胡浩杰,何 晨,潘 娜,等.基于大体积固相萃取的天然淡水溶解性有机质提取及组成表征 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):888-897.
Hu H J, He C, Pan N, et al. Large-volume solid phase extraction-based extraction and compositional characterization of natural freshwater dissolved organic matter [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):888-897.

基于大体积固相萃取的天然淡水溶解性有机质提取及组成表征

胡浩杰[1],何 晨[1*],潘 娜[2],王飏荣[1],王一达[1],宋桂雪[3],白雪松[2],阮振鑫[2],温佳鑫[2],王亚琦[2],史 权[1*] (1.中国石油大学(北京),重质油全国重点实验室,北京 102249；2.中国南水北调集团中线有限公司北京分公司,北京 102408；3.山东大学海洋研究院,山东 青岛 266237)

摘要：溶解性有机质(DOM)是水生生态系统和全球碳循环的关键组分,但淡水内源 DOM 参考样品的缺乏,制约了对其环境行为和生物地球化学循环的深入理解.本研究旨在提供一种克级高纯度淡水内源 DOM 参考样品.通过放大的改性苯乙烯-二乙烯基苯聚合物树脂填充柱固相萃取法,处理南水北调中线工程 8t 河水,成功制备了 13.12g DOM,命名为 NSBD-DOM.综合运用元素分析、傅立叶变换红外光谱、三维荧光光谱、核磁共振波谱和高分辨质谱等手段,系统表征了 NSBD-DOM 的化学组成,并与国际腐殖酸协会提供的苏万尼河富里酸(SRFA)进行对比.结果表明,NSBD-DOM 主体为类富里酸组分,包含碳水化合物端基碳、烯烃/共轭烯烃以及氨基糖等特征.相较于 SRFA,NSBD-DOM 的分子量、缩合度、氧元素含量较低,其中多酚类和多环芳烃类化合物含量较低;然而,其氢碳比、氮含量、不饱和脂肪族化合物和高度不饱和化合物含量较高.NSBD-DOM 具备典型内源特征,可为 DOM 的环境行为、碳循环等研究提供参考.

关键词：溶解性有机质；大体积固相萃取；PPL 树脂；南水北调
中图分类号：X132 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0888-10

Large-volume solid phase extraction-based extraction and compositional characterization of natural freshwater dissolved organic matter. HU Hao-jie[1], HE Chen[1*], PAN Na[2], WANG Yang-rong[1], WANG Yi-da[1], SONG Gui-xue[3], BAI Xue-song[2], RUAN Zhen-xin[2], WEN Jia-xin[2], WANG Ya-qi[2], SHI Quan[1*] (1.State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China；2.Beijing Branch, China South to North Water Diversion Group Mid Route Co. Ltd., Beijing 102408, China；3.Institute of Marine Science and Technology, Shandong University, Qingdao 266237, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：888~897

Abstract：Dissolved organic matter (DOM) is a key component of aquatic ecosystems and the global carbon cycle. However, the lack of reference samples for endogenous freshwater DOM has hindered a deeper understanding of its environmental behavior and biogeochemical cycling. This study aims to provide a gram-scale, high-purity endogenous freshwater DOM reference sample. By employing an amplified solid-phase extraction method using modified styrene-divinylbenzene polymer resin-packed columns, 8tons of water from the central line project of South-to-North Water Diversion were processed, successfully yielding 13.12g of DOM, named as NSBD-DOM. A comprehensive suite of analytical techniques—including elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, excitation-emission matrix spectra, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and high-resolution mass spectrometry—was employed to systematically compare NSBD-DOM with Suwannee River Fulvic Acid (SRFA) from the International Humic Substances Society. The NSBD-DOM was predominantly composed of fulvic acid like components, exhibiting characteristic of carbohydrate anomeric carbon, alkenes/conjugated alkenes, and amino sugars. Compared to SRFA, NSBD-DOM exhibited lower molecular weight, condensation degree, and oxygen content, accompanied by lower levels of polyphenols and polycyclic aromatics. However, it showed a higher H/C ratio and higher nitrogen content, with elevated levels of unsaturated aliphatic compounds and highly unsaturated compounds. NSBD-DOM exhibits typical endogenous characteristics, it can serve as a unified reference for studies on DOM's environmental behavior, carbon cycling, and related research fields.

Key words：dissolved organic matter；large-scale extraction；PPL resin；south-to-north water diversion

溶解性有机质(DOM)普遍存在于各类地表水、地下水、土壤、沉积物等环境中,是全球碳循环的重要组成部分[1].DOM 在水生生态系统的物质循环、能量流动以及全球气候变化中扮演着至关重要的

收稿日期：2025-07-02
基金项目：国家重点研发计划项目(2020YFA0607600);中国石油大学(北京)科学基金资助项目(2462023YJRC003)
* 责任作者：何晨, 副教授, hechen@cup.edu.cn; 史权, 教授, sq@cup.edu.cn

角色,对其化学组成的精准表征是研究其地球化学功能的前提[2-6].然而,不同表征方法对 DOM 样品量和纯度都提出了要求,如磁共振波谱可以表征 DOM 的平均化学结构,但需要提供 10~100mg 的 DOM 样品[7];超高分辨率质谱可以获得 DOM 的分子元素组成,但其要求 DOM 样品中不能含有无机盐[8].因此,高纯度、可长期保存且性质稳定的 DOM 样品,不仅是建立与优化分析方法的必备条件,更能为不同学科领域的模拟实验、培养实验等科学研究提供有力支持.

国际腐殖酸协会(IHSS)通过 XAD 大孔树脂提取了苏万尼河富里酸(SRFA)[9],被广泛用于 DOM 分子组成表征和方法开发[10-13].然而,XAD-8 柱的分离流程较为复杂,难以成为实验室内常规的 DOM 富集方法.近年来,在河水、海水、湖水、沉积物间隙水等研究中,普遍采用改性的苯乙烯-二乙烯基苯聚合物(Bond Elut PPL,100~500mg)填料小柱的固相萃取法(SPE)富集 DOM,该方法具有溶解性有机碳(DOC)回收率较高,操作简便、环境友好等特点[14-16].由于填料性质的不同,PPL 和 XAD-8 制备的 DOM 在化学组成上存在一定的区别[17-18].为了确保研究的一致性,对 PPL-SPE 法进行放大,一次性提取克级淡水 PPL-DOM 样品,有利于基础科学研究的开展.

