进展

水生生态系统中溶解性有机质表生行为与环境效应研究

何伟, 白泽琳, 李一龙, 孔祥臻, 刘文秀, 杨晨, 杨斌, 徐福留*

北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871

* 通讯作者, E-mail: xufl@urban.pku.edu.cn

收稿日期: 2015-06-19; 接受日期: 2015-09-06; 网络版发表日期: 2016-02-18

国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(编号: 2012ZX07103-002)、国家自然科学基金青年科学基金项目(批准号: 41503083)、国家自然科学基金面上项目(批准号: 41271462)和国家自然科学基金重点项目(批准号: 41030529)资助

摘要 溶解性有机质(DOM)是一类包含了复杂结构及交互作用的溶解性有机化合物, 其在水生生态系统中存量达到万亿吨. DOM 是水生生态系统生产力的重要组成部分, 在全球碳循环中扮演重要角色; 其表生行为和环境效应丰富, 不仅影响污染物的生物有效性, 也是重要的活性氧激发物, 还能保护水生生物不受紫外线伤害. DOM 组成、结构与来源等方面的研究多, 较为简单且系统性较强, 而其表生行为与环境效应方面的研究则比较复杂, 受到诸多因素的影响, 仍然处于不断的发展之中. 本文重点阐述了 DOM 与颗粒态有机质(POM)的相互转化机制、诱导产生活性氧的光化学行为、与有机物的结合作用、与微生物的相互作用、对污染物生物有效性、毒性和生态风险影响等表生行为与环境效应的研究进展, 以及存在问题与发展趋势, 希望有助于系统地了解 DOM 的表生行为和环境效应以及促进该类研究的不断深入开展.

关键词 溶解性有机质, 相互转化机制, 光化学行为, 结合作用, 生物有效性

1 引言

作为全球最大的碳库, 水生生态系统存有超过万亿吨的天然有机质, 其中溶解性有机质(DOM)占 97.1%(Post等, 1990), DOM的任何变化都会导致全球碳传输和水生生态系统生产力的改变(Bacastow和Maier-Reimer, 1991; Kepkay, 1994). DOM在生态系统中属于无生命的物质, 来源于生物的分泌物和残体

碎屑(Wetzel, 1995; Passow, 2002), 连接浮游生物和底栖生物形成了一个完整的水生生物食物网(Grossart和Simon, 1998; Zimmermann-Timm, 2002; De La Rocha等, 2008), 在非生物界和生物界之间扮演“桥梁”的角色(Verdugo等, 2004; Azam和Malfatti, 2007). DOM如同一个“微反应器”, 通过与污染物的相互作用(如光化学和界面物理化学过程)而影响污染物的环境行为(Eadie等, 1992; Eriksson等, 2004; Hassett,

中文引用格式: 何伟, 白泽琳, 李一龙, 孔祥臻, 刘文秀, 杨晨, 杨斌, 徐福留. 2016. 水生生态系统中溶解性有机质表生行为与环境效应研究. 中国科学: 地球科学, 46: 341–355, doi: 10.1360/N072015-00119
英文引用格式: He W, Bai Z L, Li Y L, Kong X Z, Liu W X, Yang C, Yang B, Xu F L. 2016. Advances in environmental behaviors and effects of dissolved organic matter in aquatic ecosystems. Science China Earth Sciences, doi: 10.1007/s11430-015-5248-6

2006), 也是水生生物免受紫外线辐射伤害的“保护伞”(Schindler和Curtis, 1997).

DOM是一类有着丰富官能团的非均质有机化合物, 其种类繁多, 组成和结构也比较复杂. 一些大分子DOM获取及表征方法较为困难, 其构象和性质也会随着自身浓度和水化学条件的变化而变化; 近年来, 膜过滤、非离子大孔树脂、离子交换树脂、冷冻干燥、真空旋转蒸发和吸附剂富集等技术的综合使用不仅能实现水体中溶解性有机质的分离和富集, 还能纯化并得到固体干样, 加之光谱、色谱和(高分辨率)质谱等表征手段的使用, 使得人们对DOM的组成、结构与来源的认知较为深入. 这为DOM吸附、结合、络合和光诱导等表生行为与其环境效应研究提供了基础(何伟等, 2015).

水生生态系统中, DOM的来源途径包括地表径流(如河流)、降水、生物群落、沉积物及其孔隙水等, 其表生行为主要包括与固相有机质(如POM)的相互转化作用(如水相DOM会吸附于悬浮颗粒相, 沉积相POM会脱附进入孔隙水相), 与金属(M^{n+})和有机污染

物(AOC)等污染物的结合和吸附作用, 受光照激发诱导产生活性氧物质(如单线态氧)的光化学行为(图1). 这些表生行为产生的环境效应包括影响水生生态系统的碳平衡, 微生物群落的结构和功能, AOC的降解进程, 金属和AOC的生物有效性和生态风险等. 本文将重点对DOM与POM的相互转化机制、光化学行为及与有机物的结合作用等表生行为进行阐述, 就DOM与微生物的关系和对污染物(AOC)生物有效性等生态环境效应进行探讨.

2 溶解态与颗粒态有机质(POM)的相互转化

2.1 DOM 和 POM 相互转化的科学意义

DOM和POM的相互转化对水生生态系统中有机质(OM)的循环(Chin等, 1998; del Giorgio和Duarte, 2002; Verdugo等, 2004; Hopkinson和Vallino, 2005)、OM与水生生物的相互作用(Simon等, 2002; Azam和Malfatti, 2007; Mayer等, 2011)、OM对污染物的生物有效性的影响(Eadie等, 1992; Eriksson等, 2004)和解

图1 水生生态系统中 DOM 的表生行为和环境效应

$^1\text{DOM}^*$, $^3\text{DOM}^*$, ROS, PrROS, AOC 和 M^{n+} 分别代表单线激发态 DOM、三线激发态 DOM、活性氧物质(ROS)、活性氧物质前体物、人类排放污染物(AOC)和金属离子

释诸如“黏液潮”等水质事件(Cappiello等, 2007)具有至关重要的作用. 在全球碳循环中, 一些DOM-POM转化作用如DOM的聚集(或絮凝)作用及其与矿物的相互作用(包括分配、吸附、结合等)会增加深水湖泊和海洋中颗粒态有机碳(POC)的沉降通量以及沉积物中有机碳的固定量(图2)(Grossart和Simon, 1998; Simon等, 2002; Engel等, 2004; De La Rocha等, 2008). 这些非生物转化一般不会出现碳损耗, 可供给深水水中的生物作为营养物, 因此具有重要的生态价值(Kerner等, 2003). 转化机制同样将陆地OM(主要是POM)和水体OM(主要是DOM)连接在了一起(Perez等, 2011). 在河流和河口生态系统中, 超过90%的DOM通过转化为POM而被水流带入到海洋, 实现OM的陆海迁移(Varela等, 2003). 从水到大气中的碳通量也受到DOM-POM转化作用的限制, 如亚马孙河中的POM转化为更易降解的DOM, DOM进一步降解产生 CO_2 释放到大气中(Mayorga等, 2005). 在海洋中, 随着深度增加转化机制有一定的差异性, 由此导致的DOM/POM比例变化会使有机质的计量学特征有一定的差异, 同时会产生一些难降解有机质(Smith等, 1992; Kovac等, 2004; Hopkinson和Vallino, 2005). DOM和POM的相互转化同样会改变微生物的栖居环

境以及影响后生动物、原生动物等的营养供给(Mayer等, 2011). 由于有机质污染物与POM结合能力比DOM强, 而且POM在水体中的停留时间更短且生物有效性更低, 聚集等转化机制将使污染物迁移到POM中, 从而降低其对生物的危害(Eadie等, 1992).

