

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2023.220>



傅里叶变换离子回旋共振质谱在溶解性有机质分子表征中的应用：基于文献计量学可视化研究

杨 伦, 吴仕希, 付庆龙*

中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430078

摘要: 溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)是广泛分布于各类环境介质中的复杂有机混合物,对污染物和营养元素的环境行为以及全球碳循环具有深远影响。傅里叶变换离子回旋共振质谱(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS)是当今研究有机混合物分子组成最为先进的质谱技术,对DOM的生态环境效应研究具有重要意义。为了解FT-ICR MS在环境科学、地球科学领域的研究现状、热点、趋势以及典型应用,基于Web of Science数据库并结合VOSviewer软件进行文献计量学可视化分析。结果表明:中国大陆在该研究领域的发文量最多,其次是美国。在学科上是以环境科学为发文量最多;在期刊上是以*Environmental Science & Technology*期刊发文量最多。国内高产作者为史权教授与何晨博士,国外高产作者为Thorsten Dittmar教授;相关研究热点关键词涉及空气、地下水、生物群落、饮用水消毒、水处理等为主。此外,相关典型应用旨在帮助人们提高对DOM高通量、非靶向定性分析的认识。首次报道了FT-ICR MS在环境地球科学中的文献计量学研究,指出了当前的研究现状与热点,彰显了FT-ICR MS在环境地球科学研究方面的巨大潜力。

关键词: 超高分辨质谱;文献计量学;天然有机质;非靶向分析;有机化合物;环境地质。

中图分类号: P69

文章编号: 1000-2383(2024)11-4156-13

收稿日期: 2023-12-28

Application of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry in Molecular Characterization of Dissolved Organic Matter: A Bibliometrics-Based Visual Study

Yang Lun, Wu Shixi, Fu Qinglong*

School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) is composed of complex organic mixtures in diverse environments and plays critical roles in governing the environmental fate and transport of pollutants and nutritious elements and the global carbon cycle. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) is the most advanced mass technique for the molecular composition of organic matter, with great importance in elucidating the ecological and environmental significance of DOM. This bibliometrics study based on Web of Science database was performed to visually analyze the current status, hot spots, trends and typical applications of FT-ICR MS in environmental earth science research. The results show that Mainland China has the largest number of publications in this field, followed by the United States.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 42107484)。

作者简介: 杨伦(1996-),男,硕士研究生,主要从事溶解性有机质的高分辨率质谱研究。E-mail: lunyang@cug.edu.cn

* **通讯作者:** 付庆龙, ORCID: 0000-0002-7125-6877。E-mail: fuqinglong@cug.edu.cn

引用格式: 杨伦, 吴仕希, 付庆龙, 2024. 傅里叶变换离子回旋共振质谱在溶解性有机质分子表征中的应用: 基于文献计量学可视化研究. 地球科学, 49(11): 4156-4168.

Citation: Yang Lun, Wu Shixi, Fu Qinglong, 2024. Application of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry in Molecular Characterization of Dissolved Organic Matter: A Bibliometrics-Based Visual Study. *Earth Science*, 49(11): 4156-4168.

Environmental science is the most published among all disciplines with the most prolific journal, *Environmental Science & Technology*. The most productive domestic and foreign authors are Prof. Shi Quan, Dr. He Cen and Prof. Thorsten Dittmar in this field, respectively. The relevant research is mainly focused on air, groundwater, biological community, drinking water disinfection and water treatment. In addition, typical applications are reviewed to facilitate our understanding in the high-throughput and non-targeted qualitative analysis of DOM. For the first time, this bibliometrics study reports the current research status and hot spots of FT-ICR MS in the molecular characterization of DOM from diverse environments, highlighting its great potential in environmental earth science research.

Key words: ultrahigh-resolution mass spectrometry; bibliometrics; natural organic matter; non-targeted analysis; organic compounds; environmental geology.

0 引言

近 20 年来,超高分辨率质谱(Ultrahigh-resolution mass spectrometry, UHR-MS)被广泛应用于在生物、医疗、化工、生态环境领域。其中傅里叶变换离子回旋共振质谱(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS)是一种新型质谱仪,具有超高的质量分辨率和质量精确度,已成功应用于复杂有机混合物的非靶向分析。在环境科学和地球科学领域中,FT-ICR MS 已被大量用于表征地下水、河流湖泊、海洋、大气和土壤等不同环境中溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)的分子组成(Li *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021, 2022b; Du *et al.*, 2022, 2023b; Tong *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2023c)。DOM 广泛存在于各类水体、土壤和大气等环境介质中,其深刻影响着污染物和营养元素的环境地球化学行为和归趋,对于维持全球碳循环亦具有十分重要的意义(Sheng *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2022c)。

文献计量学作为一种文献计量可视化方法,用于描述和分析研究领域的状况和进展(万晓帆等, 2023)。VOSviewer 是 van Eck 和 Waltman 基于 java 开发的一款免费文献计量制图和聚类分析软件,是文献计量分析的主流软件之一。该软件采用基于概率论的数据归一化方法,它可以用于构建共同组织、共同作者以及关键字视觉图谱。通过 VOSviewer 分析可以对该领域内的高产发作者、高频关键词和高被引文献进行可视化分析,进而了解该领域的发展历程和趋势。

目前,相较于大量的 FT-ICR MS 在各类环境介质 DOM 的表征报道,其在环境科学和地球科学领域内的研究热点、趋势分析的文献计量学仍然十分有限(Sheng *et al.*, 2023; Wang *et al.*,

2023c)。随着文献计量分析方法的不断完善,基于大量已有的文献和数据,可以有效地检验研究现状、兴趣和趋势。本文将从研究领域内的作者发文量、高被引论文和热点关键词进行 VOSviewer 文献计量学研究,以探讨 FT-ICR MS 在分子水平解析 DOM 研究的现状和发展趋势,并简要介绍该技术近年来在环境地球科学中的典型应用。

1 数据来源与研究方法

出版物文献收集自 Web of Science(以下简称 WoS)核心合集。为防止信息遗漏,本文采用 WoS 数据库进行布尔文献检索,检索日期为 1997 年 1 月 1 日到 2023 年 9 月 1 日,检索策略如表 1 所示。考虑到部分关键词的不同表达形式以及同一学术关键词的不同英文表达,布尔表达式中用“OR”连接。此外为避免相关文献遗漏,采用星号(*)组合单复数词,排除不相关的文献,最终根据研究领域和主题确定了 837 篇合格文献(808 篇文章、20 篇综述和 9 篇高被引论文)。将上述检索的文献数据以 txt 文件格式导出,采用 VOSviewer 软件(版本 1.6.19)进行可视化分析。

2 结果与讨论

2.1 文献产出年度数量

FT-ICR MS 技术在 DOM 分子组成领域研究的文献年度数量在整体上逐年上升(如图 1a, 1b 所示)。根据相关文献发表时间,可以将该研究分为 3 个阶段,即(1)萌芽阶段(1997—2009 年):Fievre *et al.*(1997)发表了第一篇基于 FT-ICR MS 技术,从分子水平表征 DOM 化学组成的研究论文。在此之前,DOM 分析仅涉及一些分辨率较低的质谱技术,如气相色谱质谱和热解气相色谱质谱等。此阶段文献产出较少,每年不到 10 篇。该时期国际研

