

吴函鸿,高思佳,刘婷婷,等.水环境溶解性有机质溯源与表征技术研究进展[J].环境工程技术学报,2024,14(2):474-486.

WU H H,GAO S J,LIU T T,et al.Research progress on tracing and characterization of dissolved organic matter in water environment[J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2024, 14(2): 474-486.

水环境溶解性有机质溯源与表征技术研究进展

吴函鸿,高思佳,刘婷婷,储昭升*

湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室,中国环境科学研究院

摘要 水体中的溶解性有机质(DOM)来源广泛,成分复杂,可参与水中重金属迁移转化和生物地球化学循环过程,采用相应技术手段识别水体DOM来源,实现对DOM组分和性质的表征,对理解其生态环境效应具有指示意义。简要介绍了水环境中DOM的组成、特点及当前的研究热点,重点总结归纳了紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱、稳定同位素、生物标志物以及傅里叶变换离子回旋共振质谱等技术方法在水环境DOM溯源与表征中的应用特点、重要表征参数、影响因素和使用局限性。结果表明:紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱均有操作便捷、分析速度快、不破坏样品等优点,但二者对DOM表征的侧重点不同;稳定同位素技术重点关注DOM中的碳、氮等元素同位素组成及含量,生物标志物可记录DOM分子结构的信息,而傅里叶变换离子回旋共振质谱则是从分子级别对DOM进行表征。以上各技术对DOM的研究均有广阔的应用前景,但是由于DOM成分和组成元素的复杂性以及每种技术本身的局限性,多种技术的联合使用已成为水体DOM表征与解析的发展趋势。在此基础上阐述了多技术联用条件、目标和优点,归纳了现有研究中基于多技术联用的水环境DOM研究进展及研究案例,最后展望了DOM溯源与表征的未来发展方向。

关键词 溶解性有机质(DOM);溯源分析;结构表征;多技术联用

中图分类号:X52 文章编号:1674-991X(2024)02-0474-13 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20230651

Research progress on tracing and characterization of dissolved organic matter in water environment

WU Hanhong, GAO Sijia, LIU Tingting, CHU Zhaosheng*

National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

Abstract Dissolved organic matter (DOM) in water has a wide range of sources and complex components, which can participate in the migration and transformation of heavy metals and biogeochemical cycles in water. Some technical means can be used to identify the source of DOM in water, and realize the characterization of DOM components and properties, so as to understand its ecological environmental effects. The composition, characteristics and current research hotspots of DOM in water environment were briefly introduced. The application characteristics, important characterization parameters, influencing factors and limitations of UV-Vis absorption spectroscopy, three-dimensional fluorescence spectroscopy, stable isotopes, biomarkers and FT-ICR-MS in the tracing and characterization of DOM in water environment were summarized and compared. The results showed that both UV-Vis absorption spectroscopy and three-dimensional fluorescence spectroscopy had the advantages of convenient operation, fast analysis speed and no sample destruction, but their emphasis on DOM characterization was different. Stable isotope technology focused on the isotopic composition and content of carbon, nitrogen and other elements in DOM, biomarkers could record the information of DOM molecular structure, while FT-ICR-MS could characterize DOM from the molecular level. All the above technologies have broad application prospects for DOM research. However, due to the complexity of DOM components and elements as well as the limitations of each technology, the combined use of multiple technologies has become the development trend of DOM characterization and analysis. Therefore, the conditions, objectives and advantages of multi-technology co-application were

收稿日期:2023-09-07

基金项目:国家重点研发计划重点专项(2021YFC3201003)

作者简介:吴函鸿(2000—),男,硕士研究生,主要从事湖泊溶解性有机质过程研究,wuhh2000@163.com

* 责任作者:储昭升(1973—),男,研究员,博士,长期从事湖泊保护与富营养化研究,chuhs@craes.org.cn

described, and the research progress and cases of water environment DOM based on multi-technology integration were summarized. Finally, the future development direction of DOM traceability and representation was prospected.

Key words dissolved organic matter (DOM); tracing analysis; structural characterization; multi-technology integration

溶解性有机质(DOM)是一类具有连续的分子量分布和多功能基团结构的非均质有机混合物,包括所有能溶解在水中的有机化合物,其被定义为能通过 $0.45\ \mu\text{m}$ (或 $0.20\ \mu\text{m}$)微孔滤膜的有机物^[1]。DOM广泛存在于各种天然水体,成分复杂,环境行为多样,对所在环境的水质、重金属迁移转化和生物地球化学过程有着重要影响^[2-4]。作为水生态系统的有机碳库,DOM可通过微生物分解、光降解等作用转化为溶解性无机碳、氮等营养物质,供给水生生物生长和代谢所需,同时影响着水体中不同生物群落的结构和功能。此外,DOM中的有机物也可以作为生物间的信息交流媒介,影响生物之间的互动和水生态系统的稳定性。在物质碳循环上,DOM的分解和矿化过程会释放 CO_2 和 CH_4 等温室气体,对全球碳循环和气候变化产生影响。

早期研究者对 DOM 的分析以吸收光谱、荧光光谱等基础手段为主,研究对象是 DOM 中具有光学特性的有色溶解有机质(CDOM)和荧光溶解有机质(FDOM)^[5]。但是,非荧光类物质如脂肪族化合物、多糖类物质在 DOM 中占有相当一部分比例,它们在环境中的赋存状态及迁移转化同样不容忽视。为了对 DOM 有更全面的认识,现已经衍生出多种 DOM 溯源和表征技术。除了最为常见的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和三维荧光光谱技术以外,还包括稳定同位素、生物标志物、傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)等技术。这些方法从 DOM 的表现到分子等多个层面展开,形成从物质组成表观描述到分子结构探究的递进发展^[6-7]。然而,由于每种技术的局限性及 DOM 作为混合物的复杂性,单一技术已不能满足研究者对 DOM 的全面认识,所以一般可选择适当的技术联用以满足研究需求。笔者综述了当前水环境中 DOM 常见的溯源与表征方法研究进展,总结多技术联用的应用实例和未来展望,以期把握 DOM 研究前沿动态,为水环境管理和保护提供科学依据。

1 水环境中的 DOM

如图 1 所示,根据光谱特性的差异可将 DOM 分为 CDOM 和 FDOM。其中 CDOM 是指 DOM 中能吸收光的物质,由于 CDOM 在黄色波段的吸收性能

最小而呈现黄色,因此 Kalle 等^[8-9]首先将其命名为“Gelbstoff”(德语中的黄色物质);FDOM 是 CDOM 中吸收光后能发出荧光的物质,包括类蛋白质和类腐殖酸等物质。水环境中的 DOM 来源很广,可分为内源生成和外源输入 2 种方式。内源生成是指水生植物、浮游植物和微生物的原位生产和分解等过程;外源输入则包括了污/废水、陆地植物凋落物和土壤腐殖质等分解产物通过降水、径流途径进入水体^[10-12]。水环境中的 DOM 成分复杂、组成元素多样,包含氨基酸、脂肪族、芳香族化合物等多种功能基团和碳、氢、氧、氮、磷、硫等多种元素。作为有机混合物,DOM 中碳元素占比最大,因此可参与陆地、大气、水生态系统的碳循环,同时还可与有毒重金属发生络合或者螯合反应,影响重金属离子等污染物的迁移转化^[13-14]。了解水环境中 DOM 的来源、组成和特征对于水污染控制和管理具有重要意义,也正是由于 DOM 成分和组成元素的复杂多样性,对其准确表征和分析成为众多研究者开展相关工作的关键。

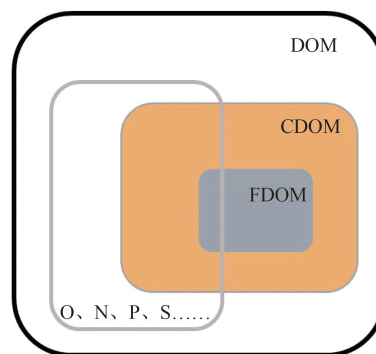


图 1 DOM 与 CDOM、FDOM 之间的关系^[15-16]

Fig.1 Relationship diagram between DOM, CDOM and FDOM

目前,对水环境 DOM 的研究重点在于其溯源分析、性质与结构表征等方面。溯源分析主要是对有机质的来源以及不同环境条件下 DOM 组成差异的探究,用来揭示 DOM 的形成机制和转化过程,进而理解水体中有机物的循环和转化过程。性质与结构表征则是利用相关技术给出 DOM 具体的结构信息,包括元素构成、官能团与化学键信息、化合物类型等,用以监测水体中有机污染物的存在和分布,为水质管理和保护提供依据。在现有研究的基础上开发和改进 DOM 的溯源分析方法、结构表征技术和表征参数以提高对 DOM 定性和定量能力,正是当前研