2.2 DOM 和 POM 的相互转化机制与影响因子

转化过程分单向和双向, 包括DOM到POM的单向转化(Druffel和Williams, 1990; Chin等, 1998; Hwang和Druffel, 2003; Engel等, 2004; Druon等, 2010)、POM到DOM的单向转化(Smith等, 1992; Mayorga等, 2005; Helms等, 2014)和DOM和POM的双向转化(Kovac等, 2004). 就主导过程而言, 转化可分为非生物(物理化学)过程(Druffel和Williams, 1990; Hwang和Druffel, 2003; Kerner等, 2003; Engel等, 2004; Mayorga等, 2005; Druon等, 2010)、生物过程(Smith等, 1992; Wetz和Wheeler, 2007)以及两者的复合过程(Grossart和Simon, 1998; Kovac等, 2004). 在野外观测调查和室内模拟实验中, 研究者发现了聚集(絮凝)、吸附、溶解、解吸附、降解、光诱导转化和生物参与转化等机制(图2). 目前已有多篇文献综述谈及了DOM和POM的转化机制. 其中一些提及聚集体并阐述了其通过

图2 DOM 与 POM 的相互转化过程

聚集作用由DOM转化而来的机制(Jackson和Burd, 1998; Passow, 2002; Zimmermann-Timm, 2002). 一些文献综述指出微生物在以上转化机制中扮演着重要角色(Simon等, 2002; Azam和Malfatti, 2007). 海洋中的胶状物质被称为DOM-POM转化过程中的“桥连”物质, 启发人们去探究其他具有类似作用的中间物质(Verdugo等, 2004). Kleber等(2007)提出了一个用于解释矿物和OM相互作用的吸附机制, 该机制是DOM和POM相互转化的重要机制之一. Simon等(2002)首次总结到了水动力较强(浅水湖泊)和较弱(海洋)条件下的水生生态系统中DOM和POM的转化机制, 但是涉及到的转化机制类型和有关机制的解释仍然有限. 诸多因素影响聚集或者吸附等非生物转化机制, 这些因素包括非生物因素(如水动力学(Dagg等, 2004)、光照(Helms等, 2014)、温度(Kerner等, 2003)、离子(Chin等, 1998)、盐度(Baalousha等, 2006)、酸碱度(Baigorri等, 2007)、OM化学成分(Passow, 2000)、矿物质性质(Komada和Reimers, 2001)和二氧化碳(Engel等, 2014)等)和生物因素(水解酶(Smith等, 1992)、细菌活性(Simon等, 2002)、藻类爆发(Wetz和Wheeler, 2007)、水生植物降解(Osborne等, 2007)和浮游动物捕食(Druon等, 2010)等). 上述因素往往共同对DOM-POM的转化造成影响, 而多因素复合作用既可为协同作用(Schiebel等, 2014), 也可为拮抗作用(Stordal等, 1996).

3 溶解性有机质诱导产生活性氧的光化学行为

通常, DOM的光化学行为包含DOM自身的光化学降解和诱导产生活性物质进而氧化还原其他物质. 20世纪60年代, Lagercrantz和Yhland(1963)发现胡敏酸能够在光照激发下产生自由基, 而后的20年间, 科研工作者对DOM激发产生活性物质的研究进展较慢. 20世纪90年代, 研究逐渐增加, 研究方向包括DOM对AOC(如蒽)的光诱导毒性的影响(Oris等, 1990), 模拟光照下DOM的降解过程及其降解产物(Allard等, 1994), DOM对AOC(如有机氯农药)降解的光化学作用(Kamiya和Kameyama, 1998). 最近15年, DOM的光化学行为的研究热点是水体中DOM诱导产生单线态氧及羟基自由基的时空分布及其影响因子(Peterson

等, 2012; Dalrymple等, 2010)和DOM诱导产生单线态氧、羟基自由基及三线态DOM增强或抑制AOC光降解机制的探讨(Chen等, 2012; Chen等, 2009; Wenk等, 2011, 2013; Leal等, 2013; Dimou等, 2004; Grannas等, 2012; al Housari等, 2010; Xu等, 2011). DOM被喻为水生生态系统的“微反应器”, 对其他物质的氧化还原、分配等环境行为造成影响, 其中诱导产生的活性物质(如自由基 $R\cdot$, 水合电子 e_{hyd}^- , 单线态氧 1O_2 等)间接作用于污染物是该“微反应器”的重要功能之一(Hassett, 2006). 本文主要就DOM诱导产生活性氧的光化学行为的最新研究进展进行论述.

3.1 溶解性有机质产生活性氧物质的途径

DOM中含有发色基团的组分在光化学行为中扮演重要的角色, 它受光激发可产生多种活性氧物质, 这些物质在水体中广泛存在, 能降解多种AOC(Zepp等, 1977; Chin等, 2004; Lam和Mabury, 2005). DOM产生多种活性氧物质的主要途径是: (1) 吸收能量产生激发态的DOM, 如单线态DOM($^1DOM^*$)和三线态DOM($^3DOM^*$); (2) 通过系间跨域(intersystem crossing, ISC) $^1DOM^*$ 转化为 $^3DOM^*$; (3) 这些激发态DOM进一步与氧气(O_2)、水(H_2O)等分子发生反应, 产生活性氧物质. 图3总结了Alegria等(1997)和Dalrymple等(2010)关于DOM激发产生活性氧物质的途径. 这类途径仅考虑DOM与氧气和水分子的反应关系, 不考虑外源的电子供体如甲基苯酚. 单线态氧(1O_2)的前驱体为 $^3DOM^*$, 而 $^3DOM^*$ 和DOM的电子转化态 $DOM^{+/-}$ 则是 H_2O_2 的前驱体, 由于 O_2 直接获得电子成为 H_2O_2 所占的比例较小, 几乎可以忽略, 因此该模型未考虑该过程. $DOM^{+/-}$ 的既可以通过 $^1DOM^*$ 直接吸收电子产生, 也可以通过 $^3DOM^*$ 的钝化作用形成. 1O_2 和 H_2O_2 的产生是一个竞争关系, 尽管 H_2O_2 的产生有更多的途径, 甚至无需发生ISC过程就能产生 H_2O_2 前驱物 $DOM^{+/-}$, 但是研究表明, 发生在水体中的主要过程还是 1O_2 的产生, 1O_2 的产率是 H_2O_2 产率的100倍左右(Dalrymple等, 2010). 值得注意的是, $^3DOM^*$ 也是羟基自由基 $\cdot OH$ 的前驱物, 但这一转化过程与 1O_2 的产生过程相比也较弱, 其浓度仅为 1O_2 的千分之一到百分之一(Vione等, 2010). 综上所述, $^3DOM^*$ 是DOM产生活性氧物质的重要前驱体, 在自然水体中主要激发氧分子产生 1O_2 .

DOM产生ROS的过程很快,一般,ROS产生后会作用于AOC和DOM本身等目标物质(Bastviken等, 2004); 通常采用有机化合物捕捉活性氧物质, 利用液相色谱等仪器检测该有机物, 通过该有机物的降解速率间接得到活性氧的产生速率和平衡浓度(Zepp等, 1977; Vione等, 2006; Boreen等, 2008; Cory等, 2009, 2010; Dalrymple等, 2010; Peterson等, 2012; al Housari等, 2010). 一般采用呋喃甲醇测定 $^1\text{O}_2$ (Boreen等, 2008; Cory等, 2009, 2010; al Housari等, 2010; Dalrymple等, 2010; Vione等, 2010), 也有使用二甲基呋喃(Zepp等, 1977), Latch和McNeill (2006)利用新型疏水性探针针对单线态氧在DOM分子周围的微观分布进行了研究. 测定 $\cdot\text{OH}$ 一般采用苯(Vione等, 2006, 2010; al Housari等, 2010), 值得注意的是, $\cdot\text{OH}$ 产生途径十分多样化, 其中DOM的贡献所占的比例大于52%, 有的水体其占比大于95%(Mopper和Zhou, 1990). 在测定 $^3\text{DOM}^*$ 时, 研究者采用2,4,6-三甲基苯酚作为指针(al Housari等, 2010). 自然水体中 $^1\text{O}_2$ 的量子产率、初始形成速率及稳态浓度水平分别为 $0.16\sim 2.38\%$, $18\sim 51400\text{pmol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 和 $5\sim 2200\text{fmol L}^{-1}$, 而 $\cdot\text{OH}$ 的量子产率、初始形成速率及稳态浓度水平分别为 $0.003\sim 0.048\%$, $3\sim 177\text{pmol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 和 $0\sim 67\text{fmol L}^{-1}$ (表1). Albinet等 (2010)在雨水中测得 $^3\text{DOM}^*$ 的形成速率为 $3.6\sim 7.4\text{pmol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $^3\text{DOM}^*$ 在自然水体中的稳态浓度为 2000fmol L^{-1} , 高于 $^1\text{O}_2$, 且远高于 $\cdot\text{OH}$ (Lester 等, 2013).

