刘彦君,高良敏,武慧君,等.淮河流域煤粮复合区溶解性有机质组分特征及转化机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6869-6880.
Liu Y J, Gao L M, Wu H J, et al. Characteristics and transformation mechanism of dissolved organic matter components in the coal-grain overlapping areas of the Huaihe River Basin [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6869-6880.

淮河流域煤粮复合区溶解性有机质组分特征及转化机制

刘彦君[1],高良敏[1*],武慧君[1**],宋 涵[1],开晓莉[1],栾磊磊[1],陈晓晴[1],许 婧[1],庞振东[2] (1.安徽理工大学地球与环境学院,安徽 淮南 232001；2.安徽省淮南生态环境监测中心,安徽 淮南 232063)

摘要：本文以淮河流域煤粮复合区为研究对象,系统采集了煤粮复合区 31 个水体样品,通过耦合三维荧光光谱-平行因子分析(EEMs-PARAFAC)和傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)技术,揭示了高强度人为扰动下 DOM 的组成特征,重点解析了淮南段 DOM 的分子转化路径.结果表明:(1)PARAFAC 模型识别出 3 种荧光组分(C1:UV 类腐殖质；C2:陆源胡敏酸；C3:类色氨酸),其强度分布(C1>C3>C2)及荧光参数(FI=(1.77±0.12),HIX=(0.73±0.07)),表明水体 DOM 来源呈现陆源输入与微生物活动共同作用的特征,印证农业支流陆源输入与城市干流微生物降解的协同作用;(2)FT-ICR MS 揭示 DOM 分子组成呈现“上游农业-下游工业”空间梯度,上游农业区以高占比 CHO 和 CHON 为特征,下游城市化区域 CHOS 占比提升,且 PAHs 氧化开环与硫醚向磺酸基转化主导分子转化过程;(3)煤粮复合区 DOM 具有“富硫氮、多源耦合”的特征,农业支流 CHON 占比(33%~37%)对应化肥输入衍生的脱氨反应,而干流下游“煤-硫”污染物通过光-金属协同催化(Fe^{2+}/H_2O_2)驱动自由基断键,形成高芳香性、低氧化态的稳定产物.研究结果揭示了煤粮复合区 DOM“自然-人为”双重调控机制,为流域有机污染溯源与面源治理提供了分子层面的理论依据.

关键词：淮河流域；煤粮复合区；溶解性有机质(DOM)；组分特征；转化机制
中图分类号：X131 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-6869-12

Characteristics and transformation mechanism of dissolved organic matter components in the coal-grain overlapping areas of the Huaihe River Basin.

LIU Yan-jun[1], GAO Liang-min[1*], WU Hui-jun[1**], SONG Han[1], KAI Xiao-li[1], LUAN Lei-lei[1], CHEN Xiao-qing[1], XU Jing[1], PANG Zhen-dong[2] (1.School of Earth and Environmental, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China；2.Huainan Ecological and Environmental Monitoring Center of Anhui Province, Huainan 232063, China).

China Environmental Science, 2025,45(12)：6869~6880

Abstract：This study focused on the coal-grain overlapping areas of the Huaihe River Basin, analyzing 31 water samples through integrated EEMs-PARAFAC and FT-ICR MS techniques to unravel DOM molecular signatures and transformation pathways under intense anthropogenic disturbances. Key findings include: (1) PARAFAC identified three fluorescent components (C1: UV humic-like; C2: terrestrial humic acid; C3: tryptophan-like), where intensity distribution (C1 > C3 > C2) and spectral indices (FI = (1.77 ± 0.12); HIX = (0.73 ± 0.07)) revealed dual DOM origins from terrestrial inputs (agricultural tributaries) and microbial degradation (urbanized mainstream), highlighting their synergistic interactions. (2) FT-ICR MS unveiled a distinct "upstream agriculture-downstream industry" spatial gradient: CHO and CHON molecules dominated agricultural headwaters, while CHOS compounds increased downstream, governed by PAHs oxidative ring-opening and thioether-to-sulfonic-group conversion. (3) DOM in coal-grain overlapping areas exhibited "sulfur/nitrogen-enriched, multi-source coupling" characteristics. Elevated CHON proportions (33%~37%) in tributaries correlated with fertilizer-derived deamination processes, whereas downstream photochemical-metal co-catalysis (Fe^{2+}/H_2O_2) triggered radical cleavage of "coal-sulfur" pollutants, generating highly aromatic, low-oxidation-state stable products. These findings elucidate the dual natural-anthropogenic regulatory mechanisms of DOM, providing molecular-level insights for organic pollutant source tracing and non-point source management in the basin.

Key words：Huaihe River Basin；coal-grain overlapping areas；dissolved organic matter；component characteristics；transformation mechanism

溶解性有机质(DOM)是由腐殖质、芳香烃、氨基酸等组成的一类非均相高度复杂有机质,广泛存在于河流、湖泊等水体环境中[1-2].根据来源的不同,DOM 可分为内源性和外源性两类.内源性 DOM 由水生植物分解、浮游生物代谢、微生物降解等水体内部生物活动产生,主要以脂肪族碳化合物为主

收稿日期：2025-04-08
基金项目：安徽省重点研究与开发计划项目生态环境专项(202004i07020012);淮北矿业集团有限公司科技计划项目(淮矿技合字(2023)155 号)

* 责任作者, 教授, gaolmin@163.com; ** 教授, wuhuijun414@gmail.com

(如氨基酸、多糖、蛋白质);外源性 DOM 以土壤淋溶、农业径流城市污水等外部环境输入的形式进入水体,主要以芳香族碳化合物为主(如腐殖酸、木质素)[3-5].河流作为陆地与江、海、湖泊之间的过渡区,流域水体受流域周围自然因素与人为扰动共同影响程度不一致,导致不同区域间内 DOM 组分特征变化复杂[6-7].因此,解析河流 DOM 的组分特征及分子转化特性对提升流域水环境质量和维护流域生态安全具有重要意义.

超高分辨率质谱结合传统光谱技术为解析水环境中复杂物质提供了新思路.三维荧光激发-发射光谱(3D-EEMs)结合平行因子法(PARAFAC)将光谱数据分解成有化学意义的组分,被广泛应用于分析环境介质中 DOM 的特征研究与来源解析[8].傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)被广泛应用于复杂有机质结构表征中[9],其能提供极其精确分子质量数据,从分子层面对 DOM 组分进行研究.在 EEMs-PARAFC 与 FT-ICR MS 技术联合支撑下,多项针对不同典型水环境的研究揭示了溶解性有机质(DOM)的共性特征与形成规律.研究发现,城市污水处理厂的进出水以及快速城市化地区河流的 DOM,均以强芳香性、大分子结构的腐殖质类物质为主导,且显著受到陆源/人源输入的影响(如富含木质素类组分).在城市污水处理厂进出水和城市水体中,CHO 和 CHON 分子类型普遍占据优势[10-11].此外,针对城市用水消毒过程的研究表明,DOM(特别是木质素/富羧酸脂环分子)会裂解转化,生成更多的高含氧化合物[12].

淮河流域是中国第六大流域,在水资源储量、人口总量、耕地面积、粮食产量等方面在中国占有重要地位[8,13].两淮煤矿是中国华东地区最为重要的煤炭生产基地之一,两淮煤田已探明上表矿产地 134 处,保有资源量 338.2 亿 t,年产原煤约 1.3 亿 t,稳居华东地区首位[14].淮河流域淮南段地处淮河中游是典型煤粮复合区,属于“农业-工业-城市”多源污染交织型河段,河道受闸坝调控影响水流滞缓.淮南段长期面临煤矿工业废水、农业面源与生活污水的多源 DOM 输入,但 DOM 的组分特征和迁移转化机制尚未清晰.本研究以淮河流域煤粮复合区为研究对象,耦合 3D-EEMs 和 FT-ICR MS 表征方法,分析淮河主干流和支流水体 DOM 变化规律、组成特征及其来源,解析淮南段 DOM 的分子转化机制,以期为流域有机污染溯源与面源治理提供分子层面的理论依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域与采样点布设

