



移动扫码阅读

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 Jiangyong, LIAO Zhenliang. Source tracking and molecular structure characterization of dissolved organic matter in aqueous environment[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(2): 1-7.

# 水环境中溶解性有机物溯源分析及分子结构表征概述

褚江勇,廖振良

(同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

**摘要:**溶解性有机物(DOM)是地球上最大的碳基化合物反应性储层之一,涉及各种生物地化反应并且在污染物溶解度、毒性、生物利用度、流变性和分布中发挥重要作用。本文介绍了当前用于表征水环境中DOM的策略和工具,探讨了当前研究在技术限制(预处理过程复杂、仪器分辨率低、数据处理困难)、结构复杂性、结构多变性等方面存在的诸多局限性。分析认为:已有研究主要侧重于溯源分析和分子结构特征解析,未来研究应该在不同的结构层面和角度开展,加强多学科融合、数据库创建、对照实验和协同工作。

**关键词:**溶剂性有机物;溯源分析;分子结构表征

中图分类号:X83

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)02-0001-07

## Source tracking and molecular structure characterization of dissolved organic matter in aqueous environment

CHU Jiangyong, LIAO Zhenliang

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Dissolved organic matter (DOM) is one of the largest reactive reservoirs of carbon-based compounds on earth, which is related to various biochemical and geochemical reactions and plays an important role in the solubility, toxicity, bioavailability, rheology and distribution of pollutants. Current strategies and tools for characterizing DOM in aquatic environment were introduced. The limitations of current research were discussed in terms of technology (complex pre-treatment process, low-resolution instrument and data handling difficulties), complexity and variability of structure. It is considered that the existing research mainly focuses on traceability and molecular structure characterization. Future research should be carried out at different levels and angles and enhanced in the aspects of multi-disciplinary integration, database creation, controlled experiments and collaborative works.

**Key Words:** Dissolved organic matter; Source tracking; Structure characterization

## 0 引言

溶解性有机物(Dissolved organic matter, DOM)是区域乃至全球碳循环的关键组分<sup>[1]</sup>,水环境中的DOM主要来自于天然或人为源。天然有机物通过生物体的分解和降解,通过水圈、生物圈和地圈的各种生物、物理和自然过程产生。另一方面,人为源DOM通过人类活动(副产物(例如

污水<sup>[2]</sup>)和垃圾以及微塑料的降解<sup>[3]</sup>)引入环境中。除了作为碳源外,DOM还参与各种生态功能,例如作为土壤和水生食物网中微生物的能量来源以及生物代谢的副产物<sup>[4]</sup>。通过与重金属以及持久性有机污染物(POPs)结合,在溶解度、毒性、生物利用度、流变性和污染物分布中发挥重要作用<sup>[5]</sup>。DOM的环境影响和环境行为已受到学术界的广泛重视,已成为研究的热点。由于DOM

收稿日期:2019-09-12

基金项目:国家自然科学基金(No.51578396);国家自然科学基金(No.51778451)

第一作者简介:褚江勇(1992-),男,安徽巢湖人,博士研究生在读,主要从事城市溢流污染物研究。E-mail:chujiangyong@tongji.edu.cn

组成复杂,对其来源和组成的表征分析成为相关研究的关键所在。

当前对于 DOM 的研究主要侧重于两个方面,其一为溯源分析,给出 DOM 的来源信息;其二是分子特征的解析,主要是给出 DOM 结构上的细节信息(化合物的分类、官能团信息、分子式和元素组成)。溯源分析常用方法有稳定同位素比值,生物标记法,化合物特异性同位素分析和光谱分析(紫外和荧光)。对于分子表征技术而言,尺寸排阻色谱(Size exclusion chromatography)耦合碳、氮检测器、热解耦合气质联用(PY-GC/MS)、核磁(NMR)以及傅里叶转换离子回旋加速质谱(FT-ICR-MS)是比较常用的手段。本文拟对当前 DOM 的分析方法进行阐述,以及目前存在的挑战和未来可能发展的趋势。