·OH可由硝酸盐和DOM受光诱导后产生,其产量受到水体中硝酸盐和DOM浓度的共同影响,地下水硝酸盐含量是地表水的100倍以上,地下水中由硝酸盐产生的·OH仍然占主导地位(Vione等, 2006);雨水中DOM含量较低,硝酸盐含量很高,硝酸盐产生的·OH也占主导地位(Albinet等, 2010); DOM分子量对·OH的形成速率也有一定的影响,即分子量大的类胡敏酸类物质产生·OH的速率更快(Lee等, 2013). 腐殖化程度越高,含氧芳香基团等发色基团越多的DOM会促进 $^1\text{O}_2$ 产率的增加(Peterson等, 2012). 尽管室内模拟研究中发现 $^1\text{O}_2$ 量子产率与DOM的pH有一定的负相关,但在实际水体中,却难以发现这种关系,这可能是由于DOM的多样性造成的,不同类型的有机质产生 $^1\text{O}_2$ 的潜力不同,地表水体中,有机质的本身性质发挥的作用大于水体pH(Dalrymple等, 2010). $^1\text{O}_2$ 平衡状态浓度与DOM荧光强度有很强的相关性,说明荧光类DOM在产生 $^1\text{O}_2$ 中有一定的作用(Coelho等, 2011). Peterson等(2012)和Mostafa等(2013)的研究表明, $^1\text{O}_2$ 平衡状态浓度与吸光系数有正相关关系,形成速率与光谱斜率比值和吸光系数比值(E2/E3)均有正相关性,这说明激发产生 $^1\text{O}_2$ 的有机质主要为维管束植物残体腐殖化后产生的DOM,这类有机质分子量高,含有大量芳香烃等共轭体系.

345

表 1 不同类型 DOM 诱导产生活性氧物质($\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$)的量子产率 Φ 、初始形成速率 R 及稳态浓度水平 $[\cdot\text{O}_2]_{ss}$ ^{a)}

地点/类型	$\Phi_{^1\text{O}_2}$ (%)	$R_{^1\text{O}_2}$ ($\text{pmol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$[\cdot\text{O}_2]_{ss}$ (fmol L^{-1})	$\Phi_{\cdot\text{OH}}$ (%)	$R_{\cdot\text{OH}}$ ($\text{pmol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$[\cdot\text{OH}]_{ss}$ (fmol L^{-1})	参考文献
DOM(原水样或反渗透方法提取的总溶解性有机质)							
美国东南部自然水体	nd	nd	200~2200	nd	nd	nd	Zepp等, 1977
美国海岸水体及海洋海水	nd	nd	nd	nd	3~34	0.001~0.014	Mopper和Zhou, 1990
美国阿拉斯加Toolik湖	nd	nd	nd	nd	47~177	nd	Grannas等, 2006
美国Superior湖	nd	18~580	nd	nd	nd	nd	Peterson等, 2012
美国Suwannee河	2.38	nd	nd	nd	nd	nd	Dalrymple等, 2010
美国Colorado州污水处理厂	2.77~8.59	nd	85~146	0.007~0.063	96~480	nd	Coelho等, 2011; Mostafa和Rosario-Ortiz, 2013
瑞士富营养化湖泊	nd	nd	67~280	nd	nd	nd	Haag和Hoigne, 1986
瑞士河流	nd	nd	59~110	nd	nd	nd	Haag和Hoigne, 1986
瑞士废水	nd	nd	110~150	nd	nd	nd	Haag和Hoigne, 1986
意大利Piedmont地区湖泊	nd	nd	nd	nd	15~64	0.034~0.303	Vione等, 2006
意大利Turin雨水	nd	0.001~680	0~3	nd	0~6	0~0.351	Albinet等, 2010
意大利多个淡水湖泊	nd	1200~18000	5~72	nd	3~40	0.019~0.380	Vione等, 2010
德国水生来源	0.16~0.91	nd	nd	nd	nd	nd	Paul等, 2004
德国陆生来源	0.26~2.69	nd	nd	nd	nd	nd	Paul等, 2004
法国Fumemorte水渠	nd	13600~51400	54~206	nd	15~19	0.094~0.172	al Housari等, 2010
俄罗斯土壤水提取物	nd	810~1050	nd	nd	nd	nd	Coelho等, 2011
富里酸							
美国Suwannee河	2.11~3.20	nd	nd	0.003~0.047	16~24	nd	Vaughan和Blough, 1998; Lester等, 2013
俄罗斯土壤提取	nd	260~1100	nd	nd	nd	nd	Coelho等, 2011
胡敏酸							
美国Suwannee河	0.59~1.59	nd	1500	0.003~0.048	nd	67	Lester等, 2013
俄罗斯土壤提取	nd	82~460	nd	nd	nd	nd	Coelho等, 2011

a) nd-未测定

对AOC如滴滴涕体现出结合作用(Carter 和Suffet, 1982). 本文主要探讨的是其在溶解状态下的结合作用.

通常利用结合常数指示DOM与污染物的结合作用. Krop等(2001)总结了20世纪结合作用研究, 建立了170个物质总计900余条的结合常数数据库, 涉及多环芳烃(包括氯代多环芳烃等)、多氯联苯和农用化学品(有机氯农药, 除草剂、杀菌剂等), 而近年来, 研究物质开始朝向新型污染物, 如卤苯酚类(Ohlenbusch等, 2000)、内分泌干扰物(Yamamoto等, 2003)、医用药物及个人护理品(Maoz和Chefetz, 2010)、菊酯类农药(Delgado-Moreno等, 2010)、邻苯二甲酸酯类(Chai等, 2010)和多溴联苯醚(Wang等, 2011a)等(表2). 参与结合作用的DOM类型包括湖泊、

湿地和森林水体中提取的DOM, 沉积物、土壤或者堆肥提取的DOM以及商业化的DOM(如国际腐殖酸协会提供的萨旺里河腐殖酸和富里酸、北欧富里酸以及Sigma Aldrich公司的腐殖酸). 与DOM发生结合作用的有机物的 $\log_{10}K_{ow}$ 跨度较大(0.97~8.27), 对于疏水性较差的杀草强, 其与DOM可以通过电荷转移或者共价螯合的方式发生结合作用, 对于一些双性AOC, 如阿特拉津、拟除虫菊酯、雌二醇、DEP和立痛定等, 其与DOM结合的机制则比较复杂, 涉及到非疏水性官能团(酮基、氨基和醚基、羧基和醇羟基)间的氢键作用、范德华力、电荷转移、疏水性作用和 π - π 键合作用等特异性相互作用以及一些非特异性的疏水性相互作用.

表2 DOM与不同类型有机污染的结合作用机制^{a)}

化学名称	辛醇水分配系数	DOM类型	机制	参考文献
农药类				
杀草强	0.97	超滤提取的湖泊DOM	通过电荷转移或者多价整合的非共价方式以及与酰胺键合的共价方式	Klaus等, 1998
卡巴呋喃	2.32	超滤提取的湖泊、湿地水体DOM	疏水性官能团之间的吸附和分配, 非疏水性官能团(酮基、氨基和醚基、羧基和醇羟基)间的氢键作用	Fang等, 1998
西维因	2.36			
涕灭威	1.13			
阿特拉津	2.61	富里酸	氢键、范德华力和配位体交换	Spark和 Swift, 2002
西玛津	2.18	堆肥浸提液DOM	氢键等弱力作用和共价键合作用	Ertunc等, 2002
扑草净	3.51	沉积物和植物提取DOM	氢键、范德华力和配位体交换	Chen等, 2010
绿麦隆	2.41	污泥提取DOM	疏水性官能间团亲和(整合)作用	Wu等, 2004
拟除虫菊酯	4.30~8.15	土壤、堆肥中提取的DOM	疏水性官能间团亲和(整合)作用	Delgado-Moreno等, 2010
敌草胺	3.36	含粪便和植物的土壤中提取DOM	电荷转移、氢键和疏水性官能间团亲和(整合)作用	Sadegh-Zadeh等, 2011
秋兰姆	1.73	褐煤提取腐殖酸	氢键等弱作用力, 涉及羧基	Stathi等, 2007
卤苯酚类				
卤苯酚	2.35~5.01	商业腐殖酸(Sigma Aldrich)	疏水性官能团之间的吸附和分配, 非疏水性官能团间的氢键作用	Ohlenbusch等, 2000)
内分泌干扰物				
雌二醇	4.01	商业腐殖酸(Sigma Aldrich)、Suwannee河腐殖酸和富里酸、北欧富里酸、海藻酸、葡聚糖和单宁酸	疏水性作用、 π - π 键合作用、氢键作用等特异性相互作用以及一些非特异性的疏水性相互作用	Yamamoto等, 2003
雌三醇	2.45			
炔雌醇	3.67			
壬基酚	5.76			
对叔辛基酚	5.28			
有机汞				
甲基汞	0.08	溪水中DOM	与DOM巯基的络合作用	Dong等, 2010
多溴联苯醚				
BDE-47, -99, -153, -183	6.81~8.27	商业腐殖酸(Sigma Aldrich)	π - π 键合作用和分子平面性	Ter Laak等, 2009
邻苯二甲酸酯类				
DEP	2.42	垃圾浸出液中的腐殖酸和富里酸	疏水性作用(芳香基团)和非疏水性官能团(羧基)间的氢键作用	Chai等, 2010
DBP	5.53			
医用药物及个人护理品				
立痛定	2.45	污水处理厂污泥提取的DOM	疏水性作用	Maoz 和 Chefetz, 2010
蔡普生	3.18			

a) 辛醇水分配系数取对数, 来自美国环保局开发的EPI SuiteTM v4.11(<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitd1.htm>)中的数据库或者估算. 拟除虫菊酯包括有联苯菊酯($K_{ow}=8.15$)、(顺式和反式)苯氯菊酯($K_{ow}=5.90$ 和 4.30)和氟氯氰菊酯($K_{ow}=5.95$). 卤苯酚类 K_{ow} 来自文献(Ohlenbusch等, 2000)表1, 多溴联苯醚来自文献(Ter Laak等, 2009)表1, 邻苯二甲酸酯类包括邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)

