

某酸性矿山排水中溶解性有机物的特征分析

张思宇^{1,3},岳正波^{1,3},余智祥^{1,3},潘鑫^{1,3},邵锐^{1,3},史权²,何晨²,李运运²,王进^{1,3*} (1.合肥工业大学资源与环境工程学院,安徽合肥 230009; 2.中国石油大学重质油国家重点实验室,北京 102200; 3.纳米矿物与污染控制安徽普通高校重点实验室,安徽合肥 230009)

摘要: 采集安徽某酸性矿山排水(AMD)水库不同离岸距离的表水层水样,结合傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)与三维荧光光谱(EEMs)技术对水样中溶解性有机物(DOM)来源和组分特征进行分析.三维荧光结果表明,样品中内源性色氨酸类荧光峰峰强与离岸距离正相关,且基于三维荧光特征指数(FI,HIX,BIX)分析判断 DOM 主要来自于内源.FT-ICR MS 在分子层面进一步表明,内源性组分(脂类,脂肪族/蛋白质,糖类)在近岸点样品 DOM 所占比重相对较低(66%).AMD 中 DOM 的主要成分为 CHO(40%~50%)、CHON(25%~30%)、CHOS (22%~36%)等化合物.DOM 包含有高比例的 CHOS 化合物主要与 AMD 水体高浓度硫酸盐有关.

关键词: 酸性矿山排水; 溶解性有机物; 三维荧光; 傅里叶变换离子回旋共振质谱

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)08-3401-07

Characteristics analysis of dissolved organic matter in the acid mine drainage. ZHANG Si-yu^{1,3}, YUE Zheng-bo^{1,3}, SHE Zhi-xiang^{1,3}, PAN Xin^{1,3}, SHAO Rui^{1,3}, SHI Quan², HE Chen², LI Yun-yun², WANG Jin^{1,3*} (1.School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2.The Heavy Oil Key Laboratory, China University of Petroleum, Beijing 102200, China; 3.Laboratory of Nanominerals and Pollution Control of Anhui Higher Education Institutes, Hefei 230009, China). *China Environmental Science*, 2020,40(8): 3401~3407

Abstract: Surface water samples with different offshore distances from AMD in Anhui province were collected, and the sources and component characteristics of DOM in water samples were studied with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS) and Excitation-Emission Matrix spectroscopy (EEMs). The EEMs results showed that the fluorescence peak intensity of autochthonous tryptophan in the DOM sample correlated positively with the distance. The EEMs characteristic indexes values of FI, HIX and BIX indicated that DOM was mainly from internal sources. FT-ICR MS analysis results further indicated endogenous components (lipids, aliphatic/proteins, carbohydrates) in the DOM sample near the shoreside had a relatively low proportion of 66% at the molecular level. The main components were composed of CHO, CHON and CHOS containing substances. The high fraction of CHOS compounds was mainly related to the high sulfate concentration in AMD.

Key words: acid mine drainage; dissolved organic matter; EEMs; FT-ICR MS

酸性矿山排水(AMD)作为典型的地球极端环境之一,其特征是 pH 值低、金属离子和硫酸盐浓度高^[1],是大量极端耐酸/嗜酸微生物的生存环境,因此亦成为生物学研究的重要模式系统^[2-3].AMD 进入周围环境会污染附近土壤、水体和沉积物,对生物多样性产生有害影响^[4].溶解性有机物(DOM)是一种由生物前体衍生而来的有机分子多相混合物^[5],是水生生态系统包括 AMD 中微生物的基本能量和营养源^[6].DOM 的组分分子量大小、结构、含量^[7]及可利用性^[8]影响微生物新陈代谢途径、活性及群落结构,在 AMD 自然演化过程中具有重要作用.目前对于 AMD 中 DOM 的来源、组成及分布特征等尚缺乏系统和清晰的认识.

除了传统的化学组分分析,近年来基于光谱和

色谱建立了一系列方法用于 DOM 的分析和表征.三维荧光光谱(EEMs)可以获得有机质的有效信息,阐述水环境中有机物的成分^[9],在复杂混合物分析中具有独特优势^[10].EEMs 已广泛应用于各种水体^[11-13],而电喷雾电离傅立叶变化离子回旋共振质谱(ESI FT-ICR MS)由于其超高分辨率和质量精确度,可用于表征不同水体中 DOM 组成和转化^[14-16].其中,AMD 水体 DOM 的分子光谱表征研究仍较为有限,研究多关注 DOM 中某一类化合物的光降解过程.例如,利用傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)研究富铁坑湖中 CHOS 类化合物的光

收稿日期: 2020-01-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41772361)

* 责任作者,教授, sophiawj@hfut.edu.cn

降解,并将 CHOS 类化合物按照降解程度进行划分,发现大部分 CHOS 类化合物得到完全降解^[17];利用 FT-ICR MS 研究受 AMD 影响水体中 DOM 的快速光矿化研究中^[5],在模拟太阳光照条件下发现数小时内超过 80%的 DOM 发生了光化学矿化,剩下未发生矿化的 DOM 均由小分子的高脂肪化合物组成.