表 1 检索词类别和检索式

Table 1 Search term category and search mode

检索词类别	检索式(不同检索式之间用“AND”连接)
高分辨率质谱	“ultra-high resolution mass spectrometer” OR “ultra-high-resolution mass spectrometer” OR “ultrahigh-resolution mass spectrometric” OR “ultrahigh resolution mass spectrometer” OR “ultrahigh-resolution mass spectrometry” OR “ultra-high resolution mass spectrometry” OR “ultra-high-resolution mass spectrometry” OR “UHRMS” OR “Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer” OR “FT-ICR MS” OR “FTICR-MS” OR “FT-ICR-MS” OR “FT-MS” OR “FTCR MS” OR “FTMS” OR “FTICR MS” OR “FTICRMS” OR “FT-ICRMS” OR “FT ICR-MS”
有机质	“organic matter” OR “organic-matter” OR “OM” OR “natural organic matter” OR “NOM” OR “dissolved organic matter” OR “DOM” OR “Humic-Like Substances*” OR “HULIS*” OR “water-soluble organic matter” OR “WSOM” OR “effluent organic matter” OR “EfOM” OR “humic acid*” OR “fulvic acid*” OR “humic” OR “humic substance*”
环境体系	“water*” OR “freshwater*” OR “seawater*” OR “marine” OR “lake*” OR “river” OR “estuary*” OR “tap water*” OR “surface water*” OR “groundwater*” OR “underground water*” OR “subsoil water*” OR “subterranean water*” OR “drinking water*” OR “waste water*” OR “wastewater*” OR “reclaimed water*” OR “landfill*” OR “landfill leachate*” OR “refuse percolate*” OR “percolate*” OR “Landfill waste leachate*” OR “soil*” OR “bog*” OR “marsh*” OR “moors*” OR “sludge*” OR “sewage sludge*” OR “sediment*” OR “atmosphere” OR “gas*” OR “air” OR “meteorology” OR “aerosol*”
分子	“molecular” OR “molecular characterization” OR “molecular-level characterization” OR “molecular composition” OR “molecular component*” OR “molecular weight component*” OR “molecular formula*” OR “molecular-level comparison” OR “molecule*”

注:检索数据库为 Web of Science Core Collection,检索日期:1997-01-01到2023-09-01.

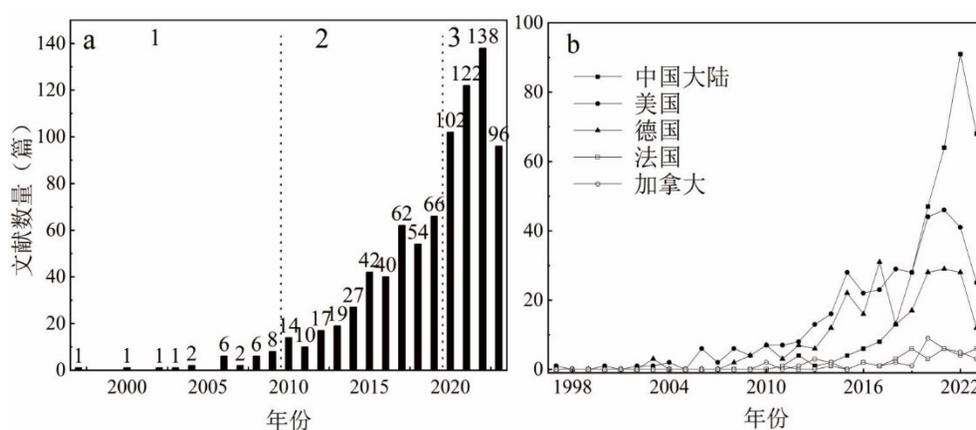


图 1 基于 FT-ICR MS 在环境地球科学领域的发文量趋势

Fig. 1 Trend chart of publication volume in environmental geoscience based on FT-ICR MS

a. 总发表量年际产出图; b. 不同国家(或地区)的总发表量年际产出图

究刚起步,各个国家(或地区)均处于方法探索阶段,相关研究尚且不够成熟。(2)发展阶段(2010—2019年):此阶段文献产出在总体上表现为上升趋势,从2010年的14篇增加到2019年的66篇,年平均增长率为37.14%,主要发文国家(或地区)为美国和德国。(3)繁荣阶段(2020—至今):该阶段文章数量均突破百篇且仍然保持增长态势,主要发文国家为中国大陆。例如,中国大陆2022年在该领域发文量为138篇,占比全球发文量的65.94%;相反西方国家(如美国、德国、法

国和加拿大)在该领域的发文量均有所下降。纵观近5年的发文量,中国大陆的发文量均超过其他国家(或地区),说明近年来中国学者大量使用该技术进行DOM的化学组成研究。

2.2 学科类别、期刊和出版商分析

本研究在WoS核心数据库共检索的837篇英文文献,涉及WoS的诸多学科类别(图2a所示)。其中文献发表量最多的3个WoS类别依次为环境科学(455篇,54.36%)、环境工程(218篇,26.04%)和分析化学(105篇,12.54%),三者发文量约占总体的

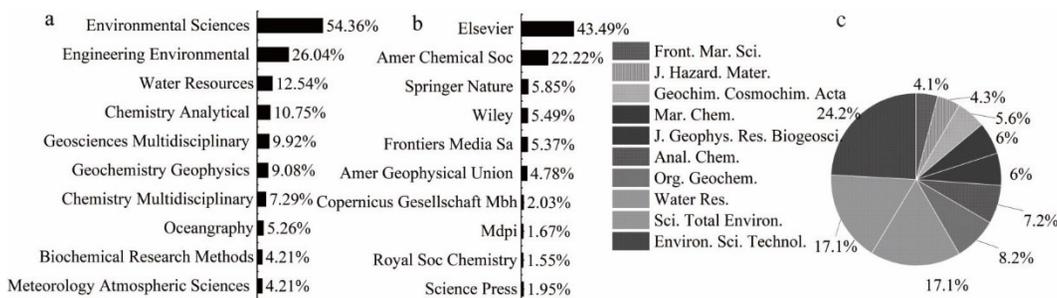


图 2 基于 FT-ICR MS 在环境地球科学领域的发文量情况

Fig. 2 Based on the number of papers published by FT-ICR MS in the field of environmental geoscience