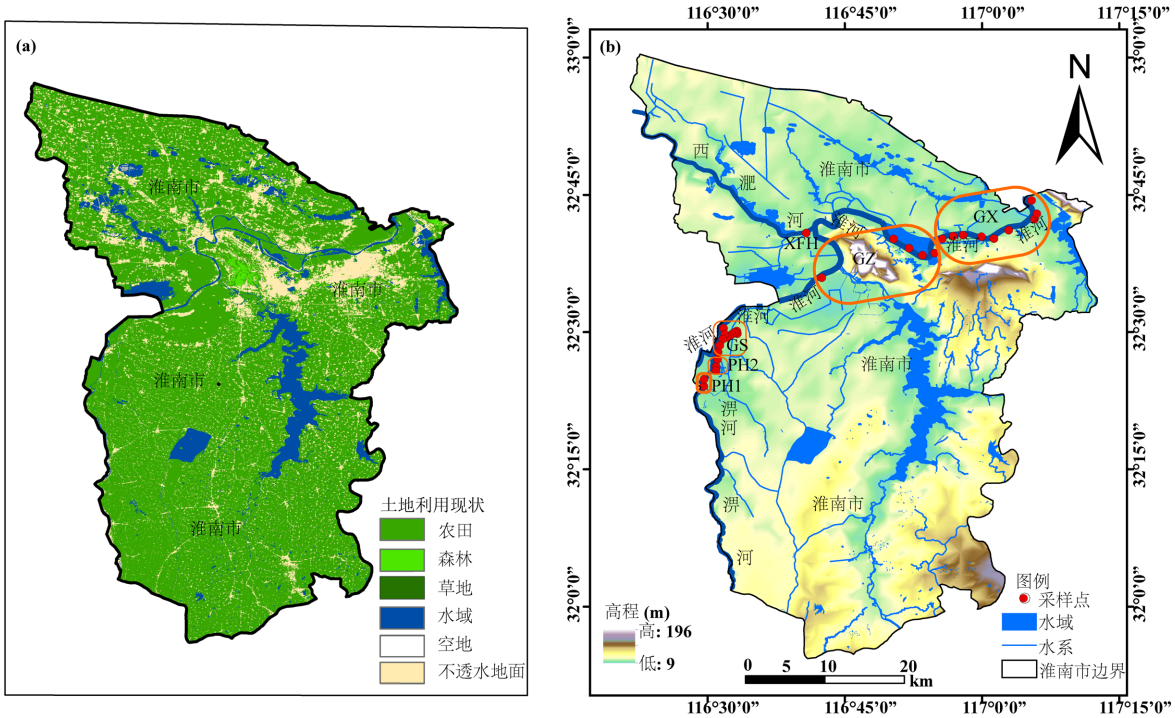


图 1 研究区域与采样点分布

Fig.1 Spatial distribution of the study area and sampling sites

淮河流域位于安徽省中北部地区,属于季风影响下的暖温带半湿润气候[15-16].研究区域选取淮河流域的淮河主干流及支流淠河、西淝河一带,为充分反映流域的水体DOM特征,采集水样31个(图1),采样时用水样采集器采集水体表层水样(0~30cm)保存到聚乙烯瓶中,并于 4℃冰箱冷藏保存,所测指标都在 24h 内分析测定.研究区域水体理化指标如表 1 所示.

表 1　研究区域水体理化指标

Table 1　Physicochemical parameters of water bodies in the study area

指标	上游	中游	下游
pH 值	7.66±0.51	7.41±0.46	7.14±0.30
EC(μS/cm)	588.50±126.94	496.15±153.57	588.50±126.94
TP(mg/L)	0.29±0.21	0.20±0.12	0.10±0.04
TN(mg/L)	2.39±0.69	2.36±2.37	2.80±1.52
NH_4^+-N(mg/L)	0.41±0.26	0.54±0.61	0.33±0.09
NO_3^--N(mg/L)	2.41±0.88	2.41±1.88	1.70±1.53

1.2　光谱测定

三维荧光光谱(EEMs)使用日立 F-7100 荧光光谱分析仪(HITACHI, Japan),设定参数如下:光电倍增电压(PMT)为 700V;激发波长(Excitation wavelength):200~500nm;发射波长(Emission wavelength):200~550nm;扫描速度 1200*nm*/min;扫描间隔 5nm;使用 10mm 石英比色皿.由于 EEMs 寻峰法易受噪声和重叠峰影响,参数选择主观且忽略峰形信息,导致在复杂光谱分析中准确性和定量能力有限.因此,本研究选择预处理后荧光参数:荧光指数(FI)、腐殖化指数(HIX)和自生源指数(BIX)用于表征水体中 DOM 光谱特征.FI 表示当 E_x=370nm 时,E_m=450/500nm 下的荧光强度比值,用于区分 DOM 的来源.高 FI 值(FI>1.9)通常表明 DOM 具有自生源特征,即来自于微生物或藻类的有机物.而低 FI 值(FI<1.4)则表明 DOM 主要来源于陆源腐殖质或高等植物[17].HIX 表示当 E_x=254nm 时,E_m=(435~480)/(300~345)nm 内的区域积分大小比值,用于评估 DOM 的腐殖化程度[18].高 HIX 值(>10)表明样品中的有机物具有较高的腐殖化程度,通常来源于土壤或腐殖质.低 HIX 值则表明有机物较少受到腐殖质作用的影响,可能来源于新鲜的生物质.BIX 表示当 E_x=370nm 时,E_m=380/430nm 下的荧光强度比值,用于评估 DOM 的新生生物源特征[19].高 BIX 值(BIX>1.0)表明有机物质主要来自于新近合成的生物源物质,如藻类或微生物活动产生的有机物.低 BIX 值(BIX<0.6)表明样品中的有机物质主要来自较旧的有机物或腐殖质.

1.3　傅里叶变换离子回旋共振质谱

依据水样中溶解性有机碳(DOC)浓度取适宜的体积水样,采取 0.22μm 滤膜过滤,去除颗粒等杂质.用 1mol/L 的盐酸调节过滤后水样的 pH 值到 2.利用 Agilent Bond Elut PPL 进行 DOM 萃取柱萃取处理水样.将净化后的水样用 1mL 的 1:1 甲醇溶解,进行 FT-ICR MS 分析.用 Bruker SolariX 15T 型傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS)进行质谱检测.采用负离子模式电喷雾离子源(ESI)检测,取 200 μL 样品进样,进样速率为 120μL/h,毛细管入口电压为 4kV,离子累积时间为 0.06s.质量范围为 100~1600Da.数据采样点为 4M 32 位[20-21].利用叠加 300 次的方法叠加信号,提高信噪比,基于已知分子式的可溶性有机质作为内标进一步校正.在数据分析方面,根据 O/C 和 H/C 比值,按照 Van Krevelen 图将样品分为 7 个不同的化学组分[22].基于 FT-ICR MS 化合物类型和分类依据如表 2 所示.此外,还计算了每个分子的修正芳香性指数(AI_{mod})、碳的标准氧化态(NOSC)和等价双键值(DBE),以进一步评价 DOM 分子的特征[23].

表 2　基于 FT-ICR MS 化合物类型和分类依据

Table 2　Compound classification criteria based on FT-ICR MS data

化合物类型	分类依据
脂类(Lipids)	O/C=0~0.2,H/C=1.7~2.2
蛋白质/氨基糖类(Proteins/amino sugars)	O/C=0.2~0.6,H/C=1.5~2.2,N/C≥0.05
糖类(Carbohydrates)	O/C=0.6~1.2,H/C=1.5~2.2
不饱和碳氢类化合物(Unsaturated hydrocarbons)	O/C=0~0.1,H/C=0.7~1.5
稠环芳烃类(Condensed aromatics)	O/C=0~1,H/C=0.3~0.7,AI_{mod}≥0.67
木质素类(Lignins)	O/C=0.1~0.6,H/C=0.6~1.7,AI_{mod}<0.67
单宁酸类(Tannins)	O/C=0.6~1.2,H/C=0.5~1.5,AI_{mod}<0.67

1.4 质差网络分析

为进一步探究淮河水体中 DOM 分子中潜在的变化路径,采用已经建立的Python代码对分子网络进行可视化,并以文献统计为目标对 FT-ICR MS 峰之间潜在的质量差异与天然水体中可能存在的质量差异进行比对,主要包含氧化反应、脱烷基化反应、Maillard 反应等[24-25].对 DOM 分子间质量差异计算与文献中常见的生物地球化学反应模式进行匹配可以推测不同水体条件下 DOM 的潜在转化机制.