安徽东部某 AMD 水库水面面积约为 127km²,形成至今已有 40 多年,适合作为研究酸性矿山排水自然生态演化的模式水体.水质监测数据表明近年内酸水库中溶解性有机碳和氮含量显著上升^[18-19],这有利于兼性或专一性的异养亚铁/硫氧化菌、铁还原菌、硫酸盐还原菌等微生物的生长及代谢活动.因此,本研究以此水库为研究对象,采集不同离岸距离的表水样品,利用 FT-ICR-MS 与 EEMs 技术对提取的 DOM 进行表征,分析其来源、组成和分布特征,讨论内源和陆源因素对 DOM 主要成分的影响.本文的研究成果有利于丰富对 AMD 水体自然演化过程的认识,为 AMD 的生物修复技术提供科学支持.

1 材料和方法

1.1 样品采集与预处理

于 2018 年 6 月 1 日在水库表面离岸距离分别为 35,75,160m 处选取 3 个位点,记为 1、2、3 号采样点(图 1).利用水样采集装置采集水面下方 0.3~0.5m 处表水样品.样品 pH 值分别为 3.23,3.19,3.10.样品于冰盒中保存(4℃)24h 内运回实验室.使用 0.45μm 玻璃纤维滤膜过滤,储存于 4℃ 的黑暗环境待测.

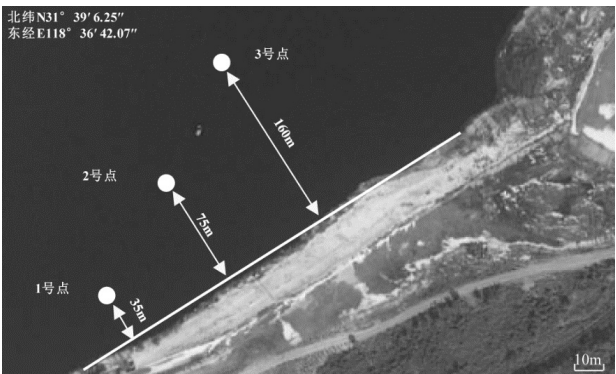


图 1 采样点分布
Fig.1 Distribution map of sampling points

1.2 DOM 样品预处理

样品预处理方法按照文献[20].首先,依次使用 9mL 甲醇(LC-MS 级)及 9mL 酸化超纯水(pH=2)淋

洗 PPL 小柱(Agilent Bond Elut PPL),再将用 HCl 酸化至 pH=2 的水样以 20mL/min 流速通过 PPL 小柱(200mg,3mL);接着用 9mL 酸化超纯水淋洗 PPL 小柱,吹氮气去除柱中水分;最后使用 5mL 高纯甲醇(LC-MS 级)洗脱 PPL 小柱,收集获得 DOM 样品,保存于超低温冰箱(-18℃下).

1.3 DOM 样品三维荧光光谱表征

利用三维荧光光谱仪(F-4600,日本日立)进行光谱表征^[21].在 EEM 分析之前,使用超纯水(Milli-Q)作为空白,以消除拉曼散射的影响.MatlabEEMCut.m 软件包去除一级和二级瑞利散射,以消除瑞丽散射对荧光区域积分(FRI)的影响.根据 EEM 分析结果计算荧光指数(FI)^[22]、腐殖化指数(HIX)^[23]、自生源(内源)指数(BIX)^[24]值,进而分析 DOM 来源.

1.4 DOM 样品 ESI FT-ICR MS 分析和计算

利用 Apex ultra 型 FT-ICR MS 分析 DOM 中分子组成,采用电喷雾(ESI)电离,并根据分子式中不同元素比,将分子式划分为不同的化合物种类^[25](表 1).

表 1 不同种类化合物分类规则
Table 1 The classification rules of different groups of compounds

组分	分区	H/C	O/C
脂类	I	1.5~2.0	0~0.3
脂肪族/蛋白质	II	1.5~2.2	0.3~0.67
糖类	III	1.5~2.4	0.67~1.2
不饱和碳氢化合物	IV	0.7~1.5	0~0.1
木质素/富羧酸脂环分子结构	V	0.7~1.5	0.1~0.67
单宁酸	VI	0.6~1.5	0.67~1.0
芳香结构类物质	VII	0.2~0.7	0~0.67

Van Krevelen 图谱中组分归一化方法,即为将各区间组分所有分子离子的离子强度求和,并基于离子强度进行归一化得到各组分相对含量.

