生物化学过程^[13]。河流 DOM 的分子组成易受人类活动影响,具有明显的空间变异性^[14-15],DOM 的组成和特征为地理生物化学过程提供重要信息,进行相关研究对于了解其来源、环境影响具有重要意义。

十五里河是中国巢湖流域一条典型的城市小流域雨源性河流,周边城镇居民数量多,易受人类生活影响。本研究以十五里河为研究对象,利用 SDBS 和 DOM 溯源方法探究十五里河受生活污水直排漏排影响下水质参数空间变化及其关联,对十五里河沿程是否存在生活污水直排漏排情况进行综合判断,并通过实地考察调研对判断结果进行确认,最终对方法可行性进行评价。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况及样品采集

十五里河(117°14'E~117°22'E,31°43'N~31°49'N)是合肥市西南部的重要洪水通道^[16],流域面积约 106.6 km^2 ,全长约 22.9 km ,平均坡降为 0.5%。年平均流量约为 1.19 m^3/s ,城市径流量约占 60%。来自污水处理厂的尾水约占 40%^[17]。

样品采集时间为 2023 年 12 月(枯水期),河流处于多日未降雨(>5d)后相对稳定的时期。沿十五里河采集了 17 个水样,具体位置见图 1,样品储存在聚乙烯采样瓶中,避光保存于冷藏箱内,并在 6h 内运输至

实验室。将 1L 样品通过 0.45 μm 微孔滤膜过滤,并将滤液用盐酸酸化至 $\text{pH}=2$ ^[18],在进一步分析前储存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 的黑暗环境中。

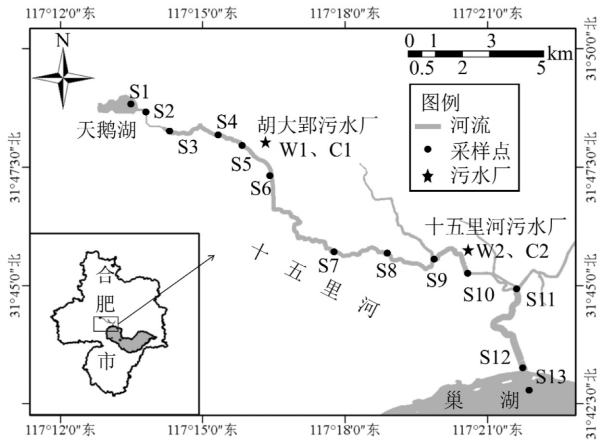


图1 十五里河采样点分布示意

Fig.1 The distribution diagram of sampling points in Shiwuli River

1.2 分析方法

1.2.1 基础水质指标检测 化学需氧量(COD)和营养盐类(NH_4^+-N 、 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 、TP)采用标准方法测定^[19];氢离子浓度指数(pH)、溶解性有机碳(DOC)、溶解氧(DO)、电导率(EC)采用相关仪器直接测定;大肠杆菌取未经过滤的原水于麦康凯琼脂培养基^[20],36 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养 36h 进行测定。

1.2.2 样品前处理 采用固相萃取法富集水中 SDBS 和 DOM^[21],用于后续检测。为活化萃取柱并洗去杂质,依次用 20mL 甲醇和 20mL 酸化超纯水($\text{pH}=2$)淋洗 PPL 柱(500mg, 6mL, Agilent 公司);再将 500mL 处理过的水样以 5mL/min 的速度通过 PPL 柱;样品全部通过后,用 20mL 酸化水淋洗小柱以去除残留盐分,随后用氮气吹干 PPL 柱并用甲醇洗脱,洗脱液定容至 10mL,在-20 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

1.2.3 SDBS 的测定 取固相萃取洗脱液一份(10mL),用氮气吹干洗脱液,加超纯水溶解至 1mL,置于棕色液相小瓶中,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存,直至上机检测。

SDBS 的测定采用高效液相色谱质谱法^[22-24],相关条件如下,仪器型号:UHPLC-Orbitrap-MS (Thermo 公司),色谱柱:HYPERSIL GOLD Vanquish (100mm \times 2.1mm, 1.9 μm , Thermo 公司)。柱温:45 $^{\circ}\text{C}$,流速 0.25mL/min,梯度洗脱过程以质量分数 0.1%乙酸铵水溶液(A_1)和乙腈(B_2)为流动相:0~8min(90% A_1 ,

10%B₂-10%A₁, 90%B₂), 8~8.1min(10%A₁, 90%B₂-90%A₁, 10%B₂), 8.1~10min (90%A₁, 10%B₂), 进样量 10 μ L。在负离子模式(ESI⁻)下进行测定, 检测模式: Full Ms, 喷雾电压 3.0kV, 鞘气: 35arb, 辅助气: 10arb, 分辨率: 7 \times 10⁴, 质荷比(*m/z*)收集范围: 100~1500, 样品加标回收率 80.4%~89.5%(加标浓度 0.5~5 μ g/L)。

1.2.4 DOM 的测定与分析方法 DOM 测定采用超高分辨率质谱法, 利用 Orbitrap-MS(Eclipse 型, Thermo 公司)在 ESI-模式测试 DOM 的分子组成。喷雾电压 3.8kV, 鞘气 5arb, 辅助气 2arb, 进样速度 20 μ L/min, 分辨率 1 \times 10⁶, *m/z* 收集范围 100~1000。数据处理使用 XCalibur Qual Browser 软件。扣除背景干扰后, 筛选出信噪比(S/N)>5 且相对丰度>1%的质谱峰。利用 Matlab R2021b 进行对应质谱峰的分子式筛选^[25], 分子式需满足以下条件: 元素范围 C₀₋₅₀H₀₋₃₀N₀₋₆S₀₋₂P₀₋₂, DBE \geq 0, H/C 范围 0.3~2.5, O/C 范围 0~1.2^[26], 符合氮规则, 质量精度误差 \leq 2 \times 10⁻⁶^[27]。筛选结果代表 DOM 分子组成。