1.5 数据分析

平行因子(PARAFACA)通过R(4.4.1)中“staRdom”包建立,对水样进行空白校正、散射切除、插值处理、平滑数据、拉曼归一化、拆半检验和 Tucker`s congruence coefficient(TTC)检验确定最佳组分数,最终获得的 PARAFAC 模型中各组分的激发/发射载荷上传至“OpenFluor”数据库进行拟合对比(TCC>0.95),从而获得相应组分.分子反应网络通过 Python 处理 FT-ICR MS 数据后利用 Gehpi 进行可视化处理.绘图采用 ArcMap(10.8.1)、Origin2023b、Matalb2022、R(4.4.1)中(ggplot2)包绘制.数据分析使用Excel和IBM SPSS Statistics 进行统计学相关分析.

2 结果与分析

2.1 DOM 荧光组分特征

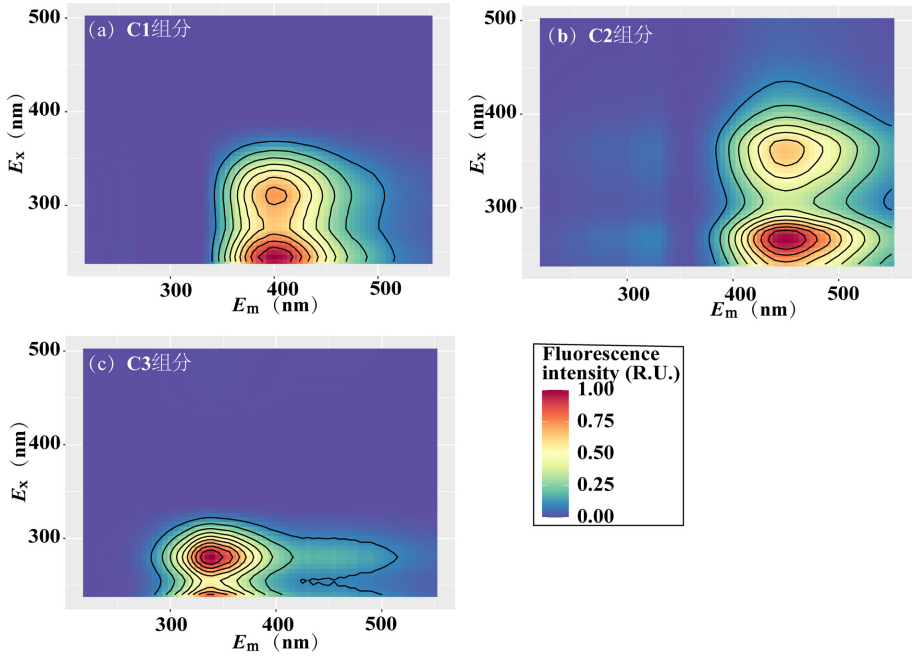


图 2 PARAFAC 模型荧光组分

Fig.2 Fluorescent components identified by the PARAFAC model

基于 31 个水样建立 PARAFAC 模型,PARAFAC 模型荧光组分解析出了 3 个具有化学意义的组分,如图 2 所示.组分 C1 在 E_m=400nm 时有主激发峰位于 E_x=245nm,次激发峰位于 E_x=310nm;组分 C2 在 E_m=450nm 时有主激发峰位于 E_x=265nm,次激发峰位于 E_x=360nm;组分 C3 在 E_m=340nm 时有单一的激发峰,位于 E_x=280nm.C1 的主激发峰位于 E_m=245nm 处属于短波紫外区的传统“A 峰”,次激发峰位于 E_x=310nm 处属于长波紫外区的传统“M”峰;C2 的主激发峰位于传统“A”峰,次激发峰位于传统“C”峰;C3 激发峰位于 E_x=280nm 处属于传统“T”峰[26-28].C1 为紫外区的腐殖酸类物质(UV 类富里酸),在河流、湖泊等天然水体中都存在.组分 C2 为陆源性的类胡敏酸,主要来源于流域地表径流和土壤中 DOM 的输入.组分 C1 和 C2 在天然水体中广泛存在,是评估水体有机质来源的重要荧光指示物[29-30].组分 C3 的主要组成是类色氨酸,与水体自生源过程有关.这些物质多是水体浮游生物和微生物代谢产生的,表明水体中新鲜有机质含量较高.此外,组分 C3 在污水尾水中也有较明显分布,因此类色氨酸组分通常能作为人为扰动污染潜在指示物[31].

各组分荧光强度如图 3(a)所示,组分 C1、C2、C3 的荧光强度分别为(0.38±0.12) R.U.、(0.25±0.14) R.U.和(0.35±0.21) R.U..河流水体 DOM 的组分,主要以 C1、C2 类为主,主要受土地利用类型、气候条件和人为扰动强度的影响.C2 的空间分布特征与流域人类扰动强度有显著的相关性,农业集约生产过程中化肥施用导致的土壤淋溶促进了腐殖质类物质的输入[32-34],在城市化进程中,污水处理厂尾水排放、地表径流携带的有机污染物等人为扰动会使碳氮循环路径改变,导致类腐殖质组分在 DOM 中的比例增高[35].C3 多与微生物代谢、藻类降解或污水处理厂排放相关,其主导可能反映水体内部生物活动活跃,或受生活污水、工业废水排放影响[36-37].各组分荧光相对丰度如图 3(b)所示,C1、C2 和 C3 的荧光相对丰度分别为(39.79±5.52)%、(26.78±8.59)%和(33.44±10.45)%.C2 的相对丰度显著低于 C1 和 C3(P<0.01).这是由于陆源性胡敏酸与土地利用方式及水体地表径流的关系较为复杂.在农业集约化或城市化地区,C2 的丰度可能受限于流域环境因素的变化[38],因此其在水体中的贡献相对较小.类腐殖酸与类色氨酸共占主体的 DOM 组成,表明水体受到陆源有机质输入和生物活动/人为排放的双重影响,区域水环境复杂,证实了淮南段水域受“农业−工业−城市”复合水污染影响.

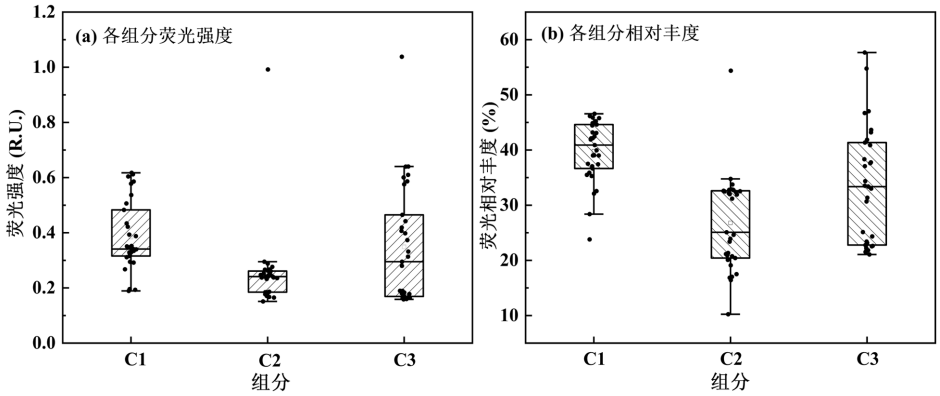


图 3　PARAFAC 各组分荧光强度与相对丰度

Fig.3　Fluorescence intensity and relative abundance of PARAFAC components

2.2　DOM 荧光参数特征

为进一步探究淮河水体 DOM 来源,选择荧光指数(FI)、生物源指数(BIX)和腐殖化指数(HIX)对 DOM 来源、生物活性和腐殖化程度进行表征(图 4).FI 通常用于表征腐殖质的来源,其值与芳香族化合物呈正相关关系,受植物残骸和腐殖质的富集影响[39].PARAFAC 荧光参数如图 4 所示,水体 FI 均值为(1.77±0.12),处于典型陆源腐殖质(FI=1.4)与微生物代谢产物(FI=1.9)的过渡区间.BIX 为自生源指数,均值为(0.98±0.17),表示新释放/生物源贡献高.HIX 值为腐殖化指数,其均值为(0.73±0.07),DOM 表现为弱腐殖质特征/生物源贡献.