双键相等数(DBE)用于指示分子不饱和度^[26],计算方式如下:

$$DBE=c-1/2h+1/2n+1 \tag{1}$$

式中:c、h、n 为化学式 C_cH_hN_nO_oS_s 中碳、氢、氮原子数.根据每个分子式中元素比和 DBE 值及其对应的分子式强度比计算 H/C_w、O/C_w、DBE_w.例如,H/C_w的计算公式如下:

$$M_i = I_i / \sum I_i$$
$$\left(\frac{H}{C}\right)_w = \sum \left(\frac{H}{C}\right)_i \cdot M_i \tag{2}$$

式中: I_i 为第*i*个分子式对应的分子强度.

2 结果与分析

2.1 EEMs 表征

EEMs 结果表明该 AMD 表层水 DOM 样品

共有两类荧光峰(图 2),分别为峰 A (255~260/345~360nm)、峰 B(255~260/360~370nm),均为类色氨酸物质^[27].其中,1、2 号采样点都鉴定出两个峰(峰 A、峰 B),而 3 号采样点仅鉴定出峰 A,但峰强最高.

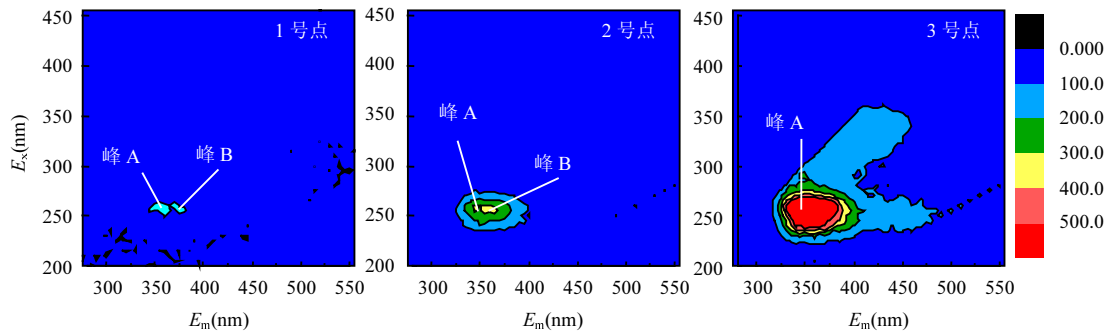


图2 各采样点 DOM 样品三维荧光图谱
Fig.2 Three EEMs of DOM samples at each sampling point

2.2 ESI FT-ICR MS 分子表征

不同采样点样品 DOM 分子量分布范围如图 3 所示.样品 DOM 分子量大多位于 200~550Da 之间,平均分子量分别为 362.6,347.2,276.6Da.

按照脂类、脂肪族/蛋白质、木质素/富羧酸脂环分子结构、糖类、不饱和碳氢化合物、芳香结构和单宁酸类物质,将 AMD 样品 DOM 的分子组成划分为 7 个区域,并绘制 Van Krevelen 图(图 4).3 个样品中 CHO 类化合物多集中分布在木质素/富羧酸脂环分子区,CHON 类化合物在木质素/富羧酸脂环分子区分布也相对较多,而 CHOS 类化合物在此区间分布相对较少,所有 DOM 样品在不饱和碳氢化合物区间没有分布.

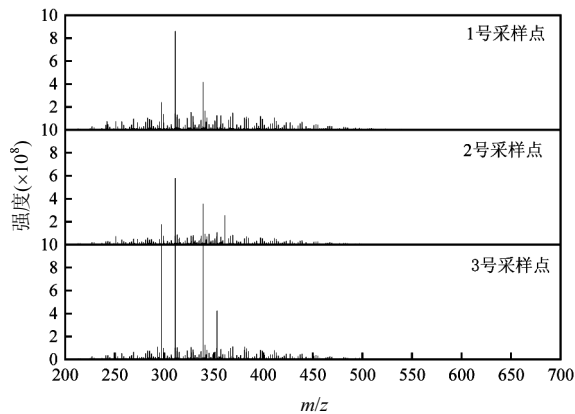


图3 三个采样点 DOM 的宽带负离子 ESI FT-ICRMS 质谱图
Fig.3 Broadband negative-ion ESI FT-ICR MS mass spectra of the DOM from three sampling points