根据筛选出来的分子式, 计算 DOM 的 *m/z*、H/C、O/C、修正的芳香性指数 AI_{mod}, 不饱和度 DBE,

碳的标称氧化态 NOSC 等参数^[28]。

$$AI_{mod} = \frac{1 + C - 0.5O - S - 0.5H}{C - 0.5O - S - N} \quad (1)$$

$$DBE = (2 + 2C - H + N + P) / 2 \quad (2)$$

$$NOSC = 4 - \frac{4C + H - 2O - 3N - 2S}{C} \quad (3)$$

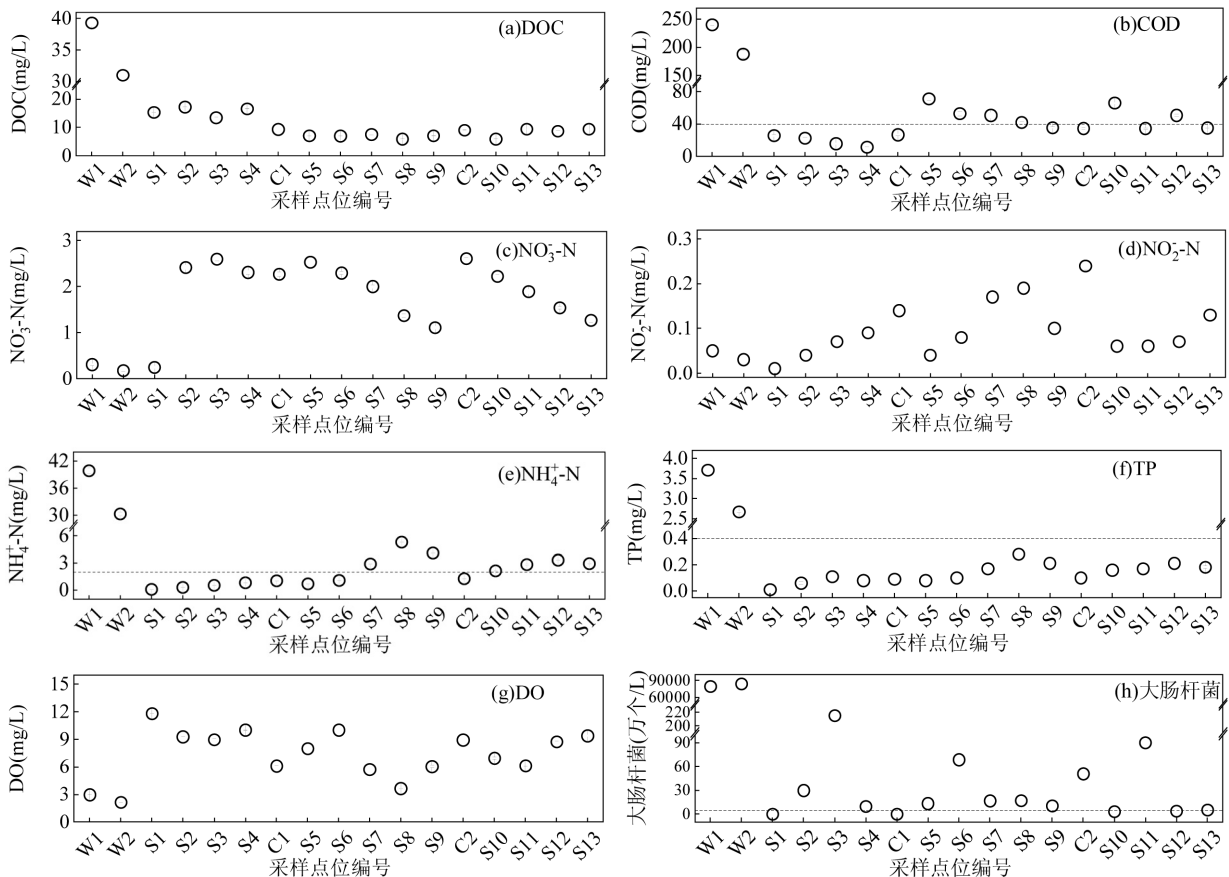
式中: C、H、O、N、S、P 代表 DOM 元素组成中碳、氢、氧、氮、硫、磷原子的数目。

1.2.5 统计分析方法 应用 SPSS 20.0 对十五里河河水样本中体现未经处理的生活污水特征的指标进行皮尔逊(Pearson)相关性分析, 并利用 Origin 2022 绘制相关性热图。

2 结果与讨论

2.1 基础水质指标分析

水样基础水质指标变化情况如图 2 所示, 与河流水质相比, 未经处理的生活污水主要体现出低 DO、低 NO₃-N、高 EC、高 COD、高 NH₄-N、高 TP、高 DOC、高大肠杆菌特征, 污水厂出水水质与河流水质差异不大。



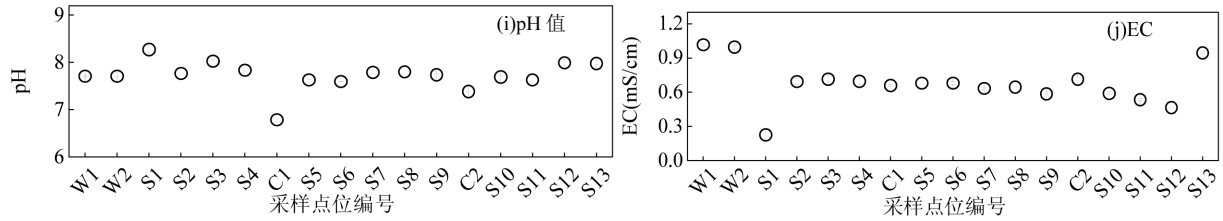


图2 十五里河基础水质指标

Fig.2 The basic water quality parameters of Shiwuli River

图 2 中虚线标注《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) V 类水限值^[29],本次检测,十五里河 COD、 NH_4^+-N 和大肠杆菌浓度超过限值.上游 DO 平均浓度(9.41mg/L,S2~S4)高于中下游(7.32mg/L,S5~S12),COD 变化趋势相反,上游平均浓度(16.49mg/L,S2~S4)低于中下游(50.33mg/L,S5~S12).在点位 S6~S8 出现了明显 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 浓度下降与 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 浓度上升,这可能是由于点位 S6~S8 处河道宽阔,水深较深,水体流动性差,DO 不足,为 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 的反硝化提供了适宜的环境,同时,在点位 S10~S12 处再次表现出相同的变化趋势,而点位 S9 出现的 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 突然下降则可能与支流许小河汇入有关.

$\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 浓度(0.30~5.30mg/L,S2~S12),TP 浓度(0.06~0.28mg/L,S2~S12),这两个指标具有相似的变化趋势;在点位 S2、S3 处虽含量较低,但均存在明显的上升趋势,在点位 S7、S8、S9 处的高值,可能是由于周边人为活动的影响,而在 S11 处表现出的 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 与 TP 浓度上升,可能是承接了周边农村居民生活污水或农业、养殖业废水.

