

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2023.03.006

# 溶解性有机质对低影响开发设施运行影响的研究进展

李家科<sup>1,2,3</sup>, 晁森豪<sup>2,3</sup>, 段小龙<sup>2,3</sup>

1. 水利水电国家级实验教学示范中心(西安理工大学), 陕西 西安 710048;
2. 西安理工大学水利水电学院市政与环境工程系, 陕西 西安 710048;
3. 西安理工大学省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室, 陕西 西安 710048)

**摘要:**低影响开发(LID)设施在治理城市内涝和径流污染中发挥重要作用,在我国海绵城市建设中应用广泛。溶解性有机质(DOM)是一类具有较强的吸附、络合作用的溶解态物质,其质量占比高达径流污染物的50%以上。为阐明DOM对LID设施运行的影响,结合国内外研究现状及进展,综述DOM自身性质及其对LID设施中重金属(HMs)、持久性有机物(POPs)的归趋以及对微生物环境的影响,指出DOM会通过吸附、络合与HMs、POPs作用,造成LID设施填料吸附位点饱和、填料堵塞、微生物相对丰度(RAs)改变等。本研究旨在为LID设施设计和运行优化提供参考。

**关键词:**溶解性有机质;低影响开发;重金属;持久性有机物

**中图分类号:**X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2023)03-0043-12

**Influence of dissolved organic matter on operation of low impact development facilities** // LI Jiak<sup>1,2,3</sup>, CHAO Senhao<sup>2,3</sup>, DUAN Xiaolong<sup>2,3</sup> (1. National Demonstration Center for Experimental Water Resources and Hydro-electric Engineering Education (Xi'an University of Technology), Xi'an 710048, China; 2. Department of Municipal and Environmental Engineering, School of Water Resources and Hydropower, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 3. State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an, 710048, China)

**Abstract:** Low impact development (LID) facilities are considered significant in controlling urban waterlogging and runoff pollution, which are extensively used in the sponge city construction in China. Dissolved organic matter (DOM) is a kind of dissolved substances with strong adsorption and complexation, accounting for more than 50% of runoff pollutants. For the purpose of exploring the influence of DOM on LID facilities, the properties of DOM itself, the effect of DOM on heavy metals (HMs) and persistent organic pollutants (POPs) in LID facilities as well as its impact on microbial environment were summarized in this paper with the latest research status quo and progress at home and abroad. It is pointed out that DOM will interact with HMs and POPs through adsorption and complexation, resulting in saturation of media adsorption sites in LID facilities, blockage of media, and changes in microbial relative abundances (RAs), etc. This study is expected to provide optimization reference for the design and optimization operation LID facilities.

**Key words:** dissolved organic mater; low impact development; heavy metals; persistent organic pollutant

低影响开发(low impact development, LID)作为近年来国内外应用广泛的城市雨洪管理技术,可在最低限度影响城市发展的前提下,一方面通过优化透水格局达到减少不透水面的目的<sup>[1]</sup>,另一方面利用填料层、微生物、植物等共同作用去除雨水径流污染物,对城市径流水量和水质有着良好的调理功效<sup>[2-3]</sup>。LID设施建造运行费用较高,长期运行下易受到污染物累积污染,从而造成其运行不稳定和使

用寿命缩短。开展有关LID设施内部污染物累积迁移相关研究,可为提高LID设施使用寿命提供参考和依据<sup>[4]</sup>。

城市雨水径流中含有多种污染物,包括溶解性有机质(DOM)、悬浮物、病原菌、重金属(HMs)、营养物等。目前,关于LID设施对常规污染物的净化效果和机理研究较多,如LID设施对TSS、TP、凯氏氮(KN)、HMs去除率分别可达到95%、70%~

85%、55% ~ 65% 和 90%<sup>[5-7]</sup>,但对 DOM 的相关研究却相对缺乏。

近年来,径流中 DOM 因其复杂的组成、结构和环境行为引起了人们的关注。DOM 是指存在于各种天然水体(如河流、湖泊、海洋、地下水、雨水等)中,可以通过 0.45 μm 滤膜的天然有机质混合物,其组分包括腐殖酸、富里酸以及各种亲水性有机酸、羧酸、氨基酸、碳水化合物等,主要存在形式有溶解性有机碳(DOC)、溶解性有机氮(DON)和溶解性有机磷(DOP)<sup>[8]</sup>。区别于常规污染物,DOM 包含多种反应性官能团,如羧基、苯酚、胺或硫醇,可作为 HMs、持久性有机污染物(POPs)的配体,与 HMs、POPs 复合并影响其迁移和归趋<sup>[9]</sup>。研究发现 DOM 还会影响水生生态系统的水质和营养状况,在致癌和致突变消毒副产物(DBPs)的形成中发挥作用,参与汞等有毒物质的运输和反应,作为氮、磷营养元素的良好载体,将其带入水体造成水体富营养化<sup>[10-12]</sup>。目前对 DOM 研究主要集中在利用 DOM 提取土壤中污染物从而进行土壤修复<sup>[13-14]</sup>,对 DOM 滞留在 LID 设施中所产生的影响研究较少。实际上,DOM 进入 LID 设施后,一方面通过改变土壤 pH、络合作用等与 HMs、POPs 等发生作用从而影响其溶解、吸附、迁移和转化等;另一方面 DOM 中有些化学物质对微生物具有潜在的毒性,对土壤酶活性、土壤呼吸、生物量、群落结构和生物多样性等造成危害,从而对 LID 设施的处理效果、使用寿命造成威胁<sup>[15]</sup>。本文旨在对 DOM 的性质、溯源表征方法以及 DOM 在 LID 设施中的环境行为研究进展进行综述,探讨 DOM 在 LID 设施中的去除以及对其他污染物的去除、归趋和对 LID 设施填料、微生态环境的影响作用,从而为 LID 设施优化设计和运行提供参考。

## 1 DOM 溯源与表征方法

### 1.1 LID 设施 DOM 溯源研究进展

城市径流 DOM 主要成分为腐殖质,包含胡敏酸(HA)、富里酸(FA)等(占 DOM 总量的 50% ~ 70%),除此之外还有部分类氨基酸类、类蛋白类等<sup>[16-17]</sup>。DOM 来源不同,其构成组分也不同,与污染物及微生物的作用亦存在差异,从而影响污染物溶解、吸附、迁移和转化<sup>[18-19]</sup>。LID 设施中 DOM 的来源通常包括外源性 DOM 和内源性 DOM。外源性 DOM 一般由城市雨水径流挟带进入,通常来源于陆生植物代谢和生物残体,其主要成分为 HA 和 FA;内源性 DOM 由 LID 设施中植物腐败、根系分泌、微生物代谢产生,其成分主要为类蛋白类和类氨基酸类<sup>[20-23]</sup>。探明 LID 设施中 DOM 的来源对提高 LID 设施的净化作

用和延长 LID 设施使用寿命有着重要意义。

对 DOM 的溯源有多种方法,目前应用较为广泛的是三维荧光光谱法(3D-EEMs)和平行因子分析(PARAFAC)结合分析法,以不同波长处的激发波(EX)和发射波(EM)的荧光强度比值作为评判 DOM 内、外源性的指数,如腐殖化指数(HIX)是 EX 为 255 nm 时,EM 在 435 ~ 480 nm 与 300 ~ 345 nm 处荧光强度的比值;荧光指数(FI)是 EX 为 370 nm 时,EM 在 470 nm 和 520 nm 处荧光强度比值;自生源指数(BIX)是 EX 为 310 nm 时,EM 在 380 nm 与 430 nm 处荧光强度比值。以 HIX 和 FI 表示腐殖程度和来源,以 BIX 表示 DOM 的自生来源的相对贡献<sup>[24-25]</sup>。FI、HIX、BIX 的数值范围和 DOM 特性如表 1 所示。