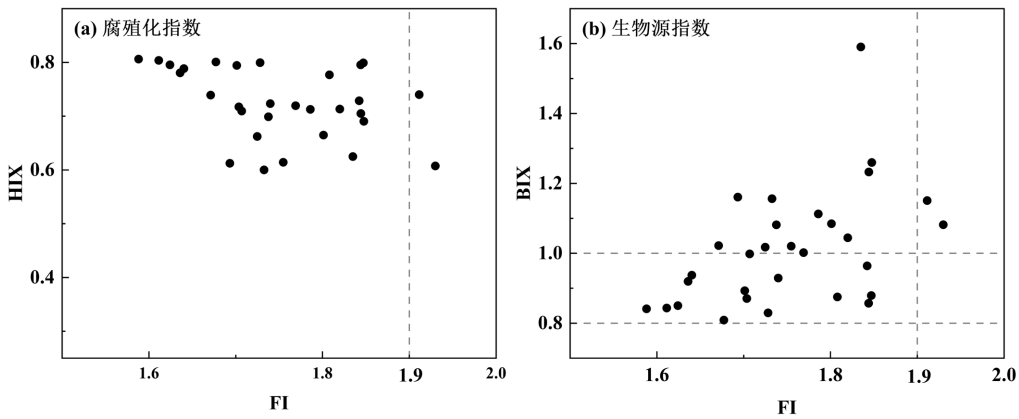


图 4　PARAFAC 荧光参数

Fig.4　Fluorescence indices derived from PARAFAC analysis

2.3 FT-ICR MS 分子参数特征

表 3 基于 FT-ICR MS 数据计算分子参数

Table 3 Molecular parameters calculated from FT-ICR MS data

采样站点	*m/z*	H/C	O/C	AI_{mod}	DBE	NOSC
GS	438.45	1.39	0.32	0.21	8.11	−0.64
GZ	452.07	1.29	0.40	0.23	9.12	−0.40
GX	465.19	1.31	0.38	0.22	9.20	−0.42
PH1	475.97	1.32	0.37	0.22	9.32	−0.47
PH2	471.91	1.32	0.35	0.23	9.37	−0.51
XFH	458.62	1.36	0.33	0.22	8.79	−0.55
平均值	460.37	1.33	0.36	0.22	8.99	−0.50

基于FT-ICR MS数据计算分子参数如表3所示,干流 DOM 的质荷比范围为 438.45~465.19,其支流范围为 458.62~4.75.97.干流 DOM 分子量逐步升高,而支流 DOM 分子量高于干流.DOM 来源的 H/C 值和 O/C 值范围分别为:1.29~1.39 和 0.32~0.40,表明河流水体中 DOM 处于低氧、高饱和的木质素区,来源于陆地植被的自然降解和土壤有机质输入.DBE 从上到下游呈现逐步升高的趋势,泲河(PH)的 DBE 值为 9.35 远高于淮河干流的 8.81,西淝河(XFH)的 8.79(P<0.01).而水体 DOM 的 NOSC 均值为−0.50,说明 DOM 分子中碳原子整体氧化态较低,表现出较强的还原性.修正芳香性指数(AI_{mod})在不同区域之间均没有明显差异(P>0.05),这表明淮河水体中的 DOM 主要由简单的芳香环结构或非芳香性线性、支链不饱和结构组成,稠环芳香类化合物比例较小.

2.4 DOM 分子分布特征

将不同区域的 H/C 值和 O/C 值绘制 Van Krevelen,确定不同区域的 DOM 分子的主要组成,如图 5 所示.根据 FT-ICR MS 的分析结果,DOM 的分子组成中主要以分子式为 C、H 和 O(CHO)的化合物为主,其次为主要组成中包含 N(CHON)的化合物、含有 S(CHOS)及同时含有 N 和 S(CHONS)的化合物.CHO、CHON、CHOS、CHONS 分子式的平均比例(图 6(a))分别为 46.48%、33.29%、14.82%、5.41%.CHO 类化合物主要来源是植被降解、径流输入、光合产物释放的自然过程.根据干流的分布特征,淮河水体中 CHO 类化合物比例表现出明显的空间差异(P<0.01),淮河干流上游至下游呈降低趋势(GS:55.24%,GZ:49.61%,GX:46.19%),可见随着河流流域自然环境逐渐受到城镇化和工业化活动影响,会对外源性有机分子多样性造成稀释效应.根据“干-支”的分布特征,不同支流中 CHO 类分子比例也表现明显差异(P<0.01).淮河干流均高于两条支流,泲河 CHO 类分子占比高于西淝河(GL:48.10%,PH:46.97%,XFH:40.63%).由化合物种类来看(图 6(b)),河流水体中 DOM 以木质素(67.31%)、蛋白质(13.30%)和脂质(11.90%)为主,稠环芳香烃(3.00%)、氨基糖(1.39%)、不饱和烃(1.00%)、单宁(0.54%)和碳水化合物(0.53%)的比例少.

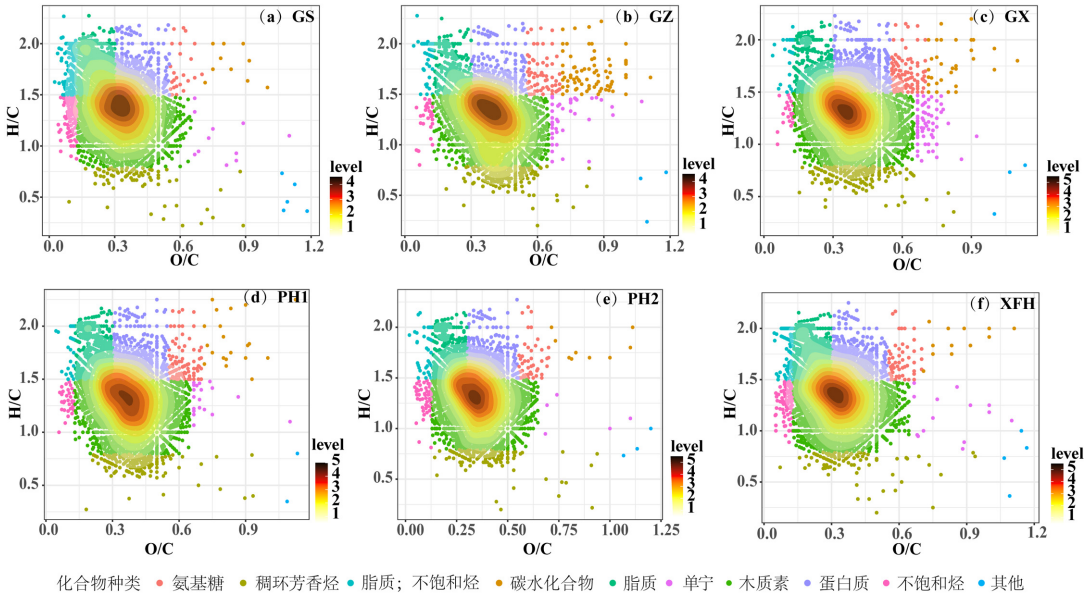


图 5 基于 FT-ICR MS 的 DOM Van Krevelen

Fig.5 Van Krevelen diagram of DOM molecules based on FT-ICR MS

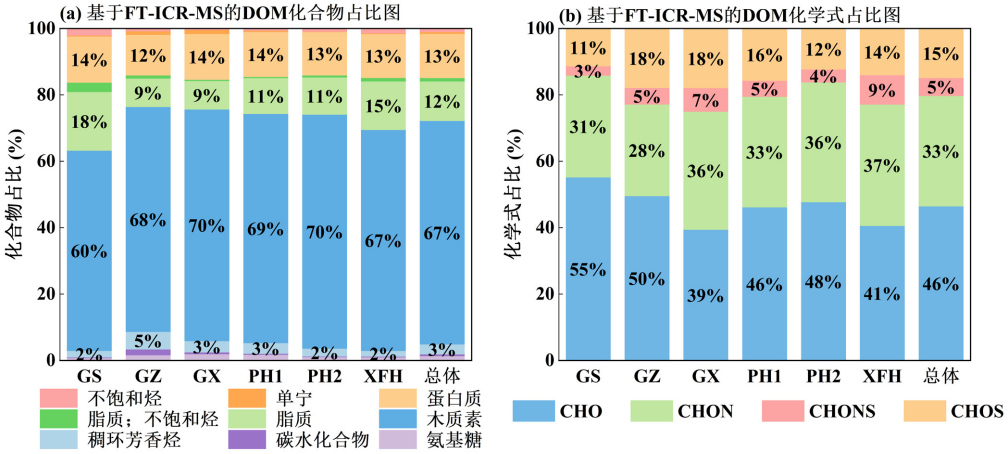


图 6　基于 FT-ICR MS 化学式和化合物相对占比

Fig.6　Relative proportions of molecular formulas and compound classes from FT-ICR MS