a. 发文量前 10 的学科领域占比; b. 发文量前 10 的出版商占比; c. 发文量前 10 的期刊占比

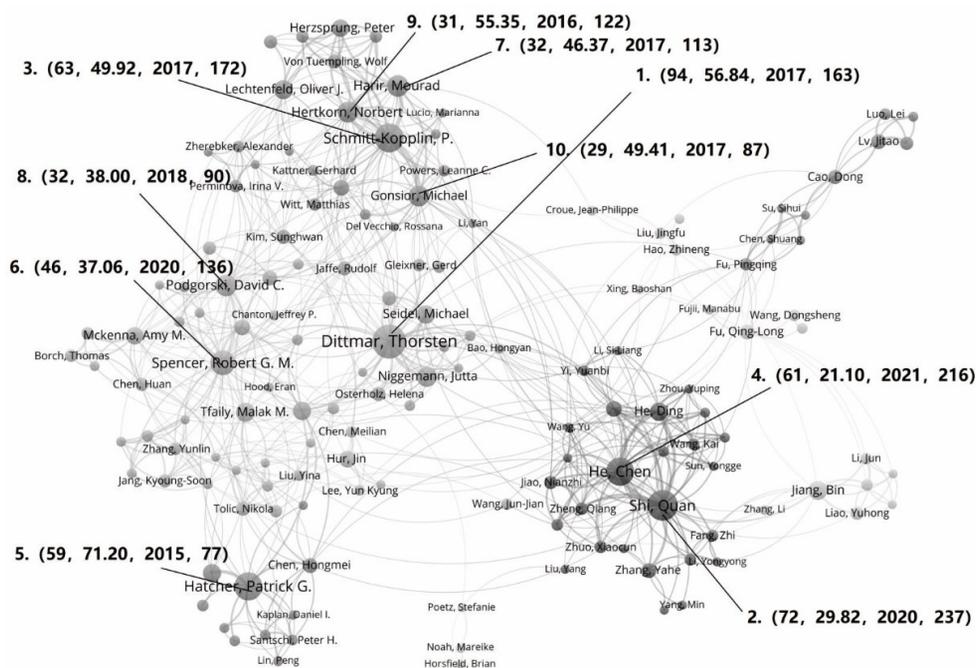


图 3 发文量不少于 5 篇的作者合著共现网络

Fig. 3 Authors with no less than 5 papers co-authored on the network

节点大小表示作者发文量, 发文量越多节点越大. 序号 1~10 为作者发文量排序; 括号内数字分别表示发文量、平均被引用次数、平均发表年份和总链接强度

92.96%。这说明基于 FT-ICR MS 在 DOM 分子组成表征属于以环境科学与工程学科为主, 涉及化学、地球科学和生物化学等多学科交叉的综合性研究。此外, 本文还统计了该检索条件下发文量前 10 的出版商和期刊。如图 2b 和 2c 所示, 在出版商排名上, 规模最大的国际出版商 Elsevier 占据首位 (364 篇, 43.49%); 其次分别为 America Chemical Society (186 篇, 22.22%) 和 Springer Nature 出版商 (49 篇, 5.85%)。环境科学领域顶级期刊 *Environmental Science & Technology* 在该领域的文章发表数量最多 (100 篇, 11.95%), 其次为 *Science of the Total Environment* 和 *Water Research* (均发表 71 篇,

8.48%)。以上结果表明基于 FT-ICR MS 技术的 DOM 分子组成和转化机制研究是当前环境科学与工程学科受国内外学者广泛关注的研究方向。

2.3 文献计量学可视化分析

2.3.1 作者发文情况分析 已检索的 837 篇基于 FT-ICR MS 技术的 DOM 研究英文论文共包含 3 035 名作者。为进一步了解该领域的核心作者以及作者之间合作关系, 本文借助 VOSviewer 软件对 3 035 名作者进行可视化分析, 以最小发文量 5 作为核心作者。从图 3 中结合 VOSviewer 软件进行可视化分析结果可知, 核心作者共有 154 位。为进一步说明作者的发文情况和作者间的合作关系, 本文列举了前 10

位高产作者(按照发文量分别标记为1~10). 其中排名第一的作者是德国奥尔登堡大学 Thorsten Dittmar 教授(94 篇论文, 平均被引次数为 56.84), 其发表的论文和被引用次数均最多; 排名第二的是中国石油大学(北京)史权教授(72 篇论文, 平均被引次数为 29.82); 其次是德国慕尼黑工业大学/亥姆霍兹环境研究中心 Philippe Schmitt-Kopplin 教授(63 篇论文, 平均被引次数为 49.92). 按发文量计算, 在前 3 位高产作者中, 史权教授的论文被引用次数和平均每篇论文被引用次数均低于其他两位作者. 值得注意的是, 排名第五的美国欧道明大学 Patrick G. Hatcher 教授和排名第九的德国亥姆霍兹环境研究中心 Norbert Hertkorn 教授的发文量分别为 59 篇和 31 篇, 其合著研究亦相对偏低(总链接强度分别为 77 和 90). 然而他们的平均被引用次数非常高(分别为 71.20 和 55.35 次), 这表明他们的研究具有较大影响力. 值得注意的是, 在前十位核心作者中, 来自中国大陆的学者仅包括中国石油大学(北京)的史权教授和何晨博士. 中国石油大学(北京)史权教授课题组率先在中国大陆购入 FT-ICR MS 仪器, 是中国大陆最早进行 DOM 超高分辨质谱研究的团队, 在该领域具有重要的国际和国内影响力. 以上结果表明: 基于 FT-ICR MS 在环境地球科学中的应用上, 德国和美国仍然是主流, 中国在该领域的研究也扮演着十分重要的角色, 学术影响力也越来越大.

2.3.2 高被引论文分析 在被引用次数最多的前十篇论文中(如表 2 所示), Koch 和 Dittmar 在 2006 年发表的题为“From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter”的论文被引用次数最多, 高达 891 次. 这是由于该论文首次提出了用于评估有机质分子结构信息的芳香性指数, 为有机物的结构研究提供了量化指标, 极大地促进了该领域的量化研究, 受到 FT-ICR MS 和 DOM 相关领域学者的广泛关注.

在引用次数最多的前十篇论文中, 共有 3 篇高被引论文. 其中有两篇高被引论文均由 Kellerman 为第一作者(Kellerman *et al.*, 2014, 2015), 分别于 2014 年(407 次被引用量)和 2015 年(382 次被引用量)发表, 这两篇论文分别指出了 DOM 分子的化学多样性和 DOM 分子为难降解有机化合物. 这表明从分子层面研究 DOM 的性质特征以揭示其环境效

应是当前的研究热点之一. 另外一篇高被引论文(297 次被引用量)发表于 2016 年(Lv *et al.*, 2016). 该研究通过利用 FT-ICR MS 首次从分子水平揭示了 3 种常见的铁氧化物(水铁矿、针铁矿和纤铁矿)对 DOM 的吸附分馏效应. 从这 10 篇论文可以看出, 基于 FT-ICR MS 表征 DOM 分子的结构特征、降解转化特性和化学多样性等高通量非靶向研究是该领域的核心内容.

2.3.3 关键词分析与热点预测 关键词出现频次在一定程度上反映了研究领域的核心热点, 为减少关键词信息缺失, 本文对所选文献进行同义词替换后, 共找到 1 723 个关键词. 通过合并相同含义的关键词后, 其中出现频次不少于 5 次的关键词共有 66 个, 如图 4 所示. 其中前十位关键词以序号 1~10 标记在图中, 代表的中文含义分别为 1-FT-ICR MS、2-DOM、3-超高分辨率质谱、4-分子组成、5-溶解性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)、6-分子表征(Molecular characterization)、7-天然有机质(Natural organic matter, NOM)、8-土壤有机质(Soil organic matter, SOM)、9-固相萃取(Solid phase extraction, SPE)和 10-激光发射矩阵—平行因子分子(Excitation emission matrix-parallel factor analysis, EEM-PARAFAC). 从关键词出现的频次来看, 关键词 FT-ICR MS 出现频次最多, 多达 407 次; 关键词 DOM 出现频次仅次于 FT-ICR MS, 高达 276 次, 其他关键词出现频次均低于 100 次. 这表明使用 FT-ICR MS 技术表征 DOM 是本次研究的核心内容. 此外, 排名第五、第七和第八的有机质类关键词分别为 DOC、NOM 和 SOM, 它们出现频次也较多. 排名第四和第六的关键词为分子组成和分子表征的出现频次也较高, 分别为 45 次和 25 次, 它们经常作为 FT-ICR MS 鉴定有机质的专业术语. 排名第九和第十的关键词为 SPE 和 EEM-PARAFAC, 出现频次分别为 20 次和 19 次. SPE 作为一种常用萃取 DOM 技术, 其广泛应用在 DOM 的前处理实验中. EEM-PARAFAC 是通过平行因子分析的方法来有效分析 DOM 的荧光物质.