4.2 结合常数的测定方法

目前, 测定DOM结合常数 K_{DOM} (或 K_{DOC})的一种思路是: 结合作用平衡后, 不分离AOC-DOM复合体, 利用仪器直接测定反应前后AOC的变化, 如增溶法、

荧光淬灭法、固相微萃取法等. 另一种思路是: 将AOC-DOM结合体从反应溶液中分离, 通过测定分离前后体系的总浓度, 利用差减法得到结合态浓度, 如络合-絮凝法、透析袋法、反相色谱法等, 该法仅适用

于结合体在分离过程中不会改变的情况(Ohlenbusch等, 2000). DOM结合常数的测定方法如下, 其优缺点见表3.

增溶法, 即测定逐渐增加DOM的情况下AOC的表观溶解度(S_w^*), 然后与实际溶解度(S_w)比较, 通过公式 $S_w^*/S_w=1+K_{DOM}[DOM]$ (其中DOM用DOC或者其他特征量表征)估算 K_{DOM} (Chin等, 1997). 该法要求过量AOC(10~100倍 S_w)加入不同浓度梯度的DOM溶液中, 通常利用HPLC和GC或者闪烁计数器测定AOC浓度的变化.

透析袋法依靠不同孔径的透析袋, 阻碍DOM通过, 而让AOC通过, 利用结合平衡后AOC在膜两侧的平衡, 分别测定膜两侧的AOC浓度, 利用公式 $C_{inside}/C_{outside}=1+K_{DOM}[DOM]$ (其中 C_{inside} 和 $C_{outside}$ 分别为内外侧AOC浓度)可计算得到 K_{DOM} (O'Loughlin等, 2000; Akkanen等, 2004; Chai等, 2010; Kuivikko等, 2010). 该法与增溶法测定的结果比较吻合(Chiou等, 1987).

荧光淬灭法主要用于可激发产生荧光的物质 K_{DOM} 的测定, 如多环芳烃类、内分泌干扰物(如雌二醇、壬基酚等)(Lee等, 2003; Yamamoto等, 2003). 原理是AOC与DOM结合后其荧光强度会减弱, 出现荧光抑制. 当考虑所有成分的DOM对AOC的淬灭方式或者淬灭量是相同时, 利用 $F^0/F=1+K_{DOM}[DOM]$ (其中, F^0 和 F 分别表示没有荧光淬灭剂和有荧光淬灭剂时的荧光值)可获得 K_{DOM} ; 当考虑到结合后的物质有一定的比例 ϕ 也能发射一定荧光时, K_{DOM} 则通过公式 $F^0/F=(1+K_{DOM}[DOM])/(1+\phi K_{DOM}[DOM])$ 估算.

络合-絮凝法的前提条件是AOC与DOM复合体比较稳定, 排除絮凝体进一步与AOC的结合作用. 通过加入铝盐使复合体絮凝沉淀, 再利用分离技术获

得上清液, 测定游离态浓度 C_{free} , 测定未加铝盐时的浓度为总浓度 $C_{free+bond}$ (Laor和Rebhun, 1997; Moeckel等, 2014), 利用公式 $C_{free+bond}/C_{free}=1+K_{DOM}[DOM]$ 估算 K_{DOM} .

固相微萃取法(SPME)是利用具有吸附涂层的纤维萃取未被DOM结合的AOC(C_{eq})和未加入DOM时的AOC(C_0), 利用公式 $C_0/C_{eq}=1+K_{DOM}[DOM]$ 估算 K_{DOM} . 该法最初用于水溶性较强且 K_{ow} 值较低的AOC, 如酚类(Ohlenbusch等, 2000), 近年来, 该法还应用于多种高 K_{ow} 的测定, 如多氯联苯、多环芳烃、多溴联苯醚和除虫菊酯等(Delgado-Moreno等, 2010; Wang等, 2011a).

反相色谱法利用反相色谱柱将自由的AOC与AOC-DOM复合体分开后进行测定(Burgess等, 1996). 该方法基于两个假设: (1) 复合体比较稳定或其解开时间慢于其在柱子上的保留时间; (2) DOM在反相色谱柱上的吸附微弱(Raber等, 1998).

4.3 结合常数的预测模型

结构活性相关模型(QSAR)是预测结合常数的常用模型, Krop等(2001)总结了20世纪的QSAR模型, 主要包括以 K_{ow} 为自变量的线性自由能相关模型(LFER)、以溶解度为自变量的线性溶剂化能相关模型(LSER)、以分子拓扑结构参数为自变量的拓扑结构参数预测模型、以DOM的性质如吸光系数、分子组成、疏水基团数量等为自变量的线性预测模型及以Flory-Huggins溶剂理论为基础的相关模型等. 这些模型往往应用于一类或者几类物质, 较多的研究物质主要包括多环芳烃、多氯联苯等有较多同系物的分子, 其中LFER应用案例最多, 近年来还应用于卤苯酚类(Ohlenbusch等, 2000)、内分泌干扰物(Yamamoto等,

表3 结合常数测定方法的优缺点

方法	优缺点
增溶法	经典方法, 比较费时且难以操作, 可能同时提取析出AOC晶体, 但不适用于挥发性物质和疏水性弱的AOC($K_{ow}<4.5$)
透析袋法	与增溶法相比, 仅需少量AOC, 即可在AOC的溶解度范围内实现 K_{DOM} 的测定, 但对渗透膜的依赖程度大
荧光淬灭法	对样品量需求较少且反应平衡较快. 荧光体可能会被DOM吸收发生自吸效应, 荧光体或其他吸光物质对于激发光或发射光的吸收而导致荧光减弱(即内滤效应), 因此需要对荧光强度进行自吸或内滤校正, 不适用于无荧光的AOC
络合-絮凝法	该法操作简单且具有一定的水处理应用价值, 但絮凝体可能与AOC发生作用, 部分DOM无法通过絮凝作用沉淀
固相微萃取法	该方法适用于含多种AOC的混合污染体系(Ohlenbusch等, 2000). AOC会在SPME和DOM之间发生竞争吸附(结合)作用, 高 K_{ow} 的AOC会被SPME大量吸附从而影响AOC-DOM相互作用的平衡
反相色谱法	该法操作便捷且速度快, 但 K_{DOM} 的值往往较低, 稳定性也较差. C18柱易吸附DOM, 吸附率达25%, 会影响 K_{DOM} 的测定

2003)和多溴联苯醚(Wang等, 2011a)等新型污染物的研究.