究者致力解决的问题。

2 DOM 溯源与表征技术

2.1 紫外-可见吸收光谱法

UV-Vis 是对 DOM 中的 CDOM 定性和定量解析的有效工具,具有操作便捷、分析速度快、仪器普及率高且不破坏样品等优点^[17]。可以用于测定 CDOM 在紫外和可见光波长范围内的吸收特性,同时具有追踪 DOM 来源和反应性的能力。近年来,该技术作为一种通用、简便的 CDOM 表征和评估方法逐渐被推广使用,可用于地表水、地下水、生活污水、工业废水、降水等环境中的 DOM 表征^[18-21]。

2.1.1 相关特征参数

UV-Vis 可测得连续波长下物质的吸光度并计算出一系列反映水中 DOM 组分的特征参数,为有机质来源判断及相关性质的表征提供了有效手段。表 1 列举了常用的吸收光谱特征参数。特定波长的吸收系数与该波长下的吸光度成正比,与光程成反比。吸收系数和 DOC 浓度之间有较强的线性关系,可用来表示或预测 DOC 浓度。Ferrari^[22]探讨了沿海海域 DOC 浓度与吸收系数(α_{355})之间的关系,发现二者呈较强的正相关性。类似地, Brezonik 等^[23]发现研究区 34 个地表水的 CDOM 水平(α_{440})与 DOC 浓度之间存在很强的相关性($r^2=0.925$)。吸收比率可表征 CDOM 的性质。吸收比率是 2 个不同波长下的吸收系数比,它们通常被用来追溯 CDOM 来源和化学组成。例如, E2:E3 是 250 和 365 nm 处的吸收系数比,该值以 3.5 为界限,小于 3.5 指示 DOM 以胡敏酸为主,大于 3.5 则以富里酸为主; E2:E4 是 254 和 436 nm 处的吸收系数比,同样可以用来指示有机物来源; E4:E6 是 465 和 665 nm 处的吸收系数比,它与苯环碳聚合度呈负相关。SUVA₂₅₄ 是 254 nm 处的紫外吸收系数与 DOC 浓度的比,它代表了

单位浓度 DOC 的吸收系数,用来指示 DOM 的腐殖化程度,与 CDOM 中的芳香族化合物的含量呈正相关;光谱斜率比(S_R)是 2 个不同波长段的光谱斜率($S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$)之比, Helms 等^[24]通过对吸收系数进行对数变换和线性拟合,分别在 275~295 和 350~400 nm 波长处推导出 $S_{275-295}$ 和 $S_{350-400}$,证明 S_R 与 CDOM 的分子量和腐殖质化程度呈负相关。

需要注意的是,DOM 的某一性质如分子量或芳香性,可以由不同的指标共同表征,可能对结果造成影响,所以各指标的使用范围和适用条件还需要进一步细化^[27]。例如,吸收系数和光谱斜率更多地被应用在自然生态系统中,且利用单波长的光谱系数预测 DOC 浓度时,选用的波长范围几乎集中在紫外光区域(254~440 nm)。未来,关于紫外-可见吸收光谱特征参数的具体适用场景还需要继续探索与讨论。

2.1.2 使用局限性

虽然 UV-Vis 具有诸多优点且应用广泛,但是它对 DOM 的分析也存在局限性:1)分析能力有限。基于朗伯比尔(Lambert-Beer)定律,UV-Vis 仅适用于低浓度(0~10 mg/L)DOM 分析。对于高浓度样品,物质吸光度会随浓度的升高发生偏移,二者之间没有稳定的线性关系,因此高浓度样品应先做稀释处理才能继续测定。2)灵敏度略低。当样品成分复杂、含有多类光吸收物种时,会影响仪器测定结果。在面对复杂样品又想得到准确结果时,应将待测物质从混合样品中分离出来再单独测定。3)存在光散射现象。如果样品过滤不足导致存在悬浮物,可能会造成严重的测量误差,此时应当将样品重新过滤后再次测量。

2.2 三维荧光光谱法

三维荧光光谱又被称为激发-发射矩阵荧光光谱(EEMs),它可以扫描荧光物质在一定激发、发射波长范围内对应的荧光强度,是一种快速、无损的

表 1 紫外-可见吸收光谱特征参数^[25-26]

Table 1 UV-visible absorption spectral characteristic parameters

特征参数	计算公式	含义
吸收系数(α_λ)	$\alpha_\lambda = \frac{2.303 \times A_\lambda}{l}$	与 CDOM 浓度相关
单位有机碳含量吸光度(SUVA ₂₅₄)	$SUVA_{254} = \frac{A_{254}}{c(\text{DOC})}$	代表腐殖化程度,与 DOM 中芳香族化合物浓度呈正相关
光谱斜率比(S_R)	$S_R = \frac{S_{275-295}}{S_{350-400}}$	与 DOM 的平均分子量和芳香性呈负相关
吸收系数比	E2:E3= $\alpha_{250}:\alpha_{365}$, 为 250 和 365 nm 处的吸收系数比	以 3.5 为界限,小于 3.5 以胡敏酸为主,大于 3.5 以富里酸为主
	E2:E4= $\alpha_{254}:\alpha_{436}$, 为 254 和 436 nm 处的吸收系数比	指示有机物来源,低值为外源,高值为内源
	E4:E6= $\alpha_{465}:\alpha_{665}$, 为 465 和 665 nm 处的吸收系数比	与苯环碳聚合度呈负相关

注: λ 为波长; $A(\lambda)$ 为吸光度; l 为光程; A_{254} 为 254 nm 处吸光度; $c(\text{DOC})$ 为 DOC 浓度; $S_{275-295}$ 为 275~295 nm 范围内的吸收斜率; $S_{350-400}$ 为 350~400 nm 范围内的吸收斜率。

DOM 表征技术^[28-29]。荧光强度作为激发波长和发射波长的二元函数,在合适的浓度范围内基于 Lambert-Beer 定律可以定量地指示水环境中 DOM 荧光物质相对浓度大小,所以 EEMs 也仅适用于低浓度样品的分析^[24]。有研究表明,即使 EEMs 只能检测到含有 FDOM 的有机成分,但是 FDOM 与原始 DOM 依然有较好的相关性,并且在 DOM 定性上与其他技术具有一致性^[30]。

2.2.1 常见的光学指标

在 EEMs 中,除了荧光强度这一可用信息以外,还有许多与 DOM 来源和性质表征相关的光学指标。荧光指数(FI)、腐殖化指数(HIX)和自生源指数(BIX)是最为常用的三维荧光光学指标,其计算方法和表征含义如表 2 所示。McKnight 等^[31]提出了

FI 的计算方法,用来指示 DOM 的来源。当 $FI \leq 1.4$ 时,DOM 以外源输入为主,如植物凋落物、根系分泌物的分解等;当 $FI \geq 1.9$ 时,DOM 以内源生成为主,如微生物代谢、藻类腐解等自生源转化过程;当 $1.4 < FI < 1.9$ 时,判断为外源输入和内源生成的混合源。HIX 可以表征有机质的腐殖化程度。有研究表明,当 $HIX < 4$ 时,有机质的腐殖化程度较低;当 $HIX > 10$ 时,腐殖化程度高^[32]。BIX 与 DOM 的降解程度呈正相关,BIX 越高,越容易生成自生源产物,当 $BIX > 1$ 时,有机质来源以内源生成为主且成分较新。新鲜度指数($\beta:\alpha$)表示新生成 DOM 在总体 DOM 中所占的比例,可评估水体生物活性的水平。Fn(280)和 Fn(355)分别对应荧光物质中类蛋白质和类腐殖物质的相对浓度水平。

表 2 三维荧光相关的光学指标^[31-33]

Table 2 Optical indices related to three-dimensional fluorescence

光学指标	计算方法	表征含义
荧光指数 (FI)	$FI = \frac{F_{\lambda_{em}=450\text{ nm}}}{F_{\lambda_{em}=500\text{ nm}}}, \lambda_{ex} = 370\text{ nm}$	分区段指示有机质来源
腐殖化指数 (HIX)	$HIX = \frac{\int_{345\text{ nm}}^{480\text{ nm}} F_{\lambda_{em}}}{\int_{300\text{ nm}}^{345\text{ nm}} F_{\lambda_{em}}}, \lambda_{ex} = 254\text{ nm}$	表征有机质的腐殖化程度, HIX 越高则说明腐殖化程度越高,有机质越稳定
自生源指数 (BIX)	$BIX = \frac{F_{\lambda_{em}=380\text{ nm}}}{F_{\lambda_{em}=430\text{ nm}}}, \lambda_{ex} = 310\text{ nm}$	BIX 越高,表明 DOM 降解程度越高,越容易生成自生源产物
新鲜度指数($\beta:\alpha$)	$\beta:\alpha = \frac{F_{\lambda_{em}=380\text{ nm}}}{\int_{420\text{ nm}}^{435\text{ nm}} F_{\lambda_{em}}}, \lambda_{ex} = 310\text{ nm}$	表示新生成 DOM 在总体 DOM 中所占的比例
Fn(280)	Fn(280)是 $E_x=280\text{ nm}$ 时, E_m 在340~360 nm处的最大荧光强度	代表类蛋白质的相对浓度水平
Fn(355)	Fn(355)是 $E_x=355\text{ nm}$ 时, E_m 在440~470 nm处的最大荧光强度	代表类腐殖物质的相对浓度水平