除了上述所述关键词外, 还有许多代表性热词在一定程度上可以反映研究趋势. 例如平均出现年份最近的 3 个关键词分别为棕色碳(Brown carbon, BrC)、地下水(groundwater/underground water)和分子转化(molecular transformation), 平均出现年份为 2022 年. 关于 BrC 和空气质量的研究近年来也成

表 2 引用次数最多的前 10 篇论文基本情况

Table 2 Basic information about the top 10 most cited papers

序号	第一作者&年份	论文标题	期刊(缩写)	被引用次数
1	Koch and Dittmar(2006)	From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter	<i>Rapid Commun Mass Spectrom</i>	891
2	Hertkorn <i>et al.</i> (2006)	Characterization of a major refractory component of marine dissolved organic matter	<i>Geochim Cosmochim Acta</i>	601
3	Stenson <i>et al.</i> (2003)	Exact masses and chemical formulas of individual Suwannee river fulvic acids from ultrahigh resolution electrospray ionization	<i>Anal Chem</i>	473
4	Stubbins <i>et al.</i> (2010)	Illuminated darkness: molecular signatures of Congo river dissolved organic matter and its photochemical alteration as revealed by ultrahigh precision mass spectrometry	<i>Limnol Oceanogr</i>	473
5	Kellerman <i>et al.</i> (2014)	Chemodiversity of dissolved organic matter in lakes driven by climate and hydrology*	<i>Nat Commun</i>	407
6	Kellerman <i>et al.</i> (2015)	Persistence of dissolved organic matter in lakes related to its molecular characteristics*	<i>Nat Geosci</i>	382
7	Sleighter and Hatcher(2007)	The application of electrospray ionization coupled to ultrahigh resolution mass spectrometry for the molecular characterization of natural organic matter	<i>J Mass Spectrom</i>	356
8	Sleighter and Hatcher (2008)	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	<i>Mar Chem</i>	321
9	Lv <i>et al.</i> (2016)	Molecular-scale investigation with ESI-FT-ICR-MS on fractionation of dissolved organic matter induced by adsorption on iron*	<i>EST</i>	297
10	Hockaday <i>et al.</i> (2006)	Direct molecular evidence for the degradation and mobility of black carbon in soils from ultrahigh-resolution mass spectral	<i>Org Geochem</i>	276

注:*代表高被引论文.

为热门,在含有关键词 BrC 的 35 篇论文中,仅在今年就发表了 6 篇论文(截止到 2023 年 9 月 1 日),在 2022 年就发表了 12 篇论文. BrC 作为一种气溶胶有机质,主要来源于生物质燃烧、煤炭燃烧以及汽车尾气的排放(Li *et al.*, 2019). 大气气溶胶是 PM_{2.5} 的主要组分,PM_{2.5} 含量的多少直接反映空气的质量,这也是人们一直以来关注的空气污染话题,因此关于 BrC 的研究在今后仍然会是热点话题. 含有关键词 groundwater/underground water 的论文一共有 48 篇,仅在 2023 年已发表 10 篇论文. 关键词 molecular transformation 的平均出现年份也比较靠前,共涉及 214 篇论文,并且呈现逐年递增的趋势. 此外,生物质燃烧、微生物群落、光降解、青藏高原以及三峡水库等关键词也逐渐涌现,表明未来基于 FT-ICR MS 在 DOM 方面的研究将紧密围绕空气质量、地下水水质健康、生物群落开展,并且针对三峡水库和青藏高原等有独特环境地学特征流域中土壤-水环境中有机质的迁移转化等问题也是近年来的研究热点.

2.4 基于 FT-ICR MS 技术表征 DOM 的案例

近年来,FT-ICR MS 在各类环境介质 DOM 中具有广泛的应用,极大地促进了我国在环境科学与地球科学领域有机碳的生态环境效应的研究. 相关研究越来越多地集中在复杂有机质的分子组成和表征,这有助于加深人们对 DOM 分子组成、分子结构、转化机制、新兴污染物的高通量、非靶向定性分析的认识. 接下来,本文将结合上述相关热点关键词,从 FT-ICR MS 在地下水、地表水、海水、大气和土壤这 5 类典型环境介质方面的应用进行展开介绍.

2.4.1 地下水

基于 FT-ICR MS 技术表征地下水有机质研究的英文论文主要涉及的高频热点关键词有 groundwater/underground water、FT-ICR MS、DOM、NOM、molecular characterization、molecular composition、lignin、DON、microbial community 和 radiocarbon 等. FT-ICR MS 在地下水 DOM 表征方面共有 39 篇英文论文,其中包括 1 篇高被引论文和 1 篇综述. 该高被引论文来自于澳大利亚新南威尔士

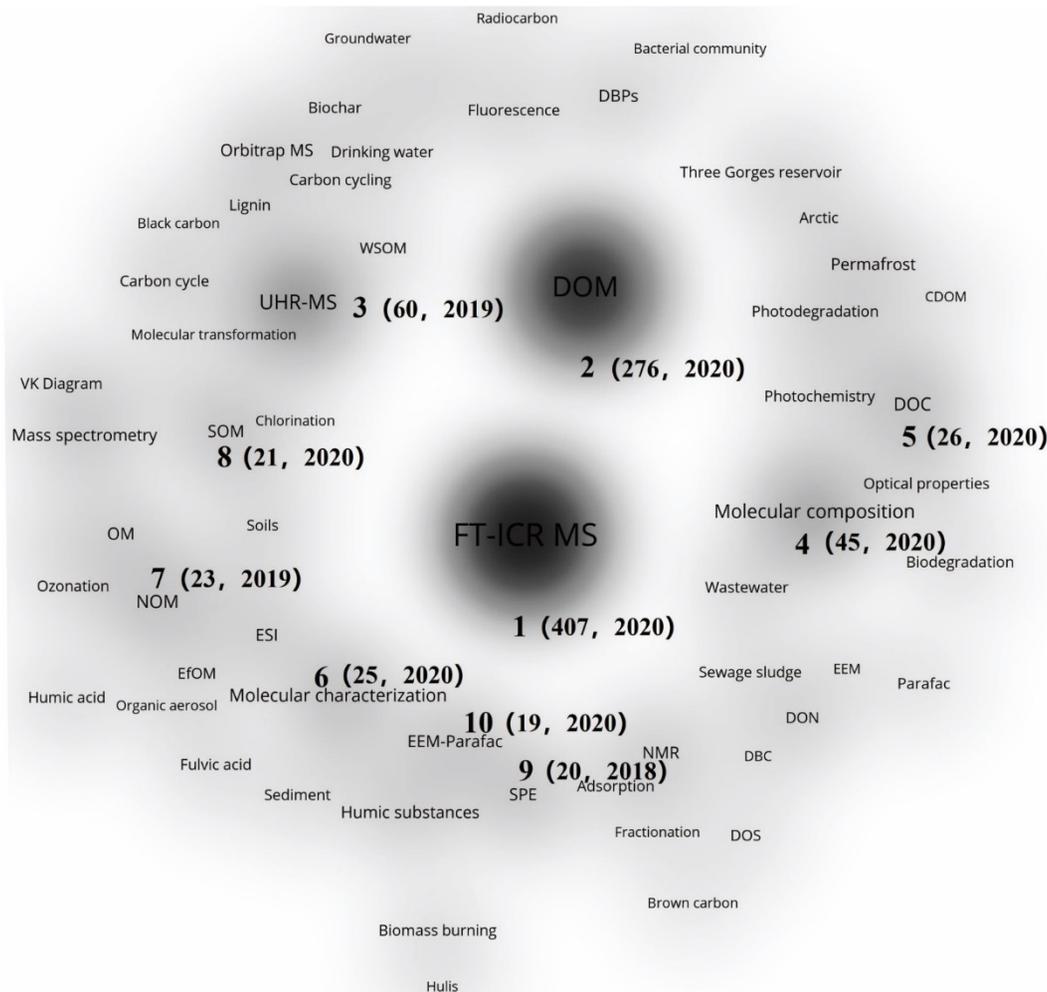


图 4 关键词密度分布

Fig 4 Keywords density distribution map

密度圆圈的颜色越深代表该关键词出现的频次越多,序号 1~10 代表关键词出现频次最高的前 10 位. 括号内数字分别表示出现频次和平均发表年份

大学 McDonough *et al.* (2022). 这项研究结合 FT-ICR MS 和放射性碳定年法,发现老化地下水中 DOM 以木质素为主,阐明了分子转化特征,提出了一项新的地下水 DOM 分子转化概念模型. Longnecker and Kujawinski (2011) 率先使用 FT-ICR MS 技术揭示了地下水 DOM 中含有大量的 DON 和含硫有机物分子,发现大部分 DOM 分子与植物来源的聚酮或二次代谢产物相关. 针对地下水中 DON 的分子转化, Du *et al.* (2021) 以珠江三角洲沿海地下水为研究对象,利用 FT-ICR MS 表征不同沉积和水文地质条件下的 DOM 分子特征,指出沿海承压含水层中铵的含量较高是由于地下水较长的水力停留时间和较少的淡水交互作用. 在我国洞庭湖平原的钻孔沉积物研究结果表明古地貌和古气候对地下水地源铵富集的作用机制,这对了解全球水