2.5　DOM 分子转化网络

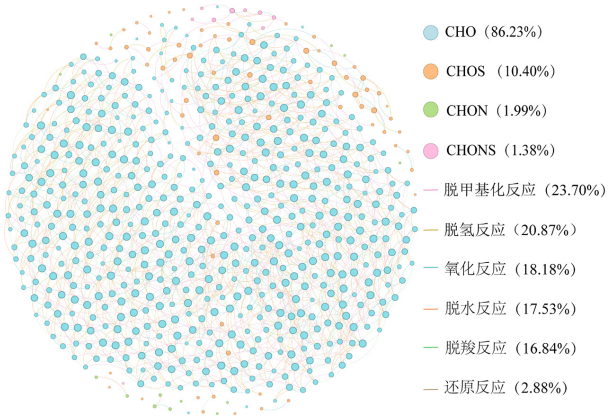


图 7　分子反应网络

Fig.7　Molecular reaction network of DOM transformations

本研究将 FT-ICR MS 的采样点数据进行合并,并使用 R 软件中的“Hmisc”包剔除了丰度较低和频次较少的分子式,最终筛选出了丰度高于 0.1%的 647 个分子式,分子反应网络见图 7.河流水体 DOM 的组成及转化特征可归因于多重污染源与复杂环境过程的协同作用,CHO 类、CHOS 类、CHON 类、CHONS 类的化合物占比分别为 86.23%、10.40%、1.99%、1.38%,DOM 分子转化过程包含脱甲基化(23.7%)、脱氢(20.87%)、氧化(18.18%)、脱水(17.53%)、脱羧(16.84%)和还原反应(2.88%)共同影响.为进一步研究淮河水体 DOM 的反应路径和潜在影响,根据文献中统计的 30 个反应[25,40-44],对比河流流经城市前后 DOM 组成的变化,在此基础上探讨城市环境对水体中有机质转化和反应路径的影响,结果如图 8 所示.受城市输入影响后共发生了 2261 个反应,其中较多反应数量的有氧化反应 1015 个、脱烷基化反应为 505 个、脱氨反应 287 个.淮河干流中深度氧化(+3O)、氧化脱氢(+2O−2H)、过氧化反应(+H_2O_2)及氨基氧化(−NH_2+2O)反应较多发生,主要归因于多源污染与环境的协同作用.

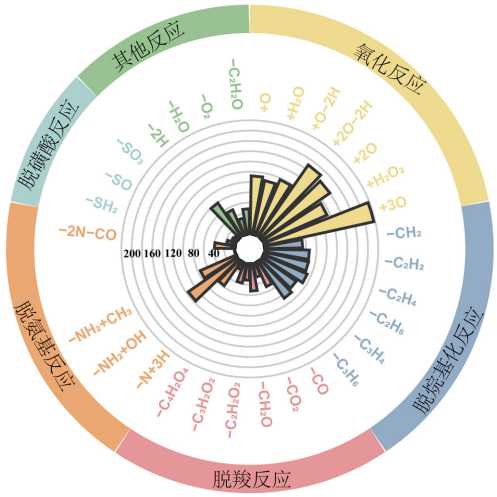


图 8　城市区域的分子转化特征图

Fig.8　Characteristics of molecular transformations in urbanized zones

3　讨论

3.1　DOM 来源与动态转化特征

研究区域 DOM 的类富里酸(C1)和类胡敏酸(C2)与类色氨酸组分(C3)的显著负相关关系(图 9),结合 BIX 均值(1.00±0.17)和 HIX 值(0.73±0.07),揭示了 DOM 组分可能源于陆源农业输入与工业污染物的双重驱动,其中农业源 DOM 具有植物残体降解产物

与微生物重组产物的混合特征,工业源 DOM 的芳香性与氧化态存在叠加效应.BIX 均值表明 DOM 同时受外源输入(陆源有机质)与内源代谢(藻类、细菌)影响,且以内源为主[45].一方面,水生植物与浮游微生物的新陈代谢过程贡献了部分自生源 DOM;另一方面,流域内人为扰动通过地表径流输入陆源有机质,形成混合来源特征.HIX 均值较低,说明 DOM 腐殖化程度较低[46].其暗示着水体中的有机质处于较高的降解或转化阶段,腐殖质的形成速度较慢.与此同时,DOM 分子结构中可能包含较高比例的易降解组分,这些组分的优先降解可能会延缓腐殖质的长链缩合过程.需要补充的是,本文样本局限于单季表层水(0~30cm),未能充分反映 DOM 的垂向分异特征,难以揭示水文条件对 DOM 组成的调控作用.在深层水体及沉积物−水界面,DOM 组成常受缺氧环境、微生物厌氧代谢及沉积物再悬浮作用的影响.底层水体可能富集更高芳香性的腐殖质(如类胡敏酸 C2),因其在厌氧条件下通过微生物重组或沉积物释放而积累[47-48].此外,沉积物孔隙水中的 DOM 通常具有高 HIX 值(腐殖化程度高)和低 BIX 值(内源贡献弱),其通过扩散或扰动进入上覆水可能改变 DOM 的混合特征[49].忽略垂向分层可能导致低估陆源腐殖质的长距离输移能力,或高估内源代谢对类色氨酸组分(C3)的贡献.总体来说,DOM 呈现“新生−过渡”型特征,既包含来自陆地的腐殖质前体物质,又有来自自生源的代谢产物的持续贡献.较低的 HIX 值和 BIX 值反映了 DOM 的动态转化特征,表明水体中的有机质经历了快速的转化过程,这与流域内高强度人为扰动(如城市污水排放、农业面源污染输入)密切相关,这些活动促进了有机质的快速降解和转化.

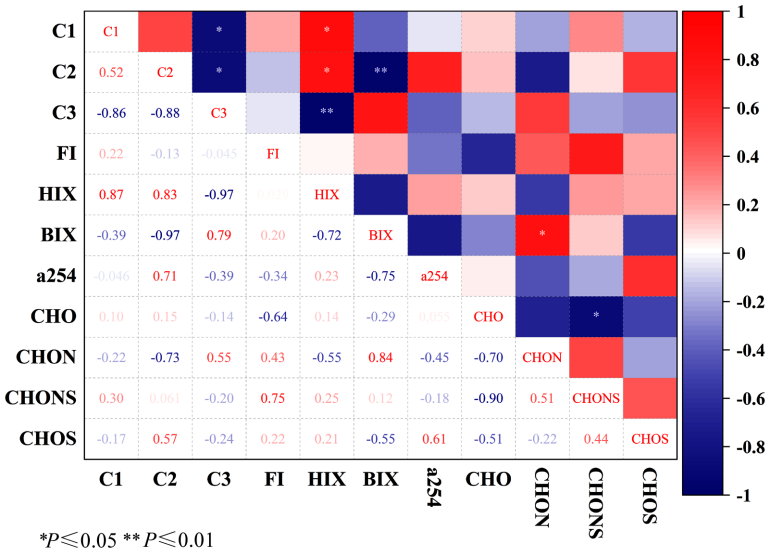


图 9 DOM 荧光参数与化学结构参数的相关性分析

Fig.9 Correlation analysis between fluorescence indices and chemical structural parameters

*P≤0.05,**P≤0.01

沿淮河干流,DOM 的 H/C 值和 O/C 值呈现显著空间分异,上游 DOM 以高饱和度、低氧化态为主,而中下游 DOM 的芳香性和氧化程度递增,与煤化工污染输入密切相关[50].流域内有机分子双键和稠环类结构比例的增加成为此现象的主要原因.上游 DBE 值受流域内农业活动和其它人为扰动影响.农业活动如农药和化肥等的输入增加了有机污染物的源,排污过程中大量复杂的双键和环状有机污染物的产生造成环境负担,而煤炭工业排放和城市污水治理不完善导致外源性 DOM 进入,促进了双键和环状有机质的产生和富集,影响了 DBE 值变化趋势.DBE 值和 NOSC 的沿程降低趋势表明,下游 DOM 中强还原性组分比例升高,可能与工业废水(多环芳烃、酚类)及城市污水输入有关.淮南段水体受煤化工废水影响明显,煤化工废水中富含多环芳烃(PAHs)、酚类、杂环化合物及煤焦油衍生物,高芳香性、高氧化态污染物进入水体,可直接降低 H/C、提升 O/C、DBE、芳香化指数及 NOSC.在有氧环境

下,小分子通过氧化反应生成含氧官能团或通过缩合反应形成多环结构,进而提高水体 O/C、NOSC 和 DBE.AI_{mod} 未表现出显著差异,可能是高芳香性污染物与高氧化脂肪族物质混合输入的抵消效应所致.