表 1 HIX、FI、BIX 的数值范围和 DOM 特性

Table 1 Value related areas and DOM characteristics of HIX, FI and BIX

参数类型	数值范围	DOM 特性及来源
HIX 值	>16	含有大量腐殖质(外源性) <sup>[26]</sup>
	>6 ~ 10	含有较多腐殖质,且有少量原生有机组分(外源性为主)
	>4 ~ 6	含有少量腐殖质和较多的原生有机组分(内源性为主)
FI 值	≤4	微生物代谢或者植物根系分泌产生(内源性)
	>1.9 <1.4	腐殖化程度低,由微生物代谢产生(内源性) <sup>[27]</sup> 具有显著的腐殖化特征(外源性)
BIX 值	>1	存在较多的自生源组分 <sup>[28]</sup>
	0.6 ~ 0.7	DOM 中自生组分比较少

### 1.2 DOM 表征方法

通过溯源方法可以简单地说明 DOM 的内源性与外源性成分含量,但是对于其具体的官能团成分、对微生物的影响、对 DBPs 生成的潜力以及各种成分 DOM 的具体含量则需要进一步表征。DOM 作为络合剂,在经过 LID 处理后整个过程中会产生许多影响。如:①影响 LID 设施中重金属和有机污染物的形态和分布,从而影响 LID 设施的使用寿命;②DOM 作为微生物的能量来源,在微生物新陈代谢作用下改变 DOM 组成成分;③经 LID 设施处理后的雨水入渗补充地下水或者流出汇入水源,当含 DOM 的雨水经过消毒处理时,DOM 作为 DBPs 的前体会产生大量有害 DBPs,严重危害用水健康<sup>[29-32]</sup>。检测表征 DOM 主要成分后采取相对措施对解决以上问题具有重大意义。

DOM 表征的主要方法有:预处理分级表征、紫外-可见吸收光谱表征(UV-Visible)、3D-EEMs。预处理分级表征又分为物理分级法、化学分级法,主要是通过物理或者化学方法将 DOM 分为憎水中性物质、憎水碱性物质、憎水酸性物质、弱憎水酸性物质

和亲水物质等组分进行研究<sup>[33]</sup>。UV-Visible 以 UV<sub>254</sub> (254 nm 处吸光度) 和溶解性有机碳 (DOC) 作为参数,但是 UV<sub>254</sub> 和 DOC 仅能简单地量化 DOM,无法探究其官能团特性以及对 DBPs 生成的影响等。研究发现,利用单波长或者多波长测量的吸光度值加以转换可以用来作为 DOM 的反应指标,尤其是加氯消毒后 DBPs 生成势的有效指标,如特征紫外吸光度 SUVA<sub>254</sub>、对数转换吸收光谱斜率  $S_{\lambda_1-\lambda_2}$ 、吸光度值比率、紫外吸光度值差分  $\Delta A$  等<sup>[34]</sup>。以上表征方法存在无法准确分析成分、表征范围窄等缺点,三维荧光光谱法 (3D-EEMs) 在 DOM 表征方面简单灵敏,荧光光谱能提供 DOM 的分子结构功能和分子内与分子间的反应构象,因此可用于提取大量有关 DOM 化学特征的信息。各表征方法汇总见表 2。

表 2 DOM 不同表征方法特点

Table 2 Characteristics of different characterization methods of DOM

表征方法	表征 DOM 的特征	优点	缺点
物理分级法	不同分子量范围 DOM、DOC、UV <sub>254</sub> 变化	操作简单,对分子量梯度范围内的有机物变换能进行整体量化	不能反映 DOM 官能团及其活性点位信息
化学分级法	不同分馏组分的 DOC、UV <sub>254</sub> 变化	为不同化学组分的深入研究提供可行性	操作过程复杂,影响因素大
特征紫外吸光度 SUVA <sub>254</sub> 表征法	芳香性的变化,指示 DBPs 生成量	很好地体现 DOM 芳香性,测量值通常可以作为 DBPs 生成势的有效指标	对有机物高度依赖,结果往往偏差较大
对数转换吸收光谱斜率表征法	分子量、氧化程度、DBPs 生成量	操作简单,成本少,不同波段可以从不同层面表现分子量大小、抗氧化性、生成 DBPs 潜力等	仅限于实验范围
吸光度值比率表征法	芳香性、分子量大小变化、表征腐殖质	能成为腐殖质或者芳香性的替代指标	适用范围窄
紫外吸光度差值表征法	表征 DBPs 生成量	表征 DOM 和 DBPs 的生成量指标,准确性较高	缺乏全面应用实例
三维荧光光谱表征法	DOM 对应的具体物质,如蛋白质、腐殖质、氨基酸等	简单灵敏,可提供大量有关 DOM 化学特征的信息和荧光组分强度变化,可定量揭示 DOM 性质及含量变化	荧光特征不能直接提供有机物实际浓度,荧光特性会受条件影响

表 3 EEM 图谱解析方法

Table 3 EEM atlas analysis method

图谱解析方法	特点	缺点
峰值拾取法 (PP)	每种类型的有机物在荧光图中都有自己独特的位置,有机物分子量不同会对亲疏水性造成影响,而亲疏水性会影响其峰的分布。通过对 EEM 图谱中峰的读取从而了解 DOM 的类型及性质	荧光光谱包含大量数据以及峰,峰之间会发生重叠及峰移现象,这样对读峰造成很大困难,所以直接依靠拾峰法表征污染物比较困难
荧光区域一体化	将 EEM 图谱用几个水平和垂直的线边界划分为五个区域,并被标记为芳香蛋白 I、芳香蛋白 II、HA、FA 和可溶性微生物副产物类	峰叠、峰移以及组分浓度和荧光浓度之间存在非线性现象。FRI 只保留了积分信息,丢失了 EEM 图谱的梯度和峰值强度等信息。分析结果有一定的局限性
分析法 (FRI)	通过对区域体积分和和荧光响应百分比来描述 DOM 的组成	
主成分分析法 (PCA)	将大量相关变量用几个无关的变量替代,降低数据维数,同时尽可能保留数据集中的变量。利用 DOM 的荧光成分和其他水质参数作为输入,以每个 EX/EM 对作为基础组成了具有数千维的最终矩阵,通过分析矩阵可得 DOM 特征。PCA 是分析膜污染的常用方法	分析缺乏普遍性,一般需要和其他参数相结合
平行因子分析法 (PARAFAC)	平行因子分析法是处理 EEM 数据最常用的算法。基于最小二乘法的 PARAFAC 可以将荧光信号分解为潜在的单个荧光信号。通过研究每个荧光信号得到其性质和特征	存在光谱性质相似的强相关组分、矩阵效应、瑞利散射和拉曼散射等会影响 PARAFAC 的解析。但 PARAFAC 仍在 EEM 图谱分解中占主导地位

3D-EEMs 因为检测方便、获得数据多、可视化图谱以及多维信息化,目前已经成为 DOM 表征的主要方法<sup>[35-36]</sup>。EEM 光谱由数千个激发/发射 (EX/EM) 对和相应的强度响应组成,包含丰富的信息,所以对光谱的准确有效解析对获取 DOM 信息极为重要<sup>[37]</sup>。最早用于 EEM 图谱解析的是峰值拾取 (peak-picking) 和荧光区域积分法 (FRI),但其只能利用部分数据,从荧光数据集中提取一些主要信息元素进行分析,这种方法较为简单方便,但会损失大量的数据<sup>[38-43]</sup>。为了通过 EEM 光谱了解更多 DOM 信息,研究人员转向了将数据从高维转换为低维或减少变量数量的算法,如主成分分析 (PCA) 和平行因子分析法 (PARAFAC)。这些方法不仅可以进行更详细的定性分析,还可以进行半定量分析<sup>[44-47]</sup>,见表 3。

## 2 LID 设施中 DOM 的去除及影响

HM<sub>s</sub>、POP<sub>s</sub> 具有较强的迁移性和生物累积性, 现有研究已证明其在 LID 设施中滞留会使填料吸附位点饱和从而降低污染物去除能力, 同时会导致 LID 设施使用寿命降低。而 DOM 包含多种反应性官能团, 如羧基、苯酚、胺或硫醇, 可作为 HM<sub>s</sub>、POP<sub>s</sub> 的配体, 与 HM<sub>s</sub>、POP<sub>s</sub> 复合并影响其迁移和归趋, 因此探明其在 HM<sub>s</sub> 和 POP<sub>s</sub> 归趋过程中的影响作用对 LID 设施改良具有重大意义。