利用Flory-Huggins理论可以推导 K_{DOM} 与 K_{ow} 之间存在的关系(Georgi和Kopinke, 2002), 因此, LFER仅是Flory-Huggins理论的一个特殊案例. Flory-Huggins理论用于估计 K_{DOM} 的公式如下: $\ln K_{\text{DOM}} = \ln(\gamma_w) + \ln(V_w/V_i) - \ln\rho - (\phi_p(1 - V_i/V_{\text{DOM}}) + \chi)\phi_p^2$, 其中, K_{DOM} 是结合常数, V_w 和 V_{DOM} 分别是水和DOM的摩尔体积, γ_w 是AOC在水的活度系数. ρ 是DOM的密度, 一般为 1.2 g mL^{-1} , V_i 是AOC的摩尔体积, χ 是Flory参数(Chin和Weber, 1989). 为了进一步简化公式, 当DOM和AOC的摩尔体积分别为 $800 \sim 3000$ 和 $100 \sim 300 \text{ mL mol}^{-1}$ 时, V_i/V_{DOM} 较小, 可忽略, 但是对于DOM摩尔体积较小和AOC摩尔体积较大的物质, 这个比值不可忽略(Chin等, 1994). Flory参数 χ 包含焓和熵贡献, 即 $\chi = \chi_h + \chi_s$, 其中胡敏酸类的 χ_s 取值范围为 $0.25 \sim 0.34$ (Georgi和Kopinke, 2002), χ_h 是非理想情况下AOC和DOM混合时的焓变, 当DOM极性较强时, Chin和Weber(1989)提出了 χ_h 的计算公式: $\chi_h = V_i[(\delta_i - \lambda_p) + \tau_p^2 - 2\psi_p]/RT$, 其中, δ_i 是AOC的溶度参数, λ_p 、 τ_p 和 ψ_p 分别是London、Keesom和Debye溶度参数.

与非Flory-Huggins理论的预测模型相比, Flory-Huggins预测模型同时考虑了AOC和DOM的性质, 使得预测值也接近实测值, 能预测不同类型的物质; 但该模型参数需要大量的实测数据进行校正. 综上所述, Flory-Huggins理论模型作为预测自然水体中AOC与DOM结合常数的模型, 应用前景巨大(Haitzer等, 1998).

4.4 结合作用影响因素

AOC与DOM的结合作用本质上取决于DOM的化学组成及性质(Yamamoto等, 2003), 构成DOM的化学物质类型主要有多糖类、蛋白质、氨基酸、芳香烃和腐殖质等, 其中多糖类由单糖通过糖苷键连接而形成链, 微观呈现纤维状结构而表现呈现凝胶状态; 大多数的氨基酸是亲水性的, 而苯丙氨酸具有疏水性苯基, 致使部分肽和蛋白质的具有两性特征; 腐殖质是典型的两亲性分子, 其亲水性基团主要有羧基、羟基、酚基、羰基、醚基, 疏水性基团主要有芳香环和脂肪环. 低浓度的富里酸分子微观呈离散分布, 而高浓度的富里酸分子会发生聚集现象

(Namjesnik-Dejanovic和Maurice, 1997), 聚集增强它与疏水性AOC的结合能力(Pan等, 2008). DOM化学组成的差异通过特异性和非特异性相互作用影响与AOC结合作用(4.1节), AOC的化学组成也会影响其与DOM的结合作用(表2).

环境因子通过改变DOM的化学性质和微观形态等而改变其与有机物污染物的结合作用. Krop等(2001)总结的影响因素包括温度、离子强度(pH及盐类)和多种离子类型. 温度升高使得AOC更易于游离入水, 从而减弱污染物与DOM的结合(Haftka等, 2010). 腐殖酸在离子强度为 $5 \sim 50 \text{ mmol L}^{-1}$ 时不发生聚集现象, 呈现微团状, 在离子强度增大到 500 mmol L^{-1} 时发生聚集现象(Balnois等, 1999), 聚集增强其与疏水性AOC的结合能力(Pan等, 2008). pH的减少会使得DOM的羧基增加, 使其与含有 π 键体系的AOC的分子作用力增强, 从而增强其结合能力(Chai等, 2010). 除了pH和离子强度, Al离子同样会使DOM发生聚集作用(Pan等, 2008). 近年来的研究表明, 氧气和光产生的活性氧物质会改变DOM的分子量和芳香基团而间接减少结合位点, 从而降低结合常数(Lou等, 2006).

5 溶解性有机质的生态环境效应

本文初步探讨了DOM与微生物的关系和对污染物生物有效性影响等生态环境效应. 微生物既包括自养性的藻类和光合细菌, 也包括异养性的好氧细菌和厌氧细菌. 如图1和2, DOM来源于生物体(包括微生物)残体或者分泌物(Smith等, 1992; Kawasaki和Benner, 2006); 而微生物在降解DOM中扮演着重要的角色(Simon等, 2002); 另外, DOM也是微生物重要的营养物质(Azam和Malfatti, 2007); 此外, DOM吸收了大量的紫外辐射从而保护微生物免遭伤害(Schindler和Curtis, 1997), 并影响污染物对微生物的生物有效性(Graham等, 2012).

在水生生态系统中, 藻类和细菌等微生物是DOM的重要来源(Cawley等, 2012), 其中日本霞浦湖(Lake Kasumigaura)的研究表明, 细菌贡献的氨基酸和中性糖占湖泊DOM的 $30 \sim 50\%$ (Kawasaki等, 2013). 硅藻产生的多糖类等胞外多聚物(EPS)是海洋DOM的重要组成(Wotton, 2004). 微生物一般通过分泌水

解酶和氧化酶降解生物碎屑而产生DOM(Smith等, 1992). 微生物会聚居于POM上, 对于如“海洋雪粒”这样的聚集体, 细菌分泌的水解酶会将POM转变为DOM(Smith等, 1992), 从而在沉降的POM的上方形成一条DOM的“尾羽”带(Azam 和 Malfatti, 2007), 造成了荧光DOM随着深度的垂直分布(Bushaw等, 1996), 其中蛋白类和脂类(如脂肪酸、甾醇和植醇)等DOM被微生物进一步的利用降解为无机物(Mannino和Harvey, 1999), 而腐殖化程度较高的DOM则可能进一步的絮凝或者吸附于胶体或矿物颗粒表面(Kerner等, 2003; Zielińska等, 2014).

微生物的群落结构和功能在很大程度上受到DOM的影响. 不同微生物对有机质的利用能力不同, 从而使得微生物的群落结构因有机质类型而呈现一定的差异性(Cottrell和Kirchman, 2000). Kritzberg等(2006)研究了有机质来源对湖泊浮游细菌群落结构和功能的影响, 发现不同湖泊中细菌群落组成的差异与内源碳和外源碳的相对负荷相关, 同一湖泊中细菌群落的变化也与DOM相关. 有机质类型也会影响细菌群落的功能, 如生产力、呼吸和生长速率; 微生物群落通常会先利用易分解的低分子量DOM和部分难降解的高分子量DOM, 然后有效代谢更难降解的高分子量碳源(Docherty等, 2006).

DOM对水生生态系统中污染物的生物有效性也具有重要影响. 20世纪80年代, Landrum等(1985)发现DOM会吸附或结合AOC, 从而降低其对端足类生物毒性; 在对大型水生动物虹鳟鱼的研究中也发现DOM会降低二噁英的生物有效性(Servos等, 1989). 20世纪90年代, 有研究发现DOM也会增加部分物质的毒性, 如在含有DOM的水中, 氰戊菊酯对水蚤的毒性增加(Oikari等, 1992); 富营养化的水体中, PCBs会优先分配于DOM而非沉积物, 从而导致PCBs对水和沉积物中生物毒害的差异性(Gunnarsson和Rosenberg, 1996). 近年来, 研究者还开展了DOM对甲基汞(Luengen等, 2012)、有机锡农药(Looser等, 2000)、毒死蜱(Mezin和Hale, 2004)等新型污染物的生物有效性研究, 均发现DOM对它们的生物有效性有降低的作用. Ruotsalainen等(2010)发现DOM不仅降低了水蚤对苳的摄入速率, 也会加快该物质在生物体内的生物转化速率. DOM影响纳米氧化铜生物有效性的研究表明, 一种增强机制即DOM-AOC复合体被细胞吞

噬后仍然表现出毒性, 未结合的污染物能在生物体内有效代谢, 而结合后不能被代谢但仍然会作用于靶细胞器(Wang等, 2011b). 然而, 关于DOM增强AOC生物有效性的机制研究仍然有限. 生态风险是指用于估计AOC在某个特定环境下生态危害发生的可能性的概率大小(Domene等, 2008; Maltby等, 2005). 生态环境学家对AOC的生态风险评估开展了大量的工作(Wang等, 2010; Domene等, 2008). 尽管, 人们已经认识到DOM对AOC的生态风险有较大的影响(Ruotsalainen等, 2010), 但对于DOM影响下水体AOC的生态风险的评估仅处于定性阶段, 尚缺少定量评估的生态风险评估模型.

