孙 晖,张 峰,杨晓宇,等.水体中含氮有机物的分布特征及来源解析——以汾河水库上游流域为例 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6805-6816.
Sun H, Zhang F, Yang X Y, et al. Distribution characteristics and source apportionment of nitrogen-containing organic compounds in water bodies: A case study of the upper reaches of the Fenhe Reservoir basin [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6805-6816.

水体中含氮有机物的分布特征及来源解析
——以汾河水库上游流域为例

孙 晖[1,2],张 峰[1,3*],杨晓宇[1],王 岩[1],王朝旭[1,3],李红艳[1],崔晓波[2],毛立波[4] (1.太原理工大学环境与生态学院,山西 晋中 030600；2.太原供水集团有限公司,山西 太原 030001；3.山西省污水高效治理技术创新中心,山西 太原 030000；4.山西大地环境投资控股有限公司,山西 太原 030032)

摘要：通过水质指标、三维荧光光谱(3DEEM)与傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)联合分析,揭示了流域内溶解性有机氮(DON)的时空分布及来源特征.结果表明:流域各县四季 DON 浓度占总溶解态氮浓度的比例在 15%~20%之间,整体 DON 水平较低,而下游两县干流断面的 DON/TN 比值明显高于上游.3DEEM 显示溶解性有机物(DOM)以陆源腐殖质为主,夏秋季类蛋白组分活性增强,荧光指数表明农业输入主导外源污染.FT-ICR MS 检测到含氮有机物以木质素类为主,引黄水(YH)输入使下游稠合芳香物占比提升 11.4%,高家舍村(G9)相比秋季,夏季水体含氮有机物数量较低,揭示了陆源腐殖质输入的影响.汾河流域溶解性有机氮的转化受外源输入、生物降解与光解协同驱动,形成多机制作用下的 DON 来源特征,研究建议优先管控支流难降解有机物输入以提升治理效能.

关键词：溶解态有机氮；汾河水库上游流域；光学性质；分子特征；FT-ICR MS
中图分类号：X37 **文献识别码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-6805-12

Distribution characteristics and source apportionment of nitrogen-containing organic compounds in water bodies: A case study of the upper reaches of the Fenhe Reservoir basin. SUN Hui[1,2], ZHANG Feng[1,3*], YANG Xiao-yu[1], WANG Yan[1], WANG Chao-xu[1,3], LI Hong-yan[1], CUI Xiao-bo[2], MAO Li-bo[4] (1.College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China；2.Taiyuan Water Supply Group Limited Company, Taiyuan 030001, China；3.Innovation Center for Advanced Wastewater Treatment Technologies, Taiyuan 030000, China；4.Shanxi Dadi Environment Investment Holdings Limited Company, Taiyuan 030032, China). *China Environmental Science*, 2025,45(12)：6805~6816

Abstract：This paper revealed the spatial and temporal distribution and source characteristics of dissolved organic nitrogen (DON) in the watershed through the joint analysis of water quality indicators, three-dimensional fluorescence spectroscopy (3DEEM) and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS). The results showed that the proportion of DON concentration to total dissolved nitrogen concentration in all counties of the watershed in all seasons ranged from 15% to 20%. The overall DON level was low, while the DON/TN ratios in the main stream sections of the two downstream counties were significantly higher than those in the upstream. 3DEEM showed that DOM was dominated by humus of terrestrial origin, and the activity of the protein-like fractions was enhanced in summer and autumn. The fluorescence index indicated that agricultural input dominated the exogenous pollution. FT-ICR MS detected that nitrogenous organic matter was dominated by lignin-like substances. The input of Yellow Water (YH) elevated the percentage of condensed aromatics downstream by 11.4%. The lower amount of nitrogenous organic matter in the water body in summer compared with autumn at Gaojiaxie Village (G9) revealed the influence of land-source humus input. The transformation of dissolved organic nitrogen in the Fen River basin was synergistically driven by exogenous inputs, biodegradation and photolysis, which formed the characteristics of DON sources under the action of multiple mechanisms. The study suggested that priority should be given to the control of tributary inputs of difficult-to-degrade organics to enhance the effectiveness of management.

Key words：dissolved organic nitrogen；upper Fenhe Reservoir watershed；optical properties；molecular characterization；FT-ICR MS

近年研究发现,部分溶解性有机氮(DON)组分经微生物矿化作用可转化为生物可利用氮,甚至成为特定水文条件下藻类爆发的关键驱动因素[1-2].作

收稿日期：2025-05-19
基金项目：山西省研究生教育创新项目(2023KY256)
* 责任作者, 副教授, zhangfeng@tyut.edu.cn

为氮循环的重要载体,DON 的环境行为直接影响水体初级生产力与富营养化进程,其来源解析与分布特征研究对流域氮素管理具有重要科学意义[3-4].

随着学术界对 DON 的深入研究,其复杂组分的高效解析成为关键挑战,这驱动了多维度监测技术的协同创新.三维荧光光谱(3DEEM)结合平行因子分析(PARAFAC)可解析 DOM 荧光组分,量化其相对贡献率[5-7].基于荧光指数等参数,3DEEM 能间接评估 DON 的生物可利用性[9].然而,该技术对分子结构异构体分辨率不足,且高腐殖化组分的遮蔽效应可能导致类蛋白信号误判[10].傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)具有超高分辨率,可精准解析 DON 的分子式、结构参数,并通过 Van Krevelen 图推断其潜在来源[11-12].但其检测成本高昂,不利于大规模样品分析与动态过程追踪.因此,结合 3DEEM 与 FT-ICR MS,可规避光谱干扰并降低成本,辅以机器学习模型建立荧光特征与含氮分子的定量关联,可以为流域氮素精准管控提供新范式.

国内 DON 研究布局存在区域性特征,相较南方水网区的系统性成果,北方半干旱区研究深度与数据密度仍有提升空间.南方水网区已系统揭示 DON 在太湖、珠江等水体的季节分异规律及生物有效性[13],而北方半干旱区研究多局限于无机氮监测[14-15].然而,半干旱地区水资源匮乏导致 DON 浓度阈值更低,其生物可利用性对水体营养状态的影响可能更为敏感.以华北为例,流域年蒸发量较降水量更大,水文波动加剧 DON 的浓缩效应与界面反应,可能通过光化学作用触发突发性氮释放[16].黄河流域作为北方半干旱区核心载体,其 DON 行为具有独特水文胁迫特征.汾河流域作为黄河第二大支流,年降水量显著低于其他省域,且由于开发过度、植被破坏等原因,汾河一度陷入“雨季过洪水、旱季没流水、平时是污水”的窘境.

汾河上游流域作为华北半干旱区典型代表和太原市核心水源地.该区域年均降水量仅 450mm,水资源依赖万家寨水库跨省调水与支流补给,水文特征复杂[17],且近年汾河水库藻华事件时有发生,需要对其 DON 的分子特征及来源进行深度解析.但现有研究多关注中下游无机氮与土地利用的关联[18-20],对上游 DON 的分子特征及其对水库富营养化的贡献机制尚不明确[21].因此,本文聚焦汾河上游流域 DON 的分布特征与来源,采用 3DEEM 与 FT-ICR MS 等先进技术,选取 34 个断面采样点,并分别在 2022 年 8 月(夏季)、11 月(秋季)及 2023 年 1 月(冬季)、4 月(春季)进行系统采样,深入研究汾河上游流域 DON 的光学性质与分子特征,期望揭示 DON 的时空分布规律及来源组成,为汾河流域水环境保护与治理提供科学依据和理论支持.

1 研究方法

1.1 研究区域概况

本研究所聚焦的汾河水库上游流域地理范围为 111°21′43~112°26′13E、37°50′53~38°59′1N,流域面积 5268km².流域内,汾河干流自北向南流经山西省忻州市宁武县、静乐县及太原市娄烦县后,注入汾河水库,全长 112km,占汾河总长的 15.6%;该区域地处温带大陆性季风气候区,降水年内分布不均,土壤类型以褐土和黄土母质为主,水土流失问题突出.域内水系复杂,流域面积大于 500km² 的支流依次为岚河、潇河、洪河、东碾河、涧河,共 7 条;万家寨引黄南干线暗渠在位于汾河源头以南约 11km 处,联通黄河、海河两大流域.