南水北调中线工程起源于丹江口水库,河水在总干渠内流经约 15d 后到达北京.为了防范总干渠输水过程中污染的风险,保证输入北京的河水水质可稳定在《地表水环境质量标准(GB3838-2002)》[19] II 类以上,中线工程划定了总干渠两侧水源保护区,并开展了防范地下水污染风险工作.基于此,南水北调中线工程河水几乎不受人类活动污染,且其 DOM 主要来源为微生物活动和藻类代谢产物,可作为天然淡水 DOM 的典型代表[20].

本研究使用放大的 PPL 树脂装填柱(100g)固相萃取法,从约 8t 南水北调中线工程河水中,成功提取出性质稳定的天然淡水 DOM 样品,命名为南水北调溶解性有机质(NSBD-DOM),通过元素分析、红外光谱、三维荧光光谱、核磁共振波谱和高分辨质谱等分析手段,系统揭示 NSBD-DOM 的化学指纹特征及其与 SRFA 的组成差异,旨在为 DOM 的地球化学研究提供参考样品.

1　材料与方法

1.1　样品及试剂

南水北调中线工程河水样品,源自丹江口水库,经渠道输送至北京,在此过程中无其他水源输入.本研究于 2024 年 2 月~3 月期间,在河北省涞水县采集水渠表层水,按 7d 等间隔周期开展 4 轮采样,单次采样量约 2000L,采样期间溶解性有机碳浓度为(2.2±0.1)mg/L.通过自吸隔膜泵(FL415,海纳泵业有限公司)抽取水样至经浸泡清洗的高密度聚乙烯塑料桶(25L)内,立即运输至实验室,在 4°C 下避光储存.

SRFA 样品(3S101F)购自国际腐殖物质协会.浓盐酸(37%,分析纯)购自西陇科学股份有限公司;超纯水(HPLC 级)购自 Agilent 公司;分析级甲醇购自北京化学试剂公司,使用前通过旋转带蒸馏仪(美国 B/R Instrument, 9600 型)精馏纯化.

1.2　DOM 提取流程

1.2.1　PPL-SPE 小柱提取　水样通过小体积 PPL 柱(100mg, 3mL Bond Elut, Agilent 公司,美国)进行 DOM 提取,过程参考 Dittmar 等[14]的方法.首先使用 9mL 甲醇和 9mL 盐酸酸化超纯水(pH=2)淋洗 PPL 柱,然后将盐酸酸化后的水样(pH=2,500mL)通过 PPL 柱进行 DOM 吸附,随后加入 9mL 酸化水洗去柱子中残留的无机离子.使用高纯氮气(>99.999%)将 PPL 柱吹至完全干燥,最后使用 3mL 甲醇洗脱后储存在-4°C 黑暗处,命名为 NSBD-DOM-S.

1.2.2　PPL-SPE 大体积提取　大体积提取使用自行填装的 PPL 柱(100g Bond Elut PPL 树脂,35mm×30cm 中压玻璃层析柱)进行.DOM 富集流程主要包括水样过滤、水样酸化、树脂柱吸附 3 个步骤(图 1),然后对富集 DOM 的树脂柱进行氮吹、洗脱,最后对洗脱的 DOM 进行浓缩冻干,获得固体产物.提取过程参考武奕鑫等[21]的工作,首先使用 3 倍柱体积的甲醇对树脂进行活化,再使用 3 倍柱体积的盐酸酸化超纯水(pH=2)淋洗;使用自吸泵(EC-304-75B,三角洲电器科技有限公司)泵送水样依次经过孔径 10μm 和 0.45μm 的 PP 棉净水器折叠滤筒,加入盐酸手动调整 pH=2 后使用精密蠕动泵(BT100-2J,保定兰格恒流泵有限公司)泵送进入 4 根并联的 PPL 树脂柱中,每根树脂柱通过液体流量计控制流速为 60mL/min;总计约 8t 水样经过 PPL 树脂柱富集后,使用 3 个柱体积的酸

化水淋洗;采用高纯氮气(>99.999%)将树脂吹干,使用4个柱体积的重蒸甲醇对吸附在柱子上的DOM进行洗脱;洗脱液经旋蒸浓缩,加入超纯水稀释后冻干得到固体粉末,命名为NSBD-DOM.

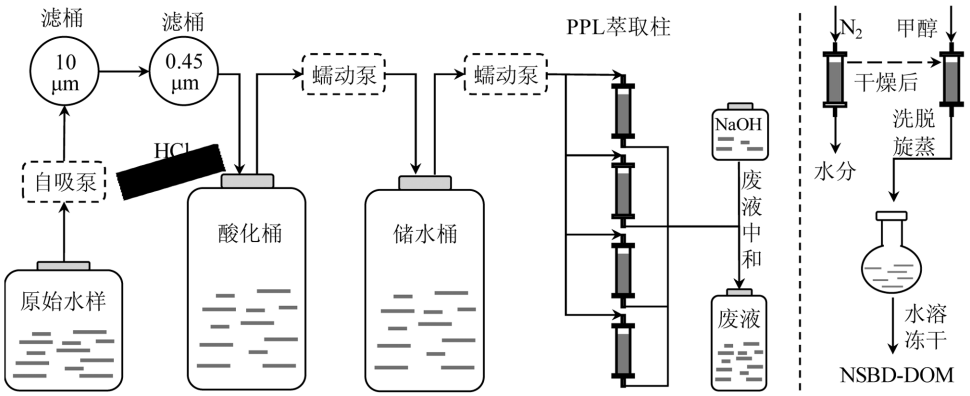


图1 DOM提取流程示意

Fig.1 Schematic diagram the process of the DOM extraction

1.3 分析仪器与方法

1.3.1 元素分析 NSBD-DOM固体中的碳、氢元素含量采用vario EL cube元素分析仪(德国元素分析系统公司)测定,氧元素含量采用rapid OXY cube元素分析仪(德国元素分析系统公司)测定,硫、氮元素含量采用NSX9100HV硫氨氯全自动分析仪(普锐赛斯(天津)科技有限公司)测定.

1.3.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析 使用傅里叶变换红外光谱仪(NicoletiS50, Thermo Scientific, 美国)对NSBD-DOM和SRFA的结构特征进行分析.取约1mg DOM固体样品与100mg溴化钾研磨压片,光谱采集范围4000~500cm^{-1},分辨率4cm^{-1},扫描次数32次;使用Nicolet软件包Omnic 8.1采集和处理数据.