DO 浓度(3.65~10.00mg/L,S2~S12),在点位 S7、S8、S9 处,河流水体 DO 呈现明显低值(3.65~6.04mg/L),这一方面可能是由于河道宽阔,水流缓慢导致大气复氧减少;另一方面可能存在人类生活影响,如工业废水或生活污水的污染.

大肠杆菌指标变化差异较大(3.3~215.3 万个/L,S2~S12),点位 S2 与 S3 出现高大肠杆菌浓度,附近可能存在人类粪便污染或禽畜粪便污染.在点位 S6 与 S11 也存在大肠杆菌浓度高值,S6 处可能存在生活污水污染,S11 处可能存在周边农户生活污水排放、农业耕种施用粪肥或禽畜养殖等.

其他指标,如 pH 值、EC 差异较小,并未体现明显的空间变化规律,根据分析,COD、DOC、 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 与 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 并未体现明显的与生活污水直排漏排污

染相关的变化,基础指标中,能体现直排漏排污染的相关指标为 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 、TP、DO 以及大肠杆菌.

由水质基础指标变化情况分析,点位 S2、S3、S7、S8、S9、S11 处有多个指标指向生活污水直排漏排特征,在这些点位附近可能存在相关污染.

2.2 SDBS 分析

LAS 的平均链长为 $\text{C}_{11.6} - \text{C}_{11.9}$ ^[30],地表水中阴离子表面活性剂的富集程度常用 C_{12}LAS 即 SDBS 表示^[31].两个污水处理厂进水 SDBS 的浓度分别为 688 与 522 $\mu\text{g/L}$,而污水处理厂出水中 SDBS 浓度为 1.22 与 1.98 $\mu\text{g/L}$.

有研究发现,滇池 LAS 浓度最高达 14450 $\mu\text{g/L}$,远高于其他水体,约为地表水 III 类标准值(GB 3838-2002)^[29]的 70 倍,这可能与未经处理的生活污水排入有关^[31];另有研究认为,与高营养负荷相关的 LAS 污染主要是来自未经处理的生活污水^[32];根据前人研究结果以及本研究对污水厂进出水 SDBS 浓度的测定情况,选取 SDBS 作为生活污水直排漏排污染的一个表征指标.

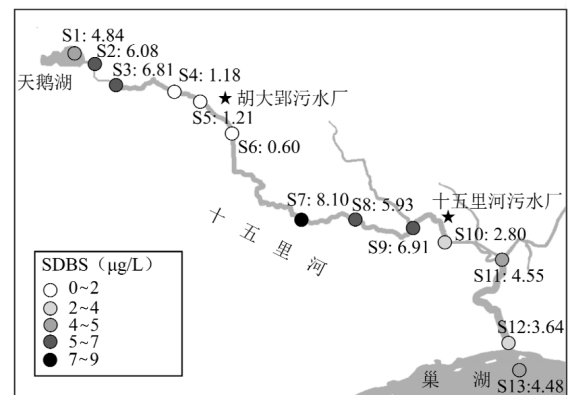


图3 十五里河 SDBS 沿程变化

Fig.3 The SDBS variance along Shiwuli River

十五里河 SDBS 浓度变化如图 3,在空间上变化明显,大部分点位浓度均大于污水厂出水

(<2.00 $\mu\text{g/L}$),说明水体存在生活污水直排漏排污染.在点位 S2、S3, SDBS 呈现高值(6.08~6.81 $\mu\text{g/L}$),这两个点位周边多为居民住宅,可能存在着生活污水直排漏排污染;点位 S4~S6, SDBS 含量处于低水平(0.60~1.21 $\mu\text{g/L}$);在点位 S7, SDBS 含量陡然升高,达到峰值(8.10 $\mu\text{g/L}$),S7、S8 上游不仅有居民区,还有一些工业企业,而工业企业的洗涤废水也具有高的 SDBS 浓度,此处污染源可能有工业源和生活源;点位 S9 与 S11 处,SDBS 含量呈现上升趋势,可能是由于支流汇入带来沿线洗涤废水,S9 处汇入支流为许小河,沿线主要是城市居民生活区,S11 处汇入支流为圩西河,沿线主要是农村区域,已有的研究表明农村生活源是地表水 LAS 污染的主要来源,占总 LAS 排放量的 83%^[31],S11 处 SDBS 含量上升可能与周边农村生活污水排放有关.

由 SDBS 浓度变化分析,点位 S2、S3、S7、S8、S9、S11 处 SDBS 含量较高或呈现明显增加趋势,附近可能存在生活污水直排漏排.

2.3 利用 Orbitrap-MS 的 DOM 分析

从分子层面探索 DOM 特征,能够为 DOM 来源以及变化情况提供更为精确的信息.各水样 DOM 的分子总量特征见表 1,与十五里河水相比,未经处理的生活污水具有高 H/C、低 AI_{mod} 、低 NOSC、低 DBE/C 的特点.

质荷比 m/z 用于说明 DOM 平均相对分子质量大小, m/z 越大,DOM 平均相对分子质量越大,十五里河 m/z (282.6~322.0),珠江口 m/z (387.7~417.6)^[31],鄱阳湖 m/z (380.45~386.79)^[34],与其他天然水体相比,十五里河 m/z 相对较低,河流受人类生活影响较大.

H/C 用于说明 DOM 生物利用性,值越低表示生物利用率越低,不利于水生物和微生物生长利用^[35].碳的标称氧化态(NOSC)用于表示 DOM 的成熟度与稳定性,NOSC 越大说明 DOM 越成熟,稳定性越强^[36].点位 S2、S3 处 H/C 较高,生物可利用性较好,同时 NOSC 低,稳定性较差,这可能是由于周边人类生活的影响,存在直排漏排等;点位 S9 处 H/C 的较高值与 NOSC 的降低可能是由于支流许小河汇入,带来支流沿线直排漏排的生活污水;S11 处相同的变化规律可能与点位附近农村居民生产生活有关.

AI_{mod} 用于表示 DOM 芳香性, AI_{mod} 低,芳香性低^[37];DBE/C 用于评价单位 C 原子的不饱和程度,

DBE/C 越低,表明单位 C 原子对应的不饱和程度越低^[38];两个指标呈现相似的变化趋势;在中游呈现高值(0.29~0.32,S5~S8)、(0.51~0.56,S5~S8)而在上下游呈现低值(0.26~0.29,S~S4、S9~S12)、(0.45~0.51,S2~S4、S9~S12),河流中游 DOM 芳香性与单位碳原子不饱和程度高于上下游.