1.2 样品采集

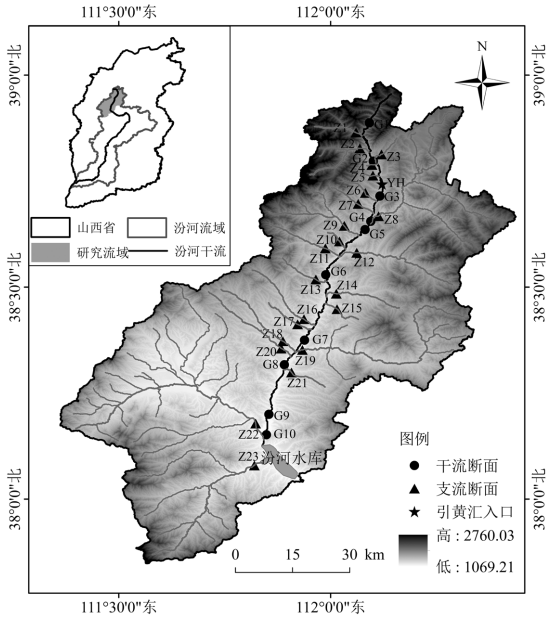


图 1 汾河水库上游流域采样断面信息

Fig.1 Information map of sampling sections in the upper reaches basin of Fenhe Reservoir

分别于 2022 年 8 月(夏季)、11 月(秋季)及 2023

年 1 月(冬季)、4 月(春季)进行 4 次采样,共设置 34 个断面,其中包括干流断面 10 个(G1~G10)、四季常有水支流断面 23 个(Z1~Z23)及引黄水汇入口(YH).所有断面采用 GPS 定位(图 1),每次采样自水面下 0.5m 处取水,除现场测定外,采集的水样置于棕色聚乙烯瓶中,在 4℃低温条件下避光冷藏运输至实验室进行水质分析.

1.3　水体基本理化指标测定

水温、pH 值、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)和电导率(EC)通过现场便携式仪器直接测定,每批次采样前通过标准溶液进行三点校准,单点测量重复 3 次取均值,相对标准偏差(RSD)控制在 1.5%以内.实验室内,样品经 0.45μm Whatman GF/F 型滤膜(450℃灼烧 5h)过滤后,采用酸性高锰酸钾滴定法测定 COD_{Mn},采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定 TN,采用纳氏试剂分光光度法测定 NH_4^+−N,采用酚二磺酸分光光度法测定 NO_3^-−N,采用重氮−偶联反应分光光度法测定 NO_2^-−N.通过差减法计算 DON([DON]= [TN]- [NO^3_--N]- [NO^2_--N]- [NH^4_+-N]),当各无机氮组分测定值总和超过 TN 的 90%时,重新核查数据有效性.

1.4　三维荧光光谱测定

3DEEM 采用 RF−6000 荧光分光光度计(岛津,日本)测定.激发波长(λ_{Ex})设定为 200~500nm,发射波长(λ_{Em})为 200~600nm,步长均为 5.0nm,激发和发射单色器狭缝宽度均设为 10nm,扫描速度 6000nm/min,单样品扫描约 5min,信噪比稳定时达 1000:1.所有样品在测定时,以超纯水(Milli−Q)作空白参比.预处理剔除散射干扰.

通过PARAFAC方法对3DEEM进行解析,确定最佳的可溶性有机物(DOM)组分数量[22].利用荧光区域积分法,计算指定区域的标准体积($\Phi_{i,n}$)以及扫描区的总标准体积($\Phi_{t,n}$),通过区域标准体积积分值表征特定结构荧光物质的绝对含量,并基于其与总积分值的比值量化各组分的相对占比.FI、HIX、BIX 等常用来说明 DOM 的来源特征、腐殖化程度及其生物可利用性,通过激发波长与发射波长,分别计算 FI、HIX、BIX,计算方法以及指示意义参考相关文献[23].

1.5　超高分辨率傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT−ICR MS)测定与分析

样品以 5mL/min 的流速通过 0.01mol/L 盐酸酸化的固相萃取小柱(Agilent Bond Elut PPL,1.0g,6mL)对 DOM 组分浓缩,随后用 10mL 甲醇洗脱.收集后的洗脱液在 SolariX 型 FT−ICR MS(Bruker,美国)上进行检测.

分子式筛选条件:S/N>5,C、H、O 元素个数不限,采用 N3S1 原则得到分子式,保留 200<m/z<800,0.2≤H/C≤2.2 且 0≤O/C≤1.2 的分子式,筛选正确分子式.

通过计算每个分子式的氢碳比(H/C)和氧碳比(O/C),绘制范克雷维伦图(Van Krevelen−VK 图)以区分有机分子的类型.通过计算芳香性指数(AImod −AI),进一步区分芳香族化合物和稠环芳香族化合物,其中,AI 值>0.5 表示芳香族,AI 值≥0.67 为稠环芳香族.AI 指数计算公式如下:

$$\mathrm{AI}=\frac{1+C+0.5O-S-0.5(H+N)}{C-0.50-N-S} \tag{1}$$

式中:C、H、O、N、S 分别代表分子式中的碳、氢、氧、氮、硫原子数.

1.6　余弦相似度分析

余弦相似度通过量化荧光组分等空间分布模式的相似性差异,可用来揭示干流−支流水体有机质迁移转化规律[24].相较于传统溯源方法(表 1),其通过向量空间模型量化组分结构相似性,提升了复杂流域溶解性有机物(DOM)源解析的精度与适用性.

表 1　DOM 溯源方法性能对比

Table 1　Performance comparison of DOM source−tracing methods

方法类型	原理特征	浓度依赖性	多源辨识能力	动态适应性	适用场景
主成分分析	线性降维	强	单源主导型	低	简单污染源解析
主成分分析	线性降维	强	单源主导型	低	简单污染源解析
浓度比值法	元素丰度对比	极强	双源平衡型	无	稳定低干扰水体
同位素示踪	同位素分馏效应	中等	多源混合型	中等	特定污染物追踪
余弦相似度	多维向量空间建模	无	多源混杂型	高	高动态异质水体

在应用中,假设两个DOM样品的光谱特征向量分别为 $A=[a_1,a_2,...,a_n]$和 $B=[b_1,b_2,...,b_n]$,其中 a_i 和 b_i

代表第 i 个荧光组分的标准化强度.二者的余弦相似度计算式可以用以下公式表示:

$$CS=\frac{A\times B}{|A||B|}=\frac{\sum_{i=1}^{n}a_ib_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}a_i^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}b_i^2}} \quad (2)$$

式中:CS 值域为[−1,1],其中 1 表示完全同构(组分比例一致),0 代表无相关性,−1 则指示完全负相关.在 DOM 溯源中,CS > 0.8 通常判定为来源高度相似,CS < 0.4 表明显著异源特征[25].

1.7 数据处理与绘图

使用 R 语言(R−4.4.2)对水质指标和荧光参数进行相关性分析; Matlab2019 用于处理三维荧光数据,并使用 Dreem 0.6.5 工具箱进行平行因子分析;采用 python 3.12.0 处理 FT−ICR MS 数据,并绘制以及分析 Van Krevilen 图以及 AImod 等相关图形.

2 结果与讨论

2.1 水体 TN 及各类组成时空分布

以县级行政区域为单元,分别展示研究流域内所有干、支流断面各类无机氮水质指标及 DON 计算值的四次采样均值结果(图 2).从干流来看,除流经第一座人口集聚城镇(宁武县东寨镇)前的雷鸣寺(G1)、东寨桥(G2)断面外,宁武县干流断面各类总氮的加和均高于下游静乐县和娄烦县断面,且呈现一定的轻微下降趋势,但值得注意的是,下游两县干流断面的 DON/TN 比值明显高于上游.其中,YH 作为 G2 和 G3 之间的关键节点,其 TN 值远超邻近上游断面,甚至略高于下游,打破了污染物浓度通常随距离增加的衰减预期,且 YH 采样点 DON 异常提升,显示了此采样点异常的有机污染输入.这表明引黄水带来的外源性有机物质造成该点 TN 浓度异常,受其影响所形成的高比例有机氮特征可能是推动汾河下游有机氮污染加剧的重要驱动因子.从支流来看,可能受周边人类活动和农业生产强度分布不均影响,各支流 TN 和 DON/TN 呈现不同的规律.以静乐县岔上河(Z13)断面为例,其 DON/TN 比值显著升高,表明受污染水体输入的含氮有机物通过改变氮形态分配,形成“DON 主导”的特殊污染模式.