环境高氮负荷的成因和分布具有重要意义 (Du *et al.*, 2023b). DOM 参与了地下环境诸多生物地球化学过程. 例如,青藏高原黄河源头贵德盆地上新世含水层承压水中砷富含多环芳香结构和多酚结构的 DOM 分子发生共迁移. 该研究同时发现砷与该流域 DOM 的迁移过程与地下水 pH 和温度呈正相关,并且迁移性 DOM 中惰性分子与砷的释放密切相关 (Qiao *et al.*, 2021). 研究表明内蒙古河套平原高砷地下水中 DOM 呈高氧化态,并且含有大量 DON 分子. 宏基因组学结果表明高砷地下水中呈优势的 *Pseudomonas stutzeri*、*Microbacterium* 和 *Sphingobium xenophagum* 微生物种群同样具有将砷还原基因以及可将惰性有机碳转化为可解离有机碳、将 DON 矿化为硝酸盐的有机碳降解基因 (Wang *et al.*, 2023b). 此外,地下水由于缺氧性环

境,其 DOM 分子通常比地表水 DOM 分子的还原性更强 (Milstead and Remucal, 2021)。

2.4.2 地表水 FT-ICR MS 在地表水 DOM 研究的 354 篇英文论文中包括 4 篇高被引论文和 3 篇综述,与高频热点关键词包括 lake、river、estuary、surface water、FT-ICR MS、DOM、NOM、molecular characterization、molecular composition、drinking water、EEM-PARAFAC、photodegradation、carbon cycle、DBPs、drinking water 以及 Three Gorges reservoir 等。在 4 篇高被引论文中,被引用量过百的两篇文章的第一作者均为 Anne M. Kellerman。其中第一篇高被引论文(408 次被引用量)(Kellerman *et al.*, 2014)。该研究利用 FT-ICR MS 技术在瑞典 120 个湖泊中共鉴定了 4 032 个分子,在分子水平上确定了 DOM 的化学多样性是由微生物作用和物理化学变化引起。次年, Kellerman *et al.* (2015) 使用 FT-ICR MS 和光谱学研究了来自瑞典 109 个湖泊的 DOM, 研究表明 DOM 在降解过程中优先去除氧化的芳香族化合物,而还原的脂肪族和含氮的化合物则难以降解或长期循环。富营养化导致湖泊释放的原生 DOM 增多,从而影响富营养化湖泊 DOM 的组成和环境行为。Liu *et al.* (2020) 以富营养化湖泊(太湖和滇池)中大型植物、藻类、沉积物和淡水 DOM 为研究对象,结合光谱学和 FT-ICR MS 技术对 DOM 样品进行表征,发现原生 DOM 的化学结构更偏向于脂肪族,氧化程度更低,表现为脂类成分增加,木质素成分减少。藻类衍生的 DOM 含有更多的脂类化合物,而大型植物衍生的 DOM 以木质素和单宁化合物为主,沉积物衍生的 DOM 含有更多的含氮化合物。颗粒有机物 (Particulate organic matter, POM) 释放的磷酸盐主导着水生生态系统中磷循环。Guo *et al.* (2023) 结合 EEM-PARAFAC 与 FT-ICR MS 技术,从分子水平系统研究了地表水生态系统中 POM 释放有机磷的机制,认为在光照射下悬浮的 POM 发生了明显的光降解,同时在水溶液中产生并释放溶解性无机磷酸盐。氧化度和饱和度较低的含磷配方优先被光降解,活性氧在 POM 的光降解过程中起重要作用,被激发的三重态显色溶解有机物是 POM 光降解主要原因。水库沉积物中的 DOM 严重影响着碳从陆地向海洋的流动。三峡水库和神农架支流沉积物 DOM 的分子表征结果表明陆源和惰性 DOM 分子的性质参数(如芳香性指数、不饱和度和质荷比值)从支流上

游到下游呈下降趋势,证实大坝建设对有机质积累和河流碳循环的影响 (Wang *et al.*, 2023a)。

饮用水和污水的高级氧化处理过程中 DOM 的分子转化特征是水处理领域的研究难点和热点,涉及 molecular characterization、molecular composition、drinking water 和 DBPs 等多个高频热点关键词。近年来的研究表明多种光谱技术和 FT-ICR MS 技术的联用有助于揭示污水处理过程中 DOM 的转化。例如,过氧乙酸结合紫外线处理使得污水中含有更多的饱和化合物,而污水 DOM 的芳香性、分子量和荧光丰度会显著降低 (Du *et al.*, 2023a)。基于 FT-ICR MS 技术的 DOM 研究领域发文量排第十位的作者 Michael Gonsior (图 3) 结合 FT-ICR MS 和核磁共振 (Nuclear magnetic resonance, NMR) 技术表征了饮用水处理厂中消毒后水体中 DOM 和 DBPs 的化学多样性。该研究结果表明消毒处理后,水体 DOM 中含有约 800 个含卤素的不同分子,并且其中一部分属于未必报道的未知 DBPs 分子 (Gonsior *et al.*, 2014)。Zhou *et al.* (2022) 以中国东部低海拔地区 99 个湖泊中 DOM 为研究对象,结果发现随着城市化进程加快,非点源的生物可溶脂肪族 DOM 分子数量逐渐增加。这也意味着城市化进程促进了湖泊生态系统的碳循环。在受污染的河流沉积物中,DOM 对氧气的消耗和河流水体变黑、变臭有着重要作用。Zhang *et al.* (2021) 发现以深圳市茅洲河下游沉积物 DOM 的浓度明显高于上游沉积物 DOM,并且表层沉积物的芳香性、分子大小、碳名义氧化态均高于中上游的深层沉积物。然而,下游站点的表层和深层沉积物 DOM 的以上特征则无明显差异,可能是由于地表水和孔隙水的强烈相互作用。此外,中间干流 0~40 cm 区间内的沉积物 DOM 分子组具有更强的人类活动来源特征(例如表面活性剂和 DBC 的贡献)。

2.4.3 海洋 基于 FT-ICR MS 技术海洋水 DOM 研究共有 224 篇英文论文,主要涉及的高频热点关键词有 seawater、FT-ICR MS、DOM、molecular characterization、molecular composition、 $\delta^{13}\text{C}$ 、degradation、Refractory dissolved organic matter (RDOM)、sediment、arctic、black carbon、biodegradation、chemical diversity 等。海洋 DOM 的化学多样性反映了细菌外代谢组的化学多样性。Noriega-Ortega *et al.* (2019) 利用 FT-ICR MS 技术和微生物组学技术对生物的外代谢组进行了表征,发现部