表 1 十五里河各采样点 DOM 分子总量特征

Table 1 The total amount characteristics of DOM molecules in each sampling point of Shiwuli River

点位	m/z	H/C	AI_{mod}	NOSC	DBE/C
W1*	319	1.65	0.12	-1.03	0.25
W2*	318	1.61	0.14	-0.98	0.26
S1*	221	1.33	0.35	0.13	0.59
S2	283	1.27	0.29	-0.25	0.48
S3	317	1.3	0.26	-0.3	0.45
S4	306	1.23	0.27	-0.15	0.48
C1*	314	1.21	0.28	-0.17	0.48
S5	299	1.2	0.29	-0.09	0.51
S6	292	1.14	0.32	0.04	0.54
S7	287	1.13	0.32	0.05	0.56
S8	287	1.16	0.31	0.03	0.54
S9	305	1.22	0.27	-0.14	0.49
C2*	321	1.29	0.25	-0.32	0.44
S10	322	1.24	0.26	-0.21	0.47
S11	313	1.26	0.26	-0.24	0.47
S12	319	1.17	0.29	-0.07	0.52
S13*	325	1.26	0.25	-0.29	0.49

注:W1、W2为污水厂进水样,C1、C2为污水厂出水样,S1为天鹅湖水样,S13为巢湖水样,对以上点位标注*号以区分其与研究水体.

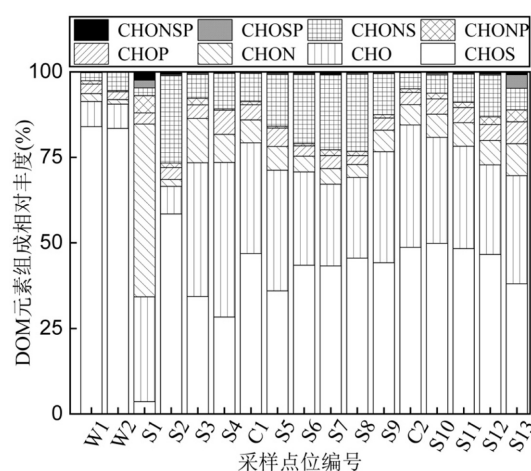


图 4 十五里河 DOM 分子元素组成相对丰度

Fig.4 Relative abundance of DOM molecular element composition in Shiwuli River

综上所述,用于表征生活污水直排漏排污染情况时,H/C 与 NOSC 变化表明 S2、S3、S9、S11 处

可能存在污染;其余分子总量特征适用于整体描述河流水质或更长河段水质的特征描述。

按照元素组成,各水样 DOM 可分为多种类型的化合物^[26,28],并具有不同的相对丰度特征,结果如图 4 所示。

同十五里河水相比,污水厂进水 DOM 具有低 CHO 与高 CHOS 化合物比例。先前研究中,自然水体中 CHO 类化合物应占大部分,如鄱阳湖(66%~71%)^[34]、长江(69%~74%)^[39],而十五里河中优势化合物是 CHOS,这与前人研究中城市河流 DOM 中 CHOS 化合物占比升高以至超过 CHO 化合物的情况相符^[40]。DOM 中杂原子(N、S、P)丰度大,这是因为十五里水源补充主要来自城市径流与污水厂尾水,易受到人类生活影响,CHOS 组分可能来源于合成表面活性剂及相关衍生物,也可能来自化石燃料燃烧副产物的大气沉降^[41]。由图 4 可知,自点位 S5 开始,CHOS 化合物占比维持较高水平,与污水厂尾水接近,符合实际情况。若 CHO 化合物比例下降,而杂原子化合物比例增加,可能是由于受人类活动影响,生活污水、农业废水等汇入河流^[42]。

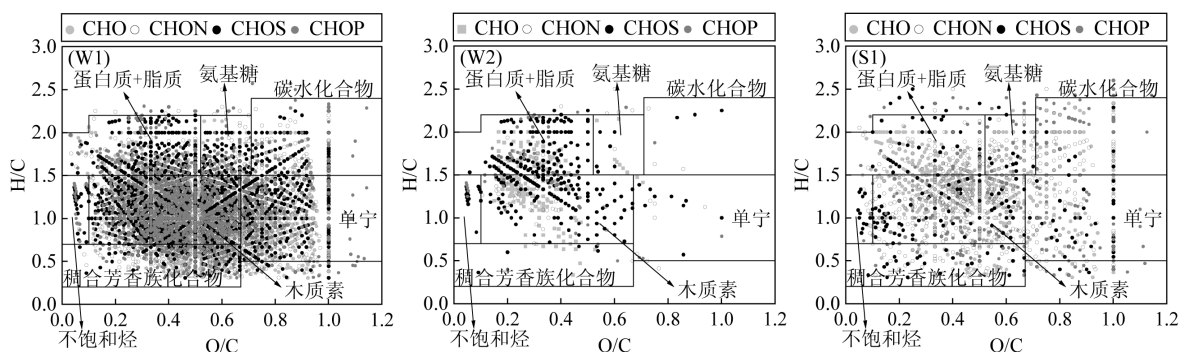
在点位 S2 处存在低 CHO 与高 CHOS 化合物比例,可能与周边人为活动有关,如生活污水直排漏排;点位 S5、S6、S8、S10 处 CHOS 比例上升与 CHO 比例下降,可能是由于污水厂处理尾水的排入或生活污水污染;点位 S7 处 CHO 化合物比例下降,杂原子化合物比例升高,说明此处可能存在较强人为影响。

由 H/C 与 O/C 差异,DOM 分子可被划分为蛋白质+脂质、木质素、单宁等物质,划分范围如下:木质素(H/C:0.7~1.5, O/C:0.1~0.67)、单宁(H/C:0.5~1.5, O/C:0.67~1.2)、碳水化合物(H/C:1.5~2.4, O/C:

0.71~1.2)、蛋白质(H/C:1.5~2.2, O/C:0.1~0.52)、脂质(H/C:1.5~2.0, O/C:0~0.3)、氨基糖(H/C:1.5~2.2, O/C:0.52~0.71)、不饱和烃(H/C:0.7~1.5, O/C:0~0.1)、稠合芳香族化合物(H/C:0.2~0.7, O/C:0~0.67)^[26],由于蛋白质和脂质区划存在交叉且来源相近,划分为一类。利用范氏(van Krevelen)图对 DOM 分子化合物组成进行可视化处理(图 5),以分辨各点位分子化合物相应的元素组成;同时计算各类化合物相对丰度(图 6)。