注: λ_{ex} 表示激发波长; $F_{\lambda_{em}}$ 表示发射波长对应的荧光强度; $\int_a^b F_{\lambda_{em}}$ 表示发射波长在 $a\sim b$ 波段内的光谱面积。

2.2.2 三维荧光数据处理方法

三维荧光获取的数据量大,数据维度高,可采用特定的分析方法对数据解析以达到 DOM 的准确表征。EEMs 的主要分析方法有峰值法、荧光区域积分法、平行因子分析法和人工神经网络等。

Coble^[34]最先提出峰值法,识别出了 DOM 中常见荧光物质(如类色氨酸、类酪氨酸、类腐殖酸等)对应的最大荧光峰。荧光区域积分法(FRI)是在峰值法的基础上发展而来的。Chen 等^[35]首先将 FRI 应用到 DOM 三维荧光的解析中,并按照同一荧光区域的荧光物质具有相似的性质分类,将整个光谱图分成酪氨酸区、色氨酸区、富里酸区、腐殖酸区和溶解性微生物产物区五大区域。峰值法和荧光积分法虽然都能利用原始三维荧光图谱跟踪、识别不同的荧光团,但它们可能会受到荧光峰重叠的影响,造成 DOM 识别不准确。

平行因子分析法(PARAFAC)是三维荧光中较

为常用的化学计量学解析方法,它利用数据降维的思维方式将 EEMs 分解成几种单独的荧光组分,解决了峰值法和荧光积分法面临的荧光峰重叠的问题。如图 2 所示,该方法的流程包括原始数据导入、干扰峰去除、PARAFAC 模型分析、最佳组分数优选和结果输出等步骤。最佳组分数是整个分析流程的重要输出参数,可采用误差平方和比较、分半检验分析以及核一致性函数等方法^[36]综合判断。如今,EEMs-PARAFAC 在 DOM 研究中的应用十分广泛。Bai 等^[37]利用 EEMs-PARAFAC 鉴别出永定河流域中 DOM 的 4 种荧光物质,分析了该流域在河道人工调节模式下 DOM 数量和质量的时空分布特征;Zhao 等^[38]基于 EEMs-PARAFAC 识别出洱海水样中蛋白样组分 C1 和腐殖质样组分 C2、C3、C4 共 4 种荧光组分,并利用 DOM 源荧光指数进一步揭示了不同来源对 DOM 的影响。随着计算机语言的开发,机器学习与人工神经网络迅速发展,为三维荧光

数据解析提供了新视角。人工神经网络模型不同于平行因子分析的线性理论,它考虑到使用非线性关系来揭示荧光和 DOM 之间的潜在相关性,通过训练与学习实现对数据集的分组、聚类、评估、预测和挖掘。同时,利用三维荧光光度计获得的数据以荧光图谱的形式展现,这使得人工神经网络包含的模式识别算法具有潜在的应用前景。自组织映射(SOM)是近年来发展迅速的一种典型的人工神经网络算法,它可以将高维数据的非线性关系映射到低维的网格空间上,并保持数据的拓扑结构。Zhang 等^[39]利用 PARAFAC 和 SOM 提取三维荧光光谱数据集信息,用于分析太湖水体中 DOM 的荧光特征和时空变化细节。除 SOM 之外,Cuss 等^[40]还利用决策树、k 近邻、多层感知机和支持向量机等多种机器学习算法,结合 PARAFAC 分析结果,实现了对大量 EEMs 荧光数据的模式识别与分类。

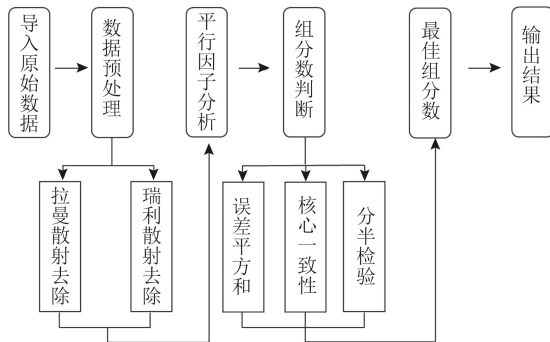


图 2 EEMs-PARAFAC 解析过程

Fig. 2 Complete process for EEMs-PARAFAC analysis

2.2.3 使用局限性和影响因素

与 UV-Vis 类似, EEMs 对 DOM 的分析存在分析能力有限、内滤效应干扰等诸多方面的限制,且测定结果易受到多种因素的影响。

首先,样品浓度是影响三维荧光结果测定的重要因素。在低浓度时,荧光强度与样品浓度之间有很好的线性关系。但是当样品浓度过大时,受到内滤效应的影响,样品池前端的荧光物质会吸收大部分激发光能量,造成其中后部荧光物质获得的能量减弱,影响荧光强度测定的准确性。此外,浓度过高时,样品中含有较多的光吸收杂质,也会使激发荧光物质的光强降低。其次,温度会导致荧光强度发生改变。研究发现,荧光强度会随着温度的降低而增大^[41]。这是因为温度升高,分子无规则运动剧烈,一部分荧光物质的激发能转化为基态振动能,造成荧光强度下降;除此之外,温度升高,分子间碰撞频率和去活化率增大,同样会降低荧光强度。最后,金属离子较容易引起荧光猝灭现象。由于金属离子容易

与荧光团分子发生络合或螯合作用,生成本身不会发射荧光的配位化合物,所以测定的荧光强度低于实际值。敖静等^[42]指出,不同金属离子对荧光团的猝灭效应不同。这是因为金属离子与荧光物质络合能力的差异以及参与络合过程的 DOM 官能团不同。

有些因素对三维荧光测定的影响较小,容易被忽略,但依旧存在。因此,在进行三维荧光测定前,根据待测样品的特点进行适当的预处理,如适当稀释溶液、去除杂质和干扰金属离子、调节 pH 和温度等均能有效避免诸多不利因素的影响。

2.3 稳定同位素技术

稳定同位素技术可基于同位素在自然界中的分馏和转化规律进行 DOM 溯源分析,提供关于 DOM 起源和转化过程的重要信息。相较于光谱技术关注 DOM 中的光吸收物质,稳定同位素技术更侧重于对整体 DOM 的研究,因此包含的范围更广。随着质谱技术的普及与应用,同位素比值质谱仪成为常见的同位素分析仪器之一,它对稳定同位素的测定值更精确,定量分析也更准确,近年来得到广泛的应用。

2.3.1 碳、氮同位素的分馏

水环境中的 DOM 以碳、氮等元素为主,在自然环境中存在 2 种碳、氮(即¹²C、¹³C 和¹⁴N、¹⁵N)的稳定同位素。由于碳、氮同位素组成的变化很微小,通常采用稳定同位素比率(¹³C/¹²C 和¹⁴N/¹⁵N)的千分值(δ , ‰)反映这一特征^[43]。如 1 节所述,水中 DOM 来源分为外源和内源,因此其碳同位素分馏的驱动因素也将分 2 个方面讨论。从外源贡献的成因看,陆生 C3、C4 和景天酸代谢途径(CAM)植物的光合路径不同,对¹²CO₂ 和¹³CO₂ 选择优先度也不同,因此表现出不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 。当这些植物及其残骸在雨水径流的作用下伴随土壤进入河流、水库、湖泊后,形成外源驱动的有机碳同位素分馏^[44]。从内源贡献来看,C3 植物为主的水生植物稳定碳同位素分馏更为复杂。刘金亮等^[45]指出,水生植物中的碳来源较为广泛,主要源于大气 CO₂、水体和沉积物孔隙水中的含碳无机盐。挺水植物浮于水面,光合作用时能直接利用大气中的 CO₂,因此表现出与陆生 C3 植物类似的 $\delta^{13}\text{C}$ 。沉水植物则依赖水中的碳酸盐和重碳酸盐等物质,表现出相对偏正的 $\delta^{13}\text{C}$ ^[46]。同样地,低等水生植物诸如藻类、浮游植物也会优先利用水中溶解的轻质 CO₂ 和部分 HCO₃⁻ 造成 $\delta^{13}\text{C}$ 的差异。当水生植物腐败、凋落或者被水生动物利用后,成为水体溶解有机质的重要来源,因此形成内源驱动的 DOM 碳同位素分馏。