### 2.1 LID 设施中 DOM 的去除

雨水污染物被广泛认为是地表水水质恶化的主要原因。大多数雨水处理研究工作都集中在颗粒污染物去除上, 对溶解性有机质去除效果研究较少。但实际上半或者更多的污染物为溶解性污染物, 它们具有更强的流动性和生物利用性<sup>[48]</sup>。颗粒态污染物一般可通过吸附和化学沉淀被生物滞留池去除, 而 DOM 的去除具有一定的挑战性, 因为溶解态的物质不会显著地吸附在生物滞留介质上<sup>[49-50]</sup>。水体中的 DOM 可以通过添加磁加载或砂加载混凝工艺来强化其去除效果, 但是土壤中的 DOM 存在于土壤介质中, 其强化去除就更为麻烦<sup>[51]</sup>。如 Yan 等<sup>[52]</sup>发现溶解性有机磷(DOP)在经过生物滞留池后, 浓度基本没有发生变化, 其入口和出口浓度分别为 0.03 mg/L 和 0.028 mg/L。虽然传统生物滞留设施对 DOM 吸附去除效果不明显, 但是通过改良填料可增加其吸附效果, Yan 等<sup>[52]</sup>利用批量吸附实验进行了改良填料去除 DOP 实验, 发现经明矾改良后 WTR-BSM 填料生物滞留设施对六磷酸肌醇 IHP 和一磷酸腺苷 AMP(DOP 最常见的两种形式)去除率分别提高了 26 倍和 7 倍。高续涛等<sup>[53]</sup>进行改良填料人工湿地溶解性有机碳(DOC)去除研究, 发现人工湿地对 DOC 去除率在 52% ~ 60%, 不同填料和深度对 DOC 去除率有所差异, 具体见表 4 所示。Sountharajah 等<sup>[54]</sup>利用无烟煤填料进行 DOC 去除实验, 发现其对 DOC 去除率可达到 78%。溶解性有机氮(DON)在活性炭、石英砂、椰壳等填料上的吸附量均较小, 生物转化是去除雨水 DON 的有效方法, 通过氨化作用、硝化作用以及反硝化作用去除, 研究发现雨水中可生物降解 DON 占 TN 的 45% ~ 70%<sup>[55]</sup>, 生物滞留池中氨化作用发生在植物土壤层, 将 DON 转化为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 之后吸附在生物滞留设施下层填料上通过硝化反硝化作用去除生成的铵<sup>[56]</sup>。

综上, DOC、DOP 主要通过吸附作用去除, DON 主要通过生物降解去除。通过优化生物滞留设施填料可以强化对 DOP 和 DOC 的去除效果; 对于 DON

的去除可以通过调整生物滞留设施淹没区等优化其结构实现。雨水径流中 DOM 通过生物滞留设施后被去除, 但实际上 DOM 吸附残留在生物滞留设施中, 长期累积会影响生物滞留设施对其他污染物的去除效果、堵塞填料, 甚至影响微生物环境损害生物滞留设施的使用寿命, 所以 DOM 对 HM<sub>s</sub>、POP<sub>s</sub>、微生物环境的影响作用都需要进行深入研究探讨。

表 4 不同填料不同深度对 DOC 的去除效果

Table 4 Effects of different medias and depths on DOC removal

填料	DOC 消除率%		
	25 cm	45 cm	90 cm
Q-CW(石英砂)	50	53	54
C-CW(焦炭)	50	60	62
CA-CW(焦炭+曝气)	59	62	63

### 2.2 DOM 对 LID 设施中 HM<sub>s</sub> 的去除影响

HM<sub>s</sub> 是道路径流中的主要污染物, 主要来自工业生产、生活垃圾、道路废品和城市地区的其他人类活动<sup>[47,57]</sup>。HM<sub>s</sub> 不易自然降解, 会随着时间的推移而积累进而产生巨大的生态风险<sup>[58]</sup>。雨水径流中大部分以颗粒形式存在的 HM<sub>s</sub> 通过沉淀、过滤而被 LID 设施截留, 而溶解 HM<sub>s</sub> 则被吸附或被植物吸收<sup>[48,59-60]</sup>。DOM 具有较强的吸附性, 可以作为 HM<sub>s</sub> 的“配位体”或者“载体”, 颗粒态的 HM<sub>s</sub> 可以与 DOM 络合形成 DOM-HM<sub>s</sub> 络合物, 迁移性强的 DOM 将 DOM-HM<sub>s</sub> 络合体带出 LID 设施, 进入地下水或者地表水源; 迁移性弱的 DOM-HM<sub>s</sub> 络合体则会吸附到填料上, 一部分被生物降解或者被植物根系吸收从而通过收割植物去除, 另一部分则会残留在 LID 设施中发生累积效应, 对 LID 设施的净化效果和使用寿命造成威胁<sup>[61-62]</sup>。因此, DOM 和 HM<sub>s</sub> 的络合影响着出水水质以及 LID 设施的使用寿命。DOM 对土壤中 HM<sub>s</sub> 吸附的影响主要表现作用有改变土壤理化性质、自身吸附、络合和螯合作用, 如图 1 所示。

a. 改变土壤理化性质。DOM 进入 LID 设施会改变土壤理化性质, 如 pH、温度等。研究表明 DOM 富含憎水性碱, 进入土壤后会引 pH 升高, 可以提高土壤对重金属的吸附能力。这是因为, 一方面土壤环境 pH 增高, 土壤胶体负电荷数量增多, 增加对金属阳离子的吸附能力; 另一方面 pH 升高重金属的形态会发生变化, 更易于生成氢氧化物沉淀<sup>[63-64]</sup>。如 Zhu 等<sup>[65]</sup>利用 origin 软件通过 Ryan-Weber 方程拟合 DOM 与 HM<sub>s</sub> 实验数据, 用 lgK 表示络合次数, 发现在 pH 值在从 5 增加到 8 的过程中各种组分的 DOM 与 Cu、Zn 的 lgK 呈现增加趋势, 在 pH 值大于 9 时逐渐下降, 这可能是由于实际 DOM

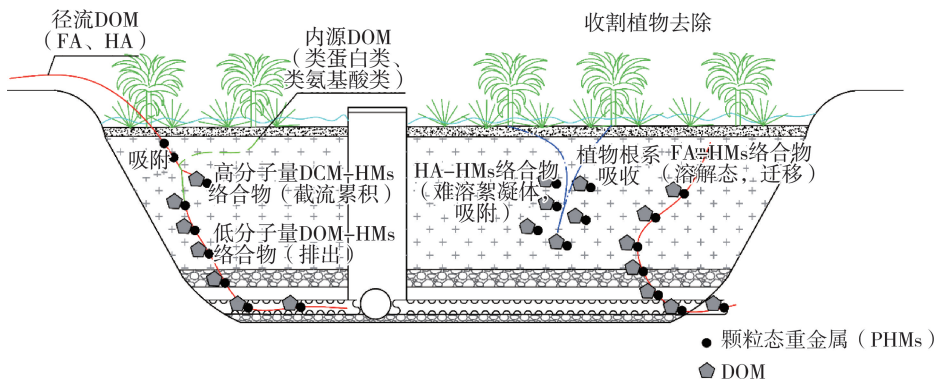


图1 生物滞留设施中 DOM-HMs 作用

Fig.1 DOM-HMs action in bioretention facilities

存在多重荧光组分和模型假设荧光组分与淬灭剂 1:1 的比例所引起的偏差。Hu 等<sup>[66]</sup>发现温度从 15℃ 增加到 30℃ 的过程中, DOM 的腐殖性成分和芳香性成分持续增加, 这表明温度会影响 DOM 的结构从而影响与 HMs 的结合。