分外代谢组组合的丰富度高于深海难降解溶解性有机质 (refractory dissolved organic matter, RDOM), 并且综合功能多样性指数值均高于深海 RDOM 的值, 进一步证实了玫瑰杆菌群的海洋细菌对维持海洋 DOM 化学多样性和稳定性的重要作用. 基于 FT-ICR-MS 技术对深海 DOM 分子的碎裂实验中 (Zark *et al.*, 2017), 该研究证实了每个分子式存在许多异构体, 并首次估算了它们在海洋中的最小数量. 此外, 该实验还从理论层面证实了分子的多样性. 海底大量的甲烷通过微生物代谢转化为溶解的无机碳, 伴随着大量的 DOM 释放到孔隙水中. 南海北部“海马冷泉”沉积物 DOM 化学组成为研究结果表明沉积物中产生的不饱和脂肪族化合物与不稳定 DOM 密切相关. 冷泉沉积物中的生物硫化作用会增加 DOM 的不稳定性, 积累的不稳定 DOM 与甲烷氧化密切相关, 甲烷氧化不仅维持着异养群落的稳定, 而且可能影响沉积物和海洋中碳和硫的循环 (Hu *et al.*, 2023). 极地在全球环流、碳循环和气候变化中发挥着独特的作用. Chen *et al.* (2018) 北冰洋楚科奇海夏季海水 DOM 的表征结果表明海水中普遍含有高浓度的 DOC 和酪氨酸类荧光物质; 而地表水则呈现出富集低分子量组分 (约为 54%~74%, 名义平均分子量约小于 350 Da) 的趋势. Seidel *et al.* (2014) 利用 FT-ICR MS 技术, 揭示了对潮汐沉积物中 DOM 循环的驱动因素, 指出靠近潮沟的泄孔水中溶解性黑碳 (Dissolved black carbon, DBC) 浓度最高, 表明潮间带是沿海海洋 DBC 的重要来源. 从潮滩上游到潮滩边缘的海水环流路径上, 溶解性 Fe、Mn 和 P 与总碱度、DON、DOC 浓度逐渐增加, 而硫酸盐含量逐渐减少, 证实了持续的微生物活动对潮间带 DOM 迁移转化的重要影响. Lu *et al.* (2021) 结合 FT-ICR MS 技术和液相色谱飞行时间串联质谱对墨西哥湾深海 DOM 分子进行表征, 发现河口和开阔海域 DOM 的结构具有显著差异. 其中河口和开阔海域的 DOM 异构体数量低于沿海水域, DOM 的异构体多样性随着水体深度的增加呈下降趋势, 证实生物降解能够显著降低 DOM 分子的多样性.

2.4.4 大气 基于 FT-ICR MS 技术在大气 DOM 的研究共有 162 篇英文论文, 涉及到的高频热点关键词是 FT-ICR MS、DOM、NOM、molecular characterization、molecular composition、CDOM、organic aerosol、BrC、PM_{2.5}、Biomass combustion、DBC 等. Li *et al.* (2019) 通过 FT-ICR MS 技术和紫外分光光

度计分析了居民住宅燃烧排放的颗粒物 DOM, 发现不同提取剂对棕色碳 (Brown carbon, BrC) 丰度的影响较大. 煤炭燃烧是大气中 BrC 的一个潜在来源, 其衍生的 BrC 组分丰度和光吸收强烈依赖于所使用的提取方法和煤的成熟度, 而不是煤的形状. 阳光在有色溶解性有机物 (Chromophoric dissolved organic matter, CDOM) 的光化学过程中起着重要作用. 雾霾条件下 CDOM 数量和组成变化的原位实验结果表明雾霾吸收天然紫外线照射后, 将会导致更多陆地 CDOM 留在地表水体中 (Tong *et al.*, 2022). 因此长期和大规模的雾霾可能通过污染物或养分积累对水生生态产生不利影响. 住宅煤燃烧是 BrC 气溶胶的一个重要来源, 然而人们对其分子结构和光学吸收的了解有限. Zhang *et al.* (2022a) 结合 FT-ICR MS 技术和傅立叶变换红外技术对气溶胶 BrC 的分子结构和光谱性质进行分析, 发现我国西北地区居民传统炉灶所使用的无烟煤和原煤燃烧后产生的物质中含有较高的 C-C 和 C=O 芳香基团以及较高的硫类有机物, 而改进炉灶产生的物质中则含有较多的脂肪族基团. BrC 主要由 CHON 和 CHONS 两类分子组成; CHON 和 CHO 类物质含有较高的等效双键碳数, 对 BrC 的总光吸收贡献为 53.5% 至 87.1%; CHOS 类物质的光吸收能力最低 (Zhang *et al.*, 2022a). 水溶性有机气溶胶 (Water-soluble organic aerosol, WSOA) 和非水溶性有机气溶胶 (Water-insoluble organic aerosol, WIOA) 在中国北方冬季细颗粒物中占很大比例, 但人们对其来源和过程的认识仍然有限. Zhang *et al.* (2022b) 利用 FT-ICR MS 技术表征北京寒冷季节 WSOA, 发现 WSOA 占全部有机气溶胶的 59%, 并以二级 OA 为主 (占比 69%); 夜间 WIOA 表现出较低的氧化性, 多环芳烃信号比白天强, 说明燃煤排放的增加会对 WIOA 产生影响. 包括化石燃料燃烧和生物质燃料的燃烧在内的人类活动会影响 DBC 在大气环境中的浓度和凝结程度. 例如, 中国东南沿海地区 33 个气溶胶样本的 FT-ICR MS 分析结果表明 DBC 主要来自化石燃料燃烧, DBC 的凝结程度在冬季和春季较高, DBC 与 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 之间也存在显著的相关性 (Zhang *et al.*, 2023).

2.4.5 土壤 基于 FT-ICR MS 技术的 SOM 研究包括 162 篇英文研究论文, 涉及 soil、FT-ICR MS、DOM、NOM、SOM、SOC、molecular characteriza-

tion、molecular composition、molecular transformation、chemodiversity、biochar、bacterial community and burning 等高频热点关键词。DOM 是土壤中生物学性质最为活跃的成分之一,深刻影响着土壤中各种生物地球化学过程,其分子组成和性质在土壤中迁移、穿透时会不断发生变化。基于 FT-ICR MS 和 NMR 技术的温带草地群落表层至 60 cm 深度土壤 DOM 的分子特征研究结果表明植物源性小分子优先被微生物消耗并转化为较大的微生物源性分子,证实 DOM 分子并非惰性,而是由于同时消耗、转化和形成而长期存在于土壤中,进而表现出惰性特征 (Roth *et al.*, 2019)。森林流域的野火极大地改变了储存稳定的 SOM 库和 DOM 的输出。Bahureksa *et al.* (2022) 利用 FT-ICR MS 对不同野火强度下 SOM 产生的产物进行表征,发现森林野火易于导致土壤 SOM 中含 DON 副产物的富集,生成的 DON 普遍具有高芳香特征和氧化态特征,指出不同土壤燃烧强度下含氮 SOM 和 DOM 分子富集对生态系统恢复和下游水质具有重要影响。土壤 DOM 经过地表径流进入地表水中,是饮用水源地重要的 DBPs 前体物质。近期研究结果表明化学施肥会增加蛋白质、木质素和单宁类化合物的丰度进而提高土壤 DOM 的分子多样性,但会降低土壤 DOM 的氯反应活性 (Du *et al.*, 2022)。DOM 是连接土壤有机碳库和域内河流水通量的桥梁,并且受到大气氮沉降通量的显著影响。长期的氮输入会增加土壤中惰性 DOM 分子的丰度,降低其他 DOM 分子的丰度,从而改变土壤 DOM 的组成,促进森林土壤中有机碳的封存,对森林生态系统碳循环具有重要的影响 (Niu *et al.*, 2022)。农业废弃物经水热炭化处理后产生的碳氢化合物被认为是一种效果良好的土壤调理剂,尤其是其中 DOM 在改善土壤肥力和质量方面可能发挥重要作用。Wu *et al.* (2020) 利用 FT-ICR MS 技术探究了水热生物碳来源的 DOM 进入土壤后与土壤活性组分的相互作用和转化机理,发现木质素和富含羧基的脂环分子是水热生物碳来源 DOM 的主要成分,其中酚类荧光团是主要的荧光成分。在 δ -MnO₂ 存在下,水热生物碳来源的 DOM 通过分解和缩聚快速转化,显著改变水热生物碳来源 DOM 的结构。这为更好地理解生物炭的生物地球化学过程及其在土壤质量改善和修复中的应用提供了新的视角。土壤 DOM 是全球最大的陆地活性碳库,对土壤发育、微生物代谢和养分循