由于物理传输、化学转化、生物利用等原因, 水环境中的氮元素在诸多过程中同样会发生同位素分馏。比如, 水中微生物在同化利用小分子无机氮过程中, 会优先吸收较轻的 ^{14}N , 导致该过程同位素分馏效应大。此外, 氨挥发过程氮同位素分馏也相当明显, 通常会生成较重的 NH_4^+ 和较轻的 NH_3 。它们通过地球化学循环过程, 引起 DOM 中氮稳定同位素的分馏。图 3 为由于分馏效应 DOM 潜在来源的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 范围。

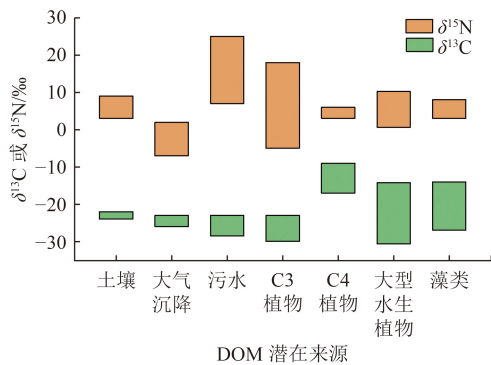


图 3 DOM 潜在来源的碳、氮稳定同位素范围^[47]

Fig.3 Ranges of carbon, nitrogen isotopic abundance for different DOM endmembers

以上讨论均基于稳定同位素保守的假设。但是, 水或沉积物中的有机质来源, 尤其是外源有机质(土壤有机质、C3、C4 植物等), 在迁移转化过程伴随着多种物理、化学和生物化学过程(如土壤团聚体破碎、土壤有机质矿化、生物降解等), 可能导致稳定同位素示踪剂的非保守性, 从而影响有机质来源的准确识别^[48]。针对这一问题, Li 等^[49]详细讨论了有机质“从源到汇”的稳定同位素可能存在的非保守性并提出减轻或量化有机质溯源过程中非保守性的措施。对于非保守现象的具体成因和机制以及如何正确处理稳定同位素的非保守现象, 还需要相关研究者的进一步探索与阐述。

2.3.2 示踪剂的选择

早年对 DOM 来源追溯与表征的研究侧重利用单一的稳定碳同位素。但是, 由图 3 可知, 尽管存在同位素分馏效应, 单一示踪剂仍然会存在数值上的重叠^[50]。因此有研究者利用碳、氮双稳定同位素技术对水中有机质的来源和变化进行探讨与研究(即使多数研究聚焦在沉积物, 但是在水中 DOM 溯源同样适用)。例如, Liu 等^[47]利用双稳定同位素分析确定北京城市河流中有机物的来源和变化情况; Derrien 等^[51]利用稳定同位素比值($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$)等溯源手段, 估算了索阳湖流域 5 个不同河流地点有

机质的相对来源贡献, 并比较了它们的来源分配能力。

为了使数据更完整、结果更准确可靠, 研究者们在双稳定同位素的基础上加入碳氮元素比(C/N), 对 DOM 来源的定性和定量分析从 1 种示踪剂发展成 3 种示踪剂。Carneiro 等^[52]通过联用碳、氮稳定同位素以及 C/N 研究巴西 Rio Serinhaem 河口有机物的来源, 结合相关性分析证实有机物来源于陆生 C3 型植物。此外, 还可以针对示踪剂的不同组合进行比较与选择。例如, Wu 等^[53]使用碳、氮稳定同位素和 C/N 对中国云贵高原湖泊阳宗海的有机质来源进行定量, 在该研究中, 无论是 $\delta^{15}\text{N}$ 与 C/N 或是与 $\delta^{13}\text{C}$ 的组合均难以识别有机质来源, 最终确定 $\delta^{13}\text{C}$ 与 C/N 的组合是阳宗海有机质来源识别的可靠工具。

2.3.3 稳定同位素混合模型

稳定同位素技术可用于生态系统中基于混合模型定量描述 DOM 来源^[54]。因此, 当利用稳定同位素技术对水体 DOM 来源进行解析时, 一般会借助数学模型定量描述各端元对 DOM 的贡献率, 常用的模型包括线性混合模型和贝叶斯混合模型等。

传统的线性混合模型是基于质量守恒方程建立的, 可实现对水环境 DOM 污染物来源贡献比计算, 其本质是对多元一次方程组求解, 但在使用上具有一定的局限性: 可选择的潜在端元数量受到示踪剂数量的限制。一般来说, 使用 n 个同位素特征, 可以确定 $n+1$ 个端元贡献。如果端元的数量超过 $n+1$, 方程组有无穷多解, 这在解析数学上是未定的, Fry^[55]提出了统计子样本、几何扇形法和线性混合 3 种解决未定混合问题的方法。为了减少 DOM 潜在来源的数量又避免丢失重要信息, Phillips 等^[56]提出了先验聚合和后验聚合 2 种组合源的方法。贝叶斯混合模型的出现和发展, 克服了传统混合模型对端元数量的限制, 同时考虑了 DOM 来源的不确定性, 近 10 多年来得到了广泛应用。例如, Yin 等^[57]利用贝叶斯 SIAR 模型, 基于碳、氮稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$)和 C/N, 对白洋淀有机质的潜在来源贡献比例及其历史变化进行定量研究与讨论; Guo 等^[58]使用稳定同位素的 MixSIAR 混合模型, 对北京市不同河湖的有机质进行定性和定量分析, 探讨了其自然和人为来源的区别。

2.3.4 使用局限性

稳定同位素溯源技术在水环境 DOM 的研究中应用较为广泛且考虑了 DOM 中的全部有机碳、氮元素, 但是在实际应用中依然存在一些局限。1) 缺乏统一的定量解析模型。利用稳定同位素对 DOM 溯源时, 定量结果受到不同模型及输入参数的影

响。即使当前已开发完善多种模型,但由于缺乏统一的标准造成结果的比较和解释变得困难。2)端元的选取对模型输出的稳定性和解析结果的科学性有影响。如果 1 个端元的同位素值位于 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ (或 $\delta^{13}\text{C}$ -C/N)图中所有其他端元所包围的凸多边形内,则难以区分这 2 个端元对研究对象的贡献。3)稳定同位素组成易受到环境因素的多重影响。由于生物地球化学过程的复杂性,环境条件、生物过程、地质过程等均可影响稳定同位素测定值^[16,59]。此外,不同物种的稳定同位素组成可能存在差异,同一物种在不同环境下的同位素分馏也可能存在差异,因此以上种种环境因素的复杂性使解释同位素信号变得困难。综上,稳定同位素溯源技术虽然是一种有力的工具,但在应用时需要考虑以上局限性,同时结合其他信息和技术对 DOM 解析结果进行综合分析和解释。

2.4 生物标志物

生物标志物是一类能够保存原始生物组分(如高等植物、微生物等)包含的碳骨架,记录其分子结构信息的有机化合物,可用于指示水环境中有机质输入、来源及传递过程。它们大都源于生物体残骸,在有机质演化过程中能稳定存在,为识别 DOM 来源及其生物地球化学过程提供有效手段^[60]。

2.4.1 常见类别及指示意义

常见的生物标志物包括脂类、糖类、氨基酸、蛋白质等物质。其中,脂类物质最为稳定,在有机质示踪、迁移和转化过程中发挥着重要作用^[61]。以正烷烃为例,不同来源的正烷烃通常显示不同的碳数区间,根据碳数区间的差异可实现有机质来源特征的示踪。例如, Bhandari 等^[62]提到,正烷烃的碳链大多具有显著的奇数碳优势:有机质中以 $n\text{-C}_{15}$ 、 C_{17} 和 C_{19} 为主峰的正烷烃主要来自藻类;以 $n\text{-C}_{21}$ 、 C_{23} 和 C_{25} 为主峰的正烷烃来源于水生植物;以长链 $n\text{-C}_{27}$ 、 C_{29} 、 C_{31} 和 C_{33} 为主峰的正烷烃来源于陆生植物。与之相反,脂肪酸的碳链具有明显的偶数碳优势:短链脂肪酸($\text{C}_{12}\sim\text{C}_{20}$)主要来源于浮游生物和微生物;长链脂肪酸($\text{C}_{22}\sim\text{C}_{32}$)则主要来源于高等植物。除了直观的峰形分布判断以外,碳优势指数(carbon preference index, CPI)和平均碳链长度(average chain length, ACL)是脂类生物标志物中判断 DOM(或有机质)来源的主要计算参数,如式(1)和式(2)所示。CPI 越低,代表有机质成熟度越低,越容易降解。当 $\text{CPI}<1$ 时,DOM 较不稳定,以水生生物和细菌的贡献为主;当 $\text{CPI}>5$ 时,DOM 成分稳定,以大型植物的