6 主要问题与发展趋势

6.1 DOM和POM相互转化过程

目前, 鲜有研究从宏观(生态)和微观(分子)水平总结DOM-POM的转化机制的影响因素. 生物参与聚集/溶解、吸附/脱附和光诱导转化机制受到的关注仍然不够. 在微生物基础上增加浮游动物和水生植物而形成的生物群落对于转化机制的影响研究较少, 而这类研究对全球碳循环具有重要的现实价值(Druon等, 2010). 一些非生物转化机制无法解释, 其转化过程仍需开展深入研究(Bhaskar等, 2005). 而且, 深入了解DOM-POM转化机制对于水体污染物控制的具有重大的现实意义(Yang等, 2014).

6.2 其他潜在光化学行为

水体中天然有机质会发生光化学降解作用, 使其分子量、分子结构等特征发生变化, 但受制于表征技术, 人们对水体有机质光降解产物的了解仍然有限. 国内在水生生态系统中DOM产生活性氧物质的研究方面仍较匮乏. 综合考虑光强、光子、温度、盐度、pH和溶解氧等因素对不同类型有机质产生活性氧物质的复合影响, 是水体天然有机质光化学行为研究的发展趋势, 其研究结果对于解释DOM对水体自净能力的影响及其光化学行为与环境因子的关系具有重要意义.

6.3 与污染物的结合作用

DOM与AOC结合作用研究通常在实验室开展,

绝大多数研究涉及单一或者一类污染物, 而实际水环境中存在多种AOC. 多种污染物共存下的DOM与AOC的结合常数的实验室测定, 并结合野外环境测定不同污染物的表观结合常数, 是AOC-DOM结合作用研究的发展趋势, 一方面可比较复合污染物和单一污染物与DOM结合的差异, 另一方面可比较实验室测定和野外调研的差异.

6.4 对污染物生态风险的影响研究

野外环境中DOM与AOC结合, 影响AOC的生物有效浓度和生态风险. 然而, 这方面的研究仍然有限. 研究水体DOM对AOC生物有效性的影响, 确定污染物的生物有效浓度, 评估DOM影响下污染物的种群与系统水平生态风险及其影响模式. 这方面研究成果为研究DOM影响下水体优控污染物筛选与水质基准建立提供了重要参数.

参考文献

何伟, 白泽琳, 李一龙, 刘文秀, 何纪霜, 杨晨, 杨斌, 孔祥臻, 徐福留. 2015. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展. 环境科学学报, doi: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0117

Akkanen J, Vogt R D, Kukkonen J V K. 2004. Essential characteristics of natural dissolved organic matter affecting the sorption of hydrophobic organic contaminants. *Aquat Sci*, 66: 171–177

al Housari F, Vione D, Chiron S, Barbati S. 2010. Reactive photoinduced species in estuarine waters. Characterization of hydroxyl radical, singlet oxygen and dissolved organic matter triplet state in natural oxidation processes. *Photochem Photobiol Sci*, 9: 78–86

Albinet A, Minero C, Vione D. 2010. Photochemical generation of reactive species upon irradiation of rainwater: Negligible photoactivity of dissolved organic matter. *Sci Total Environ*, 408: 3367–3373

Alegria A E, Ferrer A, Sepulveda E. 1997. Photochemistry of water-soluble quinones. Production of a water-derived spin adduct. *Photochem Photobiol*, 66: 436–442

Allard B, Boren H, Pettersson C, Zhang G. 1994. Degradation of humic substances by UV irradiation. *Environ Int*, 20: 97–101

Azam F, Malfatti F. 2007. Microbial structuring of marine ecosystems. *Nat Rev Microbiol*, 5: 782–791

Baalousha M, Motelica-Heino M, Coustumer P L. 2006. Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time. *Colloids Surf A*, 272: 48–55

Bacastow R, Maier-Reimer E. 1991. Dissolved organic carbon in modeling oceanic new production. *Global Biogeochem Cycle*, 5:

71–85

Baigori R, Fuentes M, González-Gaitano G, García-Mina J M. 2007. Analysis of molecular aggregation in humic substances in solution. *Colloids Surf A*, 302: 301–306

Balnois E, Wilkinson K J, Lead Jr, Buffle J. 1999. Atomic force microscopy of humic substances: Effects of pH and ionic strength. *Environ Sci Technol*, 33: 3911–3917

Bastviken D, Persson L, Odham G, Tranvik L. 2004. Degradation of dissolved organic matter in oxic and anoxic lake water. *Limnol Oceanogr*, 49: 109–116

Bhaskar P V, Grossart H P, Bhosle N B, Simon M. 2005. Production of macroaggregates from dissolved exopolymeric substances (EPS) of bacterial and diatom origin. *FEMS Microbiol Ecol*, 53: 255–264

Boreen A L, Edlund B L, Cotner J B, McNeill K. 2008. Indirect photodegradation of dissolved free amino acids: The contribution of singlet oxygen and the differential reactivity of DOM from various sources. *Environ Sci Technol*, 42: 5492–5498

Burgess R M, McKinney R A, Brown W A, Quinn J G. 1996. Isolation of marine sediment colloids and associated polychlorinated biphenyls: An evaluation of ultrafiltration and reverse-phase chromatography. *Environ Sci Technol*, 30: 1923–1932

Bushaw K L, Zepp R G, Tarr M A, SchulzJander D, Bourbonniere R A, Hodson R E, Miller W L, Bronk D A, Moran M A. 1996. Photochemical release of biologically available nitrogen from aquatic dissolved organic matter. *Nature*, 381: 404–407

Cappiello A, Trufelli H, Famiglini G, Pierini E, Capellacci S, Penna A, Ricci F, Ingarao C, Penna N. 2007. Study on the oligosaccharides composition of the water-soluble fraction of marine mucilage by electrospray tandem mass spectrometry. *Water Res*, 41: 2911–2920

Carter C W, Suffet I H. 1982. Binding of DDT to dissolved humic materials. *Environ Sci Technol*, 16: 735–740

Cawley K M, Ding Y, Fourqurean J, Jaffe R. 2012. Characterising the sources and fate of dissolved organic matter in Shark Bay, Australia: A preliminary study using optical properties and stable carbon isotopes. *Mar Freshwater Res*, 63: 1098–1107

Chai X L, Ji R, Wu J, Tong H H, Zhao Y C. 2010. Abiotic association of PAEs with humic substances and its influence on the fate of PAEs in landfill leachate. *Chemosphere*, 78: 1362–1367

Chen G A, Lin C, Chen L A, Yang H. 2010. Effect of size-fractionation dissolved organic matter on the mobility of prometryne in soil. *Chemosphere*, 79: 1046–1055

Chen L, Tang X J, Shen C F, Chen C, Chen Y X. 2012. Photosensitized degradation of 2,4',5-trichlorobiphenyl (PCB 31) by dissolved organic matter. *J Hazard Mater*, 201: 1–6

Chen Y, Hu C, Hu X, Qu J. 2009. Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight. *Environ Sci Technol*, 43: 2760–2765

Chin W C, Orellana M V, Verdugo P. 1998. Spontaneous assembly of marine dissolved organic matter into polymer gels. *Nature*, 391: 568–572