## 1 水环境中的 DOM

DOM 包含多种化合物分子(如多糖,氨基酸,腐殖质,木质素,纤维素,肽聚糖,蛋白质,饱和和不饱和烃,单宁,芳香族化合物),并具有不同的极性(疏水性、两亲性和亲水性)<sup>[6]</sup>。它代表了一种复杂的混合物,同时根据环境、地理、时间和水体深度表现出不同的差异性<sup>[7]</sup>。DOM 本身的复杂性和反应过程的差别导致其反应活性的差异。Boudreau 和 Ruddick<sup>[8]</sup>提出反应性连续模型,目前仍用于不同环境中 DOM 分解的阐述。DOM 来源广泛,增加其成分的复杂性。从来源上看,DOM 通常被归类为异地或本地源。来自水生环境之外的天然异地来源包括来自陆地(例如维管植物,叶子,根系分泌物和土壤)以及大气(例如沙尘暴)的物质。除此之外,人类活动在异地源中起着重要作用,例如有机肥料、未经处理的污水、火灾、化石燃料中的黑碳、泄漏的石油和塑料浸出液等<sup>[9]</sup>都会影响环境中的 DOM。在水体中产生的本地源 DOM 来自水生生物群(例如藻类,细菌,浮游生物,大型植物和浮游生物),并且由自养和异养生物生成<sup>[10]</sup>。同时,DOM 可以被去除和转化,并且在整个生物地球化学循环和微生物循环中发挥重要作用<sup>[11]</sup>。由于 DOM 易受光化学作用影响,并且该过程可改变 DOM 性质,因此它可作为光敏剂,例如中间体二氧化碳(CO<sub>2</sub>),一氧化碳(CO)和其他危险的活性氧物质的产生,从而对生物器官产生氧化应激。这些过程的作用能力通常由环境参数(例如温度,pH,盐度)决定,在时间和空间

上具有不确定性。

## 2 溯源分析

### 2.1 稳定同位素比率

碳具有两种稳定的天然同位素:<sup>12</sup>C(98.89%)和<sup>13</sup>C(1.11%)。自然环境中的物理、化学或生物过程可导致同位素的变化,从而导致原子质量在<sup>12</sup>C和<sup>13</sup>C的比值差异。例如,根据植物的类型(例如,C3,C4或景天酸代谢(CAM))和它们的特定光合成路径,同位素比可能会发生变化。C3植物呈现碳同位素组成<sup>13</sup>C的值(稳定同位素的比率)<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C以千分之几(‰)报告,可通过元素分析仪与同位素比质谱仪(EA-IRMS)测得。稳定碳同位素比率被广泛使用,并被认为是溯源(例如,异地与原地)和表征 DOM 在环境中的转化过程的最有效方法之一<sup>[12]</sup>。前人的研究主要侧重于在<sup>13</sup>C分析上。如今,稳定碳同位素比通常与稳定的氮同位素比率<sup>15</sup>N的分析相结合,以防止单独使用<sup>13</sup>C示踪剂存在重叠<sup>[13]</sup>。除这些方法之外,同位素混合模型,基于同位素质量平衡方程,可用于估算多源流域环境或暴风雨事件中的来源<sup>[13]</sup>。

### 2.2 生物标志物

分子生物标志物(例如,靶向有机化合物通过气相色谱与质谱联用(GC-MS)分析,提供了一种强有力的工具,可以识别 DOM 的来源和相关的生物地化过程,从而重建环境中的变化。迄今为止,木素-酚(例如:木质素),植物色素(例如:叶绿素和类胡萝卜素),碳水化合物,蛋白质和脂质已被最广泛地用作识别 DOM 来源的生物标志物<sup>[14]</sup>。其中,脂类作为海洋的分子标记具有巨大的潜力,沿海河口系统以及内陆环境涵盖多种 DOM 源成分(异生源,本地源和人为源)<sup>[15]</sup>。通过使用化合物比率和多变量统计工具有助于对 DOM 源追溯的准确性。