结合图 5 和图 6 可知,十五里河各点位(S2~S12)DOM 中,单宁和木质素分子数目最多,且相对丰度最高(56%~86%),这与前人研究中自然水体 DOM 特征一致^[39-40,43],木质素和单宁类化合物主要来自植物分解,性质稳定^[43],若木质素与单宁占比降低,则说明其他 DOM 源贡献增加。由图 5 可直观地看出,河水样本各点位 DOM 中蛋白质+脂质和不饱和烃组分主要由 CHOS 化合物构成,二者可能 CHOS 化合物具有来源上的关联,具有对人为因素影响的指示作用,有研究表明,蛋白质+脂质的高丰度常由人类生活引起^[44],同时,受人类生活影响严重的水体具有更高的不饱和键含量^[45];生活污水、养殖废水等都是此类组分丰度增加的原因。

由图 6 可知,与十五里河水相比,污水厂进水具有高比例蛋白质+脂质、不饱和烃以及低比例木质素与单宁成分;点位 S2、S3 体现该特征,可能存在生活污水直排漏排污染;自点位 S7、S8 呈现的木质素与单宁比例下降以及蛋白质+脂质比例上升趋势,可能是周边存在生活污水直排漏排污染;点位 S9、S11 处木质素与单宁比例下降与脂质+蛋白质比例上升,可能是支流汇入带来了大量易生物降解活性物质,这与支流周边居民生活有关。



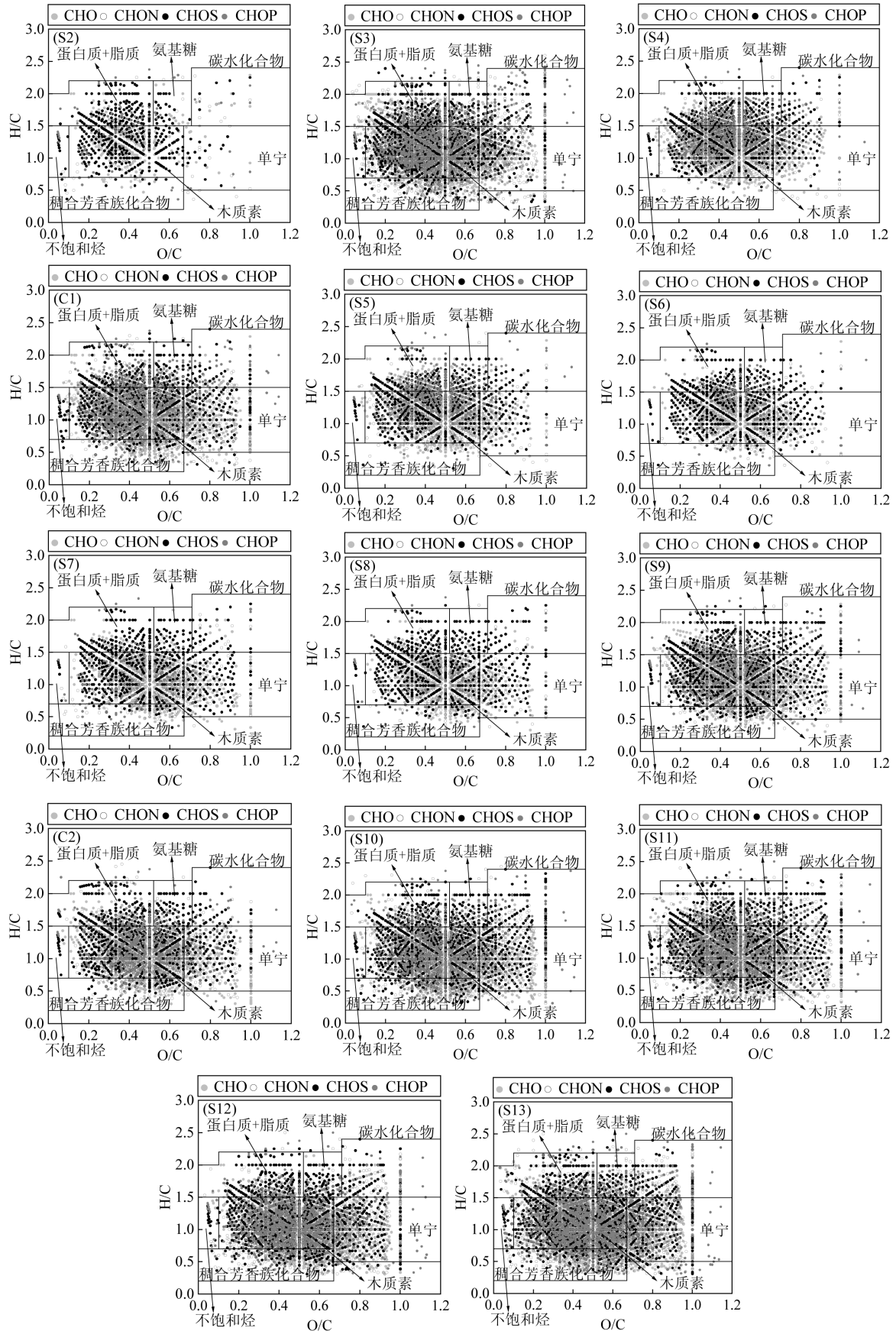


图5 十五里河 DOM 分子分布范式

Fig.5 Van Krevelen diagram of DOM in Shiwuli River

图中不同符号代表相应元素组成的 DOM 分子(见图例).黑框是根据 H/C 与 O/C 差异划分的不同化合物类型的范围

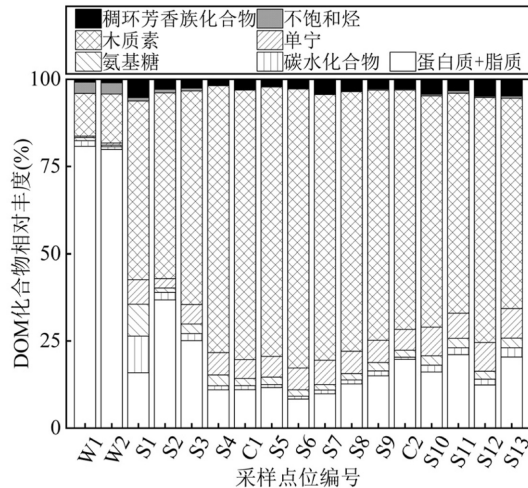


图 6 十五里河 DOM 分子化合物组成相对丰度

Fig.6 The relative abundance of DOM molecular compound composition in the Shiwuli River