1.3.3 三维荧光光谱(EEM)分析 采用Horiba Aqualog对南水北调河水原水、NSBD-DOM及SRFA进行EEM分析.DOM固体经超纯水复溶,质量浓度约2.2mg/L,配以1cm石英比色皿,以Milli-Q水为空白进行荧光扫描.激发波长范围为240~600nm,间隔5nm;发射波长范围为248~829nm,间隔约2.33nm.

1.3.4 核磁共振波谱(NMR)分析 将SRFA和NSBD-DOM样品溶解在氘化水(D_2O, 550μL)中,浓度为92mg/mL.加入四甲基硅烷(TMS,0.03%)作为内部化学位移参考.涡旋样品以确保其溶解均匀,然后将其转移到5mm NMR管(Norell®,美国北卡罗来纳州)中进行分析.使用配备了BBO低温探针的布鲁克AVANCE NEO 600MHz波谱仪对样品进行检测,并使用布鲁克ICON-NMR软件进行自动数据采集.二维^{1}H-^{13}C异核单量子相干(HSQC)光谱实验在298K下进行,采用针对直接耦合常数(^{1}JCH)145Hz优化的hsqcedetgp脉冲序列.主要采集参数包括:扫描次数(NS)=60;弛豫延迟(D1)=1.5s;谱宽分别为20×10^{-6}(^{1}H,F2维)和240×10^{-6}(^{13}C,F1维);偏移频率为6×10^{-6}(^{1}H)和105×10^{-6}(^{13}C).所有数据均使用布鲁克Topspin 4.1.4软件进行处理.HSQC数据集经过零填充至1024×512点(F2×F1),并采用90°相移的qsine窗函数进行光栅化,随后执行自动基线校正和相位调整.化学位移参考标准为TMS的0×10^{-6}信号.

1.3.5 高分辨质谱分析 采用9.4T Bruker Apex Ultra型傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)对NSBD-DOM及SRFA的分子组成进行分析[11].样品溶解在甲醇中,质量浓度为100mg/L.雾化气流速2.4L/min,干燥气流速5.0L/min,干燥气温度200℃,发射电压3000V,毛细管电压3500V;源累积时间0.0010s,碰撞池累积时间0.2s;飞行时间0.0013s.采集质量范围200~800Da,采样点数2Mword,扫描次数128次.采用软件HRMS-Viewer[22]进行FT-ICR MS数据校准和分子式匹配.通过何晨等[8]的方法进行范氏图的绘制及相关参数计算.

2 结果与讨论

2.1 大体积提取收率与有机元素组成

本研究共处理水样约 8t,水样平均 DOC 浓度约为 2.2mg/L.获取 NSBD-DOM 固体的总质量为 13.12g,其中碳元素含量 52.86%,以碳元素含量计算得总收率约为 39.4%.将 NSBD-DOM 与 SRFA 和小马湖富里酸(PLFA)的有机元素分析数据进行对比分析,结果见表 1.苏万尼河样品采集于美国奥克弗诺基沼泽西部边缘的水坝,该流域植被的分解为河流提供了大量的有机物质,因此 SRFA 代表了典型陆源有机质,其氧元素含量高达 41.81%.小马湖是位于南极洲罗伊兹角的一个近海湖沼,该流域内没有高等植物,因此 PLFA 是典型的内源和微生物源有机质,其氮元素高达 6.51%[23].元素分析结果(表 1)显示 NSBD-DOM 的氢碳比(H/C)较高于 SRFA 和 PLFA;氧元素含量低于 SRFA 但高于 PLFA,而氮元素含量高于 SRFA 但低于 PLFA.丹江口库区有机质来源包括陆源与内源有机物[24],从源头流往北京的 15d 内,渠道水中的陆源有机物在此过程中被光和/或微生物降解,并产生更多内源有机物,所以 NSBD-DOM 的氧元素含量低于 SRFA,氮元素含量高于 SRFA.此外,NSBD-DOM 的硫元素含量仅有 0.21%,表明该样品几乎不受人类活动污染[25],可作为典型天然淡水内源 DOM 的代表性样品.

表 1　NSBD-DOM、SRFA 和 PLFA 的有机元素组成

Table 1　Elemental composition of NSBD-DOM, SRFA, and PLFA

样品	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	H/C	O/C	N/C
NSBD-DOM	52.86	6.09	37.23	2.34	0.21	1.38	0.53	0.04
SRFA	53.30	3.98	41.81	0.66	0.41	0.90	0.59	0.01
PLFA	52.47	5.39	31.38	6.51	3.03	1.23	0.45	0.11

2.2　荧光组分与特征官能团

2.2.1　荧光组分分析　图 2 中,通过激发波长和发射波长范围对 EEM 信号进行分区识别,南水北调原水中拥有显著的类富里酸荧光组分和类蛋白荧光组分[26].经过固相萃取处理后,类蛋白荧光组分显著减弱,这可能是因为水中的极性小分子氨基酸未能被有效富集[21].SRFA 中包含的主要荧光组分为类富里酸和类腐殖酸.类富里酸荧光组分通常与水体中的微生物活动和分解过程有关,可能是细菌降解过程中呼吸作用的副产物[27-28];而类腐殖酸荧光组分可能是高等植物残体的分解产物[27].南水北调中线干渠采用封闭式输水系统,河水在渠道内经 15d 到达河北涞水县采样位置,此过程无其他陆源输入,渠道内微生物活动和藻类代谢使 DOM 呈现稳定内源特征[20].而 SRFA 的采集处则靠近沼泽地区,陆源输入丰富,这可能导致了两者在类腐殖酸荧光组分特征上的差异.