### 2.3 光学特性

DOM 的吸光度和荧光特性被定义为与传统生物标志物相当的“光学标志物”<sup>[16]</sup>。紫外可见光吸收和荧光已广泛用于表征 DOM 中有色和荧光亚组分:CDOM 和 FDOM。CDOM 组分主要在紫外线中吸收电磁波谱的(UV)和蓝色区域。所选波长( $\lambda_x$ )的吸收系数用于不同目的。最常见的是  $a_{254}$ ,其计算用于估计 CDOM 的含量<sup>[17]</sup>。使用  $a_{350}$  和  $a_{440}$  是因为它们与木质素的强相关性<sup>[18]</sup>,应用于海洋颜色遥感<sup>[19]</sup>。一系列指数也被广泛应

用于吸收系数,以获得平均分子量的信息( $a_{250}$ 和 $a_{365}$ 之间的比率, $E2/E3$ ;光谱斜率比率 $S_1$ 和分子的芳香性(254 nm 处的特定紫外吸收, $SUVA_{254}$ )陆地化合物的追踪(275 和 295 nm 之间的光谱斜率, $S_{275-295}$ ))。

FDOM 是 CDOM 的一部分,可以发出荧光吸收 UV-Visible 光后。可以通过使用激发-发射波长(例如原位探针),单发射光谱,同步光谱和三维

激发-发射矩阵(EEM)来研究 FDOM 的光谱特性。此外,EEM 耦合平行因子分析(PARAFAC)可以区分不同组的荧光团(组分),如类腐殖质和类蛋白质组分<sup>[20]</sup>。通过使用特定波长或波长范围内的荧光强度的比率,还开发了一组指数,主要用于区分本地和异生源,并评估 DOM 的腐殖化程度<sup>[21]</sup>。