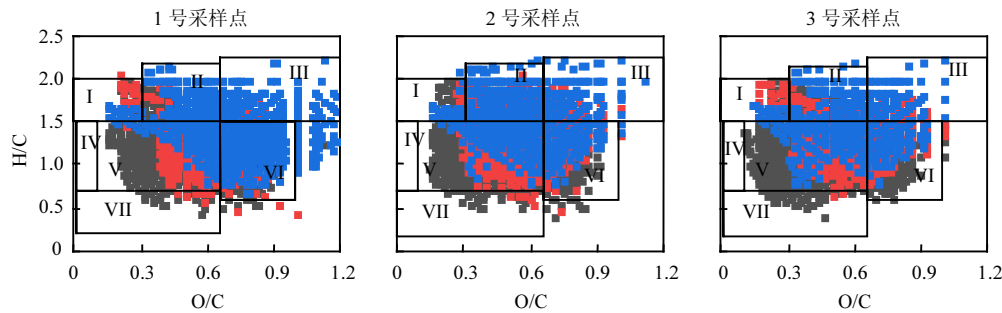


图4 AMD 中 1、2、3 号采样点 DOM 样品的组成比较
Fig.4 Comparison of the composition of DOM samples in the AMD at 1, 2 and 3 sampling points
I:脂类; II:脂肪族/蛋白类; III:糖类; IV:不饱和碳氢化合物; V:木质素/富羧酸脂环分子; VI:单宁酸; VII:芳香结构类
■ CHO ■ CHON ■ CHOS

如图 5 所示,DOM 样品中脂类物质相对含量最高,且各采样点间差异较小(40%~42%).同 3 号点相比,1、2 号采样点木质素/富羧酸脂环分子的相对含量较高分别为 18%和 15%.单宁酸类物质在 1 号采样点中相对含量相对较高(16%),在 2、3 号采样点含量相对较低(13%).脂肪族/蛋白质类物质在 1、2、3 号采样点处相对含量差异较大,分别为 12%、16%、21%.糖类物质相对含量变化范围为 10%~13%,而芳香结构类物质在所有样品中相对含量较低(0~8%).

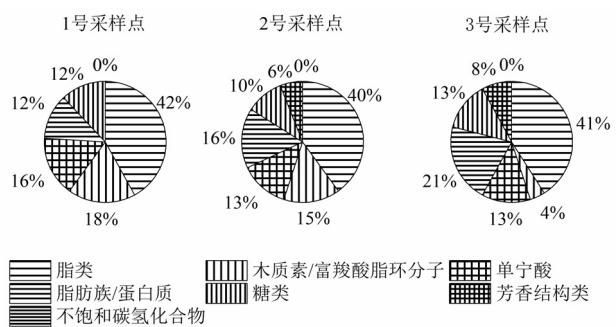


图 5 AMD 中 1、2、3 号采样点 DOM 样品组分分布
Fig.5 DOM components distribution at 1, 2, 3 sampling points in the AMD

3 讨论

3.1 DOM 来源及荧光峰差异

水体 DOM 可以分为内源和外源性来源.前者与原位初级生产密切相关,而后者源于水生系统以外的土壤、凋落物、地面径流等^[28].如表 2 所示,1、2 号采样点 DOM 样品 FI 值均位于 1.4 和 1.9 之间, HIX 值均大于 4, BIX 值均小于 1,表明对于 1、2 号采样点 DOM 样品组分,外源和内源性输入均有贡献.3 号采样点 DOM 样品 FI 值大于 1.9, HIX 值小于 4, BIX 值大于 1,表明其组分主要来自于内源.这主要是跟 3 个采样点的离岸距离有关系.结合酸水库周边环境,周边土壤的雨水淋滤是主要来源.同内源性 DOM 相比,外源性 DOM 具有更高的芳香性和腐殖性^[29].1、2 号采样点 DOM 芳香性和腐殖化程度更高.图 2 中峰 A、峰 B 代表的类色氨酸物质主要为藻类及微生物降解产生,为内源性物质的荧光峰^[27].3 号采样点 DOM 样品的荧光峰峰强显著高于 1、2 号采样点 DOM 样品,表明 3 号采样点 DOM 样品含

有较多色氨酸类物质.而海洋、河口、河流、水库等水体 DOM 的荧光峰类型包括类富里酸、类胡敏酸、色氨酸类和酪氨酸类等^[30].这主要是 AMD 多处于矿区,受外界输入影响较小,荧光类物质类型不如其它水体丰富.