从县域分布上,宁武县 TN 平均值为 4.074mg/L,显著高于静乐县(2.950mg/L)与娄烦县(3.735mg/L),其高值分布与县域内集约化农业活动密切相关,耕地覆盖率高、化肥施用强度大,导致雨季地表径流携带大量无机氮进入河道.其 DON 浓度范围也为三县之最,暗示了 DON 来源高度异质性.数据显示,NO_3^-−N 是 TN 的主要组分,远高于铵态氮(NH_4^+−N)、亚硝酸盐氮(NO_2^-−N)和 DON 的的占比,这表明流域内是以硝化主导的面源污染,表明流域氮负荷主要源于农业点源输入.而静乐县与娄烦县干流断面的 DON/TN 整体高于上游宁武县,这揭示了区域治理差异,也揭示了静乐县与娄烦县 DON 来源多样性与转化路径复杂性.这一结果表明汾河流域氮污染呈现上下游梯度分异,上游宁武县农业面源驱动下氮负荷最高,主要呈典型硝化背景的无机氮主导模式;而中下游地区虽总氮水平下降,但 DON 在氮形态中的相对贡献显著提升,凸显有机污染新路径.

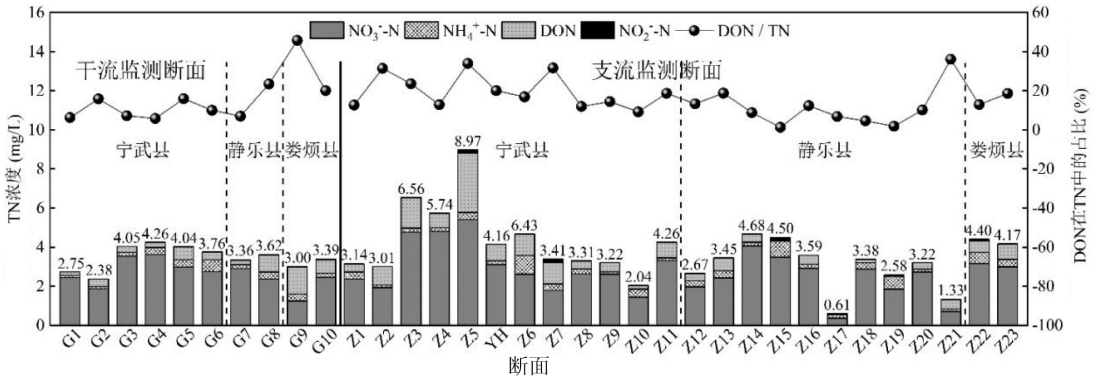


图 2 研究流域内干、支流断面水体 DON 及各类组成叠加值柱状图

Fig.2 Histogram of superimposed values of DON and various components in water bodies at mainstem and tributary sections within the study basin

2.2 基于荧光光谱的有机物分布特征

2.2.1 三维荧光光谱特征分析与季节性变化 利用

3DEEM 对四个季节所有断面样品进行分析.从光谱中各吸光峰值的分布情况来看,荧光峰的激发波长 E_x 均集中在 200~250nm,发射波长 E_m 集中在 350~500nm,DOM 呈现出典型的陆源腐殖质特征.根据五区域分布模式[26],荧光峰主要位于类腐殖酸区(A、C 峰,E_x<250nm/E_m>380nm)和类富里酸区(B 峰,E_x<250nm/E_m<380nm),这些特征表明 DOM 主要由陆源输入的腐殖质类物质构成,其荧光特征具有显著的可识别性.尽管 DOM 组成呈现稳定的核心特征,但光谱分析显示未检测到E_x<280nm/E_m<350nm 区域的明显荧光峰,表明缺乏典型蛋白质类物质特征.且季节间荧光强度存在微小差异,但各特征峰位置保持稳定.这种强度波动可能源于季节性生物活动或径流输入量的变化,但未改变 DOM 的基本组成特征.

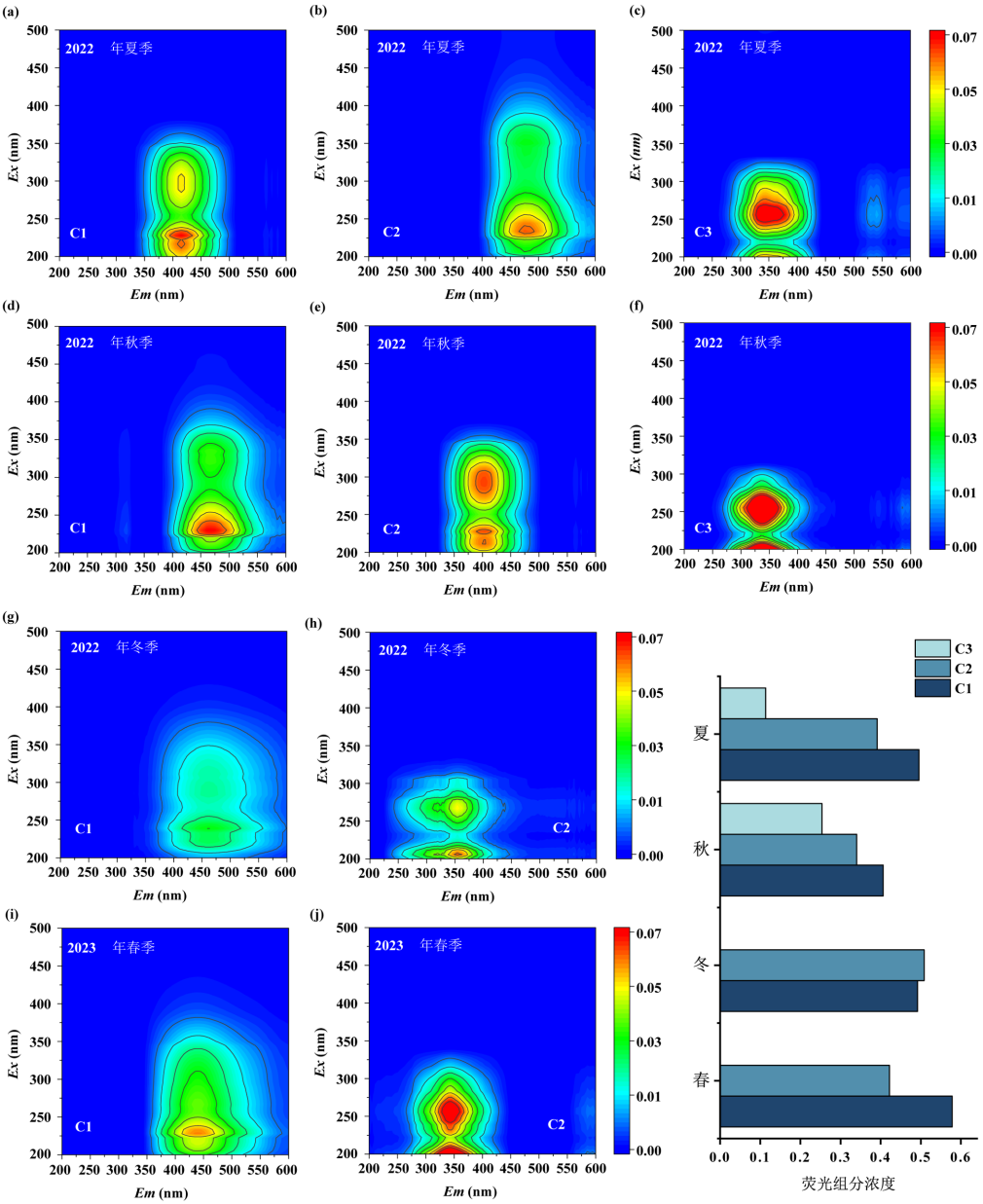


图 3　基于 PARAFAC 结果的 DOM 组分的数量及荧光组分浓度

Fig.3　Number of DOM components and concentrations of fluorescent components based on PARAFAC results