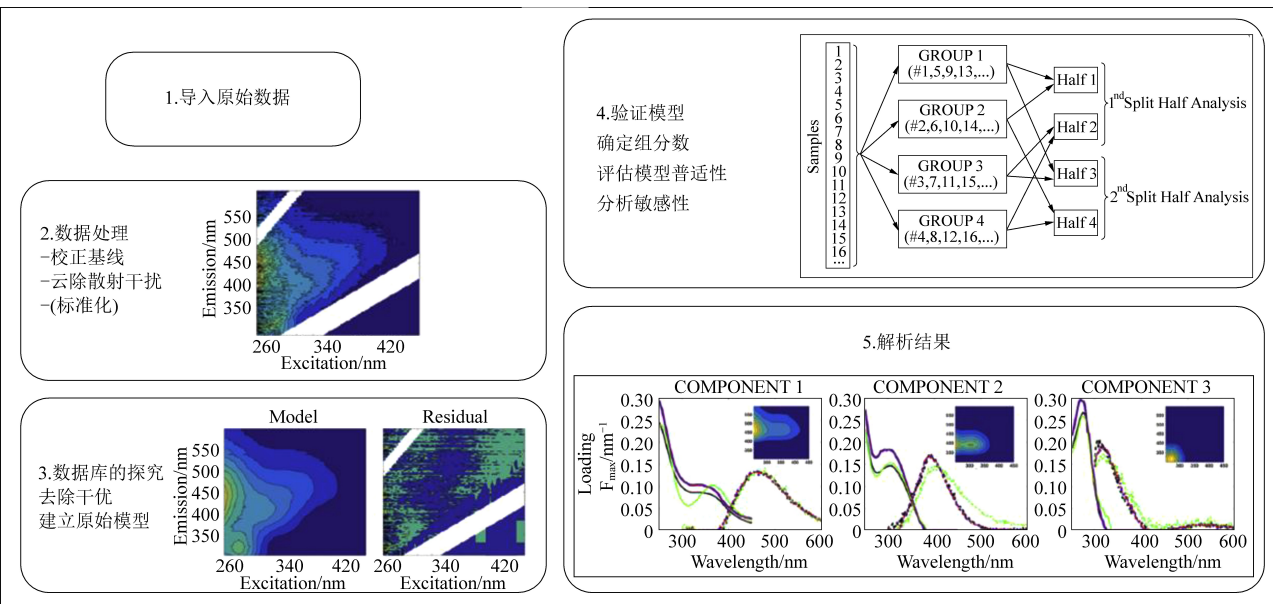


图 1 EEM-PARAFAC 分析流程

荧光成分分布和光学指数已成功应用于研究 DOM 化学成分,确定来源并追踪多种水生环境中涉及的生物地球化学过程,如废水、河流、地下水、湖泊和海洋等。图 1 展示的是荧光技术的具体流程,由于其低成本、快速、灵敏、预处理简单并且处理数据方便,该技术现被认为是有效且标准的 DOM 研究工具。

### 3 分子结构表征

水环境中存在的溶解性有机物类型千差万别,针对分子量的不同、分子中包含的官能团、化学键以及原子的差异,不同的分子结构表征手段被采用,大致可以概括为图 2。

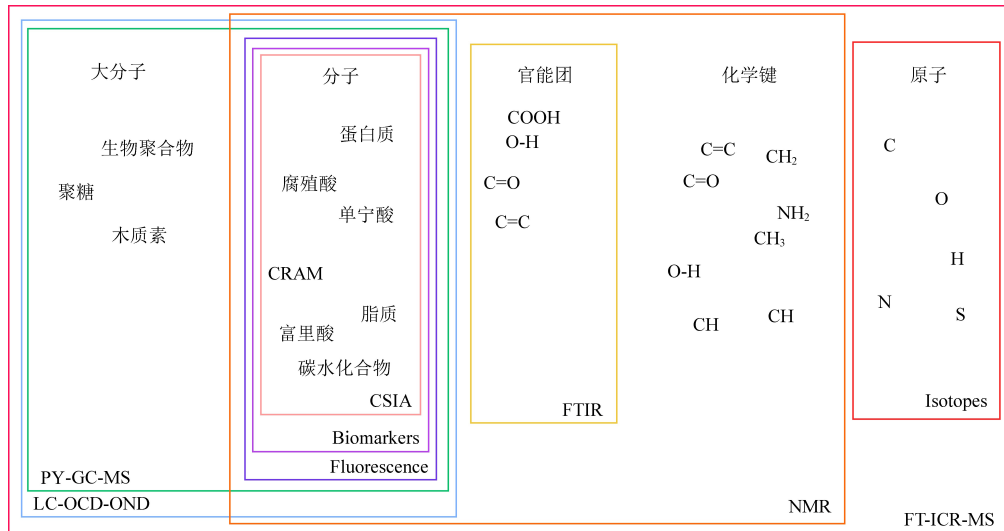


图 2 原子至大分子水平的化学结构分子方法

### 3.1 尺寸排阻色谱技术

在线检测器(OCD 和 OND)偶联尺寸排阻色谱<sup>[22]</sup>技术,是当前应用于 DOM 分离中常见的方法。其使用纯化的流动相(磷酸盐缓冲液)和色谱柱(基于聚甲基丙烯酸酯的弱阳离子交换柱),能够根据分子量分离 DOM<sup>[22]</sup>。如今,它被认为是一种有吸引力的技术,可提供有关 DOM(分子量分馏和 DOC 和 DON 浓度)的直接定性和定量信息。同时可以识别和量化五个确定的组分,包括生物聚合物(BP, >10 kDa),腐殖质(HS, 约1 kDa),结构单元(BB, 300–500 Da),低分子量酸和中性物质(LMWA/N, <350 Da)<sup>[22]</sup>。如今该技术主要用于追踪饮用水中的天然有机物或研究膜污染问题<sup>[23]</sup>。由于有机质的分子特征影响自然生态系统的反应性,尺寸排阻色谱耦合碳氮检测器也成为表征自然环境中有机物的重要选择之一<sup>[24]</sup>。

### 3.2 热解耦合气相色谱-质谱(PY-GC-MS)

Py-GC-MS 是一种化学分析方法,其中天然和合成生物聚合物被加热分解产生字结构单元,即低分子量分子,然后通过气相色谱分离并使用质谱法检测<sup>[24]</sup>。