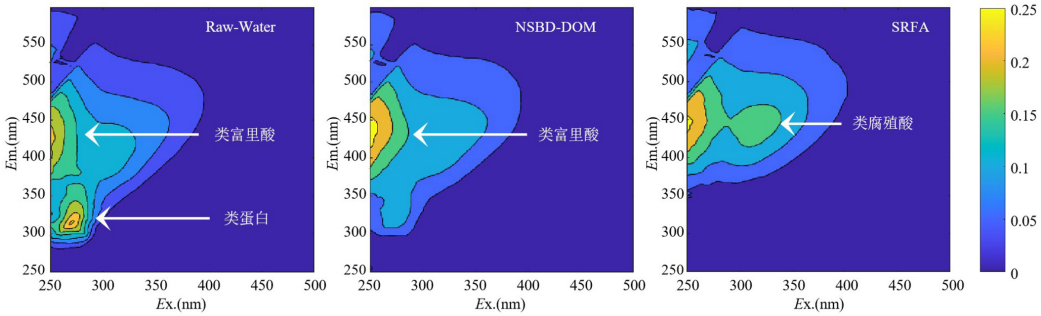


图 2　南水北调原水、NSBD-DOM 及 SRFA 荧光 EEM 图

Fig.2　EEM fluorescence spectra of the raw water,NSBD-DOM,and SRFA

2.2.2　基于 FT-IR 的特征官能团　NSBD-DOM 与 SRFA 在红外光谱中特征吸收峰的峰位大致相同(图 3).2940cm^{-1} 和 1387cm^{-1} 处分别是烷烃中 C-H 键的伸缩振动峰和弯曲振动峰,其他主要吸收峰大都与 DOM 中含氧官能团密切相关.

在 3420cm^{-1} 处,是缔合氢键的 O-H 键伸缩振动吸收峰,表明 DOM 分子中含有大量羧基或羟基官能团.与 NSBD-DOM 相比,SRFA 在 1721,1211cm^{-1} 的吸收峰较强,1721cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰,1211cm^{-1} 处为 C-O 官能团伸缩振动或 COOH 基团中 OH 变角振动峰,这结果可能与 SRFA 分子中含有更多氧原子有关.然而,NSBD-DOM 在 1067cm^{-1} 处的吸收峰更为明显,此处代表醇、醚、酯中 C-O 键的伸缩振动吸收峰;SRFA 则在 1627cm^{-1} 处有明显

的吸收峰,此处代表 C=C 双键的伸缩震动峰,说明 SRFA 中含有更多不饱和的碳键.

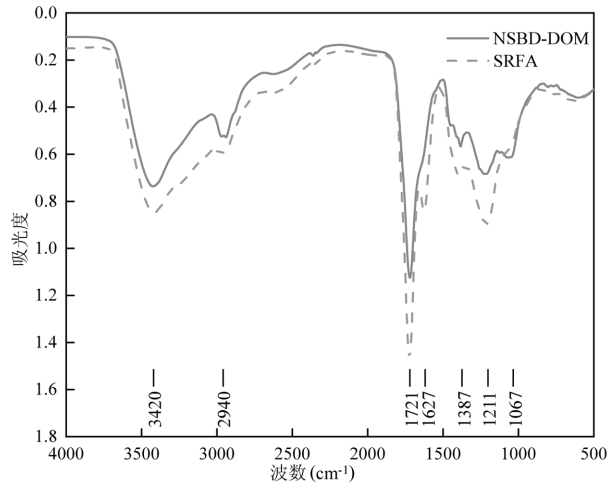


图 3 NSBD-DOM 及 SRFA 红外光谱谱图

Fig.3 Infrared spectroscopy of NSBD-DOM and SRFA

2.2.3 基于二维 NMR 的特征官能团 NSBD-DOM 和 SRFA 的二维核磁共振波谱图的主要出峰位置相似(图 4).δ^1H 分布在 0~9ppm,δ^{13}C 分布在 0~140×10^{-6},而 NSBD-DOM 中可检测到信号峰更多.随着 C 和 H 的化学位移升高,NSBD-DOM 和 SRFA 中共同出现的信号分别有甲基和亚甲基信号、支链烷烃或烯烃的甲基和亚甲基信号、富含羧基的脂环族分子(CRAM)信号、木质素的甲氧基信号、多糖或甘油中的亚甲基信号、碳水化合物中次甲基信号、以及含羰基衍生物(包括羧基)的芳烃信号[29-30].不同的是,NSBD-DOM 在 δ^1H 4~6×10^{-6}和δ^{13}C 90~110×10^{-6}有着明显的信号,此处代表碳水化合物的端基团碳原子,可能说明 NSBD-DOM 中碳水化合物的支链较为丰富.在 δ^1H 5~6.5×10^{-6}和δ^{13}C 110~130×10^{-6}区域内,NSBD- DOM 还存在两类明显的分布区域,分别对应于烯烃和共轭烯烃.烯烃的出现可能与微生物脂类有关,例如不饱和脂肪酸,或者是色素类物质,如叶绿素降解产物[31];共轭烯烃可能对应于类胡萝卜素、多烯类化合物或芳香族次级代谢产物,这些物质在微生物的生长、发育和适应环境过程中具有重要功能[32].此外,NSBD-DOM 在 δ^1H 3.9~4.2×10^{-6}和 δ^{13}C 38~42×10^{-6} 区域内存在氨基糖的次甲基信号,这通常来源于微生物的细胞壁[33].