以 DOM 分子元素组成中 CHOS 与 CHO 化合物比例变化推测,点位 S2、S5、S6、S7、S8、S10 附近可能存在未经处理的生活污水污染;而根据 DOM 分子化合物组成中蛋白质+脂质与不饱和烃以及木质素与单宁比例变化,点位 S2、S3、S7、S8、S9、S10、S11 附近可能存在生活污水直排漏排。

2.4 基础水质指标、SDBS、DOM 的联系

根据水样测试结果,不同指标指向的可能污染点位存在异同(表 2)。

根据表 2,S2、S3、S5、S6、S7、S8、S9、S10、

S11 均为可能的污染点位;根据 DOM 超高分辨率质谱结果,点位 S5、S6、S10 并未得到全部指标指向,可能是由于相关点位受附近污水厂出水影响而非生活污水直排漏排;根据 SDBS 结果,对可疑点位 S5、S6、S10 进行排除,因为这 3 个点位并未体现高 SDBS 浓度或 SDBS 增加趋势;S7 处 SDBS 浓度呈现峰值,而 S7 处 DOM 并没有明显的未经处理的生活污水污染特征,故此处 SDBS 贡献源可能不仅有生活污水直排漏排;经过实地调查发现点位 S6~S7 之间存在污水排口,水面漂浮大量泡沫状物质,该处污水排放是导致 S7 处 SDBS 出现最高值的主要原因,而此处依然有生活污水漏排痕迹,如岸边雨水井在长期未下雨的情况下出现明显水流声,且相连雨水排口处有明显臭味;点位 S2、S3 附近是小区,不存在工业企业,故此处生活污水直排漏排应是可能的主要污染源;S7~S8 之间部分河面上漂浮明显脏污,S8 处水体的污染一方面来自上游来水,另外一方面也与此河段生活污水直排漏排有关;对于点位 S9,支流许小河沿线主要是居民区以及商业区,多个雨水排口处发现明显脏污,可能存在直排漏排污染;而 S11 处除存在圩西河汇入外,附近还有一些鱼塘及水沟,水沟中漂浮生活垃圾,应与周边居民生活相关,养殖废水与周边村民生活均是导致此处污染的原因。根据实际情况来看,S2、S3、S7、S8、S9、S11 处应存在生活污水直排漏排。

表 2 水质指标指向污染点位汇总

Table 2 Summary of pollution points pointed by water quality indicators

指标类别	指标名称	附近可能存在直排漏排的点位	评判依据	主要干扰因素
基础指标	NH ₄ -N	S2、S3、S7、S8、S9、S11	污水厂进水	养殖废水和工业废水
	TP		NH ₄ -N 和 TP 高	
	DO	S7、S8、S9、S11	污水厂进水 DO 低	养殖废水和工业废水 水力因素
LAS 指标	大肠杆菌	S2、S3、S6、S11	污水厂进水大肠杆菌高	养殖废水和污水处理厂尾水
	SDBS	S2、S3、S7、S8、S9、S11	污水厂进水 SDBS 高	工业洗涤废水
DOM 超高分辨率 质谱指标	H/C NOSC	S2、S3、S9、S11	污水厂进水 DOM 的 H/C 高 NOSC 低	工业废水
	CHOS CHO	S2、S5、S6、S7、S8、S10	污水厂进水 CHOS 占比高 CHO 占比少	工业废水与污水处理厂尾水
	蛋白质+脂质 木质素与单宁	S2、S3、S7、S8、S9、S10、S11	污水厂进水蛋白质+脂质占比高木质素与单宁占比低	工业废水与养殖废水

用于指示生活污水直排漏排情况时,各指标均有一定说明效力,但单独使用时又分别具有局限性,见表 2 各指标主要干扰因素。大肠杆菌浓度可能受养殖废水、禽畜粪便的影响,如点位 S6 与 S11 处呈

现的高大肠杆菌现象,就可能存在禽畜养殖影响,同时也掩盖了其余点位的生活污水直排漏排判断,故造成点位 S6 的误判与 S8、S9 的遗漏;SDBS 作为洗涤排水指示物也受到工业洗涤排水的影响,在工

业上 LAS 也是一种常用的洗涤剂,工业废水中也含有较高的 SDBS,故造成点位 S7 生活污水直排漏排情况误判;DOM 质谱分析中污水厂尾水排入易造成河流整体 CHOS 比例升高,掩盖生活污水直排漏排造成的比例变化,造成 S3、S9 的遗漏;H/C 与 NOSC 指标容易受工业废水排入影响而掩盖生活污水直排漏排特征,造成点位 S8 遗漏。

对十五里河水体几个主要的未经处理的生活污水特征指标进行相关性分析,结果见图 7,这些指标并非总是呈现出高相关性,这是由于不同指标判断效果会受不同干扰因素影响,另一方面不同指标对未经处理的生活污水污染情况的响应程度不同,因此,若是明确生活污水直排漏排情况,需要多个指标联合指示。

SDBS 判断生活污水直排漏排情况时具有明确而直观的指示效果,但受到工业废水干扰时易掩盖生活污水直排漏排特征;与之不同, DOM 虽存在判断效果模糊的缺陷,但胜在指标多元,同时其主要干扰因素是污水处理厂尾水,受工业洗涤尾水影响小;两方法联用可使生活污水直排漏排情况判断更为准确。

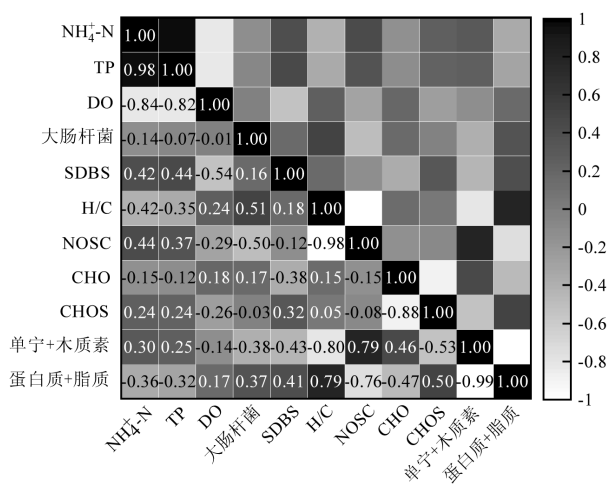


图 7 十五里河水样测试指标相关性聚类热图

Fig.7 Water sample test index correlation clustering heat map of Shiwuli River

根据以上分析,结合表 2,采样点位 S2、S3、S7、S8、S9、S11 处存在生活污水直排漏排,经过实地考察,各点位均存在生活污水直排漏排痕迹,与此判断结果一致,其中点位 S2、S3、S7、S8、S9 属于城市地区,污染主要来自雨污混接与直排漏排,点位 S11