这种技术并不常用于表征 DOM 的分子组成,但它可以获得有关天然有机物成分的详细结构信息,以评估成岩作用和沉积物的来源<sup>[25]</sup>。

### 3.3 傅里叶转换红外光谱

FTIR 是最常用的光谱仪之一,用于分析液体或固体天然有机物(NOM)样品<sup>[26]</sup>。该光谱利用分子吸收其结构特征的频率鉴别分子结构,例如,它们化学键的振动特性。由此产生的吸收是化合物的独特指纹,可以识别官能团。通过样品与 KBr 颗粒压片产生的透射光谱是 NOM 研究中最古老和最常用的方法。另外,反射光谱作为衰减全反射(ATR)和漫反射红外傅里叶变换(DRIFT)已被优先使用,因为该技术更可靠和非破坏性,并产生比前者更高的再现性。虽然这种技术具有许多优点适用于 DOM 和 POM 分数,现今很少单独使用,并且优先与其他技术(例如 NMR, 荧光)结合使用,以支持与生化机制中的变化以及相关结果的解释或控制质量。

### 3.4 核磁共振

核磁共振已被广泛使用多年用于表征 DOM 中的分子结构,由于它能够提供分子结构的详细信息<sup>[27]</sup>。简而言之,核磁共振是一种物理现象,磁场中的电核吸收并重新发射电磁辐射。核磁是

一种高选择性技术,可区分分子内许多原子或相同类型的分子集合,但仅仅用于周围的化学环境。NMR 可以在固相和液相样品上进行<sup>[28]</sup>,并且通常用于原子核<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C 和 <sup>15</sup>N<sup>[29]</sup>。传统上,1 维(1D) NMR 用于表征 DOM。然而,在过去十年中, NMR 已被用于 2 维(2D)或多维配置,提供更加复杂的碳氢相关性信息,可用于表征更加复杂的有机化合物。

### 3.5 高分辨率傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)

FT-ICR-MS 已成为 DOM 复杂混合物的深入分子表征的可靠工具。在过去十年中, FT-ICR-MS 在分子水平上的研究,包括湖泊、海洋、河口、湿地、土壤,河流甚至冰川在内的所有环境中 DOM 的化学表征都占据主导地位<sup>[30]</sup>。与电喷雾电离(ESI)相结合,提供必要的分辨率,以高精度确定数百至数千个离子, m/z 范围通常为 200 至 1 000 Da。此外,由于高分辨率和准确度(小于 0.5 ppm),元素公式具有高置信度都使得 FT-ICR-MS 被广泛用于 DOM 的研究。另一方面,由于 ESI-FT-ICR-MS 分析产生大量数据,经验公式数据通常可将其分为 6–8 类主要化合物(例如,脂类,蛋白质,碳水化合物,不饱和烃,木质素和富含羧基的脂环族分子)(CRAM),单宁和缩合芳族化合物)根据其 H/C 和 O/C 比例以及推测分子式中的原子差异(如图 3)。还开发了一些与不饱和度(DBE: 双键当量指数)和芳香性(AI 或 AI<sub>mod</sub>: 改性芳香性指数)相关的指数<sup>[31]</sup>。如今,该技术被认为是表征 DOM 的结构和分子特性最有强力的工具。

## 4 DOM 研究的局限性

尽管每年都有大量关于 DOM 的研究,但上仍存在一些问题。DOM 的组成在很大程度上存在不确定性以及许多影响其分析的固有问题存在。

(1)低浓度(如海水 0.4~1 mg · L<sup>-1</sup>): 由于在某些水体当中含有大量无机化合物,可对当前的化学分析产生负面影响或干扰某些化合物的相对丰度<sup>[32]</sup>,从而增加了 DOM 研究的不确定性。

(2)化合物的极端多样性和异质性,化学性质及其分子量的高度不确定性,使得分离和分析方法复杂化<sup>[33]</sup>。这为 DOM 分子特征及其来源分析的研究造成一定障碍,使其结构特征和溯源分析很难被精准把控。