2.2.2　平行因子分析与荧光指数分析　采用 PARAFAC 对四个季节干、支流断面样品的主要成分进行解析发现,夏、秋两季干、支流断面的有机物组分主要为三个,而冬、春两季则识别出两个主要组分,这可能是因为冬春季水温显著降低,抑制了河流中浮游植物的生长和微生物的代谢活性,且枯水期

地表径流量的减少削弱了对生活污水或工业废水的冲刷输入强度,影响了类蛋白组分的识别.夏季样品的组分 C1(E_x=255nm,E_m=415nm)为紫外区富里酸,相比传统 A 峰(富里酸峰,激发波长大约在 250~280nm 之间,发射波长大约在 400~500nm 之间)发生了蓝移,主要来源于土壤有机质的陆源输入[27];组分 C2(E_x=260nm,E_m=475nm)为可见光区富里酸,主要来源于含有高分子量的芳香性陆源腐殖质[28];组分 C3(E_x=280nm,E_m=345nm)为类蛋白质(溶解性微生物产物),来源于浮游植物、微生物的生物活动以及外源输入的生活污水、工业污水等,具有较高的生物可利用性[29].秋季样品的三个组分与夏季相似,但 C1 和 C2 的顺序与夏季前后异位,可能与夏、秋两季降水量或植被生长等因素的差异有关.冬季的组分 C1(E_x=255nm,E_m=428nm)和春季的组分 C1(E_x=255nm,E_m=440nm)均被认为是陆源腐殖成分;冬季的组分 C2(E_x=280nm,E_m=334nm)和春季的组分 C2(E_x=230nm,E_m=345nm)与峰 B(腐殖酸峰,激发波长大约在 300~350nm 之间,发射波长大约在 420~470nm 之间)成分相似,属于类蛋白组分(溶解性微生物产物),主要来源于河流或地下水中生物活动[30].

根据平行因子分析结果(图 3),C2 组分(可见光区富里酸)浓度呈现显著季节差异,夏季和秋季较春冬季降低约 16%~27%.结合三维荧光特征,这种变化可能与夏秋季节植物代谢增强促进腐殖质转化、以及降水量增加导致的陆源输入稀释效应有关.

基于 3DEEM 数据,经内滤效应校正、散射剔除及组分解析后,通过特征峰强度比值计算不同季节干、支流的 FI、BIX、HIX 三种荧光指数,如图 4 所示,四季整体来看,FI 均值(1.4~1.9)、BIX 均值(0.7~1.0)表明 DOM 具有陆源输入与自生源贡献的混合特性,与 PARAFAC 主要成分吻合;HIX 均值(4.0~16.0)则显示水体普遍存在中等腐殖化特征.对各季节进行比较,四季呈现出细微的差异.夏、秋两季干、支流 BIX 均值(0.6~0.9)显著低于冬、春两季(0.8~1.0),微生物活动对 DOM 成分的影响可能在温暖季节更为活跃.HIX 指标季节分异更为明显,夏、秋两季干、支流 HIX 均值(5.0~13.0 左右)显著高于冬、春两季(普遍低于 4),这对应 C2 组分浓度降低,说明腐殖化程度的增强伴随着富里酸类物质的转化消耗,同时期 BIX 均值的下降也印证了微生物活动对富里酸组分的优先利用.

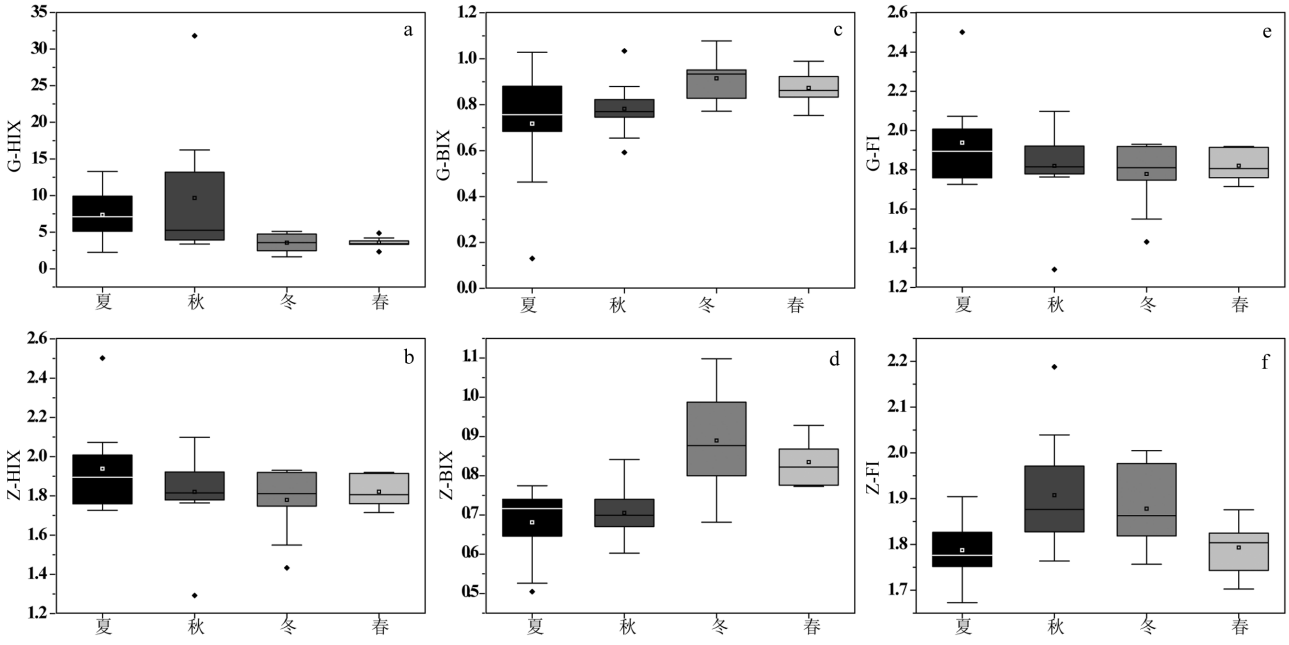


图 4 不同季节干流(G)与支流(Z)荧光指数变化箱体图

Fig.4 Box plots of variations in fluorescence indices for mainstem (G) and tributaries (Z) across different seasons

2.2.3 相似度分析 图 3 显示,不同季节 C1、C2、C3 成分浓度有显著差异,通过计算干流与支流间各季节荧光组分向量的余弦相似度,用于揭示自然水文过程与人为干扰对 DOM 来源的差异化的可能影

响.图 5(a)中,各个季节的相似度值均>0.9,表明干、支流断面的三种主要成分虽然绝对值有差异,但比例相差不大.尽管冬春季 PARAFAC 模型仅识别出两个主要组分,但余弦相似度衡量的是多维向量空间的方向一致性而非绝对浓度.在冬春季,缺失的C3组分在计算中被赋值为 0,而主导组分 C1 和 C2 的相对比例在干流与支流间仍保持高度同步的消长模式.这可能反映了低温枯水期植被凋落物输入虽减少,但风化岩层溶出和水体残留腐殖质贡献了相对一致的背景信号[31].本研究秋季相似度下行恰与关键水文期(农业排水)和生物活动期(腐殖化高峰的微生物重构)重叠[32],表明此时人类活动排放的空间异质性如局部支流受农田退水/村落污水影响及腐殖-微生物相互作用的强度差异.