- Chin Y P, Aiken G, Oloughlin E. 1994. Molecular-weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ Sci Technol*, 28: 1853–1858
- Chin Y P, Aiken G R, Danielson K M. 1997. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environ Sci Technol*, 31: 1630–1635
- Chin Y P, Miller P L, Zeng L K, Cawley K, Weavers L K. 2004. Photosensitized degradation of bisphenol A by dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 38: 5888–5894
- Chin Y P, Weber W J. 1989. Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids. 1. A predictive thermodynamic humic substance organic solute interaction-model. *Environ Sci Technol*, 23: 978–984
- Chiou C T, Kile D E, Brinton T I, Malcolm R L, Leenheer J A, Maccarthy P. 1987. A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids. *Environ Sci Technol*, 21: 1231–1234
- Coelho C, Guyot G, ter Halle A, Cavani L, Ciavatta C, Richard C. 2011. Photoreactivity of humic substances: Relationship between fluorescence and singlet oxygen production. *Environ Chem Lett*, 9: 447–451
- Cory R M, Cotner J B, McNeill K. 2009. Quantifying interactions between singlet oxygen and aquatic fulvic acids. *Environ Sci Technol*, 43: 718–723
- Cory R M, McNeill K, Cotner J P, Amado A, Purcell J M, Marshall A G. 2010. Singlet oxygen in the coupled photochemical and biochemical oxidation of dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 44: 3683–3689
- Cottrell M T, Kirchman D L. 2000. Natural assemblages of marine proteobacteria and members of the Cytophaga-Flavobacter cluster consuming low-and high-molecular-weight dissolved organic matter. *Appl Environ Microbiol*, 66: 1692–1697
- Dagg M, Benner R, Lohrenz S, Lawrence D. 2004. Transformation of dissolved and particulate materials on continental shelves influenced by large rivers: Plume processes. *Cont Shelf Res*, 24: 833–858
- Dalrymple R M, Carfagno A K, Sharpless C M. 2010. Correlations between dissolved organic matter optical properties and quantum yields of singlet oxygen and hydrogen peroxide. *Environ Sci Technol*, 44: 5824–5829
- De La Rocha C L, Nowald N, Passow U. 2008. Interactions between diatom aggregates, minerals, particulate organic carbon, and dissolved organic matter: Further implications for the ballast hypothesis. *Global Biogeochem Cycles*, 22, doi: 10.1029/2007GB-003156
- del Giorgio P A, Duarte C M. 2002. Respiration in the open ocean. *Nature*, 420: 379–384
- Delgado-Moreno L, Wu L, Gan J. 2010. Effect of dissolved organic carbon on sorption of pyrethroids to sediments. *Environ Sci Technol*, 44: 8473–8478
- Dimou A D, Sakkas V A, Albanis T A. 2004. Photodegradation of trifluralin in natural waters and soils: Degradation kinetics and influence of organic matter. *Int J Environ Anal Chem*, 84: 173–182
- Docherty K M, Young K C, Maurice P A, Bridgman S D. 2006. Dissolved organic matter concentration and quality influences upon structure and function of freshwater microbial communities. *Microb Ecol*, 52: 378–388
- Domene X, Ramirez W, Mattana S, Alcaniz J M, Andres P. 2008. Ecological risk assessment of organic waste amendments using the species sensitivity distribution from a soil organisms test battery. *Environ Pollut*, 155: 227–236
- Dong W M, Liang L Y, Brooks S, Southworth G, Gu B H. 2010. Roles of dissolved organic matter in the speciation of mercury and methylmercury in a contaminated ecosystem in Oak Ridge, Tennessee. *Environ Chem*, 7: 94–102
- Druffel E R M, Williams P M. 1990. Identification of a deep marine source of particulate organic carbon using bomb ^{14}C . *Nature*, 347: 172–174
- Druon J N, Mannino A, Signorini S, McClain C, Friedrichs M, Wilkin J, Fennel K. 2010. Modeling the dynamics and export of dissolved organic matter in the Northeastern US continental shelf. *Estuar Coast Shelf S*, 88: 488–507
- Eadie B J, Morehead N R, Valklump J, Landrum P F. 1992. Distribution of hydrophobic organic-compounds between dissolved and particulate organic-matter in Green Bay waters. *J Great Lakes Res*, 18: 91–97
- Engel A, Piontek J, Grossart H P, Riebesell U, Schulz K G, Sperling M. 2014. Impact of CO_2 enrichment on organic matter dynamics during nutrient induced coastal phytoplankton blooms. *J Plankton Res*, 36: 641–657
- Engel A, Thoms S, Riebesell U, Rochelle-Newall E, Zondervan I. 2004. Polysaccharide aggregation as a potential sink of marine dissolved organic carbon. *Nature*, 428: 929–932
- Eriksson J, Frankki S, Shchukarev A, Skjellberg U. 2004. Binding of 2,4,6-trinitrotoluene, aniline, and nitrobenzene to dissolved and particulate soil organic matter. *Environ Sci Technol*, 38: 3074–3080
- Ertunc T, Hartlieb N, Berns A, Kliens W, Schaeffer A. 2002. Investigations on the binding mechanism of the herbicide simazine to dissolved organic matter in leachates of compost. *Chemosphere*, 49: 597–604
- Fang F, Kanam S, Patterson H H, Cronan C S. 1998. A spectrofluorimetric study of the binding of carbofuran, carbaryl, and aldicarb with dissolved organic matter. *Anal Chim Acta*, 373: 139–151
- Gaillardon P. 1975. A study of sorption phenomena between two triazine herbicides and humic acids. *Weed Res*, 15: 393–399
- Georgi A, Kopinke F D. 2002. Validation of a modified Flory-Huggins concept for description of hydrophobic organic compound sorption on dissolved humic substances. *Environ Toxicol Chem*, 21: 1766–1774
- Graham A M, Aiken G R, Gilmour C C. 2012. Dissolved organic

- matter enhances microbial mercury methylation under sulfidic conditions. *Environ Sci Technol*, 46: 2715–2723
- Grannas A M, Cory R M, Miller P L, Chin Y P, McKnight D M. 2012. The role of dissolved organic matter in arctic surface waters in the photolysis of hexachlorobenzene and lindane. *J Geophys Res-Biogeosci*, 117: G01003
- Grannas A M, Martin C B, Chin Y P, Platz M. 2006. Hydroxyl radical production from irradiated arctic dissolved organic matter. *Biogeochemistry*, 78: 51–66
- Grossart H P, Simon M. 1998. Significance of limnetic organic aggregates (lake snow) for the sinking flux of particulate organic matter in a large lake. *Aquat Microb Ecol*, 15: 115–125
- Gunnarsson J S, Rosenberg R. 1996. Eutrophication increases the association of PCB to dissolved organic matter in marine microcosms. *Mar Pollut Bull*, 33: 100–111
- Haag W R, Hoigne J. 1986. Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters. *Environ Sci Technol*, 20: 341–348
- Haftka J J H, Govers H A J, Parsons J R. 2010. Influence of temperature and origin of dissolved organic matter on the partitioning behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Pollut Res*, 17: 1070–1079
- Haitzer M, Hoss S, Traunspurger W, Steinberg C. 1998. Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms: A review. *Chemosphere*, 37: 1335–1362
- Hassett J P. 2006. Dissolved natural organic matter as a microreactor. *Science*, 311: 1723–1724
- Helms J R, Glinski D A, Mead R N, Southwell M W, Avery G B, Kieber R J, Skrabal S A. 2014. Photochemical dissolution of organic matter from resuspended sediments: Impact of source and diagenetic state on photorelease. *Org Geochem*, 73: 83–89
- Hopkinson C S, Vallino J J. 2005. Efficient export of carbon to the deep ocean through dissolved organic matter. *Nature*, 433: 142–145
- Hwang J, Druffel E R M. 2003. Lipid-like material as the source of the uncharacterized organic carbon in the ocean? *Science*, 299: 881–884
- Jackson G A, Burd A B. 1998. Aggregation in the marine environment. *Environ Sci Technol*, 32: 2805–2814
- Kamiya M, Kameyama K. 1998. Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorus pesticides. *Chemosphere*, 36: 2337–2344
- Kawasaki N, Benner R. 2006. Bacterial release of dissolved organic matter during cell growth and decline: Molecular origin and composition. *Limnol Oceanogr*, 51: 2170–2180
- Kawasaki N, Komatsu K, Kohzu A, Tomioka N, Shinohara R, Satou T, Watanabe F N, Tada Y, Hamasaki K, Kushairi M R M, Imai A. 2013. Bacterial contribution to dissolved organic matter in eutrophic Lake Kasumigaura, Japan. *Appl Environ Microbiol*, 79: 7160–7168
- Kepkay P E. 1994. Particle aggregation and the biological reactivity of colloids. *Mar Ecol Prog Ser*, 109: 293–304
- Kerndorff H, Schnitzer M. 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochim Cosmochim Acta*, 44: 1701–1708
- Kerner M, Hohenberg H, Ertl S, Reckermann M, Spitz A. 2003. Self-organization of dissolved organic matter to micelle-like microparticles in river water. *Nature*, 422: 150–154
- Klaus U, Oesterreich T, Volk M, Spiteller M. 1998. Interaction of aquatic dissolved organic matter (DOM) with amitrole: The nature of the bound residues. *Acta Hydroch Hydrob*, 26: 311–317
- Kleber M, Sollins P, Sutton R. 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: Self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*, 85: 9–24
- Komada T, Reimers C E. 2001. Resuspension-induced partitioning of organic carbon between solid and solution phases from a river-ocean transition. *Mar Chem*, 76: 155–174
- Kovac N, Faganeli J, Bajt O, Sket B, Orel B, Penna N. 2004. Chemical composition of macroaggregates in the northern Adriatic sea. *Org Geochem*, 35: 1095–1104
- Kritzberg E S, Langenheder S, Lindström E S. 2006. Influence of dissolved organic matter source on lake bacterioplankton structure and function—Implications for seasonal dynamics of community composition. *FEMS Microbiol Ecol*, 56: 406–417
- Krop H B, van Noort P C M, Govers H A J. 2001. Determination and theoretical aspects of the equilibrium between dissolved organic matter and hydrophobic organic micropollutants in water (K-doc). *Rev Environ Contam T*, 169: 1–122
- Kuivikko M, Sorsa K, Kukkonen J V K, Akkanen J, Kotiaho T, Vahatalo A V. 2010. Partitioning of tetra- and pentabromo diphenyl ether and benzo[a]pyrene among water and dissolved and particulate organic carbon along a salinity gradient in coastal waters. *Environ Toxicol Chem*, 29: 2443–2449
- Lagercrantz C, Yhland M. 1963. Photo-induced free radical reactions in the solutions of some tars and humic acids. *Acta Chem Scand*, 17: 1299–1306
- Lam M W, Mabury S A. 2005. Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. *Aquat Sci*, 67: 177–188
- Landrum P F, Reinhold M D, Nihart S R, Eadie B J. 1985. Predicting the bioavailability of organic xenobiotics to *Pontoporeia hoyi* in the presence of humic and fulvic materials and natural dissolved organic matter. *Environ Toxicol Chem*, 4: 459–467
- Laor Y, Rebhun M. 1997. Complexation-flocculation: A new method to determine binding coefficients of organic contaminants to dissolved humic substances. *Environ Sci Technol*, 31: 3558–3564
- Latch D E, McNeill K. 2006. Microheterogeneity of singlet oxygen distributions in irradiated humic acid solutions. *Science*, 311: 1743–1747
- Leal J F, Esteves V I, Santos E B H. 2013. BDE-209: Kinetic studies and effect of humic substances on photodegradation in water.