**b. 自身吸附。**主要影响因素有 DOM 分子量及其所包含的官能团类型及数量。首先, DOM 分子量越大, 吸附作用越显著, 通常情况下高分子 DOM 意味着具有更多的官能团, 即更多的结合位点。如 HAN 等<sup>[67]</sup>发现, 在前期, 低分子量 (LMW) DOM 具有高度流动性, 高分子量 (HMW) DOM 更倾向于被截留, 而后期两者均显著抑制 DOM 的迁移。后期抑制迁移的原因可能是: ①HMs 和 DOM 之间形成三元络合物, 雨水径流中 HMs、痕量有机化合物与 DOM 同时存在时, HMs 可作为离子桥形成三元络合效应, Sowers 等<sup>[68]</sup>证实,  $Ca^{2+}$  在三元络合中起桥梁作用; ②固相表面静电势的变化; ③通过 DOM 缓冲 pH 值。其次, DOM 许多组分都具有吸附作用, 且不同组分对重金属的吸附-解吸、迁移富集能力不同, 如 DOM 的主要成分—腐殖酸 (HA、FA) 含有官能团多, 带负电荷量大, 对重金属阳离子吸附能力强。Ren 等<sup>[69]</sup>研究表明, 重金属和类腐殖酸类结合能力最强, 类蛋白质物质与  $Cu^{2+}$  的结合更紧密, 而类腐殖酸物质与  $Pb^{2+}$  的结合更快速。

**c. 络合和螯合作用。**Zhang 等<sup>[70-71]</sup>研究表明, FA 具有较强的迁移性, 在吸附 HMs 后呈溶解态, 易于在土壤中运移, 进而被植物根系吸收或者流出水体; 而 HA 与 HMs 结合后形成难溶性絮凝体, 吸附在土壤介质中。含硫类 DOM 与 HMs 形成难溶性的配合物, 降低 HMs 的活性, 从而促进 HMs 的吸附<sup>[72]</sup>。王昊天<sup>[73]</sup>对植草沟和生态混凝土驳岸带中  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  和 DOM 的络合机制做了深入研究, 表明径流雨水在通过生态混凝土驳岸带后, 在微生物和植物根系的分解作用下, 大分子 DOM 被分解, 更加

易于与 HMs 反应。

LID 设施中 HMs 的去除机制与土壤中 HMs 去除机制类似, HMs 通过与 DOM 吸附点位络合从而形成溶解态络合物入渗地下水或者流入别的水源; 或者形成颗粒态络合物滞留在 LID 设施中; LID 设施中的微生物也可通过代谢作用将类腐殖酸类 DOM 转化为类蛋白类 DOM, 从而增强络合效果; 所以, LID 设施后续优化应注意 LID 设施中冬夏季的温差以及 pH 变化对 DOM-HMs 络合的影响, 通过探明 LID 设施中 DOM 成分以明确处理后 HMs 的去向, 建立数学模型模拟其在 LID 设施中的迁移归趋, 防止其对水体的污染或者累积在 LID 设施中对填料和微生物环境造成影响, 从而影响 LID 设施的使用寿命。

### 2.3 DOM 对 LID 设施中 POPs 的归趋影响

持久性有机污染物 (POPs) 是一类具有环境持久性、生物累积性、长距离迁移能力和高生物毒性的特殊污染物<sup>[74]</sup>。近年来, POPs 在大气、水、土壤、沉积物等多种环境介质及生物体中被广泛检出, 其环境迁移转化行为和生态毒理效应受到越来越多的关注<sup>[75]</sup>。根据斯德哥尔摩公约, 我国于 2004 年 6 月 25 日开始停止使用 POPs, 但是之前由于工业生产以及农药使用所产生的多环芳烃 (PHAs)、多氯联苯 (PCBs)、有机氯农药 (OCPs) 等, 其环境持久性及生物累积性导致在环境中大量累积难以去除, 这部分 POPs 在径流的作用下被挟带进入 LID 设施, 会在 LID 设施中发生明显的累积效应, 从而对 LID 设施填料寿命以及微生态环境等造成影响。DOM 富含多种官能团具有较强的络合性, 在进入 LID 设施后会和 POPs 发生相互作用, 直接影响 POPs 的归趋, 从而影响其他污染物的去除效果以及 LID 设施运行稳定性和其寿命。研究发现 DOM 与 POPs 作用机制主要为络合、吸附与解吸、迁移与传输。作用机理如图 2 所示。

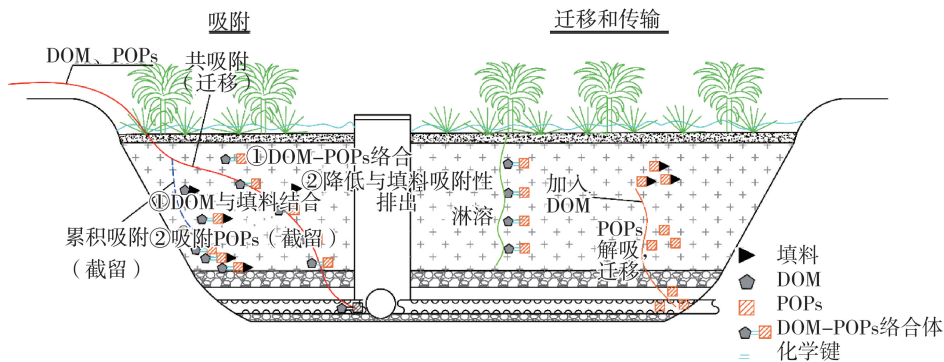


图2 生物滞留设施中 DOM-POP 作用

Fig. 2 DOM-POP action in bioretention facilities

DOM 中的羟基、羧基、羰基等亲水基团,可以通过氢键、范德华力、电荷转移、疏水作用和  $\pi-\pi$  键等作用与 POPs 特定基团结合,形成 DOM-POP 复合物<sup>[76]</sup>。不同类型 POPs 具有不同的化学性质,与 DOM 的结合机制也不同,具体见表 5。

表 5 DOM 和 POPs 的结合作用机制

Table 5 The effect of DOM in soil on HMs

POPs 类型	DOM 类型	结合机制	参考文献
OCPs	HA	氢键、范德华力	[76]
PCBs	FA	疏水作用、 $\pi-\pi$ 键	[77]
PAHs	湖水、土壤中提取的 DOM	疏水作用、 $\pi-\pi$ 键、氢键	[78-79]

DOM 作为一种活跃成分,显著影响 POPs 在土壤中的吸附-解吸作用。研究发现,一方面,DOM 会降低 POPs 与土壤的吸附作用,并促进其解吸,这可能是因为 DOM 与 POPs 结合后溶解度提高,从而降低了土壤黏粒对 POPs 的吸附作用<sup>[80-81]</sup>;另一方面,DOM 和 POPs 先结合形成复合物(共吸附),再被土壤吸收,或者 DOM 先被土壤颗粒吸附(累积吸附),增加固相有机质,吸附点位增多,从而增加 POPs 吸附量(累积吸附)<sup>[82]</sup>。Wang 等<sup>[83]</sup>研究发现添加一定浓度 DOM 的土壤显著增加 OCPs 在土壤中的吸收,DOM 促进或者抑制 POPs 的吸附与浓度及环境因素密切相关,一定浓度的 DOM,吸附分配系数增大,促进吸附,超过某一临界浓度则会抑制吸附。

DOM 与 POPs 结合后,其迁移和传输也同样需要重视。研究表明,POPs 与 DOM 结合后迁移能力会变强,通过径流和淋溶作用污染水源。Chen 等<sup>[84]</sup>通过实验发现高分子量的 DOM 含有大量的疏水基团和芳香基团,进入土壤后可迅速降低土壤水的表面张力,从而导致 POPs 的快速释放。韦婧等<sup>[85]</sup>研究 DOM 对 HAPs 迁移影响时也发现了类似的规律,DOM 可作为载体,提高 POPs 在土壤中的迁移性,增加 POPs 向深层土壤迁移的可能性,进而污染更深层次的生物滞留填料。另有研究表明,在累

积吸附作用下,DOM 会抑制 POPs 的迁移作用,使其更多地滞留在土壤中。如乔肖翠等<sup>[86]</sup>发现,低浓度 DOM 会有限吸附在土壤上,增强土壤对 POPs 吸附能力,从而降低其迁移性。

不同浓度 DOM 和 POPs 结合后,会显著影响 POPs 的累积以及迁移,一定浓度的 DOM 会显著影响 POPs 在 LID 设施中的归趋,后续研究 POPs 在 LID 设施中的环境效应时应充分考虑 DOM 的影响,建立完善的影响迁移模型以及对 LID 设施运行效果和使用寿命的评价体系,从而为 LID 设施高效长久的运行提供优化支撑。