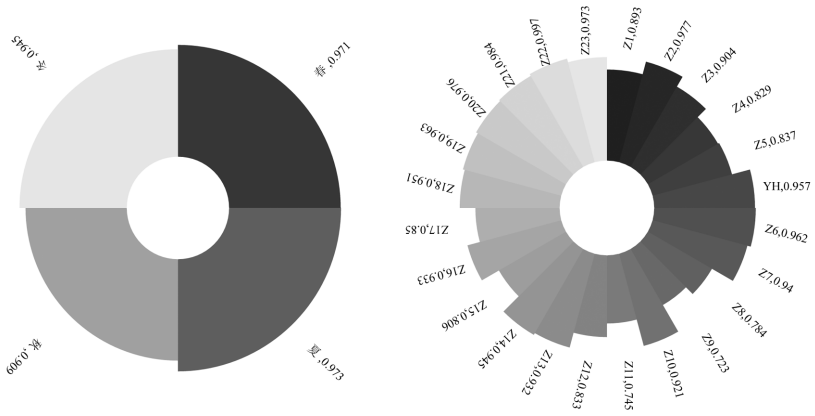


图 5　余弦相似度对比分析

Fig.5　Comparative analysis of cosine similarity

(a)四季所有断面荧光组分的相似度;(b)秋季 G9 断面与各支流断面之间荧光组分的余弦相似度

对整体相似度值最低的秋季进行深入分析,为评估各支流输入对即将汇入水库水体的影响,特别选取位于研究区最下游的关键干流断面,高家舍村(G9)作为参照点(图 5(b)).研究发现,大部分支流点位,如散岔沟(Z6)及韩家沟(Z10)以及 YH 与 G9 的余弦相似度高于 0.90,表明其荧光组分具有显著同源性,但中马坊河(Z8)、西马坊河(Z9)和新堡河(Z11)余弦相似度小于 0.8,相比 Z6、Z10 以及 YH,这些取样点的组分数据与 G9 存在较大差异,揭示了支流水体受上游人类活动,以及当地自然条件差异的影响,导致其荧光组成与干流存在显著不同.

进一步聚焦宁武县内部水系的干-支流关联性,其头马营(G3)、中马坊河汇合前汾河水(G4)和新堡河(Z11)与干流源头雷鸣寺(G1)的余弦相似度同样低于 0.8,表明宁武县内支流输入驱动干流断面 DOM 分异,揭示了部分支流受其排放特征及小区域的影响具有一定差异性,干流随着由上游到下游的支流汇入以及可能的微生物等活动,导致组分产生一定的变化.流域荧光组成在整体上呈现较高的一致性,表明研究区域 DON 可能具有同源性输入特征;然而,部分支流与干流水体在组分特征上存在的显著差异,提示这些水体可能受到局地特异性输入或内部生物转化过程的共同影响.

2.3　FT-ICR MS 分析

根据水体理化指标以及荧光组分分析,G1、鸾桥沟(Z3)、YH 及 G9 四个典型断面的余弦相似度、DON 浓度较高.因此,为解析汾河流域 DON 的分子动态及迁移转化机制,选取 G1、Z3、YH 及 G9 四个典型断面,分别代表本地基流初始来源、支流混合输入、外调客水汇入及末端水库累积等关键环节,通过 FT-ICR MS 结合余弦相似度、VK 图及 AImod 技术,重点对比 G1、Z3、YH、G9 四个截面的分子组成差异,探讨其来源特征.

2.3.1　有机分子组成分析　研究于 2023 年夏季的 G9 断面以及 2023 年秋季的 G1、Z3、YH 及 G9 断面进行样本采集,通过 FT-ICR MS 深入研究流域含氮有机物分子组成的差异.检测数据显示,G1、Z3、YH 及 G9 四个断面检出的有机分子数量分别为 2042、2600、2708 和 2807 个,呈现出由源头至下游

递增的规律.在 G1 断面,较低的分子数量可能与其单一的水文环境相关,其溶解性有机氮主要来源于本地基流携带的自然风化产物及陆源腐殖质,分子种类受上游人为干扰少.Z3 分子数量显著增长,暗示了流域内支流混合过程中外源性物质的叠加输入.YH 作为外调客水汇入区域因引入异源有机物,分子多样性显著提升.末端 G9 断面的水力滞留效应延长了有机物迁移路径,促使污染物持续累积并强化反应过程.这进一步揭示了汾河水库上游有机物分子组成受人为输入和水文滞留时间的影响.根据有机物中是否含有杂原子(N 和 S),可将其划分为 CHO、CHON、CHOS 和 CHONS 四类[33],各类有机分子数量如图 6 所示.

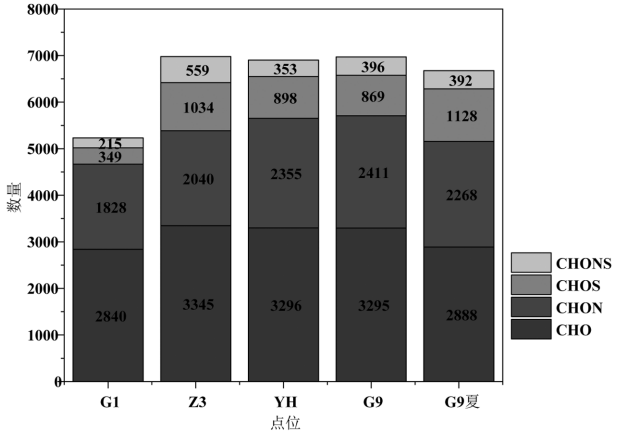


图 6 4 个点位中四类分子式的数量

Fig.6 Number of four types of molecular formulas across four sites

对 FT-ICR MS 检测到的各断面的 CHON、CHONS、CHON、CHO 有机物分子式数量,采用余弦相似度进行分析,YH 与 G9 断面的分子式相似度达 0.999,值得注意的是 G1 与 G9 的余弦相似度也达到 0.998.以 2019~2021 年引黄汇入口下游静乐水文站流量监测数据换算,引黄水月引调水量在汾河干流总流量中平均占比达到 70%以上,而引黄水中,秋季散排及点源污水、春季化学肥料的硝酸盐贡献率明显高于本地支流,表明下游干流受到引黄水汇入的显著影响[34]. 而 G1 与 G9 极高的相似度数值可能源于余弦相似度数学属性放大了宏观相似性、弱化了组分结构性差异.尽管 G1 与 G9 断面的 CHO (2840vs 3295)、CHON(1828vs 2411)数量差异显著,但二者在优势组分占比结构上仍趋同,导致余弦值逼近 1.但是,G1 与 G9 断面在分子结构上存在显著分异,G1 的含硫分子总量不足 G9 的一半,反映上游自然径流的含硫有机物的输入强度远低于下游断面.YH 与 G9 断面的高度相似性印证了引黄水主导下游断面的分子组成,而 G1 和 G9 的相似性更多体现了自然本底与人为输入的共性分子框架.这一结果证明了引黄水的大量引入对下游干流分子构成具有较强重塑作用,G1 和 G9 的高分子式相似度凸显了本地源与外来源宏观分子类群的分布趋同,然而,下游含硫分子的增加仍标识着人类活动的强烈干扰.

G9 断面夏季与秋季两次样品可能在元素占比和有机物结构上存在差异,致使其有机物组分的余弦相似度值为所有数据中最低(0.989).这反映了季节变化导致河流引入特定物质[35],进而改变了有机物组成[31].尽管如此,两个季节的总体元素分布趋势仍保持较高相似.

使用 Van Krevilen 图对各个断面的有机物进行分析.根据 O/C 和 H/C 将区域划分为 7 个区域,包括脂类(H/C=1.5~2.0、O/C=0~0.3)、蛋白质(H/C=1.5~2.2、O/C=0.3~0.67)、木质素(H/C=0.7~1.5、O/C=0.1~0.67)、碳水化合物(H/C=1.5~2.4、O/C=0.67~1.2)、不饱和碳氢化合物(H/C=0.7~1.5、O/C=0~0.1)、缩合芳香结构(H/C=0.2~0.7、O/C=0~0.67)和单宁类(H/C=0.5~1.5、O/C=0.67~1.2)[36].根据图 7(a)(b)(c),秋季四个样品中的 DON 均主要由木质素类化合物构成,但组分与丰度呈现时空分异.上游 G1 断面的 DON 以木质素类主导,Z3 采样点(附近东寨镇为研究流域内的宁武县辖区内人口最为集中的区域)除了木质素含量增加外,脂类和蛋白质类化合物的相对丰度较高,这可能与该点位受附近生活污水中含氮或含磷有机物的影响有关,导致脂类和蛋白质类化合物增多.YH 断面木质素类有机物数量明显增多,且与本地源头基流的差异愈加明显,可能与万家寨水库蓄水过程中更强的微生物降解效应相关.下游 G9 断面的木质素类有机物数量最高,对比 G9 断面夏秋两次采样,夏季水体含氮有机物数量较低,反映雨水冲刷输入的脂肪族有机物如脂类衍生物主导;而秋季含氮有机物显著增加,表明落叶分解输入的芳香缩合态木质素类物质通过微生物降解生成高氧化态含氮组分,这反映了陆源腐殖质季节性输入

对 DON 分子的组成的影响.