贡献为主;当 CPI 介于 1 和 4 之间时,则可能是二者的混合源。ACL 可用来指示不同植被类型的有机质来源。有研究表明,当降水量减少时,植物蒸腾作用加强同时合成长链的脂类物质以减少水分损失;当降水量增加时,植物蒸腾作用减弱,脂类化合物的碳链长度降低^[63]。所以,ACL 较高时,平均碳链长度较长,有机质以湿热环境下生长的植物为主要来源(如被子植物);而当 ACL 较低时,有机质以干燥环境下生长的植物为主要来源(如裸子植物)^[62]。

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{\sum C_{\text{even}}}{\sum C_{\text{odd}}} + \frac{\sum C_{\text{even}}}{\sum C_{\text{odd}+2}} \right) \quad (1)$$

$$\text{ACL} = \frac{\sum (n \times C_n)}{\sum C_n} \quad (2)$$

式中: C_n 为碳原子数量为 n 的单一物质浓度; C_{even} 为偶数碳原子正烷烃的相对丰度; C_{odd} 为奇数碳原子正烷烃的相对丰度。

2.4.2 使用局限性

尽管生物标志物这一方法在海洋、河口等水生生态系统中应用广泛,但是与其他技术一样,单独使用时依然会存在自身的局限。首先,环境因素对生物标志物的影响。即使生物标志物在物质演化过程中较为稳定,但是温度、微生物的轻微降解、光降解等因素依旧可能影响生物标志物的组成和比例,从而影响有机质溯源分析的准确性。其次,同一种生物标志物可能来自不同门类的生物,也会影响溯源结果的准确性。在实际应用中,需要充分考虑这些局限,综合多个生物标志物的信息同时也可结合其他技术,确保溯源分析的准确性和可靠性。

2.5 傅里叶变换离子回旋共振质谱法

FT-ICR-MS 是将离子回旋共振质谱与傅里叶变换相结合的技术^[64]。与其他的质量分析系统相比,FT-ICR-MS 技术具有超高分辨率(质荷比可达 10^6 级)、超高质量精度和超高灵敏度等优势。在 DOM 的表征应用上, Fievre 等^[65]使用 FT-ICR-MS 分析了天然有机质标样的分子组成,由此拉开在分子层级表征 DOM 的序幕^[66]。由于该技术可以覆盖待测样品相当广泛的质量范围,能够准确测定不同分子量的 DOM 样品质量并确定分子式,因此在水环境 DOM 研究中的应用也逐渐广泛。

2.5.1 表征 DOM 的常用参数

Van Krevelen 图是一种常用的 FT-ICR-MS 数据可视化方法,它通过绘制氢与碳比(H/C)和氧与碳比(O/C)来确定化合物类别,同时还能反映样品组分的

反应过程。比如, O/C 的变化可反映氧化/还原过程; H/C 的变化可反映加氢/脱氢过程; H/C、O/C 在对角线上的变化可分别反映甲基化/去甲基化和水解/缩合过程。Van Krevelen 图可用在分析 DOM 的 FT-ICR-MS 数据上, 从而区分不同样品 DOM 的化合物类型^[67]。如图 4 所示, Laszakovits 等^[68] 根据收集到的天然有机质表征数据为 Van Krevelen 图上的氨基糖、碳水化合物、木质素、脂质、肽和单宁酸等

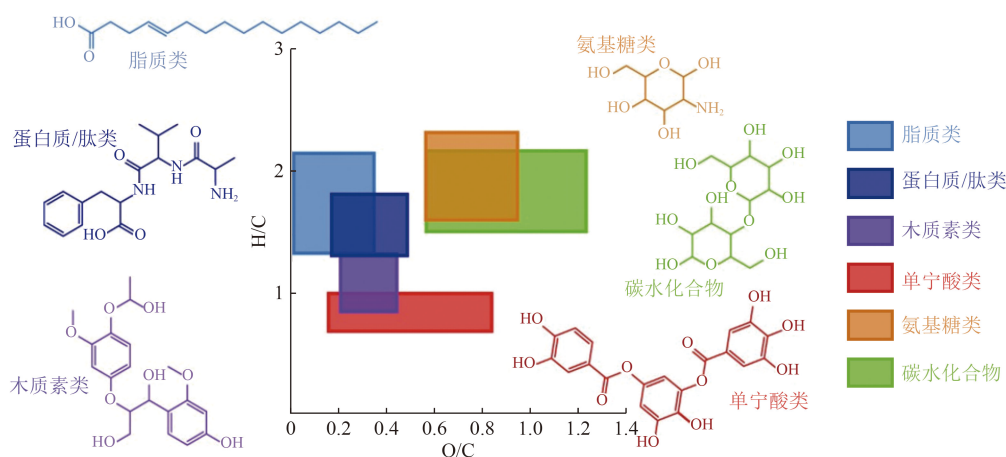


图 4 基于 Van Krevelen 图的 DOM 物质类型划分^[68]

Fig.4 Classification of DOM material types based on Van Krevelen diagram

基于 FT-ICR-MS 提供的分子级别的数据, 还可计算其他与之相关的表征参数。如式(3)所示, 双键当量指数(double bond equivalent, DBE)在数值上等于分子成环数量和双键数量的总和, 用来估算 DOM 的不饱和度。基于 DOM 中大部分氧原子和碳以双键结合的假设, 又衍生出双键当量和氧原子数之间的差值, 即“DBE-O”(O 为氧原子个数)。即使该指标在一定程度上对碳骨架的不饱和度估计有偏差, 但是与 DBE 相比, “DBE-O”可以消除氧原子对 DBE 的影响, 因此能更准确地反映碳骨架的不饱和程度^[70]。对于含有较多杂原子的有机质, 引入芳香性指数(AI)和修饰芳香性指数(AI_{mod})作为表征有机质芳香性的指标^[71]。如式(4)和式(5)所示, AI 和 AI_{mod} 的计算分别基于所有氧原子和半数氧原子与碳 sp² 杂化形成双键的假设。Ruan 等^[72] 根据 AI_{mod} 的不同范围总结了对应的物质: 当 AI_{mod} ≥ 0.67 时, 主要成分为多环芳烃类物质, 即 DOM 芳香性较高; 当 0.50 < AI_{mod} < 0.67 时, 主要成分为带有脂肪链的多酚分子; 当 AI_{mod} ≤ 0.5 且 H/C < 1.5 时, 判断为高度不饱和化合物, 主要为不饱和的酚类物质。但是, 在使用 AI 或 AI_{mod} 对分子芳香性判断时, 可能低估了 DOM 中丰富的酚羟基和甲氧基。例如, 依据 AI 或 AI_{mod}, 可能会判定带有饱和取代基的酚类化合物没

物质划定了 H/C 和 O/C 范围。同时提出, 脂类物质出现在 H/C 最高、O/C 最低的位置, 后续研究还可以进一步细分为不同的脂类(如脂肪酰基、固醇脂和磷脂等)。Liu 等^[69] 利用 FT-ICR-MS 对太湖、滇池等富营养化湖泊中收集的 DOM 样本进行表征, 根据 Van Krevelen 图分析发现, 湖中大型水生植物来源的 DOM 以木质素为主, 而藻类来源的 DOM 则含有较多的脂类物质。

有芳香性, 但是从化学角度来看, 它们却具有芳香化合物的所有化学性质。因此, Zhrebker 等^[73] 提出改进的芳香性指数(AI_{con}), 如式(6)所示。该指数考虑了组分中羧基的分布, 旨在为分子芳香性程度提供更准确的判断。但是, 以上 AI、AI_{mod} 或 AI_{con} 均没有考虑硫和氮等元素, 这些元素通常与碳形成 π 键, 这就引入了额外的不确定性。因此后续的研究与探讨中可以重点考虑氮、磷等元素对相关指数准确度的影响。此外, D'Andrilli 等^[74] 还提出了分子不稳定性指数(molecular lability index, MLB)这一参数, 该参数与有机质的生物稳定性相关, 其值越小说明 DOM 的生物稳定性越高。

$$DBE = 1 + 0.5(2C - H + N) \quad (3)$$

$$AI = \frac{1 + C - O - S - 0.5(H + N)}{C - O - N - S} \quad (4)$$

$$AI_{mod} = \frac{1 + C - 0.5O - 0.5(H + N)}{C - 0.5O - N - S} \quad (5)$$

$$AI_{con} = \frac{1 + C - (COOH)_y - 0.5(H + N)}{C - (COOH)_y - N - S} \quad (6)$$