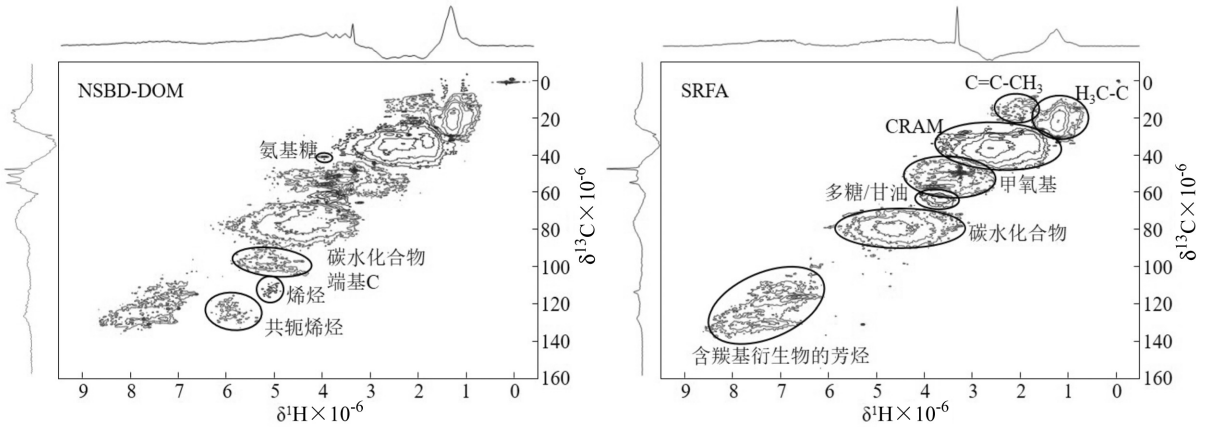


图 4 NSBD-DOM 和 SRFA 的二维核磁共振波谱图

Fig.4 Two dimensional NMR spectra of NSBD-DOM and SRFA

2.3 分子组成特征

2.3.1 NSBD-DOM 分子组成特征 NSBD-DOM 的宽域质谱图及单点放大图呈现正态分布,无杂质峰存在,证明其纯度较高.对大体积和小体积 PPL 萃取获得的南水北调河水 DOM 分子组成进行对比,研究 PPL 萃取放大过程对 DOM 的提取是否存在选择性偏差.南水北调河水 DOM 的分子量主要分布范围为 *m/z* 200~700,但大体积 PPL 制备的 NSBD-DOM 中高质量(>600Da)的质谱峰相对丰度较高(图 5).NSBD-DOM 的平均分子量为 *m/z* 431.32,略大于 NSBD-DOM-S 的 *m/z* 410.32(表 2).大体积萃取的 NSBD-DOM 分子量偏高,可能是因为在大体积萃取过程中,大分子量的 DOM 可在柱子中停留时间较长从而被有效保留[34].NSBD-DOM 和 NSBD-DOM-S 在 *m/z* 411 单点放大图中主要的质谱峰及相对丰度相近(图 6),$[C_{19}H_{24}O_{10}-H]^-$对应的质谱峰为最高峰,

初步表明大体积 PPL 萃取结果与小体积 PPL 固相萃取基本一致.

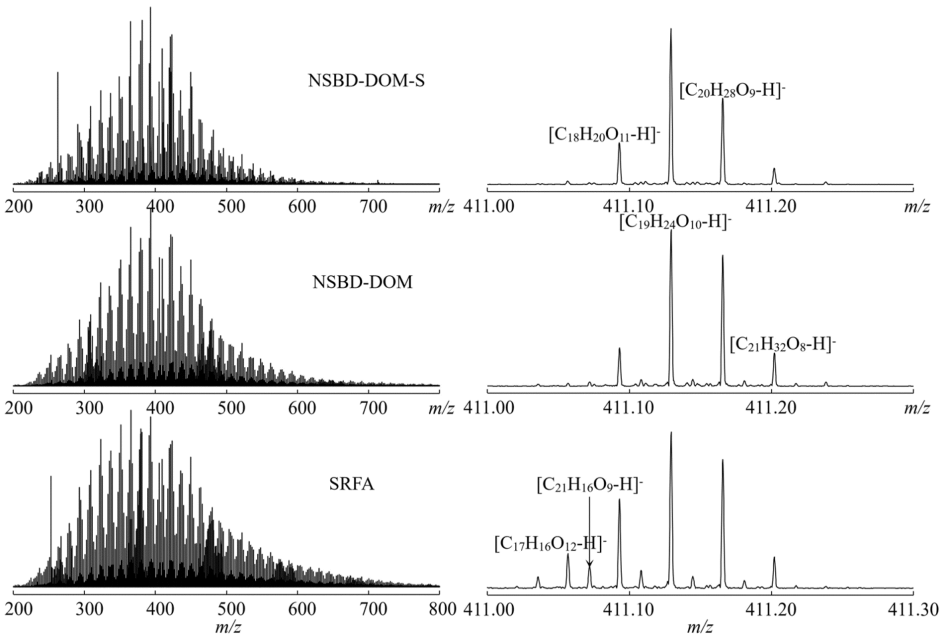


图 5　NSBD−DOM−S、NSBD−DOM 与 SRFA 的 FT−ICR MS 宽域质谱图及 *m/z* 411 处的单点放大

Fig.5　Broadband negative−ion ESI FT−ICR mass spectra and mass scale−expanded segments at *m/z* 411of NSBD−DOM−S, NSBD−DOM, and SRFA

NSBD−DOM−S 为小体积 PPL 萃取的南水北调河水 DOM

表 2　NSBD−DOM−S、NSBD−DOM 与 SRFA 的 FT−ICR MS 峰强度加权平均(wa)分子参数

Table 2　FT−ICR MS intensity−weighted average (wa) molecular parameters of the NSBD−DOM−S, NSBD−DOM, and SRFA

参数	NSBD−DOM−S	NSBD−DOM	SRFA
m/z_{wa}	410.32	431.32	468.56
C_{wa}	19.86	21.25	21.30
H_{wa}	25.26	26.33	23.95
O_{wa}	8.97	9.22	10.09
N_{wa}	0.15	0.19	0.07
S_{wa}	0.06	0.02	0.01
O/C_{wa}	0.45	0.43	0.47
H/C_{wa}	1.27	1.24	1.12
N/C_{wa}	0.01	0.01	0.00
DBE_{wa}	8.30	9.20	10.36
$AI_{mod,\ wa}$	0.24	0.27	0.33
CHO (%)	83.85	84.25	93.45
CHOS (%)	5.67	1.67	0.57
CHON (%)	10.04	13.91	5.97
CHONS (%)	0.44	0.16	0.01
饱和化合物(%)	1.62	0.16	0.35
不饱和脂肪族化合物(%)	9.16	7.54	4.34
高度不饱和化合物(%)	87.0	87.4	81.9
多酚类化合物(%)	3.47	5.51	12.4
多环芳烃类化合物(%)	0.48	1.18	2.49

南水北调河水 DOM 与大多数天然水体 DOM 的组成分布规律相似[35−36],主要为 CHO 类化合物,整体分布在 O_1~O_{19} 之间,呈现正态分布,且相对丰度最高的为 O_9 类化合物,DBE 主要分布在 6~10 之间(图 6),含氮类化合物按相对丰度从高到低分别为 N_1O_x、N_2O_x 和 N_3O_x 类.此外,大体积和小体积 PPL 制备的河水 DOM 中化合物类型和相对丰度分布基本一致(图 6).通过 H/C、氧碳比(O/C)和芳香指数(AI_{mod})将 DOM 分子分为饱和化合物、不饱和脂肪族化合物、高度不饱和化合物、多酚类化合物和多环芳烃类化合物 5 类化合物(图 7).NSBD−DOM 的 CHO 类化合物 H/C 范围为 0.40~1.90,O/C 范围为 0.05~0.80,主要为高度不饱和化合物,其次为多酚类化合物和不饱和脂肪族化合物;CHON 类化合物主要为高度不饱和化合物,其次为多酚类化合物,不饱和脂肪族化合物所占比例较少;CHOS 类化合物主要分布在高度不饱和化合物和不饱和脂肪族化合物区域.与小体积萃取样品相比,NSBD−DOM 的 CHO 类化合物和 CHON 类化合物分布表现出高度的一致性,但 CHOS 类化合物 H/C 和 O/C 分布范围

较小,在不饱和脂肪族化合物分布较少.分子组成的结果显示,南水北调河水经小体积和大体积 PPL 萃取得到的DOM组成相近,表明基于PPL的固相萃取放大1000倍后未表现出明显的萃取偏差.