2.3.2　芳香性变化　Van Krevelen 图与 AI 模型相结合已被广泛用于识别 DOM 中不同芳香度的分子化合物,并有效揭示了其与双键当量(Double Bond Equivalent−DBE)指示的分子不饱和度之间的密切关系[34].图 7(d)显示河流沿程不同断面的 DON 的分子状态与来源特征的空间差异.对比 G1,Z3 断面简单芳香结构化合物占比下降,而稠合芳香结构保持相对稳定,稠合芳香结构的相对稳定性指示了人类活动输入的影响,反映了农业面源污染等外源输入在水体中呈现降解少、积累多的特征.YH 与 Z3 相比,稠合芳香化合物占比显著提升,这种差异与引黄水引入的外源腐殖质密切相关.而 G9 与 YH 相比,芳香类化合物和稠合芳香结构的化合物的数量分别降低了 5.4%和 11.4%,引黄水输入后,可能通过光解与微生物降解的协同效应促使芳香类物质分解.根据沿程断面(G1 和 G9)的水质变化分析,尽管受到 Z3 等多条支流汇入及 YH 大水量引黄水的影响,但下游 G9 断面高芳香性物质反而低于上游 YH 段.这表明在水量剧增的背景下,导致溶解性有机物的浓度增加,可能为下游微生物代谢提供了更丰富的底物,导致其进行活跃的微生物代谢分解作用,高芳香性、高不饱和度的有机物可能被优先降解,这也与水化学指标中下游 DON/TN 比值升高的现象相吻合.

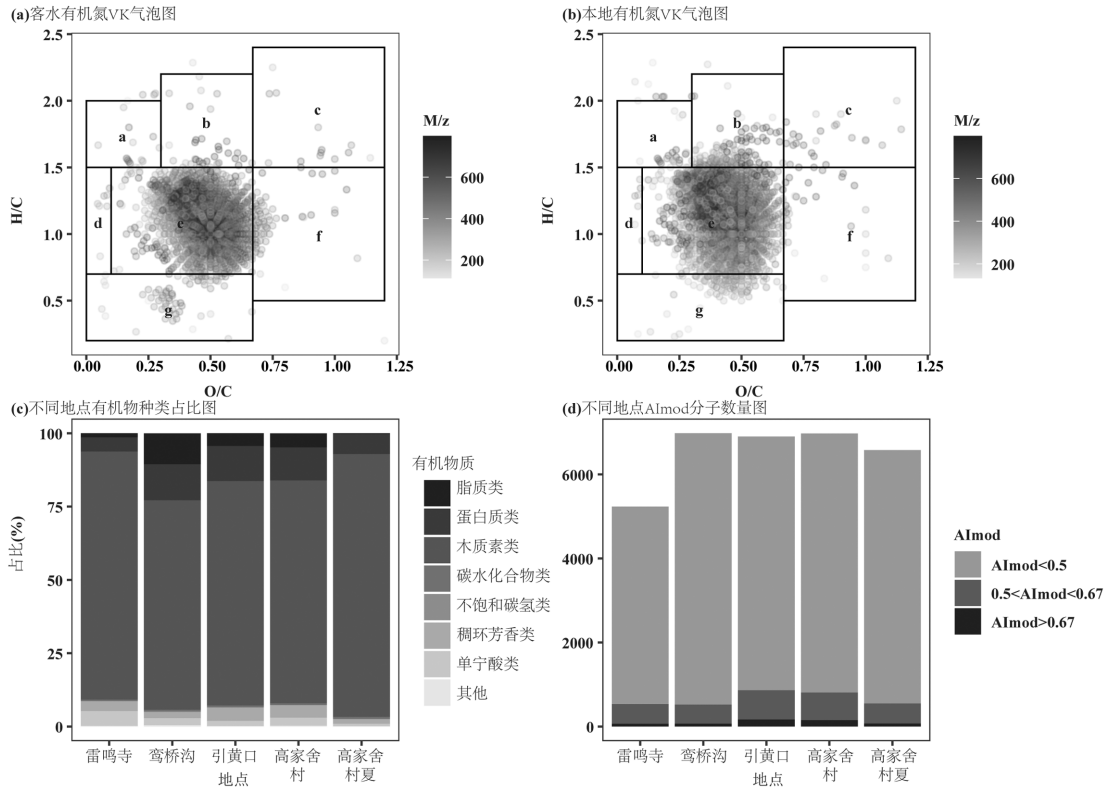


图 7　基于 FT−ICR MS 的水体有机氮 VK 气泡图、有机物种类占比与 AI 分子数量

Fig.7　VK bubble diagram of organic nitrogen in water bodies based on FT−ICR MS, proportion of organic matter types, and number of AI molecules

图中使用相对丰度作为气泡大小,分子量作为颜色映射,表示每个点位的特定化合物

2.3.3　有机物降解转化机理　通过对比本地干流上下游(G1~G9)、本地干流与外来调水(G9~YH)以及本地支流与本地干流下游(Z3~G9)的分子式差异,在忽略支流中间输入与采样随机性、时间差异的假设条件下,将有机物分为未变化、新生成和去除三类,推测了 32 种可能的反应(图 8),揭示了上下游断面间水体中有机物可能存在的转化过程,通过比较前驱体和产物,揭示了不同点位间有机物的转化过程.

在汾河水库流域干流(G1~G9)的对比中,生物驱动的水体有机物转化特征显著.从分子式差异分布规律来看,反应网络以氧化还原为初始驱动,表现为羟基化、脱羧等加氧过程的优势路径,导致含氧官能

团如羧基、酚羟基丰度显著提升[37];同时伴随着微生物降解主导的转化模式,微生物作用促使侧链断裂如烷基链β−氧化和芳环开环反应活跃,生成小分子有机酸及直链烃类中间体.

YH~G9 河段水体中有机物的转化机制与本地源区呈现明显差异.该区域主导反应类型为氧化反应和去甲基化作用,表现为酚类和多环芳香化合物等氧化态产物的显著积累[38].分子式对比图谱中外源特征物质明显,包括农业源含氮杂环化合物、石油烃衍生的直链烷基苯同系物及氯代芳香族消毒副产物的特异性分布,印证了外调水携带污染物的输入效应[39].此外,大分子腐殖质在悬浮物富集区呈现解聚碎片化特征,中等极性物质在强光照区域形成带状分布的光降解产物,而小分子酸类物质在氧化活跃区持续累积.

Z3~G9 呈现多机制协同作用特征.该区域生物驱动的氧化还原反应如羟基化、脱羧促使含氧官能团生成,同时微生物降解主导的侧链断裂与芳环开环作用持续产生小分子酸类物质[40].外源输入污染物如农业源含氮杂环物通过光解作用发生脱甲基化及芳环断裂,生成具有高反应活性的中间体.整体转化以氧化预处理为起点,光解、微生物降解串联作用为核心,形成陆源输入物质逐步重构、外源污染物选择性转化的反应体系.

综上所述,不同区段的反应类型反映了各自分子特征的差异.这些差异揭示了汾河流域中上游以生物氧化为主,中下游受光解与微生物降解作用的双重影响,而外调水区则因新型污染物的介入形成特异性转化路径,这揭示了流域内 DON 的动态转化网络.