式中: C、H、O、N、S 分别代表对应元素的原子数; (COOH)_y 为分子中设定的羧基数和半数氧原子二者中的最小值。

2.5.2 使用局限性

目前, FT-ICR-MS 在使用和 DOM 表征过程中

还面临一些问题: 1) 样品前处理复杂。FT-ICR-MS 对样品的准备要求较高, 需要进行提取、预处理和纯化等步骤以去除干扰物和提高 DOM 的测量信号。2) 碎片化信息有限。FT-ICR-MS 主要提供 DOM 分子的质量信息, 对于分子结构和功能的详细信息了解有限, 无法提供碎片化信息和化学键的连接方式。如无法区分 DOM 的分子异构体和结构, 只能提供大量的分子式。3) 对于高质量分子(>1 000 Da) 的检测信号较弱。4) 单一的电离模式可能使数据偏向某些分子类别。目前还没有一种典型的电离模式能为所有可能的 DOM 分析提供普遍的电离^[72,75]。5) FT-ICR-MS 数据分析过程具有挑战性。FT-ICR-MS 生成的数据量大且复杂, 需要进行复杂的数据处理和解析, 包括峰拟合、质谱图解析和化学公式推断等。6) 仪器使用成本高。FT-ICR-MS 作为一种高端的质谱仪器, 设备价格昂贵, 运行和维护成本较高,

限制了其在一些实验室和研究机构的应用。因此, FT-ICR-MS 在使用中仍然需要与其他互补的表征技术相结合, 以提供更全面的 DOM 分子信息。

2.6 技术评价

表 3 总结对比了 DOM 溯源与表征各技术的表征能力、优点和局限。UV-Vis 和 EEMs 均有操作便捷、分析速度快、不破坏样品等优点, 但二者对 DOM 表征的侧重点不同, 涵盖的 DOM 范围也不相同。稳定同位素质谱技术关注 DOM 中的碳、氮等元素同位素组成及含量, 生物标志物可记录 DOM 分子结构的信息, 而傅里叶变换离子回旋共振质谱则是从分子级别对 DOM 进行表征。研究者可根据各技术本身特点, 结合研究目的选择合适的 DOM 溯源与表征技术。由于各技术表征能力有限且存在一定的利弊, 所以当单一技术不能满足研究需求时, 多技术联用成为必要的选择。

表 3 DOM 溯源与表征分析技术对比

Table 3 Comparisons of DOM traceability and representation analysis techniques

技术类型	表征能力	优点	局限
UV-Vis	追踪DOM来源和反应性, 实现对DOM的定性、定量分析和简单的结构分析	操作便捷, 分析速度快, 仪器普及率高且不破坏样品	分析能力有限, 灵敏度略低, 存在光散射现象
EEMs	追溯有机质来源和荧光物质类型	操作便捷, 分析速度快, 不破坏样品	分析能力有限, 受内滤效应干扰, 结果易受到多种因素的影响
稳定同位素质谱	表征物质C、N等元素的同位素组成及含量, 定量DOM来源	表征DOM的范围广, 可得到较为精确的定性和定量分析结果	缺乏统一的定量解析模型, 解析结果受到端元种类、数量和同位素分馏等多种因素的影响
生物标志物	记录DOM分子结构信息, 指示有机质输入、来源及传递过程	灵敏度高, 生物标志物的种类多样且较为稳定	受多种环境因素的影响, 同一种生物标志物可能来自不同门类生物
FT-ICR-MS	获得极高分辨率质谱图, 表征DOM分子级别的结构信息	超高分辨率、超高质量精度和超高灵敏度	样品前处理复杂, 获得的DOM碎片化信息有限, 数据分析过程复杂, 仪器使用成本高

3 DOM 表征的多技术联合应用实例

由表 3 可知, 传统的 UV-Vis、EEMs、稳定同位素质谱、生物标志物以及新开发的 FT-ICR-MS 可以获得关于 DOM 丰度、化学结构、组成和来源的信息, 并可以相对清楚地阐明 DOM 动力学的潜在驱动机制^[76]。包括 FT-ICR-MS 在内的先进技术的使用, 在分子水平上对 DOM 的来源和组成的理解取得重大突破^[3]。但是, 大多数技术仍然只能提供半定量信息或者存在技术局限, 不能完全实现 DOM 的溯源与表征。如果将多技术联用, 则可以实现结果上的互补。例如, EEMs 相较于 UV-Vis 的敏感性更高, 获取的数据更完整; 而 UV-Vis 则能涉及更多的 DOM (即 CDOM 而非 FDOM)。如 Yuan 等^[77] 利用 UV-Vis 和 EEMs-PARAFAC 研究江西十里河 DOM 的浓度和相对分子量。类似地, EEMs 的相关参数仅能对来

源(内源或外源)或荧光物质进行粗略分类(腐殖酸类或蛋白质类), 而且仅依靠最大荧光强度占比进行半定量。联合稳定同位素技术, 可以进一步对物质来源进行细化并准确定量^[78]。例如, 李昊洋^[33] 基于 EEMs 和元素分析-稳定同位素质谱的联用技术对洱海枯水期和丰水期的 DOM 进行来源追溯。丰水期期间, 由荧光光谱技术可知, 洱海湖内 DOM 以内源贡献为主, 从稳定同位素分析结果来看, 藻类是主要的贡献源; 枯水期期间, DOM 的陆源输入比例上升, 稳定同位素定量结果表明主要以 C3 植物、藻类和土壤有机质的贡献为主。因此多种技术联合使用是当前 DOM 溯源和表征的发展趋势, 表 4 总结了已有研究中用到的联用技术案例, 其中除前文涉及的技术外, 还包括尺寸排阻色谱(SEC)、核磁共振(¹³C-NMR、¹H-NMR)等。

表 4 多技术联用的水环境 DOM 研究案例

Table 4 Cases of multi-technique combined research on DOM

联用技术	研究重点	数据来源
UV-Vis、EEMs	中国云贵高原多个湖泊CDOM吸光与荧光特征及其组成和来源	文献[79]
UV-Vis、EEMs-SOM	中国华东地区城市河流中DOM浓度和成分的季节变化特征	文献[80]
UV-Vis、EEMs、FT-IR	中国长三角地区农村生活污水DOM特征及组分的转化情况	文献[81]
EEMs、 $\delta^{13}\text{C}$	澳大利亚某近海海湾DOM来源解析	文献[82]
EEMs、 $\delta^{13}\text{C}$ 、生物标志物	中国三峡水库支流藻华暴发期DOM浓度、组成及来源分析	文献[83]
EEMs、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$	韩国金刚山中东部的河流-流域系统在季风前期、季风暴雨期和季风后期DOM来源与变化	文献[84]
EEMs、FT-ICR-MS	中国某市政污水处理厂A ² O工艺处理过程中DOM变化	文献[85]
EEMs、FT-ICR-MS	中国鄱阳湖DOM光学性质和分子特征的空间变化	文献[86]
FT-ICR-MS、 $\delta^{13}\text{C}$ 、EEMs、UV-Vis	美国Delaware海湾DOM来源和性质的季节变化	文献[87]
FT-ICR-MS、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 ^{13}C -NMR	中国青藏高原地区盐湖及入湖河流DOM起源、组成和循环分析	文献[88]
FT-ICR-MS、SEC、EEMs、 ^1H -NMR	美国Hillsboro运河DOM分子组成的时间演变和结构特征的变化	文献[89]

4 结语与展望

随着人类活动对环境的影响加强,在多种污染源共同输入的影响下,水生生态系统中DOM的类型和性质也愈加复杂。考虑到水体的时空异质性,单一类型DOM的性质在不同水体之间甚至在同一水体的不同水域中都存在一定的差异。本文综述的各技术在研究DOM方面均有广阔的应用前景,但由于DOM成分和组成元素的复杂性以及每种技术本身的局限性,多种技术的联合使用已经成为水体DOM表征与解析的发展趋势。

未来水体DOM溯源与表征的主要研究方向为:

1)利用化学计量学方法和发掘更稳健的模型提高DOM估计精度,探索对DOM组分表征的新方法和新思路;2)利用现有仪器试验数据开发出区分DOM来源、结构和成分的标准程序;3)开发一体化、自动化、多功能的表征仪器;4)遥感技术在大尺度角度收集与测量数据方面具有无可比拟的优势,因此对DOM研究可以与遥感等更加高效和智能的技术相结合,将其作为获取DOM时空格局的重要补充。

参考文献

[1] ZHANG X L, YU H B, GAO H J, et al. Explore variations of DOM components in different landcover areas of riparian zone by EEM-PARAFAC and partial least squares structural equation model[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 291: 122300.

[2] ZARK M, DITTMAR T. Universal molecular structures in natural dissolved organic matter[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3178.

[3] BEGUM M S, PARK H Y, SHIN H S, et al. Separately tracking the sources of hydrophobic and hydrophilic dissolved organic matter during a storm event in an agricultural watershed[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 873: 162347.

[4] ZHANG X L, NIE L, GAO H J, et al. Applying second derivative synchronous fluorescence spectroscopy combined with Gaussian band fitting to trace variations of DOM fractions along an urban river[J]. *Ecological Indicators*, 2023, 146: 109872.