属于农村地区,生活污水污染主要来自周边农村居民生活,综上所述,利用 SDBS 与 DOM 溯源方法可较为全面地指出存在生活污水直排漏排情况的区域。

3 结论

3.1 本研究结合 SDBS 与 DOM 超高分辨质谱分析,对十五里河沿程是否存在生活污水直排漏排情况进行综合判断,各方法间既存在一致性又存在差异性,结合实地调查情况,点位 S2、S3、S7、S8、S9、S11 处存在相关污染。

3.2 以 SDBS 判断直排漏排情况,利用 SDBS 在未经处理的生活污水中含量高(522~668 μg/L)的特征,其结果指示作用较明确,能够定位可能的污染点位 S2、S3、S7、S8、S9、S11;但容易受到工业废水影响,造成直排漏排污染程度判断过高,如点位 S7。

3.3 以 DOM 判断直排漏排情况,主要利用 DOM 在未经处理的生活污水呈现高百分比 CHOS 化合物(83%~84%)与蛋白质+脂质组分(80%~81%)、高氢碳比(H/C=1.6)、低碳的标称氧化态(NOSC=-1)等特征,其指标多样,对污染评价更为全面,能够定位到可能的污染点位 S2、S3、S5、S6、S7、S8、S9、S10、S11;但部分指标容易受到污水处理厂尾水影响,呈现与未经处理的生活污水污染相似的表现,造成误判,如点位 S5、S6、S10。

3.4 依据 SDBS 与 DOM 结果的一致性相互印证,为河流生活污水直排漏排状况提供了有力证据.而不同指标的差异性又有助于更全面地评估污染水平,减少单一方法受多种因素影响而产生的潜在偏差.总体而言,联合 SDBS 与 DOM 指标的生活污水直排漏排情况判断增强了评估结果的置信程度。

参考文献:

- [1] Zhang L, Zhong M, Li X, et al. River bacterial community structure and co-occurrence patterns under the influence of different domestic sewage types [J]. Journal of Environmental Management, 2020,266: 110590.
- [2] Li T, Cai S, Singh R K, et al. Livelihood resilience in pastoral communities: Methodological and field insights from Qinghai-Tibetan Plateau [J]. Science of The Total Environment, 2022,838:155960.
- [3] Alkhadher S A A, Pauzi Zakaria M, Suratman S, et al. Assessment of sewage molecular markers in port dickson coast and Kim Kim River with sediment linear alkylbenzenes [J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2023,43(1):343-355.
- [4] Mayer R E, Reischer G H, Ixenmaier S K, et al. Global distribution of