3.2　农业与工业污染对 DOM 分子组成与转化机制的影响

农业活动密集区域(如浉河与西淝河流域)中,CHON 类化合物占比升高,与化肥、农药及农田径流输入直接相关[51].值得注意的是干流下游受泥河输入影响,CHON 分子式占比有所增加,说明农业活动对水体中 CHON 型有机质的影响在空间上存在明显差异.在农业密集区域,农业输入对有机质的贡献明显高于工业或城镇污染.Wu 等[52]探究长江水体溶解有机质的分子组成,研究结果表明长江中主要为 CHO 分子式.Ning 等[53]使用 FT-ICR MS 表征长江流域的天然和人为溶解有机质,研究结果表明 CHOS 和 CHON 分子式比例在河段上逐渐增加,成距离沿程下降,与此关联的是人为扰动和污染源的分布.在淮河流域中下游,土地利用结构有了明显变化,农业用地逐步转变成城镇用地,随着城镇化的不断扩张,人为扰动强度增加.CHOS 的高比例(10.40%)在淮南段中下游主要源于煤炭工业含硫污染物及城市污水排放.

河流水体 DOM 的组成及转化特征可归因于多重污染源与复杂环境过程的协同作用.高占比的 CHO 化合物(86.23%)主要来源于农业排放的木质素、纤维素类植物残体及城市污水中的碳水化合物,其脱甲基化反应(23.7%)可能与微生物对甲氧基结构($-OCH_3$)的优先降解或碱性水解有关.脱氢(20.87%)和氧化(18.18%)则反映了水体中溶解氧驱动的脂肪链断裂及芳香环氧化过程[54].CHOS 的高比例(10.40%)表明煤炭工业排放的含硫有机物贡献,其脱羧(16.84%)与硫醚氧化为磺酸基的路径相关,而脱水(17.53%)可能源于酸性条件下羧酸或酚羟基的缩合反应.低占比的 CHON(1.99%)和 CHONS(1.38%)表明含氮污染物受脱氨基和硝化作用影响,而微弱的还原反应(2.88%)可能局限在沉积物缺氧区,由硫酸盐还原菌介导硫/氮官能团转化.这些反应共同导致 DOM 向低甲基化、高不饱和结构演变,促进 CO_2 释放和疏水性污染物累积.

淮河干流 DOM 分子转化机制以 PAHs 氧化开环、脂肪链脱氢芳构化、氨基硝化及自由基断键反应为主体,反应路径受光-金属协同催化和微生物酶促过程共同驱动.而在支流及农业密集区,DOM 转化呈现差异(图 8).PH 与 XFH 等农业支流中,DBE 值高于干流上游(8.11),结合其 CHON 类化合物占比升高(GS:31%,PH:33%, XFH:37%)及脱氨反应数量(287 个),表明农业输入 DOM 以含氮有机物(如农药、尿素)为主,其转化以脱氨($-NH_2$)和硝化反应为主导.这与该区域 DOM 分子中氨基糖比例低(1.39%)、NOSC 值偏负(均值-0.50)的特征一致,说明微生物介导的氨基氧化($-NH_2$+2O)加速含氮官能团流失[55].此外,支流 DOM 质荷比(475.97)高于干流(465.19),暗示大分子脂质(11.90%)与木质素(67.31%)在农业径流输入后更易通过脱氢缩合形成高芳香性结构,与支流 H/C 值(1.29~1.39)落入木质素降解区的结果相印证[53].

城市影响河段(如淮南下游)则表现出独特的转化路径,CHOS 化合物占比升至 10.40%,分子反应网络中脱羧(16.84%)与脱水(17.53%)比例高于农业区.FT-ICR MS 数据显示该区域含硫分子丰度增加,结合当地煤炭工业排放特征,证实硫醚氧化为磺酸基是主要路径[56].同步发生的深度氧化(+3O)与过氧化反应(+H_2O_2)等氧化反应数量达 1015 个,可能源于城市污水携带的 Fe^{2+}/H_2O_2 体系通过芬顿反应催化自由基断键[57-58],此过程得到 AI_{mod} 指数空间差异的支持.尽管全流域 AI_{mod} 无差异($P>0.05$),但城市段检测到更高比例的稠环芳香烃(3.00%),说明 PAHs 氧化开环与脂肪链脱氢芳构化存在动态平衡,与工业区光催化-金属协同作用增强密切相关[59-60].农业-城市过渡带(如干流下游)呈现混合转化特征.CHO 类化合物占比从上游 55.24%降至下游 46.19%,而 CHONS 分子式反应数量增加(1.38%),表明外源污染物输入引发硫氮共代谢.此区域 DOM 分子中同时检测到脱甲基化(23.7%)与还原反应(2.88%)产物,可能与沉积物缺氧区硫酸盐还原菌介导的硫/氮官能团转化有关[54,61].工业输入的高氧化态有机物与农业源的易降解组分共存,形成“光-微生物协同转化”特征:在光照充足的浅表水体中,PAHs 经光催化开环生成羧酸类小分子,同时微生物优先降解农业输入的碳水化合物,导致 DOM 整体呈现“高活性、低腐殖化”的过渡态特征.

基于上述研究内容,依据农业支流、城市段、过渡带、全流域四类区域提出差异化面源污染管理措施.(1)农业主导支流(如淠河、西淝河)需重点控制含氮有机物输入,基于 CHON 类化合物脱氨主导机制,建议推行缓释肥替代传统氮肥、构建河岸生态拦截带,利用植物-微生物联合作用强化氨基氧化过程,减少活性氮向水体释放[55,62];(2)城市工业密集河段(如淮南下游)应针对 CHOS 高占比特征,优先管控煤炭工业含硫废水,通过催化氧化工艺促进硫醚向磺酸基的定向转化[56,63];(3)农业-城市过渡带需重视 DOM 多路径耦合效应,基于“木质素-脂质-蛋白质”组分增强的特征,可通过人工湿地构建增强脱甲基化与还原反应的协同作用,促进 DOM 碳骨架重组并降低其生物毒性;(4)全流域尺度上,应依据 DOM 的 NOSC 与 AI_{mod} 的空间差异,优化土地利用结构,阻断 PAHs 光催化开环产物与工业重金属的络合迁移,从而缓解复合污染风险.

4 结论

4.1 淮河流域 DOM 受农业支流陆源输入与城市干流微生物降解的协同作用影响.PARAFAC 模型共解析出三种化学组分,C1 为 UV 类腐殖质,C2 为陆源胡敏酸,C3 为类色氨酸.受人为扰动和土地利用的影响,水体中腐殖质组分荧光强度显著高于蛋白质组分(P<0.05).荧光参数结果表明,水体 DOM 来源呈现陆源输入与微生物活动共同作用的特征.BIX 值表明自生源影响较大,FI 和 HIX 值反映 DOM 中腐殖质前体物质与易降解组分的混合特征,受人为扰动影响显著.

4.2 DOM 分子组成呈现“煤-粮”产业交互印记,上游农业区 CHO 类化合物占比 55%,以木质素(60%)和脂质(18%)为主,反映了农业活动与土壤有机质淋失;淮南段受煤炭工业影响,CHOS 占比升至 18%,且检测到稠环芳烃及磺酸基特征分子,直接关联洗煤废水含硫有机物输入.支流 CHON 类分子比例(PH:36%,XFH:37%)高于干流(31%),揭示农业面源氮素与工业硫污染的耦合效应.

4.3 淮南段工业区 DOM 转化以“光催化-金属”协同驱动为特征,PAHs 氧化开环(氧化反应 1015 个)与脂肪链脱氢芳构化(DBE 值升高至 9.20)受煤炭区 Fe^{2+}/H_2O_2 芬顿反应主导;同时,CHOS 分子中硫醚通过脱水(17.53%)与脱羧(16.84%)转化为磺酸基,表明工业含硫废水排放是主要驱动力.该段 DOM 呈现高芳香性、低氧化态特征,淮河流域煤粮复合区外源性 DOM 输入具有成分复杂、高芳香性、富硫氮、多源混合的特征.

4.4 基于 DOM 空间分异提出分区管控策略,在农业主导支流建议推行缓释肥替代传统氮肥,抑制脱氨衍生的活性氮释放;在城市工业密集段优先管控煤炭工业含硫废水,建议采用催化氧化工艺,促进硫醚向磺酸基的定向转化;在农业-城市过渡带基于“木质素-脂质-蛋白质”组分增强的特征,构建阶梯式人工湿地,促进 DOM 碳骨架重组并降低其生物毒性;在全流域尺度依据 NOSC 与 AI_{mod} 的空间差异,优化土地利用结构,缓解复合污染风险.