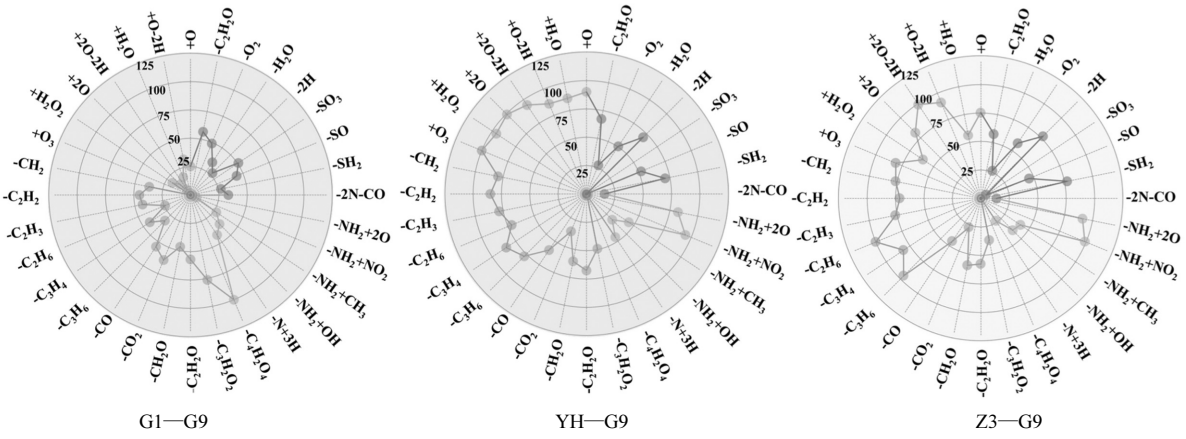


图 8 流域上游至下游不同点位间可能发生的 32 种反应类型雷达图

Fig.8 Radar chart of 32 reaction types potentially occurring between different sites from the upper to lower reaches of the basin

2.4 讨论

汾河水库上游流域 TN 及 DON 分布的显著空间分异反映了流域污染负荷构成与人类活动强度的梯度差异.上游宁武县的硝化主导特征源于高强度农业生产模式,农田密集分布与化肥施用导致雨季地表径流携带大量无机氮输入,形成典型的农业面源污染压力区.而中下游 DON 污染路径的形成存在双重驱动力,反映了县域治理能力差异对点源污染的控制效果,静乐、娄烦等县污水处理缺失使支流(如 Z13 断面)接纳富含有机氮的生活/养殖污水,表现为 DON/TN 比值陡增的“局部有机化”.同时,引黄工程输入的外源腐殖质通过水动力输送打破天然衰减规律,在空间尺度上形成有机污染源向下游干流的“定向传输通道”,叠加县际社会经济发展差异,下游城镇生活污染的增加,推动了中下游有机氮污染路径的形成.

荧光与FT−ICR MS分析共同揭示DOM组成受水文连通强度与人类活动的跨尺度调控.YH 至 G9 分子相似度同质化源于引黄工程的大通量调水,其远距离输送的外源腐殖质,以木质素类分子为主导特征强力覆盖本地有机物输入,形成人工水力驱动效应;而 G1 与 G9 的高相似度指向雷鸣寺背景点的人类扰动.支流系统则呈现显著局地异质化(如 Z8/Z9 相似度<0.8),中马坊河受煤矿区沥出物影响积累稠合芳香结构,西马坊河因密集养殖输入蛋白类组分,宁武县支流农业退水则塑造独立氮转化路

径.这种干流工程输水强控全域分子格局、支流下垫面开发引发局地扰动的分化模式,体现流域尺度上自然水文连通与人为干扰的对抗性协同.

3　结论

3.1　研究流域内,上游宁武段的总氮(TN)浓度最高,沿程逐渐递减,主要氮形态为硝酸盐氮(NO_3^--N).夏秋季 DON 浓度峰值与农业径流输入及藻类代谢产物释放密切相关,冬春季低温抑制矿化导致 DON 占比下降.

3.2　结合 3DEEM 分析,表明 DOM 受外源性和内源性因素的共同影响.荧光指数显示,汾河流域水体中 DOM 主要由内源和外源共同作用,但夏季外源性作用较为显著,表明受人类活动影响较大;而秋季内源性作用更为显著,水体中微生物的作用较强.

3.3　FT-ICR MS 分析表明,DON 中木质素类分子式为主要成分.结合芳香性变化以及有机物的光降解和微生物降解作用,确认 DON 在迁移过程受微生物活动与光解影响较大.同时,随着人类活动增加,尤其是支流农业面源污染和生活污水的排放,难降解有机物的输入也有所增加,进一步加剧了外源污染的累积效应.

参考文献:

[1] Li L, He Z L, Tfaily M M, et al. Spatial-temporal variations of dissolved organic nitrogen molecular composition in agricultural runoff water [J]. Water Research, 2018,137:375-383.

[2] Yan C, Liu J, Wei Z, et al. Algal/bacterial uptake kinetics of dissolved organic nitrogen in municipal wastewater treatment facilities effluents [J]. Journal of environmental management, 2022,309:114719.

[3] 石晓勇,张桂成,梁生康,等.长江大通站溶解有机氮生物可利用性潜力及输入通量 [J]. 中国环境科学, 2015,35(12):3698-3706.
Shi, X. Y., Zhang, G. C., Liang, S. K., et al. Potential for bioavailability and input flux of dissolved organic nitrogen at Datong Station on the Yangtze River [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2015,35(12):3698-3706.

[4] Seitzinger S P, Harrison J A, Dumont E, et al. Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2005,19(4).

[5] Guo Z, Sun W, Hu X, et al. Molecular characteristics and compositions affecting light absorption features of cloud water revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Atmospheric Environment, 2023,295:119565.

[6] Jingyi, Sun, Halis, et al. Bioavailability of wastewater derived dissolved organic nitrogen to green microalgae Selenastrum capricornutum, Chlamydomonas reinhardtii, and Chlorella vulgaris with/without presence of bacteria [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017,07(v.57):348-357.

[7] Fan L, Brett M T, Li B, et al.The bioavailability of different dissolved organic nitrogen compounds for the freshwater algae Raphidocelis subcapitata [J]. Science of The Total Environment, 2017,618:479-486.

[8] 郝子峰.白洋淀、衡水湖、于桥水库溶解性有机质和重金属赋存特征及风险评价 [D]. 青岛:山东科技大学, 2019.
Hao Z F. Soluble organic matter and heavy metal occurrence characteristics and risk assessment in Baiyangdian Lake, Hengshui Lake and Yuqiao Reservoir [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2019.

[9] Hu H, Ren H. Removal of bioavailable dissolved organic nitrogen in wastewater by membrane bioreactors as posttreatment: implications for eutrophication control [J]. Bioresource Technology, 2019,271: 496-499.

[10] 涂　杰,车平平,万煌钦,等.微波消解-分光光度法测定水中 CODMn 和 CODCr [J]. 实验室检测, 2024,2(7):1-5.
Tu J, Che P P, Wan H Q, et al. Microwave digestion-spectrophotometric determination of CODMn and CODCr in water [J]. Laboratory Testing, 2024,2(7):1-5.

[11] 孙　虎,高新芃,孟　潇,等.南黄海溶解态氨基酸组成特征及DON生物可利用性研究 [J]. 海洋科学, 2024,48(3):75-84.
Sun H, Gao XP, Meng X, et al. Characteristics of dissolved amino acid composition and DON bioavailability in the Southern Yellow Sea [J]. Marine Science, 2024,48(3):75-84.

[12] 刘翠翠,李克强,梁生康,等.胶州湾典型陆源溶解有机氮的生物可利用性研究 [J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2018,48(S2):67-75.
Liu C C, Li K Q, Liang S K, et al. Bioavailability of typical terrestrial dissolved organic nitrogen in Jiaozhou Bay [J]. Journal of Ocean University of China (Natural Science Edition), 2018,48(S2):67-75.

[13] 李绪录,许春玲,林　梵,等.深圳湾及邻近水域中的溶解有机氮——其时空分布、来源和生物利用率 [J]. 中国环境科学, 2016,36(9): 2757-2764.
Li X L, Xu C L, Lin F, et al. Dissolved organic nitrogen in Shenzhen Bay and adjacent waters: Spatiotemporal distribution, sources and bioavailability [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2016, 36(9):2757-2764.

[14] 刘新茹,杜新忠,雷秋良,等.流域溶解有机氮输出特征与迁移路径研究——以凤羽河流域为例 [J]. 中国环境科学, 2023,43(S1): 309-316.
Liu X R, Du X Z, Lei Q L, et al. Characteristics of dissolved organic nitrogen output and migration pathways in watersheds: A case study of the Fengyu River Basin [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2023,43(S1):309-316.