## 2.4 DOM 对 LID 设施中微生物生态群落的影响

雨水径流中的 DOM 进入 LID 设施后主要被吸附截留在填料上。DOM、DOM-HMs 络合物、DOM-POP 络合物长期积累不仅存在着污染 LID 设施填料的风险,同时也威胁着 LID 设施的微生态环境。目前,主要采用土壤生物特性诊断法来评价土壤污染的生态毒性,评价指标主要包括土壤酶活性、土壤呼吸、生物量、硝化势、群落结构和多样性等指标<sup>[87-88]</sup>。DOM 作为微生物的能量来源,一方面可以给微生物提供 C、N、P 等能源促进其生物量的增长,微生物活性增加,微生物副产物类物质也会增加,微生物利用土壤 DOM 后会造土壤中腐殖酸类 DOM 减少,而自身分解会释放出类蛋白类和类氨基酸类 DOM,从而改变土壤中 DOM 的成分组成,进而影响 HMs 和 POPs 的归趋<sup>[31-32]</sup>;另一方面 DOM 中有些化学物质对微生物具有潜在的毒性,会对微生物群落结构造成影响<sup>[30]</sup>。如 Zhang 等<sup>[89]</sup>通过 PCA 发现 DOM 会改变微生物群落结构,并且不同来源 DOM 对微生物影响不同。在未添加 DOM 阶段,微生物群落结构主要由酸杆菌、放线杆菌、拟杆菌和变形杆菌组成。经不同来源 DOM 培养后,玉米秸秆衍生的 DOM 增加了类杆菌的 RA,这可以归因为生物大分子可被类杆菌降解的事实<sup>[66]</sup>;生物炭衍生的 DOM 增加了变形菌 RA,这与其利用疏水性有机化

合物作为碳源的能力有关<sup>[88]</sup>。可见 DOM 改变了微生物群落结构。LID 设施主要依靠填料层吸附、生物降解、植物吸附作用去除污染物,在长期运行下 LID 设施中累积越来越多的污染物,将会导致功能性微生物的相对丰度逐渐下降,会进一步影响 LID 设施对污染物的处理能力,容易造成 LID 设施去除效果不稳定现象。

DOM 进入 LID 设施,一方面作为能源物质促进微生物的生长,另一方面由于其潜在的毒性会导致微生物群落结构发生变化,优势种群微生物抑制其他微生物生长,导致功能性微生物丰富度下降,影响对某些特定污染物的去除效果。微生物利用腐殖酸类 DOM 后,其自身分解会产生蛋白类和色氨酸类 DOM,导致 DOM 组成发生改变,进而影响 LID 设施对污染物的去除效果。因此,对 DOM 及其络合物累积的 LID 设施进行生态毒性检测,分析土壤中的酶活性、微生物群落结构以及生物多样性,进而建立有效的 DOM 累积污染的评价方法,以保证 LID 设施的污染物去除稳定性及其使用寿命是很有必要的。

### 3 DOM 归趋模型

LID 设施具备与土壤一样微生物、植物环境,探明 DOM 在土壤中的迁移、转化机理对研究、优化 LID 设施和进行 LID 设施中 DOM 迁移转化模型的建立具有重大作用。DOM 在土壤中累积、转化,对土壤中重金属离子、POPs 等污染物的去除以及土壤微生物的生存和代谢有着巨大的作用,通过实验可以研究 DOM 在 LID 设施中的去除效果及其影响作用,但对于 DOM 在土壤中的结合、累积、迁移等过程则需要通过建立数学模型来预测。诸多学者对土壤中 DOC、DON、DOP 迁移过程建立模型进行模拟并取得良好的效果。

DRAINMOD-N II 是一个基于过程的模型,可模拟不同类型土壤、气候条件的土壤 DOC 和 DON 循环,但是不能模拟 DON 的迁移淋溶<sup>[90]</sup>。Tian 等<sup>[91]</sup>对 DRAINMOD-N II 模型进行修改用以模拟土壤中 DON 的产生、运输和淋溶损失,并且用改进的模型模拟了位于美国北卡罗来纳州东部的土壤 DON 输出的时间变化,结果表明,该模型能够准确预测 DON 和 DOC 的动态迁移过程。Langeveld 等<sup>[92]</sup>用方程  $Y = 1 - \beta d$  模拟 DOC 在土壤中的垂直分布情况,其中  $Y$  为从土壤表面到深度  $d$  的累积 DOC 分数, $\beta$  为拟合系数,其值和土壤附近 DOC 含量反相关。Langeveld 等<sup>[92]</sup>在正向/反向多元线性回归分析的基础上,根据最小的赤池信息量准则 (Akaike

information criterion, AIC) 选择最佳模型用来计算 0 ~ 30 cm 土壤剖面中 DOC 的浓度,验证得该模型计算的 DOC 浓度与测量浓度高度相关 ( $R = 0.869$ ,  $p < 0.01$ ),该模型对 0 ~ 30 cm DOC 浓度模拟具有准确性和合理性,这为 LID 设施中土壤层 DOC 浓度的计算提供了依据。Shi 等<sup>[93]</sup>对 TRIPLEX-DOC 模型进行修改用来模拟预测森林土壤中 DOC 浓度和通量,并且取得了良好的模拟效果。对于 DOM 和重金属的模拟,Craven 等<sup>[94]</sup>建立生物配体模型 (biotic ligand model, BLM) 利用特定地点的 pH、DOM 浓度等参数模拟 Cu 的形态并预测 Cu 的毒性。Wang 等<sup>[95]</sup>提出绿色屋顶中径流污染物迁移模型,通过考虑直接因素 (填料、绿色屋顶结构) 和间接因素 (植物、大气沉降、绿色屋顶年龄) 探明污染物的迁移情况。通过该模型模拟确定植物种类、基质、绿色屋顶结构等参数,从而将污染物的源转为汇。

综上,对于土壤中 DOC、DON、重金属离子的浓度、迁移、分布已有许多学者做出研究并提出拟合度优良的模型,但是现有模型主要集中在土壤中 DOM 研究,其对于 LID 设施的适配性还需进一步验证。而 DOM 又会严重影响 LID 设施中的 HMs、POPs 等污染物的滞留、转化、迁移。将土壤中 DOM 去除、迁移模型应用到 LID 设施中验证其拟合度,研究应用于 LID 设施新的模型将成为未来研究的热点。

### 4 研究展望

DOM 作为溶解态污染物,在典型填料 LID 设施中去除效率较低,通过改良填料可大幅度提高其去除效率,但主要去除机理仍是吸附,所以 DOM 从雨水径流中转移到 LID 设施中,在 LID 设施中会吸附 HMs、POPs 等污染物,或者改变微生物群落的组成形态,从而直接或者间接影响污染物的去除迁移。LID 设施作为一种高效的雨水削减、净化设施,在海绵城市的建设中发挥着巨大的作用,目前在运行的过程已经出现填料堵塞、运行不稳定、污染物淋溶等情况,究其原因,除了干湿交替运行以及常规污染物对 LID 设施的影响外,DOM 的影响也应该纳入考虑研究的范围之内。以后可从以下方面开展研究:

a. 对 DOM 溯源及成分表征,明确雨水径流中 DOM 成分组成,优化 LID 设施性能。DOM 在 LID 设施中与 HMs 形成颗粒态污染物,累积在 LID 设施中造成堵塞,不同成分 DOM 和重金属的络合后迁移能力和形态不同,因此需要分析 DOM 的各个组分的分布情况,从而为 LID 设施填料堵塞问题改良提供思路。

b. DOM 会通过吸附,络合等作用影响 POPs 的去除和归趋,造成 LID 设施填料吸附点位饱和、填料堵塞,从而影响其去除效果和使用寿命。鉴于 DOM 会影响 POPs 的滞留和迁移能力,故在进行 POPs 对 LID 设施的影响相关研究时应将 DOM 也纳入考虑范围之内。

c. 借鉴现有土壤中 DOM 的模型,可研究出更契合 LID 设施的数学模型,进而精确评估 DOM 对 LID 设施处理效果和使用寿命的影响。

## 参考文献:

[ 1 ] 周昕,高玉琴,吴迪. 不同 LID 设施组合对区域雨洪控制效果的影响模拟[J]. 水资源保护,2021,37(3):26-31. (ZHOU Xin, GAO Yuqin, WU Di. Simulation on influence of regional rain-flood control effect under different combinations of LID measures [J]. Water Resources Protection,2021,37(3):26-31. (in Chinese))

[ 2 ] 雷向东,赖成光,王兆礼,等. LID 改造对城市内涝与面源污染的影响[J]. 水资源保护,2021,37(5):131-139. (LEI Xiangdong, LAI Chengguang, WANG Zhaoli, et al. Influence of LID adaptation on urban flooding and non-point source pollution[J]. Water Resources Protection, 2021,37(5):131-139. (in Chinese))

[ 3 ] HOOD M J, CLAUSEN J C, WARNER G S. Comparison of stormwater lag times for low impact and traditional residential development [J]. Journal of the American Water Resources Association,2007,43(4):1036-1046.