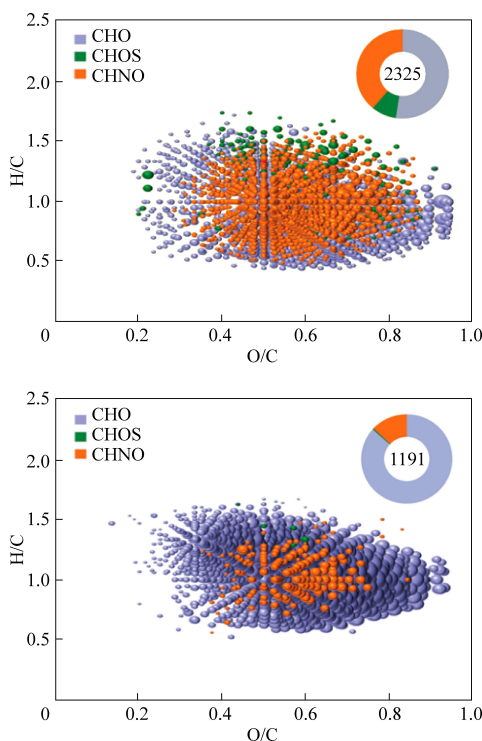


图3 FT-ICR-MS分析DOM分子结构特征

(3)在分离或浓缩过程中难以提取无偏物质。尽管在过去十年中已经取得了显著的进步,样品的预处理,仪器分辨率和设备分析能力的改进,但大多数高度敏感的技术仍然存在一些不便(技术问题),除了与数据处理相关的困难之外,还有令人望而却步的成本。例如,稳定同位素比率的分析不需要太多的预处理,但它只能提供一个与有机物来源相关的值,而更先进的技术如FT-ICR-MS分析提供数千种分子式通常不能够被完全解释。

## 5 未来的发展趋势

针对前面所介绍的局限性,未来关于DOM的研究会是这些问题的不断优化和完善:

(1)水体中DOM的含量较低,水中的无机物含量会对DOM信号干扰;未来对于水体中的DOM提取过程一定是更加简单和便捷,针对现今固相萃取方式的缺陷,可能会出现某种特定的溶剂将水体中的DOM快速分离。出现更加高效的提取方式很好的实现DOM的富集。

(2)化合物本身的复杂性:现今出现的很多质谱技术已经能够从某种程度上反映出DOM的分子特征,例如FT-ICR-MS、2D-NMR等。这些技术的出现已经能够给出很详细的结构信息,只是对于这些技术的分析比较复杂,很难将其给出的

信息完全解析出来,并且该过程特别繁杂。未来的研究一方面侧重于对于该分辨设备的开发,另一方面应该更多的倾向于数据库的建立和完善。将得到的DOM信息(例如,荧光谱图,质谱图,核磁信息等)进行统一管理,通过不断的完善数据库本身,亦是在完善DOM本身,当数据库建立到一定的程度,只需要将得到的DOM与数据库进行比对即可得到全部的信息,从而大大减少没有必要的重复工作。

(3)将DOM与其他技术相结合:当前对于DOM的研究主要侧重于实验层面的结构及其来源分析,对于DOM的研究具有一定的区域限制,很难被应用到大规模的实际工程领域中。未来的DOM研究可能会更倾向于DOM作为指示剂用于工程领域,与更加智能和高效的技术相结合。例如:卫星遥感技术。卫星遥感和生物光学扩展DOM分布,研究空间和时间尺度的补充方法是使用专为遥感和自主海洋平台应用而设计的生物光学传感器。近年来,从卫星观测中海洋表面的颗粒物质(PM)和CDOM的回收越来越受到关注,并且可以在全球范围内对DOM动力学进行概要观察。然而,目前用于检索DOM的海洋颜色算法表现不佳,特别是在高DOM水域,如沿海地区和北冰洋<sup>[34]</sup>。此外,最近强调了将卫星遥感与数值水动力模型相结合的重要性,例如,可以将物理过程与沿海环境中水成分的分布和运输联系起来<sup>[35]</sup>。与此同时,将生物光学传感器与DOM通道整合到海洋自动平台(滑翔机,系泊设备,自动水下航行器,冰系带剖面仪等)已成为最先进的技术,在过去几十年中,监测工具允许在水柱上进行采样,尽管有阳光覆盖和天气条件。这些传感器不仅提供水柱上高度分辨的空间DOM覆盖<sup>[36]</sup>,它们还收集更大的数据集以改进当前的海洋颜色算法。