环至关重要。Sheng *et al.* (2023) 以中国不同纬度的 6 个主要森林保护区为研究对象,采用 FT-ICR MS 技术对森林土壤 DOM 进行表征,发现高纬度森林土壤 DOM 中芳香类分子优先富集,低纬度森林土壤 DOM 中脂肪(或肽类)、碳水化合物类和不饱和烃类分子优先富集,且木质素类化合物在所有森林土壤 DOM 中所占比例最高。在高纬度地区中,植物性碳源成分较多且不易降解;在低纬度地区中,微生物(细菌群落)性碳源占主导地位,并以 CHO 和 CHON 化合物为主。DOM 根据其分子特征向不同方向驱动生物地球化学循环和土壤功能。Wang *et al.* (2023c) 利用 FT-ICR MS 技术对 22 种不同性质土壤的 DOM 进行表征,发现高风化酸性土壤中,DOM 含有更多的氨基糖、碳水化合物和脂肪族,以及较少的富氧多酚和缩合芳烃,具有较高的 DOM 生物活性和较低的 DOM 芳烃性。

3 总结与展望

本文基于 FT-ICR MS 技术在环境地球科学领域 DOM 表征中的应用为研究对象,首次结合 WoS 数据库和 VOSviewer 软件对发表于 1997 年 1 月 1 日至 2023 年 9 月 1 日的英文论文进行了文献计量学分析。分析表明:随着 FT-ICR MS 在环境地球科学领域的广泛应用,越来越多的研究集中于不同环境介质中有机质分子的化学组成表征。统计分析表明:总体上,该研究领域的英文论文发文量呈逐年上升趋势。特别是在最近 5 年,中国学者的发文量均超过其他国家学者,发文量增多。所发表的英文论文在学科分类方面以环境科学为主(54.36%);在论文发表期刊方面以 *Environmental Science & Technology*、*Science of the Total Environment* 和 *Water Research* 期刊为主;在载文出版商上,Elsevier 出版商收录的文章占比最多(43.49%)。结合文献计量学来看,中国学者在该领域的工作越来越多,国际间合作交流也越来越频繁。中国大陆史权教授与何晨博士在该领域发文量和引用量最多;国外以 Thorsten Dittmar 教授等在该领域的发文量最多。高被引论文在该领域的核心内容包括 FT-ICR MS 表征 DOM 分子的结构特征、难降解特性和化学多样性等高通量非靶向研究;当前研究热点主要集中在地表水、空气、地下水、生物群落、饮用水消毒、水处理等方面。此外,本文还结合以上研究热点高频关键词,综述了 FT-ICR MS 在地下水、

地表水、海水、大气和土壤五个方面的应用。

鉴于 FT-ICR MS 在包括 DOM 在内的有机复杂混合物的非靶向分析中的显著优势, FT-ICR MS 与包括微生物组学、DOM 组分分离和 NMR 等多种技术的联合使用, 在各类环境体系中的广泛使用将加深人们对 DOM 分子的认识, 进一步帮助人们从 DOM 的分子组成、分子结构、转化机制以及新兴污染物的高通量、非靶向定性分析等方面更加全面地了解环境体系中 DOM 的转化规律和生态环境效应。本文结合文献计量学分析探讨了国际上 FT-ICR MS 技术表征 DOM 的研究热点和相关进展, 为今后的研究提供了一定的参考和借鉴。

References

- Bahureksa, W., Young, R. B., McKenna, A. M., et al., 2022. Nitrogen Enrichment during Soil Organic Matter Burning and Molecular Evidence of Maillard Reactions. *Environmental Science & Technology*, 56(7): 4597–4609. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06745>
- Chen, M. L., Jung, J., Lee, Y. K., et al., 2018. Surface Accumulation of Low Molecular Weight Dissolved Organic Matter in Surface Waters and Horizontal Off-Shelf Spreading of Nutrients and Humic-Like Fluorescence in the Chukchi Sea of the Arctic Ocean. *Science of the Total Environment*, 639: 624–632. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.205>
- Du, L., Liu, Y. M., Hao, Z. N., et al., 2022. Fertilization Regime Shifts the Molecular Diversity and Chlorine Reactivity of Soil Dissolved Organic Matter from Tropical Croplands. *Water Research*, 225: 119106. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119106>
- Du, P. H., Liu, W., Zhang, Q., et al., 2023a. Transformation of Dissolved Organic Matter during UV/Peracetic Acid Treatment. *Water Research*, 232: 119676. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119676>
- Du, Y., Deng, Y. M., Li, Y. P., et al., 2023b. Paleogeomorphology Determines Spatial Variability of Geogenic Ammonium Concentration in Quaternary Aquifers. *Environmental Science & Technology*, 57(14): 5726–5738. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00528>
- Du, Y., Deng, Y. M., Liu, Z. H., et al., 2021. Novel Insights into Dissolved Organic Matter Processing Pathways in a Coastal Confined Aquifer System with the Highest Known Concentration of Geogenic Ammonium. *Environmental Science & Technology*, 55(21): 14676–14688. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05301>
- Fievre, A., Solouki, T., Marshall, A. G., et al., 1997. High-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry of Humic and Fulvic Acids by Laser Desorption/Ionization and Electrospray Ionization. *Energy & Fuels*, 11(3): 554–560. <https://doi.org/10.1021/ef970005q>
- Gonsior, M., Schmitt-Kopplin, P., Stavrklint, H., et al., 2014. Changes in Dissolved Organic Matter during the Treatment Processes of a Drinking Water Plant in Sweden and Formation of Previously Unknown Disinfection Byproducts. *Environmental Science & Technology*, 48(21): 12714–12722. <https://doi.org/10.1021/es504349p>
- Guo, M. L., Li, X. L., Wang, Y., et al., 2023. New Insights into the Mechanism of Phosphate Release during Particulate Organic Matter Photodegradation Based on Optical and Molecular Signatures. *Water Research*, 236: 119954. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119954>
- Hertkorn, N., Benner, R., Frommberger, M., et al., 2006. Characterization of a Major Refractory Component of Marine Dissolved Organic Matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(12): 2990–3010. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.021>
- Hockaday, W. C., Grannas, A. M., Kim, S., et al., 2006. Direct Molecular Evidence for the Degradation and Mobility of Black Carbon in Soils from Ultrahigh-Resolution Mass Spectral Analysis of Dissolved Organic Matter from a Fire-Impacted Forest Soil. *Organic Geochemistry* 37(4): 501–510. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.11.003>
- Hu, T. C., Luo, M., Qi, Y. L., et al., 2023. Molecular Evidence for the Production of Labile, Sulfur-Bearing Dissolved Organic Matter in the Seep Sediments of the South China Sea. *Water Research*, 233: 119732. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119732>
- Kellerman, A. M., Dittmar, T., Kothawala, D. N., et al., 2014. Chemodiversity of Dissolved Organic Matter in Lakes Driven by Climate and Hydrology. *Nature Communications*, 5: 3804. <https://doi.org/10.1038/ncomms4804>
- Kellerman, A. M., Kothawala, D. N., Dittmar, T., et al., 2015. Persistence of Dissolved Organic Matter in Lakes Related to Its Molecular Characteristics. *Nature Geoscience*, 8: 454–457. <https://doi.org/10.1038/ngeo2440>
- Koch, B. P., Dittmar, T., 2006. From Mass to Structure: An Aromaticity Index for High-Resolution Mass Data of Natural Organic Matter. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20(5): 926–932. <https://doi.org/10.1002/rcm.7433>