[ 4 ] 戎贵文,甘丹妮,李姗姗,等. 不同 LID 设施的面积比例优选及径流污染控制效果[J]. 水资源保护,2022,38(3):168-173. (RONG Guiwen, GAN Danni, LI Shanshan, et al. Area proportion optimization of different LID facilities and effect of runoff pollution control [J]. Water Resources Protection, 2022, 38(3):168-173. (in Chinese))

[ 5 ] 黄国如,赵晓莺,麦叶鹏. 低影响开发措施对雨水径流的控制效应[J]. 水资源保护,2021,37(4):29-36. (HUANG Guoru, ZHAO Xiaoying, MAI Yepeng. Control effect of low impact development measures on rainwater runoff[J]. Water Resources Protection,2021,37(4):29-36. (in Chinese))

[ 6 ] HUNT W F, SMITH J T, JADLOCKI S J, et al. Pollutant removal and peak flow mitigation by a bioretention cell in urban charlotte, N. C. [J]. Journal of Environmental Engineering,2008,134(5):403-408.

[ 7 ] HSIEH C, DAVIS A P. Evaluation and optimization of bioretention media for treatment of urban storm water runoff[J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, 131(11):1521-1531.

[ 8 ] 傅平青,刘丛强,吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱

特征研究[J]. 光谱学与光谱分析,2005(12):2024-2028. (FU Pingqing, LIU Congqiang, WU Fengchang. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2002(12): 2024-2028. (in Chinese))

[ 9 ] HU X, QU C, HAN Y, et al. Elevated temperature altered the binding sequence of Cd with DOM in arable soils[J]. Chemosphere, 2022,288:132572.

[ 10 ] SPENCER R G, BUTLER K D, AIKEN G R. Dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter properties of rivers in the USA[J]. Journal of Geophysical Research:Biogeosciences,2012,117(G3):1-14.

[ 11 ] CHOW A T, DAHLGREN R A, HARRISON J A. Watershed sources of disinfection byproduct precursors in the Sacramento and San Joaquin Rivers, California[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(22):7645-7652.

[ 12 ] BERGAMASCHI B A, FLECK J A, DOWNING B D, et al. Methyl mercury dynamics in a tidal wetland quantified using in situ optical measurements [J]. Limnology and Oceanography,2011,56(4):1355-1371.

[ 13 ] BORGGAARD O K, HOLM P E, STROBEL B W. Potential of dissolved organic matter (DOM) to extract As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from polluted soils: a review[J]. Geoderma,2019,343:235-246.

[ 14 ] REFAEY Y, JANSEN B, DE VOOGT P, et al. Influence of organo-metal interactions on regeneration of exhausted clay mineral sorbents in soil columns loaded with heavy metals [J]. Pedosphere,2017,27(3):579-587.

[ 15 ] 朱英杰,杜晓丽,于振亚,等. 道路雨水径流溶解性有机物对生物滞留系统重金属截留过程的影响[J]. 环境化学,2019,38(1):51-58. (ZHU Yingjie, DU Xiaoli, YU Zhenya, et al. Influence of dissolved organic matter on heavy metals removal in road runoff in bioretention systems[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(1):51-58. (in Chinese))

[ 16 ] 吴丰昌,王立英,黎文,等. 天然有机质及其在地表环境中的重要性[J]. 湖泊科学,2008,20(1):12. (WU Fengchang, WANG Liying, LI Wen, et al. Natural organic matter and its significance in terrestrial surface environment[J]. Journal of Lake Science, 2008, 20(1):12. (in Chinese))

[ 17 ] 许中坚,刘广深,刘维屏. 土壤中溶解性有机质的环境特性与行为[J]. 环境化学,2003,22(5):427-433. (XU Zhongjian, LIU Guangshen, LIU Weiping. Environmental characteristic and behavior of dissolved organic matter in soils [J]. Environmental Chemistry, 2003, 22(5):427-433. (in Chinese))

[ 18 ] SHI W, JIN Z, HU S, et al. Dissolved organic matter



- affects the bioaccumulation of copper and lead in *Chlorella pyrenoidosa*: a case of long-term exposure [ J ]. *Chemosphere*,2017,174:447-455.
- [19] 何伟,白泽琳,李一龙,等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[ J ]. *环境科学学报*,2016,36(2):359-372. ( HE Wei, BAI Zelin, LI Yilong, et al. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter [ J ]. *Acta Scientiae Circumstantiae*,2016,36(2):359-372. ( in Chinese ))
- [20] 韩玉麟. 渭河西安段表层水体溶解性有机质的组成、来源及分布[ D ]. 西安:西安理工大学,2020.
- [21] 赵劲松,张旭东,袁星,等. 土壤溶解性有机质的特性与环境意义[ J ]. *应用生态学报*,2003(1):126-130. ( ZHAO Jinsong, ZHANG Xudong, YUAN Xing, et al. Characteristics and environmental significance of soil dissolved organic matter[ J ]. *Chinese Journal of Applied Ecology*,2003(1):126-130. ( in Chinese ))
- [22] ZHANG L, SUN Q, PENG Y, et al. Components and structural characteristics of dissolved organic matter in the overlying water of the Beiyun River[ J ]. *Energy*, 2021, 221:119921.
- [23] 徐红灯,张琪,孙蕾,等. 典型 LID 设施中溶解性有机质研究进展[ J ]. *中国资源综合利用*,2020,38(9):138-140. ( XU Hongdeng, ZHANG Qi, SUN Lei, et al. Research Progress of Dissolved Organic Matter in Typical LID Facilities [ J ]. *China Resources Comprehensive Utilization*,2020,38(9):138-140. ( in Chinese ))
- [24] 梁俭,江韬,魏世强,等. 夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析[ J ]. *环境科学*,2015,36(03):888-897. ( LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shiqiang, et al. Absorption and fluorescence characteristics of dissolved organic Matter( DOM) in rainwater and sources analysis in summer and winter season[ J ]. *Environmental Science*,2015,36(03):888-897. ( in Chinese ))
- [25] YAMASHITA Y, JAFFÉ R, MAIE N, et al. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) [ J ]. *Limnology and Oceanography*,2008,53(5):1900-1908.
- [26] WANG Z, WU Z, TANG S. Characterization of dissolved organic matter in a submerged membrane bioreactor by using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy[ J ]. *Water Research*,2009,43(6):1533-1540.
- [27] 林修咏,王书敏,李强,等. 防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征[ J ]. *环境科学*,2018,39(10):4539-4546. ( LIN Xiuyong, WANG Shumin, LI Qiang, et al. Water quality and three-dimensional fluorescence of stormwater runoff from lined bioretention field cells [ J ]. *Environmental Science*,2018,39(10):4539-4546. ( in Chinese ))
- [28] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [ J ]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6):706-719.
- [29] COBLE P G. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color[ J ]. *Chemical Reviews*,2007,107(2):402-418.
- [30] RIDGWELL A, ARNDT S. Why dissolved organics matter: DOC in ancient oceans and past climate change [ M ]// HANSELL DA, CARLSON CA. *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*. 2nd ed. Academic Press,2014:1-20.
- [31] JIAO N, HERNDL G J, HANSELL D A, et al. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean [ J ]. *Nature Reviews Microbiology*,2010,8(8):593-599.
- [32] 郭卫东,王超,李炎,等. 水环境中溶解有机质的光谱表征:从流域到深海[ J ]. *地球科学进展*,2020,35(9):933-947. ( GUO Weidong, WANG Chao, LI Yan, et al. Characterization of aquatic dissolved organic matter by spectral analysis: from watershed to deep ocean [ J ]. *Advances in Earth Science*,2020,35(9):933-947. ( in Chinese ))
- [33] 魏群山,罗专溪,陈强,等. 天然水体溶解性有机物 (DOM) 分级组对典型城市源污染的荧光响应[ J ]. *环境科学研究*,2010(10):1229-1235. ( WEI Qunshan, LUO Zhuanxi, CHEN Qiang, et al. Florescence responses of dissolved organic matter ( dom) fractions to typical urban source pollution in natural water[ J ]. *Research of Environmental Sciences*,2010(10):1229-1235. ( in Chinese ))
- [34] 柳婷,杨海燕,董慧峪,等. 饮用水处理过程中溶解性有机物表征方法的研究进展[ J ]. *环境化学*,2019(2):263-273. ( LIU Ting, YANG Haiyan, DONG Huiyu, et al. Characterization methods of dissolved organic matter in drinking water treatment[ J ]. *Environmental Chemistry*,2019(2):263-273. ( in Chinese ))
- [35] ANUMOL T, SGROI M, PARK M, et al. Predicting trace organic compound breakthrough in granular activated carbon using fluorescence and UV absorbance as surrogates[ J ]. *Water Research*,2015,76:76-87.
- [36] SGROI M, ANUMOL T, ROCCARO P, et al. Modeling emerging contaminants breakthrough in packed bed adsorption columns by UV absorbance and fluorescing components of dissolved organic matter [ J ]. *Water Research*,2018,145:667-677.
- [37] LI L, WANG Y, ZHANG W, et al. New advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking

- water treatment: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*,2020,381:122676.
- [38] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51 (4): 325-346.
- [39] WEN C, PAUL W, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. [J]. *Environmental Science & Technology*,2003,37(24):5701-5710.
- [40] CARSTEA E M, BRIDGEMAN J, BAKER A, et al. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: a review[J]. *Water Research*, 2016,95:205-219.
- [41] HENDERSON R K, BAKER A, MURPHY K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review [J]. *Water Research*,2009,43(4):863-881.
- [42] BRIDGEMAN J, BIEROZA M, BAKER A. The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterisation in drinking water treatment [J]. *Reviews in Environmental Science & Bio/technology*, 2011, 10 (3):277-290.
- [43] LI W T, XU Z X, LI A M, et al. HPLC/HPSEC-FLD with multi-excitation/emission scan for EEM interpretation and dissolved organic matter analysis [J]. *Water Research*, 2013,47(3):1246-1256.
- [44] YAO X, ZHANG Y, ZHU G, et al. Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries [J]. *Chemosphere*,2011,82(2):145-155.
- [45] CHEN M, PRICE R M, YAMASHITA Y, et al. Comparative study of dissolved organic matter from groundwater and surface water in the Florida coastal Everglades using multi-dimensional spectrofluorometry combined with multivariate statistics [J]. *Applied Geochemistry*,2010,25(6):872-880.
- [46] MUNCK L, NØRGAARD L, ENGELSEN S B, et al. Chemometrics in food science: a demonstration of the feasibility of a highly exploratory, inductive evaluation strategy of fundamental scientific significance [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*,1998,44(1/2):31-60.
- [47] BAHMMAT M, FARAHBAKHS M, KIANIRAD M. Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2016,312:307-318.
- [48] LEFEVRE G H, PAUS K H, NATARAJAN P, et al. Review of dissolved pollutants in urban storm water and their removal and fate in bioretention cells [J]. *Journal of Environmental Engineering*,2015,141(1):04014050.
- [49] MOHTADI M, JAMES B R, KRASNOFF G R, et al. Removal of stormwater dissolved organic nitrogen through biotransformation using activated carbon [J]. *Water Environment Research*,2022,94(3):e10703.
- [50] LIU J, DAVIS A P. Phosphorus speciation and treatment using enhanced phosphorus removal bioretention [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (1): 607-614.
- [51] 李晨璐,郭雅妮,郑利兵,等. 石英砂加载混凝工艺的DOM去除特征与混凝机理[J]. *水资源保护*,2021,37(4):148-155. (LI Chenlu, GUO Yani, ZHENG Libing, et al. DOM removal characteristics and coagulation mechanism of silica sand loading coagulation process [J]. *Water Resources Protection*, 2021, 37 (4): 148-155. (in Chinese))
- [52] YAN Q, JAMES B R, DAVIS A P. Lab-scale column studies for enhanced phosphorus sorption from synthetic urban stormwater using modified bioretention media [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2017, 143 (1):04016073.
- [53] 高续涛,李振灵,丁彦礼,等. 不同结构的人工湿地系统对溶解性有机物去除效率的研究 [J]. *环境科学学报*, 2019,39(10): 3449-3457. (GAO Xutao, LI Zhenling, DING Yanli, et al. Study on removal efficiency of dissolved organic compounds in constructed wetland systems with different structures [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019,39(10): 3449-3457. (in Chinese))
- [54] SOUNTHARARAJAH D P, LOGANATHAN P, KANDASAMY J, et al. Column studies on the removal of dissolved organic carbon, turbidity and heavy metals from stormwater using granular activated carbon [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57 (11): 5045-5055.
- [55] MOHTADI M, JAMES B R, DAVIS A P. Activated carbon column adsorption of compounds that mimic urban stormwater dissolved organic nitrogen [J]. *Water Environment Research*,2021,93(2): 241-253.
- [56] IGIELSKI S, KJELLERUP B V, DAVIS A P. Understanding urban stormwater denitrification in bioretention internal water storage zones [J]. *Water Environment Research*,2019,91(1):32-44.
- [57] ZHANG J, HUA P, KREBS P. Influences of land use and antecedent dry-weather period on pollution level and ecological risk of heavy metals in road-deposited sediment [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 2017,228:158-168.
- [58] 李勇,单雅洁,程浩,等. 城市重污染河流沉积物营养盐和重金属分布及潜在生态风险 [J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2022, 50 (3): 31-38. (LI Yong, SHAN Yajie, CHENG Hao, et al. Distribution and potential