表 2 各采样点 DOM 样品的荧光特征指数

Table 2 Fluorescence characteristic index of DOM samples at each point

采样点	FI	HIX	BIX
1 号采样点	1.48	4.28	0.85
2 号采样点	1.63	4.06	0.98
3 号采样点	1.99	3.87	1.65

注: FI>1.9, DOM 以内源为主, FI<1.4, DOM 以外源为主^[22]; HIX<4 则表示 DOM 以内源为主, 4<HIX<6 表明 DOM 具有较强的内源性特征^[23]; BIX>1 时, 表明 DOM 以内源为主, 0.8<BIX<1, 表明存在较多的内源 DOM, 0.6<BIX<0.8, 表明内源性 DOM 较少^[31].

3.2 DOM 组分及相关指标分析

如图 5 所示,脂类、脂肪族/蛋白类、糖类相对含量之和显著高于外源性组分,在 1、2、3 号采样点中相对含量之和分别为 66%、66%、75%,而这 3 类物质主要来自于内源^[32],表明 DOM 组分主要以内源性组分为主,且离岸距离较远的 3 号采样点受到更多内源影响.木质素是土壤中天然芳香有机物的一部分,来自于容易光降解的腐烂植被,同单宁酸都为外源性组分^[16,33].同其它采样点相比,这两类物质均在 1 号采样点中相对含量最高,分别为 18%、16%.这主要是由于不同采样点离岸距离存在差异(1 号采样点:35m; 2 号采样点:75m; 3 号采样点:160m). 1 号采样点岸边附近有一片林地,受外源因素影响,木质素等外源性组分含量相对较高.芳香结构类物质作为一种外源性组分在所有样品中相对含量较低(0~8%),与离岸距离没有显著联系.浮游植物 DOM 的组成主要以糖类、脂类、有机酸、含氮化合物(蛋白质、氨基酸)和有机酸为主^[34],这也暗示着 AMD 中 DOM 大部分可能来自于浮游植物.废水及受外源影响因素较多的水体有机质中含有较多的木质素/富羧酸脂环分子类物质,如苏旺尼河、垃圾渗滤液 DOM 中该类物质相对含量分别为 71.8%、83%,而脂类、蛋白类等物质含量较低^[25].与 AMD 中 DOM 相似,海洋中有机质以糖类、脂类、蛋白质类组分为主^[35].这是因为 DOM 来源不同在组成上有所差异^[36].苏旺尼河天然有机物和垃圾渗

滤液 DOM 均来自于外源,苏旺尼河中有有机物来源于沼泽的植被和腐烂的泥炭^[37],然而,通过利用木质素酚作为陆源标记物研究表明,海洋中外源 DOM 比例在 0.7%~2.4%之间^[38].因此,DOM 来源不同是造成 DOM 组分差异的主要原因.

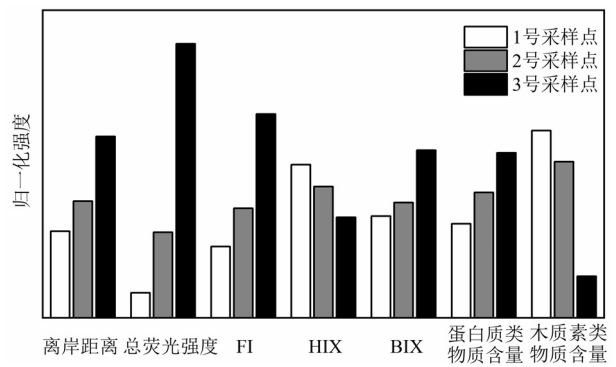


图 6 AMD 中 DOM 样品参数的变化特征

Fig.6 The variation characteristics of DOM sample parameters in AMD

图 6 综合比较了 1、2、3 号采样点 DOM 各参数间的相关性特征.其中参数总荧光强度、FI、HIX

和 BIX 均由 EEM 结果所得,平均分子量及木质素、脂类的相对含量由 FT-ICR MS 结果所得(各参数均经过归一化处理).总荧光强度随着离岸距离的增大而增加,这是由于 AMD 中 DOM 以微生物源即内源为主.此外,FI 和 BIX 等指标与离岸距离成正相关,而 HIX、则显示出相反的规律,表明离岸距离越远内源性组分更充足.蛋白类物质及木质素类组分相对含量同离岸距离之间关系呈现相反趋势,也表明离岸距离对 AMD 中 DOM 组分有一定影响,离岸越远,DOM 内源性组分相对含量越高.