参考文献:

[1] 刘 冰,陈燕敏,时凯歌,等.基于可解释机器学习的地表水 DOM 光化学性质预测 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3925-3934.
Liu B, Shi K G, Chen Y M, et al. Prediction of DOM photochemical properties in surface water based on interpretable machine learning [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3925-3934.

[2] 程 艳,胡 霞,杜加强,等.西北内陆河城区段入河水体 CDOM 三维荧光光谱特征 [J]. 中国环境科学, 2018,38(7):2680-2690.
Cheng Y, Hu X, Du J Q, et al. Characteristics of three-dimensional fluorescence on CDOM of the sewage into city segment of a typical northwest inland river [J]. China Environmental Science, 2018,38(7):2680-2690.

[3] Gong C, Jiao R, Yan W, et al. Enhanced chemodiversity, distinctive molecular signature and diurnal dynamics of dissolved organic matter in streams of two headwater catchments, Southeastern China [J]. Water research, 2022,211:118052.

[4] 高静湉,汤世科,刘文理,等.不同类型湖泊 DOM 光谱特征及来源的季节性变化 [J]. 环境科学, 2025,46(4):2154-2164.
Gao J T, Tang S K, Liu W L, et al. Seasonal variation in DOM spectral characteristics and sources in different types of lakes [J]. Environmental Science, 2025,46(4):2154-2164.

[5] 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.

[6] 袁冬海,王家元,王昊天.径流雨水中溶解性有机质特征演化及其对典型污染物迁移和生物有效性的影响 [J]. 生态学报, 2019,39(22):8404-8415.
Yuan D H, Wang J Y, Wang H T. Study of characteristics of DOM in urban runoff in Beijing and the mechanism with typical heavy metal [J]. Acta Ecologica Sinica, 2019,39(22):8404-8415.

[7] Pipko I, Pugach S, Shcherbakova K, et al. Optical signatures of dissolved organic matter in the Siberian Rivers during summer season [J]. Journal of Hydrology, 2023,620:129468.

[8] 曹佳锐,龚可杨,别宇静,等.水土保持林恢复土壤可溶性碳氮组分动态与三维荧光特征分析 [J]. 生态学报, 2021,41(19):7679-7688.

Cao J R, Gong K Y, Bie Y J, et al. Analysis of dynamics of soil dissolved carbon and nitrogen fractions and its three-dimensional fluorescence characteristics during restoration of soil and water conservation forests [J]. Acta Ecologica Sinica, 2021,41(19):7679−7688.

[9] Yang Y Y, Tfaily M M, Wilmoth J L, et al. Molecular characterization of dissolved organic nitrogen and phosphorus in agricultural runoff and surface waters [J]. Water research: A journal of the international water association, 2022, 219:118533.

[10] 文　玲.城市生活污水中 DOM 的光谱/分子特征及其与微生物群落组成的关系 [D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2023.
Wen L. Spectral and molecular characteristics of DOM in municipal domestic wastewater and its relationship with microbial community composition [D]. Yangling: Northwest A&F university, 2023.

[11] 张　鹏.深圳市茅洲河沉积物溶解性有机质化学多样性研究 [D]. 兰州:西北师范大学, 2021.
Zhang P. Chemical diversity of dissolved organic matter in sediments of Maozhou River, Shenzhen [D]. Lanzhou: Northwest normal university, 2021.

[12] 冯嘉靖.FT-ICR MS 解析水中 DOM 化学多样性及分子转化特性 [J]. 实验技术与管理, 2023,40(3):21−25,36.
Feng J J. Chemical diversity and molecular transformation characteristics of DOM in water by FT-ICR MS [J]. Experimental Technology and Management, 2023,40(3):21−25,36.

[13] 张海强,高良敏,葛　娟,等.淮河流域安徽段水体和沉积物微塑料赋存特征及风险评估 [J]. 环境科学, 2023,44(9):5036−5045.
Zhang H Q, Gao L M, Ge Q, et al. Occurrence characteristics and risk assessment of microplastics in water and sediments of Anhui section of huaihe river basin [J]. Environmental Science, 2023,44(9):5036−5045.

[14] 刘　春,曹　亮.安徽省煤炭资源开发利用水平调查及问题分析 [J]. 中国煤炭, 2024,50(8):20−25.
Liu C, Cao L. Survey and problem analysis of coal resources development and utilization level in Anhui [J]. China Coal, 2024, 50(8):20−25.

[15] Wang L Q, Han X X, Zhang Y Y, et al. Impacts of land uses on spatio-temporal variations of seasonal water quality in a regulated river basin, Huai River, China [J]. The Science of the Total Environment, 2022,857:159584.

[16] Luan L L, Gao L M, Chen X D, et al. Rotifer distribution patterns in relation to dissolved organic matter in the middle reaches of Huai River Basin during the dry season [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023,30(45):101133−101150.

[17] Heo J, Yoon Y, Kim D H, et al. A new fluorescence index with a fluorescence excitation-emission matrix for dissolved organic matter (DOM) characterization [J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(43):20270−20282.

[18] Cai X, Lei S, Li Y, et al. Humification levels of dissolved organic matter in the eastern plain lakes of China based on long-term satellite observations [J]. Water Research, 2024,250:120991.

[19] Lakshmi A G S, Saravanakumar M P. Ageing behavior of starch-based food packaging bioplastics in riparian sediments and sediment-derived dissolved organic matter in the soil environment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,480:135778.

[20] Hu A, Choi M, Tanentzap A J, et al. Ecological networks of dissolved organic matter and microorganisms under global change [J]. Nature Communications, 2022,13(1):3600.

[21] Kellerman A M, Dittmar T, Kothawala D N, et al. Chemodiversity of dissolved organic matter in lakes driven by climate and hydrology [J]. Nature Communications, 2014,5(1):3804.

[22] Liu M, Tan Y, Fang K, et al. Diverse molecular compositions of dissolved organic matter derived from different composts using ESI FT-ICR MS [J]. Journal of Environmental Sciences, 2021,99:80−89.

[23] Lv J, Zhang S, Wang S, et al. Molecular-scale investigation with ESI-FT-ICR-MS on fractionation of dissolved organic matter induced by adsorption on iron oxyhydroxides [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(5):2328−2336.

[24] Bahureksa W, Young R B, Mckenna A M, et al. Nitrogen enrichment during soil organic matter burning and molecular evidence of maillard reactions [J]. Environmental Science & technology, 2022,56(7):4597−4609.

[25] Hemmler D, Roullier-Gall, Chloé, Marshall J W, et al. Evolution of complex maillard chemical reactions, resolved in time [J]. Scientific Reports, 2017,7(1):3227.

[26] 王珊珊,桑冬玲,刘　强,等.徒骇河典型断面 DOM 特征及重金属结合能力 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4398−4409.
Wang S S, Sang D L, Liu Q, et al. Characterization of dissolved organic matter and its heavy metal binding potential at typical cross-sections of the Tuhai River [J]. China Environmental Science, 2025, 45(8):4398−4409.

[27] 赖先强,高　博,徐东昱.长江流域水体溶解性有机质组分特征及其影响因素研究进展 [J]. 环境科学, 2025,46(5):2719−2731.
Lai X Q, Gao B, Xu D Y. Research progress on component characteristics and influencing factors of dissolved organic matter in water bodies of the Yangtze River basin [J]. Environmental Science, 2025,46(5):2719−2731.

[28] 麦文菲,马健荣,张　静,等.三峡库区溶解性有机质空间分布特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2025,46(4):2145−2153.
Mai W F, Ma J R, Zhang J, et al. Characterization of spatial distribution and source analysis of dissolved organic matter in the three gorges reservoir area [J]. Environmental Science, 2025,46(4): 2145−2153.

[29] 宁成武,包　妍,黄　涛,等.夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化 [J]. 环境科学, 2021,42(8):3743−3752.
Ning C W, Bao Y, Huang T, et al. Sources and spatial variation of dissolved organic matter in summer water of inflow rivers along Chaohu lake watershed [J]. Environmental Science, 2021,42(8):3743−3752.

[30] Fellman J B, D'Amore D V, Hood E, et al. Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter in forest and wetland soils from coastal temperate watersheds in southeast Alaska [J]. Biogeochemistry, 2008,88(2):169−184.