- ecological risks of nutrient elements and heavy metals in sediments of a heavily polluted urban river[J]. Journal of Hohai University ( Natural Sciences), 2022, 50 ( 3 ) : 31-38. (in Chinese))
- [59] HUANG M, WANG W, CHAN C Y, et al. Contamination and risk assessment ( based on bioaccessibility via ingestion and inhalation) of metal(loid)s in outdoor and indoor particles from urban centers of Guangzhou, China [J]. The Science of the Total Environment, 2014, 479-480:117-124.
- [60] BORRIS M, ÖSTERLUND H, MARSALEK J, et al. Contribution of coarse particles from road surfaces to dissolved and particle-bound heavy metal loads in runoff: a laboratory leaching study with synthetic stormwater[J]. The Science of the Total Environment, 2016, 573: 212-221.
- [61] 王艮梅,周立祥,黄焕忠. 水溶性有机物在土壤中的吸附及对 Cu 沉淀的抑制作用[J]. 环境科学, 2006(4): 754-759. ( WANG Gengmei, ZHOU Lixiang, HUANG Huanzhong. Adsorption of dissolved organic matter in soil and dissolved organic matter effect on the copper precipitation in high ph range[J]. Environmental Science, 2006(4):754-759. (in Chinese))
- [62] 王果. Cu, Cd 在 2 种土壤上的吸附特征[J]. 福建农业大学学报, 1995(4):436-441. ( WANG Guo. Adsorption characteristics of Cu and Cd on two kinds of soil [J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University, 1995(4):436-441. (in Chinese))
- [63] 付美云,周立祥. 垃圾渗滤液水溶性有机物对土壤吸附重金属  $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  的影响[J]. 环境科学学报, 2006 ( 5 ) : 828-834. ( FU Meiyun, ZHOU Lixiang. Effect of sorption heavy metal  $Cd^{2+}$  ,  $Pb^{2+}$  onto soils with dissolved organic matter of landfill-leachate [ J ]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006(5):828-834. (in Chinese))
- [64] IMPELLITTERI C A, LU Y, SAXE J K, et al. Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 dutch soils[ J ]. Environment International, 2002, 28 ( 5 ) : 401-410.
- [65] ZHU P, KNOOP O, HELMREICH B. Interaction of heavy metals and biocide/herbicide from stormwater runoff of buildings with dissolved organic matter[J]. The Science of the Total Environment, 2022, 814:152599.
- [66] HU X, QU C, HAN Y, et al. Elevated temperature altered the binding sequence of Cd with DOM in arable soils[J]. Chemosphere, 2022, 288 (Pt 2) :132572.
- [67] HAN N, THOMPSON M L. Impact of dissolved organic matter on copper mobility in aquifer material [ J ]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(5) :1829-1836.
- [68] OWERS F L, MELO I S, DIAS A C F, et al. Cellulolytic bacteria from soils in harsh environments [ J ]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2012, 28 ( 5 ) : 2195-2203.
- [69] REN H, FAN T, YAO X, et al. Investigation of the variations in dissolved organic matter properties and complexations with two typical heavy metals under the influence of biodegradation: A survey of an entire lake [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 806(Pt 2) :150485.
- [70] ZHANG J, DAI J, WANG R, et al. Adsorption and desorption of divalent mercury (  $Hg^{2+}$  ) on humic acids and fulvic acids extracted from typical soils in China[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 335(1/2/3) :194-201.
- [71] 王擎运,赵炳梓,张佳宝,等. 胡敏酸和柠檬酸对铜在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008 ( 2 ) : 583-589. ( WANG Qinyun, YUN Bingxin, ZHANG Jiabao, et al. Effect of humic acid and citric acid on adsorption and desorption of copper in different soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008(2) :583-589. (in Chinese))
- [72] 郭微,戴九兰,王仁卿. 溶解性有机质影响土壤吸附重金属的研究进展[J]. 土壤通报, 2012, 43(3) :761-768. ( GUO Wei, DAI Jiulan, WANG Renqin. Progress in the effect of dissolved organic matter on adsorption of heavy metals by soil [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2012, 43(3) :761-768. (in Chinese))
- [73] 王昊天. 径流雨水溶解性有机质与重金属在 LID 设施中的迁移转化研究[D]. 北京:北京建筑大学, 2019.
- [74] ALHARBI O, BASHEER A A, KHATTAB R A, et al. Health and environmental effects of persistent organic pollutants [ J ]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 263 : 442-453.
- [75] 谢冰心,王姝,孙辉,等. 溶解性有机质对持久性有机污染物环境行为的影响研究进展[J]. 环境污染与防治, 2020, 42 ( 12 ) : 1563-1568. ( XIE Bingxin, WANG Zhu, SUN Hui, et al. Impacts of dissolved organic matter on the environmental behavior of persistent organic pollutants: a review [ J ]. Environmental Pollution & Control, 2020, 42 ( 12 ) :1563-1568. (in Chinese))
- [76] SPARK K M, SWIFT R S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption [ J ]. The Science of the Total Environment, 2002, 298 ( 1/2/3 ) : 147-161.
- [77] NUERLA A, XIAN L Q, JING L, et al. Effects of substituent position on the interactions between PBDEs/PCBs and DOM [ J ]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58 ( 8 ) :884-889.
- [78] TER LAAK T L, VAN EIJKEREN J C H, BUSSER F J M, et al. Facilitated transport of polychlorinated biphenyls and

- polybrominated diphenyl ethers by dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (5): 1379-1385.
- [79] MEI Y, WU F, WANG L, et al. Binding characteristics of perylene, phenanthrene and anthracene to different DOM fractions from lake water [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2009, 21(4): 414-423.
- [80] YANG X H, GARNIER P, WANG S Z, et al. PAHs sorption and desorption on soil influenced by pine needle litter-derived dissolved organic matter [J]. *Pedosphere*, 2014(5): 10.
- [81] WANG B, ZENG D, CHEN Y, et al. Adsorption behaviors of phenanthrene and bisphenol A in purple paddy soils amended with straw-derived DOM in the West Sichuan Plain of China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 169: 737-746.
- [82] 薛爽, 刘红, 程志辉, 等. 土壤冻融对溶解性有机质与非结合的影响[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(10): 4165-4175. (XUE Shuang, LIU Hong, CHEGN Zhihui, et al. Effects of soil freezing and thawing on the binding of phenanthrene to dissolved organic matter in soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(10): 4165-4175. (in Chinese))
- [83] WANG Y F, ZHANG X Y, ZHANG X, et al. Characterization of spectral responses of dissolved organic matter (DOM) for atrazine binding during the sorption process onto black soil [J]. *Chemosphere*, 2017, 180: 531-539.
- [84] CHEN G, LIN C, CHEN L, et al. Effect of size-fractionation dissolved organic matter on the mobility of prometryne in soil [J]. *Chemosphere*, 2010, 79(11): 1046-1055.
- [85] 韦婧, 宋静, 黄玉娟, 等. 溶解性富里酸对土壤中多环芳烃迁移的影响[J]. *土壤学报*, 2013, 50(2): 230-236. (WEI Jing, SONG Jing, HUANG Yujuan, et al. Effect of dissolvable fulvic acid on transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(2): 230-236. (in Chinese))
- [86] 乔肖翠, 何江涛, 杨蕾, 等. DOM 及 pH 对典型 PAHs 在土壤中迁移影响模拟实验研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(5): 943-950. (QIAO Xiaocui, HE Jiangtao, YANG Lei, et al. Influences of DOM and pH on PAHs migrations in soil columns [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5): 943-950. (in Chinese))
- [87] 周子尧, 吴永波, 余昱莹, 等. 河岸杨树人工林缓冲带对径流水中磷素截留效果的研究 [J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2019, 43(2): 100-106. (ZHOU Ziyao, WU Yongbo, YU Yiyang, et al. Effects of riparian poplar plantation buffer strips on phosphorus removal in runoff water [J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)*, 2019, 43(2): 100-106. (in Chinese))
- [88] LEFEVRE G H, NOVAK P J, HOZALSKI R M. Fate of naphthalene in laboratory-scale bioretention cells: implications for sustainable stormwater management [J]. *Environmental Science & Technology: ES&T*, 2012, 46(2): 995-1002.
- [89] ZHANG P, HUANG P, XU X, et al. Spectroscopic and molecular characterization of biochar-derived dissolved organic matter and the associations with soil microbial responses [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 708: 134619.
- [90] THORP K R, YOUSSEF M A, JAYNES D B, et al. Drainmod-N li: evaluated for an agricultural system in iowa and compared to rzwqm-dssat [J]. *Transactions of the Asabe*, 2009, 52(5): 1557-1573.
- [91] TIAN S, YOUSSEF M A, SKAGGS R W, et al. Predicting dissolved organic nitrogen export from a drained loblolly pine plantation [J]. *Water Resources Research*, 2013, 49(4): 1952-1967.
- [92] LANGEVELD J, BOUWMAN A F, HOEK W, et al. Estimating dissolved carbon concentrations in global soils: a global database and model [J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(10): 1-21.
- [93] SHI S, YANG M, HOU Y, et al. Simulation of dissolved organic carbon concentrations and fluxes in Chinese monsoon forest ecosystems using a modified TRIPLEX-DOC model [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134054.
- [94] CRAVEN A M, AIKEN G R, RYAN J N. Copper (II) binding by dissolved organic matter: importance of the copper-to-dissolved organic matter ratio and implications for the biotic ligand model [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(18): 9948-9955.
- [95] WANG H B, QIN J, HU Y H. Are green roofs a source or sink of runoff pollutants? [J]. *Ecological Engineering*, 2017, 107: 65-70.

(收稿日期: 2022-05-25 编辑: 彭桃英)