3.3 不同水体 DOM 分子特征比较

表 3 比较了不同水体中 DOM 组分的差异.前人研究表明,同表层海水样品相比,淡水样品具有相对较高的 H/C 值及较低的 O/C 值^[15].H/C 值是判定 DOM 稳定性的重要指标,H/C 值越高则不稳定性越强^[39],而 AMD 中样品具有同淡水样品相近的 H/C 值及高于海水、淡水的 O/C 值.此外,同其它水体样品相比,AMD 样品 DBE 值相对较低,具有更多含氧低不饱和化合物且多以不稳定 DOM 组分为主.

表 3 不同来源 DOM 样品的分子特征
Table 3 Molecular characteristics of DOM samples from different sources

水体	样品	H/C _w	O/C _w	DBE _w	CHO 相对含量 (%)	CHON 相对含量 (%)	CHOS 相对含量 (%)	CHONS 相对含量 (%)	文献
表层海水	马尾藻海 0m	1.3	0.36	9.1	89.5	2.3	5.1	0.6	[15]
	陆架坡折带 0m	1.32	0.34	9.1	91	0.8	5.5	0.6	[15]
	陆架坡折带 43m	1.3	0.35	9.4	89.6	1.4	6.4	0.5	[15]
淡水	特拉华河口 0m	1.34	0.33	9.2	95.2	0.2	2.2	0.4	[15]
	特拉华河源头 0m	1.31	0.3	8.6	91	0.2	3.1	0.7	[15]
	迪斯默尔沼泽	1.25	0.39	9.6	97.4	0.3	0.6	0.5	[40]
	小镇	1.37	0.35	7.6	91.9		总 8.1		[40]
	切萨皮克湾大桥	1.4	0.35	7.4	90.5		总 9.5		[40]
深海	马尾藻海 1000m	1.21	0.33	8.9	74.3	0.9	10.7	2.8	[15]
	威德尔海深海	1.19~1.57	0.32~0.55	5.6~8.7	—	—	—	—	[41]
AMD	安徽某酸水库	1.32~1.38	0.43~0.57	6.12~6.72	40~50	25~30	22~36	0	本研究

根据 FT-ICR MS 数据结果可以将不同类型化合物进行归一化分析,进而得到 CHO、CHON、CHOS、CHONS 等化合物的相对含量.与其它水体相似,AMD 中仅含 C、H、O 元素的分子在 DOM 中的相对含量最高.但在不同水体中相对含量略有差异,其相对含量所占比例多少顺序为淡水>表层海水>深海>AMD.此外,AMD 中含有更多的 CHON、

CHOS 类化合物.相对较高的 CHOS 类化合物可能与 AMD 水体含有较高的硫酸盐含量有关.本研究中脂类物质含量在各样品中最高(40%~42%),其它废水及天然有机质^[25]中脂类含量较少(<3%),而脂类物质中含 N 脂类比例约为 12.5%^[35].因此,本研究中 CHON 类化合物含量相对较高可能是源于含 N 脂类物质的增加.

3.4 DOM 对 AMD 水体修复的环境意义

DOM 对水体中微生物的新陈代谢^[42-43]和金属的环境行为^[44-45]具有重要影响.对 AMD 水体而言,一方面,DOM 作为有机底物能够为参与 AMD 修复的异养微生物提供碳源和能源,从而对 AMD 的生物修复过程产生影响^[42-43],如硫酸盐还原菌在不同有机质构成的底物中具有不同的修复效果^[46].另一方面,DOM 在金属迁移转化过程中同样发挥了重要作用,有机质能够减缓黄铁矿的氧化速率^[47]及加强对砷的固定作用^[48],却也会促进有毒重金属如铬的释放^[49].因而,DOM 在 AMD 水体修复中扮演着重要而复杂的角色,确定 AMD 中 DOM 的来源及组成具有重要意义.本研究表明 AMD 中 DOM 与其它水体不同,主要为内源性组分.通常脂类物质可生物利用性不高,此外水体中的硫酸盐还原菌相对较少,不利于水体的自我修复.因此,若采用生物法对此水体进行生态修复,需要外加廉价的、生物可利用性较高的碳源.

4 结论

4.1 三维荧光分析结果表明,AMD 中 DOM 主要来自于以藻类和水体微生物代谢产生的内源性输入,内源性色氨酸类荧光峰峰强随离岸距离的增加而增强.