[31] 李梦雅,宋钰莹,张晓岚,等.蛋白类有机质在水厂各处理单元中的去除特性 [J]. 环境科学, 2021,42(7):3348−3357.
Li M Y, Song Y Y, Zhang X L, et al. Removal behavior of protein-like dissolved organic matter during different water treatment processes in full-scale drinking water treatment plants [J]. Environmental Science, 2021,42(7):3348−3357.

[32] Graeber D, Gelbrecht J, Pusch M T, et al. Agriculture has changed the amount and composition of dissolved organic matter in Central European headwater streams [J]. Science of the Total Environment, 2012,438:435−446.

[33] Yang X L, Yu X B, Cheng J R, et al. Impacts of land-use on surface waters at the watershed scale in southeastern China: Insight from fluorescence excitation-emission matrix and PARAFAC [J]. Science of the Total Environment, 2018,627:647−657.

[34] 卢艳敏,张靖天,张新波,等.巢湖沉积物中有机磷的生物可利用性研究 [J]. 环境工程技术学报, 2020,10(2):197−204.
Lu Y M, Zhang J T, Zhang X B, et al. Bioavailability of organic phosphorus in Lake Chaohu sediments [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020,10(2):197−204.

[35] 俞晓琴,孟先强,吴华武,等.青海湖流域有色可溶性有机物来源与特征分析 [J]. 环境科学, 2022,43(2):826−836.
Yu X Q, Meng X Q, Sun H W, et al. Source and optical dynamics of

chromophoric dissolved organic matter in the watershed of lake Qinghai [J]. Environmental Science, 2022,43(2):826−836.

[36] 张柳青,彭 凯,周 蕾,等.南水北调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征 [J]. 环境科学, 2019,40(7):3018−3029.
Zhang L Q, Peng K, Zhou L, et al. Characterizing chromophoric dissolved organic matter in key lakes in the middle reaches of the east route of the south-north water diversion project [J]. Environmental Science, 2019,40(7):3018−3029.

[37] 蒋浩男.净水厂滤池反冲洗水特征规律及回用技术研究 [D]. 苏州: 苏州科技大学, 2023.
Zhang H N. Water purification plant filter backwashwatercharac teristics law and reuse technology research [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2023.

[38] 顾 昕.稳定同位素淮河流域王蚌区间农业非点源污染溯源定量研究 [D]. 淮南:安徽理工大学, 2021.
Gu X. Quantitative study on the source tracing of agricultural non-point pollution in wangbeng area of Huainan river basin [D]. Huainan: Anhui university of science and technonlgy, 2021.

[39] 姜 婷,马 腾,彭子琪,等.围垦区与湖区沉积物磷形态赋存特征及吸附能力的对比研究——以江汉平原沉湖湿地为例 [J]. 湖泊科学, 2025,37(2):446−456.
Jiang T, Ma T, Peng Z Q, et al. Occurrence characteristics and adsorption capacities of phosphorus speciation in sediments of land reclamation and lake areas: A study of Lake Chenhu Wetland in Jianghan Plain, China [J]. Journal of Lake Sciences, 2025,37(2):446−456.

[40] Zhang Y, Cai S, Yuan H, et al. Molecular transformation and bioavailability of dissolved organic nitrogen in sewage sludge under hydrothermal treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,457: 141330.

[41] Hu A, Li L, Huang Y, et al. Photochemical transformation mechanisms of dissolved organic matters (DOM) derived from different bio-stabilization sludge [J]. Environment International, 2022,169:107534.

[42] Borowska E, Bourgin M, Holleder J, et al. Oxidation of cetirizine, fexofenadine and hydrochlorothiazide during ozonation: Kinetics and formation of transformation products [J]. Water Research, 2016,94: 350−362.

[43] Coelho A D, Sans C, Agüera A, et al. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment [J]. Science of the Total Environment, 2009,407(11):3572−3578.

[44] 张万里,程方奎,朱敬林.污水处理厂臭氧处理单元中溶解性有机质的转化特性 [J]. 工业水处理, 2025,45(6):150−158,233.
Zhang W L, Cheng F K, Zhu J L. Transformation characteristics of dissolved organic matter in ozone treatment unit of wastewater plants [J]. Industrial Water Treatment, 2025,45(6):150−158,233.

[45] Huguet A, Vacher L, Stéphane R, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. Organic Geochemistry, 2009,40(6):706−719.

[46] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2002,36(4):742−746.

[47] Xu G, Zhi Z, Li Z, et al. Attribution of sediment changes and influencing factors of microbial communities in sediment in the Wuding River basin of the Yellow River [J]. Catena, 2025,249:108626.

[48] Liu M, Li T, Wang Z, et al. Effect of aeration on water quality and sediment humus in rural black-odorous water [J]. Journal of Environmental Management, 2022,320:115867.

[49] Amaral V, Santos E J, Ortega T ,et al.Dissolved organic matter distribution in the water column and sediment pore water in a highly anthropized coastal lagoon (Mar Menor, Spain): Characteristics, sources, and benthic fluxes [J]. Science of the Total Environment, 2023,896:165264.

[50] 赵同谦,李 鹏,郤 超,等.煤生物成气过程中溶解性有机物的光谱特征研究 [J]. 煤炭学报, 2017,42(S2):525−534.
Zhao T Q, Li P, Tai C, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter in the process of coal gasification by microorganism [J]. Journal of China Coal Society, 2017,42(S2):525−534.

[51] 李文儒,陈 财,万洁婷,等.长三角典型城郊流域溶解性有机质的分子特征:以浙江樟溪为例 [J]. 湖泊科学, 2024,36(2):477−486.
Li W R, Chen C, Wan J T, et al. Molecular characteristics of dissolved organic matter in a typical peri-urban watershed in the Yangtze River Delta: A case study of Zhangxi watershed in Zhejiang province [J]. Journal of Lake Science, 2024,36(2):477−486.

[52] Wu Y, Koch B, Wang X, et al. Molecular composition of dissolved organic matter in the Changjiang (Yangtze River) – Imprints of anthropogenic impact [J]. Frontiers in Marine Science, 2022:980176.

[53] Ning C, Sun S, Gao Y, et al. Characterization of natural and anthropogenic dissolved organic matter in the yangtze river basin using FT-ICR MS [J]. Water Research, 2025,268:122636.

[54] 庞 宇.三峡库区干支流排蓄水时期溶解有机质来源、组成及其调控因素 [D]. 杭州:浙江大学, 2021.
Pang Y. The source, composition and control factors of dissolved organic matter of the Three Gorges Reservoir [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.

[55] Xu D, Zhao M, Sun J, et al. Nitrogen migration and transformation in gasification chars prepared from torrefied fiberboard [J]. Journal of the Energy Institute, 2025,118:101946.

[56] 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.

[57] Chen S, Xie Q, Su S, et al. Source and formation process impact the chemodiversity of rainwater dissolved organic matter along the Yangtze River Basin in summer [J]. Water Research, 2022,211: 118024.

[58] Mostofa K M G, Sakugawa H .Simultaneous photoinduced generation of Fe^{2+} and H_2O_2 in rivers:An indicator for photo-Fenton reaction [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016,47:34−38.

[59] Tay K S, Rahman N A, Abas M R B. Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation [J]. Chemosphere, 2010,81(11):1446−1453.

[60] Jackulin F, Senthil K P, Chitra B, et al. A review on recent advancements in the treatment of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) using sulfate radicals based advanced oxidation process [J]. Environmental Research, 2024,253:119124.

[61] Li S, Harir M, Bastviken D, et al. Dearomatization drives complexity generation in freshwater organic matter [J]. Nature, 2024,628(8009): 776−781.

[62] Han S W, Yoshikuni Y. Microbiome engineering for sustainable agriculture: using synthetic biology to enhance nitrogen metabolism in plant-associated microbes [J]. Current Opinion in Microbiology, 2022, 68:102172.

[63] Liu J, Jiang J, Jiang C, et al. Desulfurization mechanism of high-sulfur coal by heating reduced iron powder and magnetic separation [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,370:133254.

作者简介： 刘彦君(1997−),男,天津人,安徽理工大学,博士研究生,主要从事水污染控制及污水资源化技术、面源污染控制、碳排放管理、碳汇计量评估、碳中和技术开发、环境规划管理与评价以及环境技术开发等研究工作.发表论文 6 篇.2810587597@qq.com.