- human-associated fecal genetic markers in reference samples from six continents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(9): 5076–5084.
- [5] Chen R, Hu Q, Shen W, et al. Identification of nitrate sources of groundwater and rivers in complex urban environments based on isotopic and hydro-chemical evidence [J]. *Science of The Total Environment*, 2023,871:162026.
- [6] Liu D, Gao H, Yu H, et al. Applying EEM-PARAFAC combined with moving-window 2DCOS and structural equation modeling to characterize binding properties of Cu (II) with DOM from different sources in an urbanized river [J]. *Water Research*, 2022,227:119317.
- [7] Paruch L, Paruch A M. Cross-tracking of faecal pollution origins, macronutrients, pharmaceuticals and personal care products in rural and urban watercourses [J]. *Water Science and Technology*, 2020, 83(3):610–621.
- [8] Costa M F, de Oliveira A M, Oliveira Junior E N. Biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by *Penicillium chrysogenum* [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2020,9:100363.
- [9] Freeling F, Alygizakis N A, von der Ohe P C, et al. Occurrence and potential environmental risk of surfactants and their transformation products discharged by wastewater treatment plants [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,681:475–487.
- [10] Jolliet O, Wannaz C, Kilgallon J, et al. Spatial variability of ecosystem exposure to home and personal care chemicals in Asia [J]. *Environment International*, 2020,134:105260.
- [11] Zhou S, Di Paolo C, Wu X, et al. Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – The case of pharmaceuticals in European surface waters [J]. *Environment International*, 2019,128:1–10.
- [12] 夏鹏超,王君,杨小红,等. 高效液相色谱法直接测定环境水体中直链烷基苯磺酸钠类阴离子表面活性剂 [J]. *中国环境监测*, 2022, 38(4):242–247.
- Xia P C, Wang J, Yang X H, et al. Direct determination of LAS-type anionic surfactants in environmental water by high performance liquid Chromatography [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2022, 38(4):242–247.
- [13] Wang K, Li P, He C, et al. Hydrologic heterogeneity induced variability of dissolved organic matter chemistry among tributaries of the Three Gorges Reservoir [J]. *Water Research*, 2021,201:117358.
- [14] Li S-L, Zhang H, Yi Y, et al. Potential impacts of climate and anthropogenic-induced changes on DOM dynamics among the major Chinese rivers [J]. *Geography and Sustainability*, 2023,4(4):329–339.
- [15] 庄奔,李冰,郭燕妮,等. 洞庭湖 DOM 组成与有机碳收支对江湖水力连通的响应 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(3):1466–1475.
- Zhuang B, Li B, Guo Y N, et al. Response of DOM composition and organic carbon balance to the hydraulic connectivity of the Lake Dongting watershed [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(3): 1466–1475.
- [16] Zhao Y W, Zhou L Q, Dong B Q, et al. Health assessment for urban rivers based on the pressure, state and response framework—A case study of the Shiwuli River [J]. *Ecological Indicators*, 2019,99:324–331.
- [17] Zeng Y, Cai Y, Tan Q, et al. An integrated modeling approach for identifying cost-effective strategies in controlling water pollution of urban watersheds [J]. *Journal of Hydrology*, 2020,581:124373.
- [18] Wen Z, Han J, Shang Y, et al. Spatial variations of DOM in a diverse range of lakes across various frozen ground zones in China: Insights into molecular composition [J]. *Water Research*, 2024,252:121204.
- [19] Han Q, Tong R, Sun W, et al. Anthropogenic influences on the water quality of the Baiyangdian Lake in North China over the last decade [J]. *Science of The Total Environment*, 2020,701:134929.
- [20] Okubo T, Hasegawa T, Fukuda A, et al. Screening of hospital-manhole sewage using MacConkey agar with cefotaxime reveals extended-spectrum β -lactamase (ESBL)-producing *Escherichia coli* [J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2019,54(6):831–833.
- [21] Valle J, Harir M, Gonsior M, et al. Molecular differences between water column and sediment pore water SPE-DOM in ten Swedish boreal lakes [J]. *Water Research*, 2020,170:115320.
- [22] Wang H, Wang X, Wang M, et al. Degradation and transformation of linear alkyl-benzene sulfonates (LAS) in integrated constructed wetland-microbial fuel cell systems [J]. *Chemosphere*, 2023,321: 138135.
- [23] Thomas R, Gough R, Freeman C. Linear alkylbenzene sulfonate (LAS) removal in constructed wetlands: The role of plants in the treatment of a typical pharmaceutical and personal care product [J]. *Ecological Engineering*, 2017,106:415–422.
- [24] Wang W, Chen B, Huang Y, et al. Evaluation of eggshell membrane-based bio-adsorbent for solid-phase extraction of linear alkylbenzene sulfonates coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010,1217(36):5659–5664.
- [25] Fu Q-L, Fujii M, Riedel T. Development and comparison of formula assignment algorithms for ultrahigh-resolution mass spectra of natural organic matter [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020,1125:247–257.
- [26] Qiu J, Lü F, Zhang H, et al. UPLC Orbitrap MS/MS-based fingerprints of dissolved organic matter in waste leachate driven by waste age [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,383:121205.
- [27] 詹亚,尹浩,冯景伟,等. 派河及其支流溶解性有机质分子组成特征 [J]. *环境科学*, 2022,43(3):1365–1374.
- Zhan Y, Yin H, W F, et al. Molecular signatures of dissolved organic matter in the paihe river and Its tributaries [J]. *Environmental Science*, 2022,43(3):1365–1374.
- [28] Li J, Qin W, Zhu B, et al. Insights into the transformation of natural organic matter during UV/peroxydisulfate treatment by FT-ICR MS and machine learning: Non-negligible formation of organosulfates [J]. *Water Research*, 2024:121564.
- [29] GB3838–2002 地表水环境质量标准 [S].
- GB3838–2002 Environmental quality standard for surface water [S].
- [30] Villarreal-Reyes C, Díaz de León-Martínez L, Flores-Ramírez R, et al. Ecotoxicological impacts caused by high demand surfactants in Latin America and a technological and innovative perspective for their substitution [J]. *Science of The Total Environment*, 2022,816:151661.
- [31] Luo Y, Jin X, Xie H, et al. Linear alkylbenzene sulfonate threats to surface waters at the national scale: A neglected traditional pollutant [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023,342:118344.
- [32] Sakai N, Shirasaka J, Matsui Y, et al. Occurrence, fate and environmental risk of linear alkylbenzene sulfonate in the Langat and

- Selangor River basins, Malaysia [J]. *Chemosphere*, 2017,172:234–241.
- [33] Ni Z, Wu Y, Ma Y, et al. Spatial gradients and molecular transformations of DOM, DON and DOS in human-impacted estuarine sediments [J]. *Environment International*, 2024,185:108518.
- [34] Xu L, Hu Q, Jian M, et al. Exploring the optical properties and molecular characteristics of dissolved organic matter in a large river-connected lake (Poyang Lake, China) using optical spectroscopy and FT-ICR MS analysis [J]. *Science of The Total Environment*, 2023,879:162999.
- [35] Feng W, Deng Y, Yang F, et al. Underlying mechanisms governing on distribution and stratification of DOM during seasonal freeze-thaw cycles [J]. *Science of The Total Environment*, 2024,928:172211.
- [36] Phungsai P, Kurisu F, Kasuga I, et al. Changes in dissolved organic matter composition and disinfection byproduct precursors in advanced drinking water treatment processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(6):3392–3401.
- [37] Bao M, Fang F, Luo X, et al. Transformation characteristics of dissolved organic matter in landfill leachate nanofiltrated concentrate during ozonation-based advanced oxidation systems [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(2):112076.
- [38] Wang H, Xiang Y, Liu W, et al. Low-molecular-weight dissolved organic nitrogen transformation behavior in concentrated leachate by O₃ and •OH: Partition, molecular insight, and potential precursor-product relationship [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 324:116287.
- [39] Wang K, Pang Y, He C, et al. Optical and molecular signatures of dissolved organic matter in Xiangxi Bay and mainstream of Three Gorges Reservoir, China: Spatial variations and environmental implications [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,657:1274–1284.
- [40] Hou J, Zhang R, Ge J, et al. Molecular and optical signatures of photochemical transformation of dissolved organic matter: Nonnegligible role of suspended particulate matter in urban river [J]. *Science of The Total Environment*, 2023,903:166842.
- [41] Hu Q, Ge J, Yi Y, et al. Fractionation and characterization of dissolved organic matter using solid-phase extraction followed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry with electrospray, atmospheric pressure photoionization, and laser desorption ionization [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2022,36(19):e9364.
- [42] Harir M, Cawley K M, Hertkorn N, et al. Molecular and spectroscopic changes of peat-derived organic matter following photo-exposure: Effects on heteroatom composition of DOM [J]. *Science of The Total Environment*, 2022,838:155790.
- [43] Han B, Chen L, Xiao K, et al. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in Chinese farmland soils under different climate zone types: A molecular perspective [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024,350:119695.
- [44] Zhu Y, Chen H, Jia Q, 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: 152990.
- [45] 杨毅,董承璇,朱裕强,等.枯水期西安水体中 DOM 的组成、性质和来源 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(2):953–960.
Yang Y, Dong C, Zhu Y Q, et al. Components, properties and sources of DOM in Xi'an water bodies in dry season [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(2):953–960.

作者简介: 祁昕(2000–),男,河北张家口人,合肥工业大学硕士研究生,主要从事水环境污染溯源相关研究.706690496@qq.com.