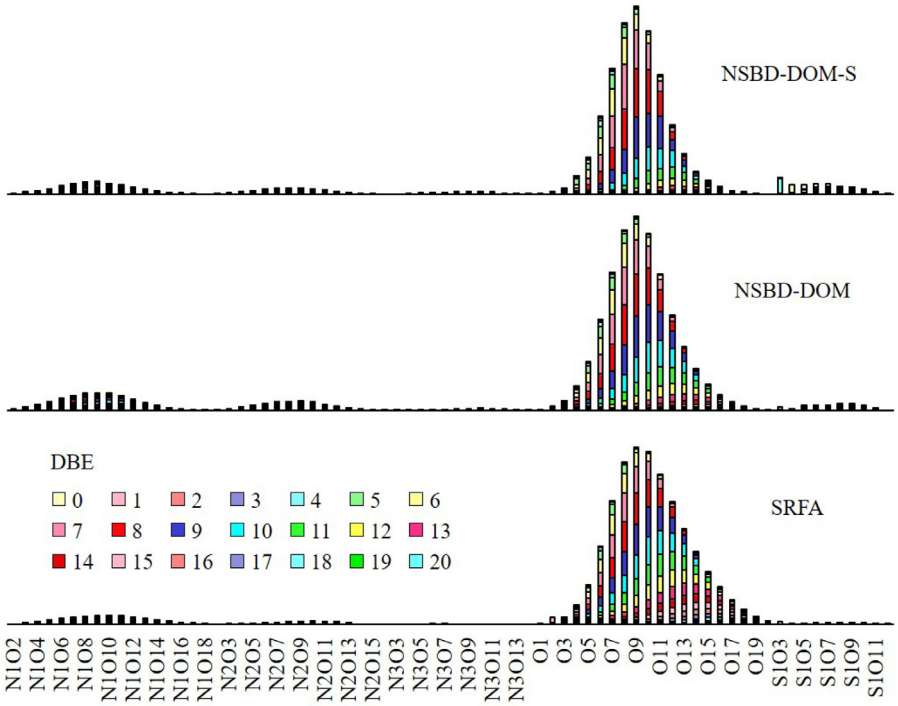


图 6 负离子 ESI FT-ICR MS 检测的 NSBD-DOM-S、NSBD-DOM 与 SRFA 的不同化合物相对丰度分布

Fig.6 Relative abundance of class species assigned from the negative-ion ESI FT-ICR MS of NSBD-DOM-S, NSBD-DOM, and SRFA

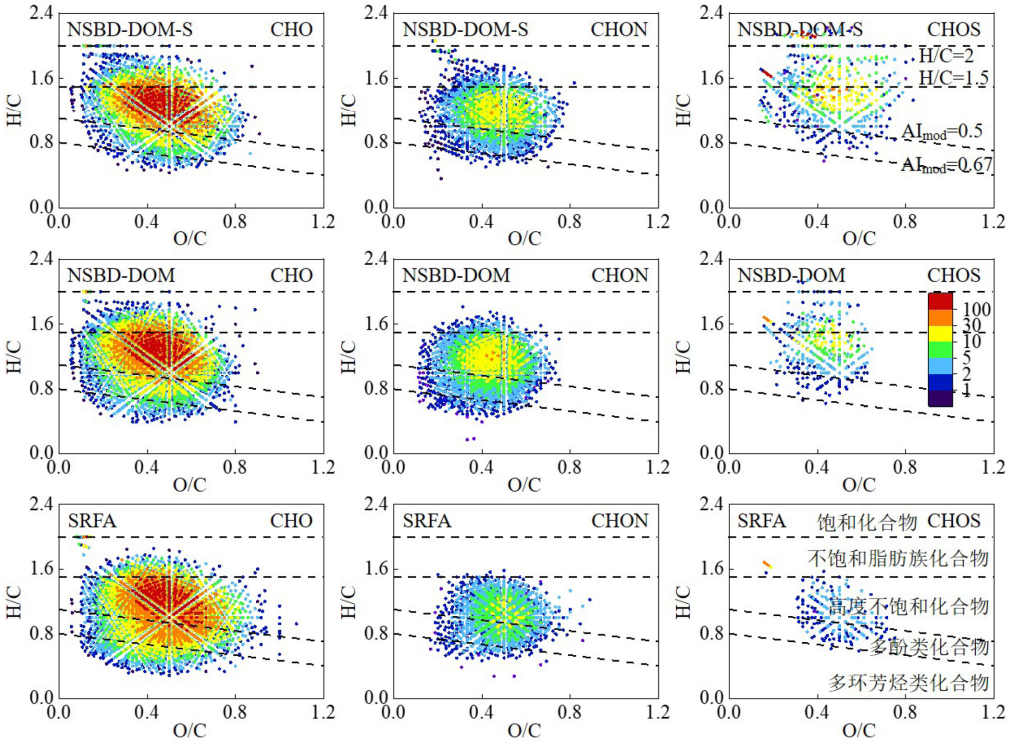


图 7 负离子 ESI FT-ICR MS 检测的 NSBD-DOM-S、NSBD-DOM 与 SRFA 的 CHO、CHON、CHOS 类化合物范氏图

Fig.7 Van Krevelen diagrams of CHO, CHON, and CHOS classes in NSBD-DOM-S, NSBD-DOM, and SRFA detected by negative-ion ESI FT-ICR MS

2.3.2　NSBD−DOM 与 SRFA 的分子组成差异　将 NSBD−DOM 的分子组成与典型陆源有机质 SRFA 进行比较.结果显示,NSBD−DOM 的分子量分布范围小于 SRFA,尤其是高分子量 NSBD−DOM (>700Da)的相对丰度显著低于 SRFA.SRFA 的平均分子量为 *m/z* 468.56,而 NSBD−DOM 为 *m/z* 431.32.在 *m/z* 411 处的单点放大图中(图 6),两类样品的最高峰均为$[C_{19}H_{24}O_{10}-H]^-$,但 SRFA 中$[C_{18}H_{20}O_{11}-H]^-$的相对丰度较高.与 SRFA 相比,NSBD−DOM 的质谱图中缺少以$[C_{21}H_{16}O_9-H]^-$为中心的化合物系列,该系列化合物的等效双键数(Double Bond Equivalents, DBE)更高.此外,SRFA 的平均 DBE 和 H/C_{wa} 分别为 10.36 和 1.12,而 NSBD−DOM 为 9.20 和 1.24(表 2),表明 NSBD−DOM 分子的缩合程度更低,这一点与元素分析中 H/C 比值结果一致[37].这可能是因为 NSBD−DOM 中木质素降解产物等低 H/C 分子较少,其中一些高芳香性化合物已被降解[38].