## 6 结语

水环境中的溶解性有机物是区域乃至全球碳循环的关键组分,对于碳循环过程的理解是目前环境科学和生物地球化学领域的主要难题之一。虽然在过去几十年中对DOM的研究主要侧重于溯源分析和分子结构特征解析,不断有新的科技的加入,给水环境领域中的DOM研究带来便利,但仍存在一些研究空白需要填补,并需要新的想法来不断完善前人工作。未来的研究不应该仅仅着眼于溯源分析或是分子结构特征的特征,研究

重点应该在不同的结构层面和不同的角度进行,更多的侧重于实践应用领域,将 DOM 作为一种指示剂与更新颖更智能的科技产品相结合,更精确地反映整个水环境特征,从而更加有效地为工程领域应用创造价值。

## 参考文献

- [1] BIANCHI T S. The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: A changing paradigm and the priming effect [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108 (49): 19473–19481.
- [2] GUO W, XU J, WANG J, et al. Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22 (11): 1728–1734.
- [3] ROMERA-CASTILLO C, PINTO M, LANGER T M, et al. Dissolved organic carbon leaching from plastics stimulates microbial activity in the ocean [J]. *Nature Communications*, 2018, 9 (1): 1430.
- [4] 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.
- [5] DEB S K, SHUKLA M K. A review of dissolved organic matter transport processes affecting soil and environmental quality [J]. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 2011, 1: 106.
- [6] ANTONY R, WILLOUGHBY A S, GRANNAS A M, et al. Molecular insights on dissolved organic matter transformation by supraglacial microbial communities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (8): 4328–4337.
- [7] MCCALLISTER S L, ISHIKAWA N F, KOTHAWALA D N. Biogeochemical tools for characterizing organic carbon in inland aquatic ecosystems [J]. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, 3: 444–457.
- [8] BOUDREAU B P, RUDDICK B R. On a reactive continuum representation of organic matter diagenesis [J]. *American Journal of Science*, 1991, 291 (5): 507–538.
- [9] CARSTE A E M, BRIDGEMAN J, BAKER A, et al. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review [J]. *Water Research*, 2016, 95: 205–219.
- [10] THORNTON D C O. Dissolved organic matter (DOM) release by phytoplankton in the contemporary and future ocean [J]. *European Journal of Phycology*, 2014, 49 (1): 20–46.
- [11] ASMALA E, HARAGUCHI L, JAKOBSEN H H, et al. Nutrient availability as major driver of phytoplankton-derived dissolved organic matter transformation in coastal environment [J]. *Biogeochemistry*, 2018, 137: 93–104.
- [12] AMIOTTE-SUCHET P, LINGLOIS N, LEVEQUE J, et al. <sup>13</sup>C composition of dissolved organic carbon in upland forested catchments of the Morvan Mountains (France): Influence of coniferous and deciduous vegetation [J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 335 (3): 354–363.
- [13] DERRIEN M, KIM M, 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.
- [14] BIANCHI T S, LAMBERT C, SANTSCHI P H, et al. Plant pigments as biomarkers of high-molecular-weight dissolved organic carbon [J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40 (2): 422–428.
- [15] DERRIEN M, CABRERA F A, TAVERA N L V, et al. Sources and distribution of organic matter along the Ring of Cenotes, Yucatan, Mexico: Sterol markers and statistical approaches [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511 (511C): 223–229.
- [16] Stedmon C A, Nelson N B. Chapter 10 – The optical properties of DOM in the ocean [J]. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, 2015: 481–508.
- [17] VECCHIO R D, BLOUGH N V. Spatial and seasonal distribution of chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Middle Atlantic Bight [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 89 (1): 169–187.
- [18] SPENCER R G M, AIKEN G R, BUTLER K D, et al. Utilizing chromophoric dissolved organic matter measurements to derive export and reactivity of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: A case study of the Yukon River, Alaska [J]. *Geophysical Research Letters*, 2009, 36 (6): 141–153.
- [19] SIEGEL D A, MARITORENA S, NELSON N B, et al. Colored dissolved organic matter and its influence on the satellite-based characterization of the ocean biosphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32 (20): L20605.
- [20] MORGANE D, SIMONA R B, RAFAEL G A. Characterization of aquatic organic matter: Assessment, perspectives and research priorities [J]. *Water Research*, 2019, 163: 114908.
- [21] Wei Z, Zhao X, Zhu C, et al. Assessment of humification degree of dissolved organic matter from different composts using fluorescence spectroscopy technology [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 261–267.
- [22] HUBER S A, BALZ A, ABERT M, et al. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [J]. *Water Research*, 2011, 45 (2): 879–885.
- [23] Zheng X, Khan M T, Croue J-P. Contribution of effluent organic matter (EfOM) to ultrafiltration (UF) membrane fouling: Isolation, characterization, and fouling effect of