[5] HANSEN A M, KRAUS T E C, PELLERIN B A, et al. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): effects of biological and photolytic degradation[J]. *Limnology and Oceanography*, 2016, 61(3): 1015-1032.

[6] NEBBIOSO A, PICCOLO A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(1): 109-124.

[7] ZHAO P P, DU Z L, FU Q L, et al. Molecular composition and chemodiversity of dissolved organic matter in wastewater sludge via Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: effects of extraction methods and electrospray ionization modes[J]. *Water Research*, 2023, 232: 119687.

[8] KALLE K, WATTENBERG H. Über den kupfergehalt des ozeanwassers[J]. *Naturwissenschaften*, 1938, 26(38): 630-631.

[9] KALLE G P, AGRAWAL A K, SIVASUBRAMANIAN P. Mutation to ultraviolet resistance and filament formation in bacteria[J]. *Indian Journal of Genetics and Plant Breeding*, 1966, 26: 431.

[10] GUO W, YANG F, LI Y P, et al. New insights into the source of decadal increase in chemical oxygen demand associated with dissolved organic carbon in Dianchi Lake[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 603/604: 699-708.

[11] IFON B E, ADYARI B, HOU L Y, et al. Insight into variation and controlling factors of dissolved organic matter between urban rivers undergoing different anthropogenic influences[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 326: 116737.

[12] KELSO J E, BAKER M A. Organic matter sources and composition in four watersheds with mixed land cover[J]. *Hydrobiologia*, 2022, 849(12): 2663-2682.

[13] MU G Y, JI M C, LI S J. Evaluation of CDOM sources and their links with antibiotics in the rivers dividing China and North Korea using fluorescence spectroscopy[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(27): 27545-27560.

[14] 朱宁美, 崔兵, 刘东萍, 等. 典型城市河流底泥溶解性有机质与重金属响应机制研究 [J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(6): 1092-1101.

ZHU N M, CUI B, LIU D P, et al. Response mechanism of dissolved organic matter and heavy metals in sediments of typical urban rivers[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(6): 1092-1101.

[15] STEDMON C A, NELSON N B. The optical properties of DOM in the ocean[M]//Biogeochemistry of marine dissolved organic matter. Amsterdam: Elsevier, 2015: 481-508.

[16] 王安月. 夏季长江口水体可溶有机质的组成及其空间展布特征 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021.

[17] 言宗骋, 高红杰, 郭旭晶, 等. 蘑菇湖沉积物间隙水溶解性有机

- 质紫外可见光谱研究[J]. *环境工程技术学报*, 2019, 9(6): 685-691.
- YAN Z C, GAO H J, GUO X J, et al. Study on UV-vis spectra of dissolved organic matter from sediment interstitial water in Moguhu Lake[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2019, 9(6): 685-691.
- [18] HERZSPRUNG P, von TÜMPLING W, HERTKORN N, et al. Variations of DOM quality in inflows of a drinking water reservoir: linking of van Krevelen diagrams with EEMF spectra by rank correlation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(10): 5511-5518.
- [19] HELMS J R, MAO J D, STUBBINS A, et al. Loss of optical and molecular indicators of terrigenous dissolved organic matter during long-term photobleaching[J]. *Aquatic Sciences*, 2014, 76(3): 353-373.
- [20] BAO H Y, QIAO J, HUANG D K, et al. Molecular level characterization of the biolability of rainwater dissolved organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 862: 160709.
- [21] 芦晓峰, 朱山林, 张岚, 等. 乌伦古湖冰封期溶解性有机质分布特征及来源解析[J]. *环境工程技术学报*, 2023, 13(5): 1798-1807.
- LU X F, ZHU S L, ZHANG L, et al. Dissolved organic matter distribution characteristics and source analysis of Ulungur Lake during ice sealing period[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2023, 13(5): 1798-1807.
- [22] FERRARI G M. The relationship between chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the European Atlantic coastal area and in the West Mediterranean Sea (Gulf of Lions)[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 70(4): 339-357.
- [23] BREZONIK P L, OLMANSON L G, FINLAY J C, et al. Factors affecting the measurement of CDOM by remote sensing of optically complex inland waters[J]. *Remote Sensing of Environment*, 2015, 157: 199-215.
- [24] HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(3): 955-969.
- [25] LI P H, HUR J. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(3): 131-154.
- [26] CHEN W, QIAN C, ZHOU K G, et al. Molecular spectroscopic characterization of membrane fouling: a critical review[J]. *Chem*, 2018, 4(7): 1492-1509.
- [27] 吴东明, 何翠翠, 邓晓, 等. 土壤溶解性有机质的组分分离与表征技术研究进展[J]. *东北农业科学*, 2022, 47(2): 48-55.
- WU D M, HE C C, DENG X, et al. The technology of isolation and characterization for dissolved organic matter in soil[J]. *Journal of Northeast Agricultural Sciences*, 2022, 47(2): 48-55.
- [28] STUBBINS A, LAPIERRE J F, BERGGREN M, et al. What's in an EEM: molecular signatures associated with dissolved organic fluorescence in boreal Canada[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(18): 10598-10606.
- [29] SPENCER R G M, GUO W D, RAYMOND P A, et al. Source and biolability of ancient dissolved organic matter in glacier and lake ecosystems on the Tibetan Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 142: 64-74.
- [30] LI L, WANG Y, ZHANG W J, 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.
- [31] McKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38-48.
- [32] ZSOLNAY A, BAIGAR E, JIMENEZ M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(1): 45-50.
- [33] 李昊洋. 基于多技术联用的洱海有机质分布特征及溯源研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2022.
- [34] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 325-346.
- [35] CHEN W, WESTERHOFF P, 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.
- [36] MURPHY K R, STEDMON C A, GRAEBER D, et al. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(23): 6557-6566.
- [37] BAI Y J, ZHANG S R, MU E L, et al. Characterizing the spatiotemporal distribution of dissolved organic matter (DOM) in the Yongding River Basin: insights from flow regulation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 325: 116476.
- [38] ZHAO Y Q, SHEN J, FENG J M, et al. Relative contributions of different sources to DOM in Erhai Lake as revealed by PLS-PM[J]. *Chemosphere*, 2022, 299: 134377.
- [39] ZHANG W, LI T, DONG B. Characterizing dissolved organic matter in Taihu Lake with PARAFAC and SOM method[J]. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2022, 85(2): 706-718.
- [40] CUSS C W, McCONNELL S M, GUÉGUEN C. Combining parallel factor analysis and machine learning for the classification of dissolved organic matter according to source using fluorescence signatures[J]. *Chemosphere*, 2016, 155: 283-291.
- [41] 刘健, 祁黎明, 于常红, 等. 三维荧光光谱应用于海水中有色溶解有机物分析的探讨[J]. *海洋环境科学*, 2014, 33(4): 650-656.
- LIU J, QI L M, YU C H, et al. Discussion about the application of excitation emission matrix spectroscopy in the analysis of colored dissolved organic matter in seawater[J]. *Marine Environmental Science*, 2014, 33(4): 650-656.
- [42] 敖静, 王涛, 常瑞英. 三维荧光光谱法在土壤溶解性有机质组分解析中的应用[J]. *土壤通报*, 2022, 53(3): 738-746.
- AO J, WANG T, CHANG R Y. Application of the three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy in the analysis of soil dissolved organic matter components[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2022, 53(3): 738-746.
- [43] 褚江勇, 廖振良. 水环境中溶解性有机物溯源分析及分子结构表征概述[J]. *能源环境保护*, 2020, 34(2): 1-7.
- CHU J Y, LIAO Z L. Source tracking and molecular structure characterization of dissolved organic matter in aqueous