NSBD−DOM 与 SRFA 中相对丰度最高的均为 CHO 类化合物.与 SRFA 相比,NSBD−DOM 分子中的含氧数较低.SRFA 的高含氧($>O_{16}$)化合物仍具有较高丰度,且 SRFA 中 O_{10} 类化合物的相对丰度高于 O_8 类,而在 NSBD−DOM 中则相反.与 SRFA 相比,NSBD−DOM 中含氮化合物的含量较高,CHON 类化合物的相对丰度高达 13.91%,而 SRFA 仅有 5.97%;且 NSBD−DOM 中除 N_1O_x 和 N_2O_x 类化合物外,还含有一定量的 N_3O_x 类化合物.相较于 SRFA,NSBD−DOM 的 H/C 较高(图 7),该结果在 CHO、CHON 和 CHOS 类化合物中均有所体现;而 O/C 较低,在 CHO 类化合物和 CHOS 类化合物中表现尤为显著.NSBD−DOM 的不饱和脂肪族化合物占比达到 7.54%,而 SRFA 仅为 4.34%,这一差异可能与 SRFA 中有机质主要为陆源输入有关;此外,其高度不饱和化合物含量(87.4%)也高于 SRFA(81.9%),表明 NSBD−DOM 中含有较高比例的难降解化合物[39-40].在 CHOS 类化合物中,NSBD−DOM 主要聚集在高度不饱和化合物和不饱和脂肪族化合物区域内,而 SRFA 主要分布在高度不饱和化合物和多酚类化合物区域内,NSBD−DOM 的多酚类化合物显著低于 SRFA.在 CHO 类化合物中,NSBD−DOM 的多环芳烃类化合物也显著低于 SRFA.这一系列差异表明南水北调河水中的光化学活性分子在从丹江口水库输往北京的过程中被降解[41-42].以上结果表明,与典型陆源有机质 SRFA 相比,NSBD−DOM 表现出明显的内源特征,可以作为天然淡水内源 DOM 的典型代表.

3　结论

3.1　通过大体积 PPL 固相萃取法成功从 8t 南水北调中线河水中制备出 13.12g 高纯度 DOM 固体样品,其化学组成特征显著区别于 IHSS 制备的 SRFA.

3.2　EEM 结果显示 NSBD−DOM 主要包含类富里酸组分,但缺少类腐殖酸组分.NMR 结果显示 NSBD−DOM 中存在碳水化合物端基碳原子信号、烯烃和共轭烯烃信号、氨基糖信号.高分辨质谱结果显示 NSBD−DOM 的分子量、缩合度、氧元素含量均低于 SRFA,其中多酚类和多环芳烃类化合物含量较低,但其具有较高的 H/C 和氮含量,不饱和脂肪族化合物和高度不饱和化合物含量较高.

3.3　南水北调中线水源稳定且无污染,所提 NSBD−DOM 具有明显的内源属性,且性质稳定、纯度满足多种分析需求.

参考文献:

[1] Bae E, Yeo I J, Jeong B, et al. Study of double bond equivalents and the numbers of carbon and oxygen atom distribution of dissolved organic flatter with negative−mode FT−ICR MS [J]. Analytical Chemistry, 2011,83(11):4193−4199.

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

[3] He C, Yi Y, He D, et al. Molecular composition of dissolved organic matter across diverse ecosystems: Preliminary implications for biogeochemical cycling [J]. Journal of Environmental Management, 2023,344:118559.

[4] 郑珊珊,刘东萍,谢晓琳,等.莫莫格自然保护区水体 DOM 组成及其水质关联性 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):1016−1026.
Zheng S S, Liu D P, Xie X L, et al. The composition of DOM and its correlation with water quality in Momoge Nature Reserve [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):1016−1026.

[5] 王华梓,胡思文,左腾腾,等.南京市中、富营养化城市湖泊溶解性有机质的组成特征及来源分析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2520−2529.
Wang H Z, Hu S W, Zuo T T, et al. Composition characteristics and source identification of dissolved organic matter in medium and eutrophic urban lakes in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2520−2529.

[6] 胡浩杰,何　晨,史　权.溶解性有机质化学组成表征方法与应用研究进展 [J]. 分析测试学报, 2025,44(8):1505−1515.

Hu H J, He C, Shi Q. Advances in methods and applications for characterizing the chemical composition of dissolved organic matter [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2025,44(8):1505-1515.

[7] Bell N G A, Michalchuk A A L, Blackburn J W T, et al. Isotope-filtered 4D NMR spectroscopy for structure determination of humic substances [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2015,54 (29):8382-8385.

[8] 何 晨,何 丁,陈春茂,等.傅立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]. Science China Earth Sciences, 2022, 52(12):2323-2341.

[9] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances [J]. Environmental Science & Technology, 1981,15(4):463-466.

[10] Pan Q, Zhuo X, He C, et al. Validation and evaluation of high-resolution orbitrap mass spectrometry on molecular characterization of dissolved organic matter [J]. ACS Omega, 2020,5(10):5372-5379.

[11] He C, Zhang Y, Li Y, et al. In-house standard method for molecular characterization of dissolved organic matter by FT-ICR mass spectrometry [J]. ACS Omega, 2020,5(20):11730-11736.

[12] Patrone J, Vila-Costa M, Dachs J, et al. Enhancing molecular characterization of dissolved organic matter by integrative direct infusion and liquid chromatography nontargeted workflows [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(28):12454-12466.