- EfOM fractions [J]. *Water Research*, 2014, 65: 414–424.
- [24] MATILAINEN A, GJESSING E T, LAHTINEN T, et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2011, 83 (11): 1431–1442.
- [25] IWAI H, FUKUSHIMA M, YAMAMOTO M, et al. Characterization of seawater extractable organic matter from bark compost by TMAH-py-GC/MS [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 99 (3): 9–15.
- [26] DERENNE S, NGUYEN TU T T. Characterizing the molecular structure of organic matter from natural environments: An analytical challenge [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2014, 346 (3–4): 53–63.
- [27] LI Y, HARIR M, LUCIO M, et al. Proposed guidelines for solid phase extraction of Suwannee River dissolved organic matter [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88: 6680–6688.
- [28] MOPPER K, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Advanced instrumental approaches for characterization of marine dissolved organic matter: Extraction techniques, mass spectrometry, and nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107: 419–442.
- [29] MINOR E C, SWENSON M M, MATTSON B M, et al. Structural characterization of dissolved organic matter: A review of current techniques for isolation and analysis [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, 16 (9): 2064–2079.
- [30] GONSIOR M, SCHMITT-KOPPLIN P, BASTVIKEN D. Depth – dependent molecular composition and photo – reactivity of dissolved organic matter in a boreal lake under winter and summer conditions [J]. *Biogeosciences*, 2013, 10 (11): 6945–6956.
- [31] HODGKINS S B, TFAILY M M, PODGORSKI D C, et al. Elemental composition and optical properties reveal changes in dissolved organic matter along a permafrost thaw chronosequence in a subarctic peatland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 187: 123–140.
- [32] DITTMAR T, STUBBINS A. 12. 6–Dissolved organic matter in aquatic systems [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014: 125–156.
- [33] SANDRON S, ROJAS A, WILSON R, et al. Chromatographic methods for the isolation, separation and characterization of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17 (9): 1531–1567.
- [34] AURIN D A, DIERSSEN H M. Advantages and limitations of ocean color remote sensing in CDOM – dominated, mineral – rich coastal and estuarine waters [J]. *Remote Sensing of Environment*, 2012, 125: 181–197.
- [35] JOSHI I D, D'SA E J, OSBURN C L, et al. Assessing chromophoric dissolved organic matter (CDOM) distribution, stocks, and fluxes in Apalachicola Bay using combined field, VIIRS ocean color, and model observations [J]. *Remote Sensing of Environment*, 2017, 191: 359–372.
- [36] LANEY S R, KRISHFIELD R A, Toole J M, et al. Assessing algal biomass and bio-optical distributions in perennially ice-covered polar ocean ecosystems [J]. *Polar Science*, 2014, 8 (2): 73–85.