- environment[J]. *Energy Environmental Protection*, 2020, 34(2): 1-7.
- [44] MILLIGAN H E, PRETZLAW T D, HUMPHRIES M M. Stable isotope differentiation of freshwater and terrestrial vascular plants in two subarctic regions[J]. *Ecoscience*, 2010, 17(3): 265-275.
- [45] 刘金亮, 薛滨, 姚书春, 等. 湖泊水生植物稳定碳同位素分馏机制与应用研究进展 [J]. *生态学报*, 2020, 40(8): 2533-2544.
- LIU J L, XUE B, YAO S C, et al. Mechanisms of stable carbon isotope fractionation of aquatic plants and the research advances of application[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2020, 40(8): 2533-2544.
- [46] 林清, 王绍令. 沉水植物稳定碳同位素组成及影响因素分析 [J]. *生态学报*, 2001, 21(5): 806-809.
- LIN Q, WANG S L. The composition of stable carbon isotope and some influencing factors of submerged plant[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(5): 806-809.
- [47] LIU Y, WANG X Y, WEN Q, et al. Identifying sources and variations of organic matter in an urban river in Beijing, China using stable isotope analysis[J]. *Ecological Indicators*, 2019, 102: 783-790.
- [48] RIDDLE B, FOX J, MAHONEY D T, et al. Considerations on the use of carbon and nitrogen isotopic ratios for sediment fingerprinting[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 817: 152640.
- [49] LI Z W, WANG S L, NIE X D, et al. The application and potential non-conservatism of stable isotopes in organic matter source tracing[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 838: 155946.
- [50] YU X, ZHANG J L, KONG F L, et al. Identification of source apportionment and its spatial variability of dissolved organic matter in Dagu River-Jiaozhou Bay Estuary based on the isotope and fluorescence spectroscopy analysis[J]. *Ecological Indicators*, 2019, 102: 528-537.
- [51] DERRIEN M, KIM M S, OCK G, et al. Estimation of different source contributions to sediment organic matter in an agricultural-forested watershed using end member mixing analyses based on stable isotope ratios and fluorescence spectroscopy[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 569-578.
- [52] CARNEIRO L M, DO ROSÁRIO ZUCCHI M, de JESUS T B, et al. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and TOC/TN as indicators of the origin of organic matter in sediment samples from the estuary of a tropical river[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 172: 112857.
- [53] WU H, ZHANG H C, CHANG F Q, et al. Isotopic constraints on sources of organic matter and environmental change in Lake Yangzong, Southwest China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2021, 217: 104845.
- [54] 张昊, 李建平. 稳定碳同位素在草地生态系统碳循环中的应用与展望 [J]. *水土保持研究*, 2021, 28(1): 394-400.
- ZHANG H, LI J P. Application and prospect of stable carbon isotope to the study of carbon cycle in grassland ecosystem[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2021, 28(1): 394-400.
- [55] FRY B. Alternative approaches for solving underdetermined isotope mixing problems[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2013, 472: 1-13.
- [56] PHILLIPS D L, NEWSOME S D, GREGG J W. Combining sources in stable isotope mixing models: alternative methods[J]. *Oecologia*, 2005, 144(4): 520-527.
- [57] YIN Z, LI L Q, LIU C Y, et al. Historical variations of sedimentary organic matter sources and their relationships with human socio-economic activities in multiple habitats of a shallow lake[J]. *Ecological Indicators*, 2022, 140: 109011.
- [58] GUO Q J, WANG C Y, WEI R F, et al. Qualitative and quantitative analysis of source for organic carbon and nitrogen in sediments of rivers and lakes based on stable isotopes[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 195: 110436.
- [59] HEDGES J I, OADES J M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(7/8): 319-361.
- [60] 梁作兵, 孙玉川, 李建鸿, 等. 典型岩溶区地下河中溶解态脂类生物标志物来源解析及其变化特征 [J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1814-1822.
- LIANG Z B, SUN Y C, LI J H, et al. Sources and variation characteristics of dissolved lipid biomarkers in a typical Karst underground river[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(5): 1814-1822.
- [61] CHEN Y, ZHAO Z H, WANG Y H, et al. Effects of organic carbon burial on biomarker component changes in contamination in northeast Dianchi watershed[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130474.
- [62] BHANDARI R, ROUTH J, SHARMA S, et al. Contrasting lipid biomarkers in mountain rivers in the Nepal Himalayas: organic matter characteristics and contribution to the fluvial carbon pool[J]. *Geoscience Frontiers*, 2021, 12(6): 101231.
- [63] 蒲阳, 葛井莲, 何天豪, 等. 太阳辐射影响高原生态系统的湖泊沉积生物标志物证据 [J]. *地球科学前沿*, 2018, 8(1): 9-18.
- [64] COMISAROW M B, MARSHALL A G. Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 25(2): 282-283.
- [65] FIEVRE A, SOLOUKI T, MARSHALL A G, et al. High-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of humic and fulvic acids by laser desorption/ionization and electrospray ionization[J]. *Energy & Fuels*, 1997, 11(3): 554-560.
- [66] 何晨, 何丁, 陈春茂, 等. 傅里叶变换离子回旋共振质谱在溶解性有机质组成分析中的应用 [J]. *中国科学:地球科学*, 2022, 52(12): 2323-2341.
- HE C, HE D, CHEN C M, et al. Application of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry in molecular characterization of dissolved organic matter[J]. *Scientia Sinica (Terrae)*, 2022, 52(12): 2323-2341.
- [67] KIM S, KRAMER R W, HATCHER P G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(20): 5336-5344.
- [68] LASZAKOVITS J R, MacKAY A A. Data-based chemical class regions for van Krevelen diagrams[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2022, 33(1): 198-202.
- [69] LIU S S, HE Z Q, 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.
- [70] GONSIOR M, PEAKE B M, COOPER W T, et al.

- Photochemically induced changes in dissolved organic matter identified by ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3): 698-703.
- [71] WEN Z D, SONG K S, LIU G, et al. Characterizing DOC sources in China's Haihe River Basin using spectroscopy and stable carbon isotopes[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113684.
- [72] RUAN M Q, WU F C, SUN F H, et al. Molecular-level exploration of properties of dissolved organic matter in natural and engineered water systems: a critical review of FTICR-MS application[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2023, 53(16): 1534-1562.
- [73] ZHEREBKER A, RUKHOVICH G D, SARYCHEVA A, et al. Aromaticity index with improved estimation of carboxyl group contribution for biogeochemical studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(4): 2729-2737.
- [74] D'ANDRILLI J, COOPER W T, FOREMAN C M, et al. An ultrahigh-resolution mass spectrometry index to estimate natural organic matter lability[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry:RCM*, 2015, 29(24): 2385-2401.
- [75] HERTKORN N, FROMMBERGER M, WITT M, et al. Natural organic matter and the event horizon of mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(23): 8908-8919.
- [76] KELLERMAN A M, GUILLEMETTE F, PODGORSKI D C, et al. Unifying concepts linking dissolved organic matter composition to persistence in aquatic ecosystems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2538-2548.
- [77] YUAN K T, WAN Q, CHAI B B, et al. Characterizing the effects of stormwater runoff on dissolved organic matter in an urban river (Jiujiang, Jiangxi Province, China) using spectral analysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(17): 50649-50660.
- [78] 马文娟, 刘丹妮, 杨芳, 等. 水环境中污染物同位素溯源的研究进展 [J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2): 242-250.
MA W J, LIU D N, YANG F, et al. Research progress in isotope methods for tracing contaminants in water environment[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(2): 242-250.
- [79] ZHANG Y L, ZHANG E L, YIN Y, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(6): 2645-2659.
- [80] JIN X C, CHEN X Q, GAO L M, et al. The spectral resolution of DOM in urban rivers affected by different non-point source intensities using self-organizing maps[J]. *Water Science and Technology*, 2023, 88(1): 266-277.
- [81] LAN J J, LIU L L, WANG X, et al. DOM tracking and prediction of rural domestic sewage with UV-vis and EEM in the Yangtze River Delta, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(49): 74579-74590.
- [82] CAWLEY K M, DING Y, FOURQUREAN J, et al. Characterising the sources and fate of dissolved organic matter in Shark Bay, Australia: a preliminary study using optical properties and stable carbon isotopes[J]. *Marine and Freshwater Research*, 2012, 63(11): 1098.
- [83] XIANG R, TIAN Z B, ZHANG C D, et al. Characterization of dissolved organic matter content, composition, and source during spring algal bloom in tributaries of the Three Gorges Reservoir[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 879: 163139.
- [84] KIM M S, LIM B R, JEON P, et al. Innovative approach to reveal source contribution of dissolved organic matter in a complex river watershed using end-member mixing analysis based on spectroscopic proxies and multi-isotopes[J]. *Water Research*, 2023, 230: 119470.
- [85] TANG G, LI B R, ZHANG B W, et al. Dynamics of dissolved organic matter and dissolved organic nitrogen during anaerobic/anoxic/oxic treatment processes[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 331: 125026.
- [86] XU L, HU Q, JIAN M F, et al. Exploring the optical properties and molecular characteristics of dissolved organic matter in a large river-connected lake (Poyang Lake, China) using optical spectroscopy and FT-ICR MS analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 879: 162999.
- [87] POWERS L C, LUEK J L, SCHMITT-KOPPLIN P, et al. Seasonal changes in dissolved organic matter composition in Delaware Bay, USA in March and August 2014[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 122: 87-97.
- [88] ZHANG Y L, YANG K L, CHEN H M, et al. Origin, composition, and accumulation of dissolved organic matter in a hypersaline lake of the Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 868: 161612.
- [89] HARIR M, CAWLEY K M, HERTKORN N, et al. Molecular and spectroscopic changes of peat-derived organic matter following photo-exposure: effects on heteroatom composition of DOM[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 838: 155790. ◇