4.2 FT-ICR MS 分析结果进一步表明,AMD 样品 DOM 中内源性组分(脂类、脂肪族/蛋白类、糖类)在远岸点中比重更高(75%),而近岸点其相对含量较低,表明周边环境对 DOM 组分的影响随离岸距离的增加而减弱.

参考文献:

- [1] Kefeni K K, Msagati T A M, Mamba B B. Acid mine drainage: prevention, treatment options, and resource recovery: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017,151:475-493.
- [2] Teng W, Kuang J, Luo Z, et al. Microbial diversity and community assembly across environmental gradients in acid mine drainage [J]. *Minerals*, 2017,7(6):106.
- [3] Huang L, Kuang J, Shu W. Microbial ecology and evolution in the acid mine drainage model system [J]. *Trends in Microbiology*, 2016, 24(7):581-593.
- [4] Winterbourn M J, Mcdiffett W F, Eppley S J. Aluminium and iron burdens of aquatic biota in New Zealand streams contaminated by acid mine drainage: effects of trophic level [J]. *Science of the Total Environment*, 2000,254(1):45-54.
- [5] Yuan C, Sleighter R L, Weavers L K, et al. Fast photomineralization of dissolved organic matter in acid mine drainage impacted waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(11):6273-6281.
- [6] Li P, Tao J, Lin J, et al. Stratification of dissolved organic matter in the upper 2000μm water column at the Mariana Trench [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,668:1222-1231.
- [7] Azam F, Malfatti F. Microbial structuring of marine ecosystems [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2007,5(10):782-791.
- [8] Olapade O A, Leff L G. Influence of dissolved organic matter and inorganic nutrients on the biofilm bacterial community on artificial substrates in a northeastern Ohio, USA, stream [J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 2006,52(6):540-549.
- [9] 李晓洁,高红杰,郭冀峰,等.三维荧光与平行因子研究黑臭河流 DOM [J]. *中国环境科学*, 2018,38(1):311-319.
- [9] Li X J, Gao H J, G J F, et al. Three-dimensional fluorescence and parallel factors were used to study the DOM of black smelly river [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(1):311-319.
- [10] Yu G, He P, Shao L. Novel insights into sludge dewaterability by fluorescence excitation-emission matrix combined with parallel factor analysis [J]. *Water Research*, 2010,44(3):797-806.
- [11] 孙青亮,吴昌永,胡翔,等.石化污水厂二级出水溶解性有机物分级解析研究 [J]. *中国环境科学*, 2012,32(11):2017-2022.
- [11] Sun Q L, Wu Y C, Hu X, et al. Classification and analysis of dissolved organic matter in the effluent of a petrochemical wastewater treatment plant [J]. *China Environmental Science*, 2012,32(11):2017-2022.
- [12] 王林项,李修竹,唐新宇,等.浒苔绿潮暴发对南黄海海域溶解有机物的影响 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(2):806-815.
- [12] Wang L X, Li X Z, Tang X Y, et al. Effect of enteromorpha green tide outbreak on dissolved organic matter in south yellow sea [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(2):806-815.
- [13] 宿程远,李伟光,王恺尧.DC 反应器处理中药废水过程中出水的光谱分析 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(4):1103-1108.
- [13] Su C Y, Li W G, Wang K Y. Analysis of spectra of effluent from DC reactor for treating traditional chinese medicine wastewater [J]. *China Environmental Science*, 2015,35(4):1103-1108.
- [14] Koch B P, Witt M, Engbrodt R, et al. Molecular formulae of marine and terrigenous dissolved organic matter detected by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005,69(13):3299-3308.
- [15] Elizabeth B K, Krista L, Neil V B, et al. Identification of possible source markers in marine dissolved organic matter using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009,73(15):4384-4399.
- [16] Minor E C, Steinbring C J, Longnecker K, et al. Characterization of dissolved organic matter in lake superior and its watershed using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. *Organic Geochemistry*, 2011,43:1-11.
- [17] Herzsprung P, Hertkorn N, Friese K, et al. Photochemical degradation of natural organic sulfur compounds (CHOS) from iron-rich mine pit lake pore waters - an initial understanding from evaluation of single-elemental formulae using ultra-high-resolution mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010,24(19):2909-2924.
- [18] Hao C, Wei P, Pei L, et al. Significant seasonal variations of microbial community in an acid mine drainage lake in Anhui Province, China [J]. *Environmental Pollution*, 2017,223:507-516.
- [19] 陶巍.某矿区酸性矿山废水污染土壤及湿地处理系统的调查研究 [D]. 合肥:合肥工业大学, 2017.
- [19] Tao W. The investigation on soil contaminated by acid mine wastewater and a wetland treatment system in a mining area [D].