[15] 李小姣,梁生康,张桂成,等.东海浅陆架区溶解有机氮的时空分布特征及生物可利用性% [J]. 海洋环境科学, 2018,37(1):86-94.
Li X J, Liang S K, Zhang G C, et al. Spatial-temporal distribution characteristics and bioavailability of dissolved organic nitrogen in the shallow shelf area of the East China Sea [J]. Marine Environmental Sciences, 2018,37(1):86-94.

[16] 罗　勇,陈宝红,林　辉,等.厦门海域秋、冬季溶解有机氮时空分布及总溶解态氮的组成 [J]. 应用海洋学学报, 2017,36(2):210-220.
Luo Y, Chen B H, Lin H, et al. Spatial-temporal distribution of dissolved organic nitrogen and composition of total dissolved nitrogen in autumn and winter waters off Xiamen [J]. Journal of Applied Oceanography, 2017,36(2):210-220.

[17] 胡莹莹,李延伟,宗虎民,等.秋季北黄海溶解有机氮的分布特征及机制分析 [J]. 海洋环境科学, 2014,33(6):843-847.
Hu Yi Y, Li Y W, Zong H M, et al. Distribution characteristics and

mechanism analysis of dissolved organic nitrogen in the Northern Yellow Sea during Autumn [J]. Marine Environmental Sciences, 2014, 33(6):843-847.

[18] 张富康,冯民权.基于熵权综合污染指数法的汾河中游水质分析 [J]. 人民黄河, 2022,44(5):109-114,120.
Zhang F K, Feng M Q. Water quality analysis of the middle fen river based on the entropy-weighted integrated pollution index method [J]. People's Yellow River, 2022,44(5):109-114,120.

[19] 董 锐,汪银龙.汾河下游土地利用类型对河流无机氮的影响 [J]. 人民黄河, 2022,44(3):91-96.
Dong R, Wang Y L. Impact of land use types on inorganic nitrogen in the Lower Fen River [J]. People's Yellow River, 2022,44(3):91-96.

[20] 林若静,孙从建,陈 伟,等.汾河下游河谷地区地下水水质特征分析 [J]. 干旱区资源与环境, 2021,35(11):135-142.
Lin R J, Sun C J, Chen W, et al. Analysis of groundwater quality characteristics in the lower Fen River valley region [J]. Resources and Environment in Arid Areas, 2021,35(11):135-142.

[21] Begum M S, Lee M H, Park T J, et al. Source tracking of dissolved organic nitrogen at the molecular level during storm events in an agricultural watershed [J]. Science of the Total Environment, 2022,810: 152183.

[22] 李沁缘.基于氮氧同位素的岩溶流域水体硝酸盐分布及来源解析 [D]. 贵阳:贵州大学, 2023.
Li Q Y. Distribution and source analysis of nitrate in Karst Watersheds based on nitrogen and oxygen isotopes [D]. Guiyang: Guizhou University, 2023.

[23] 杨 昊, Perez P G,张 瑞,等.碳氮有机物料对有机菜田土壤真菌多样性影响的模拟试验 [J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2015, 33(4):1-11.
Yang H, Perez P G, Zhang R, et al. Simulation study on the effects of carbon and nitrogen organic materials on fungal diversity in organic vegetable field soils [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University (Agricultural Science Edition), 2015,33(4):1-11.

[24] 李浩民.低营养型景观水体中有机氮磷对藻类生长影响的研究 [D]. 西安建筑科技大学, 2023.
Li H M. Study on the effects of organic nitrogen and phosphorus in low-nutrient landscape water bodies on algal growth [D]. Xi'an University of Architecture and Technology, 2023.

[25] 张振亚,王 进,程红梅,等.基于余弦相似度的文本空间索引方法研究 [J]. 计算机科学, 2005,(9):160-163.
Zhang Z Y, Wang J, Cheng H M, et al. Research on text spatial indexing method based on cosine similarity [J]. Computer Science, 2005,(9):160-163.

[26] 何俊辉,卢显赫.三维荧光光谱技术结合 PARAFAC 指示含油废水处理过程中的有机质变化 [J]. 工业微生物, 2024,54(6):191-193.
He J H, Lu X H. Combining three-dimensional fluorescence spectroscopy with PARAFAC to indicate organic matter changes during oil-contaminated wastewater treatment [J]. Industrial Microbiology, 2024,54(6):191-193.

[27] 李帅东,姜泉良,黎 烨,等.环滇池土壤溶解性有机质(DOM)的光谱特征及来源分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017,37(5):1448-1454.
Li S D, Jiang Q L, Li Y, et al. Spectral characteristics and source analysis of dissolved organic matter (DOM) in soils around Dianchi Lake [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017,37(5):1448-1454.

[28] Chen G L, Qian C, Gong B, et al. Unraveling heterogeneity of dissolved organic matter in highly connected natural water bodies at molecular level [J]. Water Research, 2023,246:120743.

[29] Liu S, He Z, Tang Z, et al. Linking the molecular composition of autochthonous dissolved organic matter to source identification for freshwater lake ecosystems by combination of optical spectroscopy and FT-ICR-MS analysis [J]. Science of the Total Environment, 2020,703:134764.

[30] 罗崇佳,陈 浩,廖振良,等.三维荧光与高分辨率质谱技术在溶解性有机物结构解析中的研究进展 [J]. 能源环境保护, 2018,32(5):1-6.
Luo C J, Chen H, Liao Z L, et al. Research progress in the structural analysis of dissolved organic matter using three-dimensional fluorescence and high-resolution mass spectrometry techniques [J]. Energy and Environmental Protection, 2018,32(5):1-6.

[31] Jing L ,Jun Z ,Shuai C , et al. Hydrological and biogeochemical controls on temporal variations of dissolved carbon and solutes in a karst river, South China [J]. Environmental Sciences Europe, 2021,33.

[32] 陈奕涵.“河流-水库”系统水环境典型污染物赋存特征的研究 [D]. 上海交通大学, 2018.
Chen Y H. A Study on the Distribution characteristics of typical pollutants in the water environment of river-reservoir systems [D]. Shanghai Jiao Tong University, 2018.

[33] Wang S, Zhao Y, Jiao L, et al. Characteristics of soluble organic nitrogen composition and sources in sediments from Erhai Lake in China and the effect on the water quality [J]. Environmental Earth Sciences, 2015,74(5):3849-3856.

[34] 杨晓宇,孙 晖,王 岩,等.典型引调水受水流域氮时空分布特征及硝酸盐来源解析——以汾河水库上游流域为例 [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):3823-3831.
Yang X Y, Sun H, Wang Y, et al. Spatiotemporal distribution characteristics of nitrogen and analysis of nitrate sources in typical water diversion receiving basins: A case study of the upper basin of Fenhe Reservoir [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2024, 44(7):3823-3831.

[35] 楼 涛,汪学军,何昆鹏,等.腐殖质的光化学降解及其对环境污染物环境行为的影响 [J]. 生态环境学报, 2014,23(4):5.
Lou T, Wang X J, He K P, et al. Photochemical degradation of humic substances and its influence on the environmental behaviour of pollutants [J]. Acta Ecologica Sinica, 2014,23(4):5.

[36] Du J, Zhang F, Hu J, et al. Co-pyrolysis of industrial hemp stems and waste plastics into biochar-based briquette: Product characteristics and reaction mechanisms [J]. Fuel Processing Technology, 2023,247:107793.

[37] Zhang X ,Liu S ,Wu Y , et al.Nutrient loading accelerates breakdown of refractory dissolved organic carbon in seagrass ecosystem waters [J]. Water Research, 2025,273123017-123017.

[38] 杨艳文.自然水体中含氮有机物的光化学转化及光氨化过程研究 [D]. 天津:天津大学, 2020.
Yang Y W. Study on photochemical transformation and photoammonification processes of nitrogen-containing organic compounds in natural water bodies [D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.

[39] Li W ,Wang B ,Liu N , et al. Microbial regulation on refractory dissolved organic matter in inland waters. [J]. Water research, 2024, 262:122100.

[40] Wan P, Liu Y, Li B, et al.Yeast-enhanced activated sludge for improved nitrogen removal in wastewater treatment: Focus on dissolved organic nitrogen degradation [J]. Environmental research, 2024,263(P2):120181.

作者简介：孙 晖(1993-),男,山西太原人,太原理工大学硕士研究生,主要从事饮用水风险监测.发表论文 3 篇.997613678@qq.com.