[13] Hu H, He C, Zhu D, et al. Revealing the backbone structures of land-based fulvic acids derived from river and soil through n-butylsilane reduction [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2024,(416):6919-6929.

[14] Dittmar T, Koch B, Hertkorn N, et al. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater [J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2008,6(6): 230-235.

[15] Chen M, Kim S, Park J E, et al. Effects of dissolved organic matter (DOM) sources and nature of solid extraction sorbent on recoverable DOM composition: Implication into potential lability of different compound groups [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(17):4809-4819.

[16] Li Y, Harir M, Lucio M, et al. Proposed guidelines for solid phase extraction of suwannee river dissolved organic matter [J]. Analytical Chemistry, American Chemical Society, 2016,88(13):6680-6688.

[17] Arakawa N, Aluwihare L I. Carotenoids are the likely precursor of a significant fraction of marine dissolved organic matter [J]. Science Advances, 2017,3(9):e1602976.

[18] Arakawa N, Aluwihare L. Direct identification of diverse alicyclic terpenoids in Suwannee river fulvic acid [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(7):4097-4105.

[19] GB3838-2002 地表水环境质量标准 [S].

[20] 范傲翔,王智鹏,王 超,等.南水北调中线总干渠水体耗氧特征及成因 [J]. 环境科学学报, 2020,40(3):871-879.
Fan A X, Wang Z P, Wang C, et al. The characteristics and cause analysis of oxygen consumption substances for the waterbody in the main channel of the Middle Route of South-to-North Water Diversion Project [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020,40(3):871-879.

[21] 武奕鑫,王孝聪,周振淞,等.固相萃取法提取典型海水溶解有机质及其红外光谱和固态 ^{13}C 核磁共振表征 [J]. 海洋与湖泊, 2022, 53(6):1-10.
Wu Y X, Wang X C, Zhou Z S, et al. Extraction of representative marine dissolved organic matter by solid phase extraction and characterization in infrared spectrometry and solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2022,53(6): 1-10.

[22] Chen J, He C, Wu J, et al. HRMS-Viewer: Software for high resolution mass spectrometry formula assignment and data visualization [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2025,36(3):565-572.

[23] Brown A, McKnight D M, Chin Y P, et al. Chemical characterization of dissolved organic material in Pony Lake, a saline coastal pond in Antarctica [J]. Marine Chemistry, 2004,89(1):327-337.

[24] 周雅茹,郝 蓉,伍玉鹏,等.丹江口水库土壤和水体溶解性有机质的分子结构特征分析 [J]. 分析测试学报, 2023,42(3):283-291.
Zhou Y R, Hao R, Wu Y P, et al. Molecular structures analysis of dissolved organic matter in soil and water of Danjiangkou reservoir [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2023,42(3):283-291.

[25] Wagner S, Riedel T, Niggemann J, et al. Linking the molecular signature of heteroatomic dissolved organic matter to watershed characteristics in world rivers [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(23):13798-13806.

[26] 徐 阳,李朋辉,张传伦,等.珠江口沉积物溶解性有机质来源及光谱特征的空间变化 [J]. 中国科学:地球科学, 2021,51(1):63-72.
Xu Y, Li P H, Zhang C L, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter insediment porewater from pearl river estuary [J]. Science China Earth Sciences, 2021,51(1):63-72.

[27] 冯伟莹,朱元荣,吴丰昌,等.太湖水体溶解性有机质荧光特征及其来源解析 [J]. 环境科学学报, 2016,36(2):475-482.
Feng W Y, Zhu Y R, Wu F C, et al. The fluorescent characteristics and sources of dissolved organic matter in water of Tai Lake, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016,36(2):475-482.

[28] 刘 稜,方逸川,孙孝龙.基于三维荧光光谱-平行因子分析(EEM-PARAFAC)的有机质研究进展 [J]. 净水技术, 2022,41(10):7-16, 185.
Liu L, Fang Y C, Sun X L. Research progress of organic matter based on three-dimensional fluorescence spectroscopy-parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) [J]. Water Purification Technology, 2022,41(10):7-16,185.

[29] Masoom H, Courtier-Murias D, Farooq H, et al. Soil organic matter in its native state: unravelling the most complex biomaterial on earth [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(4):1670-1680.

[30] Hertkorn N, Benner R, Frommberger M, et al. Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006,70(12):2990-3010.

[31] Rontani J F, Volkman J K. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments [J]. Organic Geochemistry, 2003,34(1):1-35.

[32] Simpson A J, Simpson M J, Soong R. Nuclear magnetic resonance spectroscopy and its key role in environmental research [J]. Environmental Science & Technology, 2012,46(21):11488−11496.

[33] Vollmer W, Blanot D, De Pedro M A. Peptidoglycan structure and architecture [J]. FEMS Microbiology Reviews, 2008,32(2):149−167.

[34] Chen M, Kim S, Park J E, et al. Structural and compositional changes of dissolved organic matter upon solid−phase extraction tracked by multiple analytical tools [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016,408(23):6249−6258.

[35] Canovas P A, Shock E L. Geobiochemistry of metabolism: Standard state thermodynamic properties of the citric acid cycle [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016,195:293−322.

[36] Chow J S, Lee C, Engel A. The influence of extracellular polysaccharides, growth rate, and free coccoliths on the coagulation efficiency of *Emiliania huxleyi* [J]. Marine Chemistry, 2015,175:5−17.

[37] Maizel A C, Remucal C K. Molecular composition and photochemical reactivity of size−fractionated dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, American Chemical Society, 2017,51(4):2113−2123.

[38] Martim D B, Brilhante A J V C, Lima A R, et al. Resolving the metabolism of monolignols and other lignin−related aromatic compounds in Xanthomonas citri [J]. Nature Communications, 2024, 15(1):7994.

[39] 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.

[40] 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.

[41] Medeiros Patricia M, Seidel M, Powers L C, et al. Dissolved organic matter composition and photochemical transformations in the northern North Pacific Ocean [J]. Geophysical Research Letters, 2015,42(3): 863−870.

[42] Šantl−Temkiv T, Finster K, Dittmar T, et al. Hailstones: a window into the microbial and chemical inventory of a storm cloud [J]. Plos One, 2013,8(1):e53550.

作者简介：胡浩杰(1998−),男,山东东营人,中国石油大学(北京) 博士研究生,主要从事溶解性有机质分子组成与结构研究.发表论文 5 篇.hhj_cup@163.com.