- Li, M. J., Fan, X. J., Zhu, M. B., et al., 2019. Abundance and Light Absorption Properties of Brown Carbon Emitted from Residential Coal Combustion in China. *Environmental Science & Technology*, 53(2): 595–603. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05630>
- Liu, S. S., He, Z. Q., Tang, Z., et al., 2020. 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. *Science of the Total Environment*, 703: 134764. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134764>
- Longnecker, K., Kujawinski, E. B., 2011. Composition of Dissolved Organic Matter in Groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10): 2752–2761. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.020>
- Lu, K. J., Li, X. L., Chen, H. M., et al., 2021. Constraints on Isomers of Dissolved Organic Matter in Aquatic Environments: Insights from Ion Mobility Mass Spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 308: 353–372. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.05.007>
- Lü, J. T., Zhang, S. Z., Wang, S. S., et al., 2016. Molecular-Scale Investigation with ESI-FT-ICR-MS on Fractionation of Dissolved Organic Matter Induced by Adsorption on Iron Oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology*, 50(5): 2328–2336. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04996>
- McDonough, L. K., Andersen, M. S., Behnke, M. I., et al., 2022. A New Conceptual Framework for the Transformation of Groundwater Dissolved Organic Matter. *Nature Communications*, 13(1): 2153. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29711-9>
- Milstead, R. P., Remucal, C. K., 2021. Molecular-Level Insights into the Formation of Traditional and Novel Halogenated Disinfection Byproducts. *ACS ES&T Water*, 1(8): 1966–1974. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00161>
- Niu, G. X., Yin, G. G., Mo, X. H., et al., 2022. Do Long-Term High Nitrogen Inputs Change the Composition of Soil Dissolved Organic Matter in a Primary Tropical Forest? *Environmental Research Letters*, 17(9): 095015. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac8e87>
- Noriega-Ortega, B. E., Wienhausen, G., Mentges, A., et al., 2019. Does the Chemodiversity of Bacterial Exometabolomes Sustain the Chemodiversity of Marine Dissolved Organic Matter? *Frontiers in Microbiology*, 10: 215. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00215>
- Qiao, W., Guo, H. M., He, C., et al., 2021. Identification of Processes Mobilizing Organic Molecules and Arsenic in Geothermal Confined Groundwater from Pliocene Aquifers. *Water Research*, 198: 117140. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117140>
- Roth, V. N., Lange, M., Simon, C., et al., 2019. Persistence of Dissolved Organic Matter Explained by Molecular Changes during Its Passage through Soil. *Nature Geoscience*, 12: 755–761. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0417-4>
- Seidel, M., Beck, M., Riedel, T., et al., 2014. Biogeochemistry of Dissolved Organic Matter in an Anoxic Intertidal Creek Bank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 418–434. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.038>
- Sleighter, R.L., Hatcher, P.G., 2007. The Application of Electrospray Ionization Coupled to Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry for the Molecular Characterization of Natural Organic Matter. *Journal of Mass Spectrometry*, 42(5): 559–574. <https://doi.org/10.1002/jms.1221>
- Sleighter, R.L., Hatcher, P.G., 2008. 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. *Marine Chemistry*, 110(3–4): 140–152. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.04.008>
- Sheng, M., Chen, S., Liu, C. Q., et al., 2023. Spatial and Molecular Variations in Forest Topsoil Dissolved Organic Matter as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. *Science of the Total Environment*, 895: 165099. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165099>
- Stainforth, J.G., 2009. Practical Kinetic Modeling of Petroleum Generation and Expulsion. *Marine and Petroleum Geology*, 26(4): 552–572. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.01.006>
- Stenson, A.C., Marshall, A.G., Cooper, W.T., 2003. Exact Masses and Chemical Formulas of Individual Suwannee River Fulvic Acids from Ultrahigh Resolution Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra. *Analytical Chemistry* 75(6): 1275–1284. <https://doi.org/10.1021/ac026106p>
- Stubbins, A., Spencer, R.G.M., Chen, H.M., et al., 2010. Illuminated Darkness: Molecular Signatures of Congo River Dissolved Organic Matter and Its Photochemical Alteration as Revealed by Ultrahigh Precision Mass Spectrometry. *Limnology and Oceanography* 55(4): 1467–1477. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.4.1467>

- Tong, G. H., Yang, X. L., Li, Y., et al., 2022. Impacts of Haze on the Photobleaching of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Surface Water. *Environmental Research*, 212: 113305. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113305>
- Wan, X.F., Liu, C.C., Zhao, D.F., et al. 2023. Hot-spot and Development Trend of Shale Oil Research. *Earth Science*, 48(2): 793–813 (in Chinese with English abstract).
- Wang, K., Fang, H. W., He, G. J., et al., 2023a. Optical and Molecular Diversity of Dissolved Organic Matter in Sediments of the Daning and Shennong Tributaries of the Three Gorges Reservoir. *Frontiers in Environmental Science*, 10: 1112407. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1112407>
- Wang, Y. H., Tian, X. G., Song, T. L., et al., 2023b. Linking DOM Characteristics to Microbial Community: The Potential Role of DOM Mineralization for Arsenic Release in Shallow Groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 454: 131566. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131566>
- Wang, Y. H., Zhang, P., He, C., et al., 2023c. Molecular Signatures of Soil-Derived Dissolved Organic Matter Constrained by Mineral Weathering. *Fundamental Research*, 3(3): 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.fmr.2022.01.032>
- Wu, P., Fu, Q. L., Zhu, X. D., et al., 2020. Contrasting Impacts of pH on the Abiotic Transformation of Hydrochar-Derived Dissolved Organic Matter Mediated by Δ -MnO₂. *Geoderma*, 378: 114627. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114627>
- Zark, M., Christoffers, J., Dittmar, T., 2017. Molecular Properties of Deep-Sea Dissolved Organic Matter are Predictable by the Central Limit Theorem: Evidence from Tandem FT-ICR-MS. *Marine Chemistry*, 191: 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.02.005>
- Zhang, F., Jiao, Y. Q., Wang, S. M., et al., 2022a. Origin of Dispersed Organic Matter within Sandstones and Its Implication for Uranium Mineralization: A Case Study from Dongsheng Uranium Ore Field in China. *Journal of Earth Science*, 33(2): 325–341. <https://doi.org/10.1007/s12583-020-1364-0>
- Zhang, Q., Li, Z. Y., Shen, Z. X., et al., 2022b. Source Profiles of Molecular Structure and Light Absorption of PM_{2.5} Brown Carbon from Residential Coal Combustion Emission in Northwestern China. *Environmental Pollution*, 299: 118866. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118866>
- Zhang, Z. Q., Sun, Y. L., Chen, C., et al., 2022c. Sources and Processes of Water-Soluble and Water-Insoluble Organic Aerosol in Cold Season in Beijing, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(15): 10409–10423. <https://doi.org/10.5194/acp-22-10409-2022>
- Zhang, P., Cao, C., Wang, Y. H., et al., 2021. Chemodiversity of Water-Extractable Organic Matter in Sediment Columns of a Polluted Urban River in South China. *Science of the Total Environment*, 777: 146127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146127>
- Zhang, R. Y., Qiao, J., Huang, D. K., et al., 2023. Seasonal Variations in the Sources and Influential Factors of Aerosol Dissolved Black Carbon at a Southeast Coastal Site in China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 128(7): e2023jd038515. <https://doi.org/10.1029/2023jd038515>
- Zhou, Y. Q., Zhou, L., Zhang, Y. L., et al., 2022. Unraveling the Role of Anthropogenic and Natural Drivers in Shaping the Molecular Composition and Biolability of Dissolved Organic Matter in Non-Pristine Lakes. *Environmental Science & Technology*, 56(7): 4655–4664. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08003>

中文参考文献

- 万晓帆, 刘丛丛, 赵德锋, 等, 2023. 页岩油研究热点与发展趋势. *地球科学*, 48(2): 793–813.