- Hefei:Hefei University of Technology, 2017.
- [20] 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]. *Limnol and Oceanogr: Methods*, 2008,6:230-235.
- [21] 周岳陵,岳正波,胡馥鹏,等. 掺氮碳量子点对光合细菌生长过程的影响 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(8):3396-3403.
- Zhou Y L, Yue Z B, Hu F P, et al. Effect of nitrogen-doped carbon quantum dots on the growth of photosynthetic bacteria [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(8):3396-3403.
- [22] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39(21):8142-8149.
- [23] Ohno, Tsutomu. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002,36(4):742-746.
- [24] 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.
- [25] Yuan Z, He C, Shi Q, et al. Molecular insights into the transformation of dissolved organic matter in landfill leachate concentrate during biodegradation and coagulation processes using ESI FT-ICR MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(14):8110-8118.
- [26] Koch B P, Dittmar T. From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2006,20(5):926-932.
- [27] Chen J, LeBoeuf E J, Dai S, et al. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2003,50(5):639-647.
- [28] Suksomjit M, Nagao S, Ichimi K, et al. Variation of dissolved organic matter and fluorescence characteristics before, during and after phytoplankton bloom [J]. *Journal of Oceanography*, 2009,65(6):835-846.
- [29] Hood E, Williams M W, McKnight D M. Sources of dissolved organic matter (DOM) in a Rocky Mountain stream using chemical fractionation and stable isotopes [J]. *Biogeochem*, 2005,74(2):231-255.
- [30] 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 W, Bai Z L, Li Y L, et al. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter [J]. *Acta scientiae ciucumstantiae*, 2016,36(2):359-372.
- [31] 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.
- [32] Bianco A, Deguillaume L, Chaumerliac N, et al. Effect of endogenous microbiota on the molecular composition of cloud water: a study by Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) [J]. *Scientific Reports*, 2019,9(1):16517.
- [33] Mosher J J, Kaplan L A, Podgorski D C, et al. Longitudinal shifts in dissolved organic matter chemogeography and chemodiversity within headwater streams: a river continuum reprise [J]. *Biogeochemistry*, 2015,124(3):371-385.
- [34] 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.
- [35] Blaženka G, Abra P, Lampitt R S, et al. Depth-related cycling of suspended nitrogen-containing lipids in the northeast Atlantic [J]. *Organic Geochemistry*, 2017,113(17):55-66.
- [36] Cuss C W, Guéguen C. Distinguishing dissolved organic matter at its origin: Size and optical properties of leaf-litter leachates [J]. *Chemosphere*, 2013,92(11):1483-1489.
- [37] 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.
- [38] Opsahl S, Benner R. Distribution and cycling of terrigenous [J]. *Nature*, 1997,386(3):480-482.
- [39] 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*, 2015, 29(24):2385-2401.
- [40] Sleighter R L, Hatcher P G. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Marine Chemistry*, 2008,110(3/4):140-152.
- [41] Koch B P, Ludwiczowski K, Kattner G, et al. Advanced characterization of marine dissolved organic matter by combining reversed-phase liquid chromatography and FT-ICR-MS [J]. *Marine Chemistry*, 2008,111(3/4):233-241.
- [42] Muhammad S N, Kusin F M, Madzin Z. Coupled physicochemical and bacterial reduction mechanisms for passive remediation of sulfate- and metal-rich acid mine drainage [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018,15(11):2325-2336.
- [43] Amaral V, Graeber D, Calliari D, et al. Strong linkages between DOM optical properties and main clades of aquatic bacteria [J]. *Limnology and Oceanography*, 2016,61(3):906-918.
- [44] Baalousha M, Stoll S, Motelica H M, et al. Suspended particulate matter determines physical speciation of Fe, Mn, and trace metals in surface waters of Loire watershed [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019,26(6):5251-5266.
- [45] Lazareva E V, Myagkaya I N, Kirichenko I S, et al. Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: in-situ accumulation of elements [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,660(11):468-483.
- [46] Zagury G J, Kulnieks V I, Neculita C M. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment [J]. *Chemosphere*, 2006,64(6):944-954.
- [47] Yacob T, Pandey S, Silverstein J, et al. Soluble microbial products decrease pyrite oxidation by ferric iron at pH < 2 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47(15):8658-8665.
- [48] Arce G, Montecinos M, Guerra P, et al. Enhancement of particle aggregation in the presence of organic matter during neutralization of acid drainage in a stream confluence and its effect on arsenic immobilization [J]. *Chemosphere*, 2017,180:574-583.
- [49] Xie Y, Lu G, Ye H, et al. Role of dissolved organic matter in the release of chromium from schwertmannite: kinetics, repartition, and mechanisms [J]. *Journal of Environment Quality*, 2017,46(5):1088-1097.

作者简介: 张思宇(1994-),男,安徽合肥人,合肥工业大学硕士研究生,主要研究方向为水污染控制。