- Environ Sci Technol, 47: 14010–14017
- Lee C L, Kuo L J, Wang H L, Hsieh P C. 2003. Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: Three-stage variation model. *Water Res*, 37: 4250–4258
- Lee E, Glover C M, Rosario-Ortiz F L. 2013. Photochemical formation of hydroxyl radical from effluent organic matter: Role of composition. *Environ Sci Technol*, 47: 12073–12080
- Lester Y, Sharpless C M, Mamane H, Linden K G. 2013. Production of photo-oxidants by dissolved organic matter during UV water treatment. *Environ Sci Technol*, 47: 11726–11733
- Looser P W, Fent K, Berg M, Goudsmit G H, Schwarzenbach R P. 2000. Uptake and elimination of triorganotin compounds by larval midge *Chironomus riparius* in the absence and presence of Aldrich humic acid. *Environ Sci Technol*, 34: 5165–5171
- Lou T, Xie H X, Chen G H, Gagne J P. 2006. Effects of photodegradation of dissolved organic matter on the binding of benzo(a)pyrene. *Chemosphere*, 64: 1204–1211
- Luengen A C, Fisher N S, Bergamaschi B A. 2012. Dissolved organic matter reduces algal accumulation of methylmercury. *Environ Toxicol Chem*, 31: 1712–1719
- Maltby L, Blake N, Brock T C M, Van Den Brink P J. 2005. Insecticide species sensitivity distributions: Importance of test species selection and relevance to aquatic ecosystems. *Environ Toxicol Chem*, 24: 379–388
- Mannino A, Harvey H R. 1999. Lipid composition in particulate and dissolved organic matter in the Delaware Estuary: Sources and diagenetic patterns. *Geochim Cosmochim Acta*, 63: 2219–2235
- Maoz A, Chefetz B. 2010. Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: Role of structural fractions. *Water Res*, 44: 981–989
- Mayer L M, Thornton K H, Schick L L. 2011. Bioavailability of organic matter photodissolved from coastal sediments. *Aquat Microb Ecol*, 64: 275–284
- Mayorga E, Aufdenkampe A K, Masiello C A, Krusche A V, Hedges J I, Quay P D, Richey J E, Brown T A. 2005. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. *Nature*, 436: 538–541
- Mezin L C, Hale R C. 2004. Effect of humic acids on toxicity of DDT and chlorpyrifos to freshwater and estuarine invertebrates. *Environ Toxicol Chem*, 23: 583–590
- Moeckel C, Monteith D T, Llewellyn N R, Henrys P A, Pereira M G. 2014. Relationship between the concentrations of dissolved organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons in a typical UK upland stream. *Environ Sci Technol*, 48: 130–138
- Mopper K, Zhou X L. 1990. Hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes. *Science*, 250: 661–664
- Mostafa S, Rosario-Ortiz F L. 2013. Singlet oxygen formation from wastewater organic matter. *Environ Sci Technol*, 47: 8179–8186
- Namjesnik-Dejanovic K, Maurice P A. 1997. Atomic force microscopy of soil and stream fulvic acids. *Colloids Surf A*, 120: 77–86
- O'Loughlin E J, Traina S J, Chin Y P. 2000. Association of organotin compounds with aquatic and terrestrial humic substances. *Environ Toxicol Chem*, 19: 2015–2021
- Ohlenbusch G, Kumke M U, Frimmel F H. 2000. Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction. *Sci Total Environ*, 253: 63–74
- Oikari A, Kukkonen J, Virtanen V. 1992. Acute toxicity of chemicals to *Daphnia magna* in humic waters. *Sci Total Environ*, 117–118: 367–377
- Oris J T, Hall A T, Tylka J D. 1990. Humic acids reduce the photo-induced toxicity of anthracene to fish and daphnia. *Environ Toxicol Chem*, 9: 575–583
- Osborne T Z, Inglett P W, Reddy K R. 2007. The use of senescent plant biomass to investigate relationships between potential particulate and dissolved organic matter in a wetland ecosystem. *Aquat Bot*, 86: 53–61
- Pan B, Ghosh S, Xing B S. 2008. Dissolved organic matter conformation and its interaction with pyrene as affected by water chemistry and concentration. *Environ Sci Technol*, 42: 1594–1599
- Passow U. 2000. Formation of transparent exopolymer particles, TEP, from dissolved precursor material. *Mar Ecol Prog Ser*, 192: 1–11
- Passow U. 2002. Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. *Prog Oceanogr*, 55: 287–333
- Paul A, Hackbarth S, Vogt R D, Roder B, Burnison B K, Steinberg C E W. 2004. Photogeneration of singlet oxygen by humic substances: Comparison of humic substances of aquatic and terrestrial origin. *Photochem Photobiol Sci*, 3: 273–280
- Perez M A P, Moreira-Turcq P, Gallard H, Allard T, Benedetti M F. 2011. Dissolved organic matter dynamic in the Amazon basin: Sorption by mineral surfaces. *Chem Geol*, 286: 158–168
- Peterson B M, McNally A M, Cory R M, Thoemke J D, Cotner J B, McNeill K. 2012. Spatial and temporal distribution of singlet oxygen in Lake Superior. *Environ Sci Technol*, 46: 7222–7229
- Post W M, Peng T H, Emanuel W R, King A W, Dale V H, DeAngelis D L. 1990. The global carbon cycle. *Am Sci*, 78: 310–326
- Raber B, Kogel-Knabner I, Stein C, Klem D. 1998. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. *Chemosphere*, 36: 79–97
- Ruotsalainen A M, Akkanen J, Kukkonen J V K. 2010. Dissolved organic matter modulating the uptake, biotransformation, and elimination rates of pyrene in *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem*, 29: 2783–2791
- Sadegh-Zadeh F, Abd Wahid S, Omar D, Othman R, Seh-Bardan B J. 2011. Sorption and desorption of napropamide in sandy soil amended with chicken dung and palm oil mill effluent. *Soil Sediment Contam*, 20: 387–399
- Schiebel H, Wang X, Chen R, Peri F. 2015. Photochemical release of dissolved organic matter from resuspended salt marsh sediments. *Estuar Coast*, 38: 1692–1705

- Schindler D W, Curtis P J. 1997. The role of DOC in protecting freshwaters subjected to climatic warming and acidification from UV exposure. *Biogeochemistry*, 36: 1–8
- Servos M R, Muir D C G, Barrie Webster G R. 1989. The effect of dissolved organic matter on the bioavailability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins. *Aquat Toxicol*, 14: 169–184
- Simon M, Grossart H P, Schweitzer B, Ploug H. 2002. Microbial ecology of organic aggregates in aquatic ecosystems. *Aquat Microb Ecol*, 28: 175–211
- Smith D C, Simon M, Alldredge A L, Azam F. 1992. Intense hydrolytic enzyme-activity on marine aggregates and implication for rapid particle dissolution. *Nature*, 359: 139–142
- Spark K M, Swift R S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci Total Environ*, 298: 147–161
- Stathi P, Louloudi M, Deligiannakis Y. 2007. Effects of dissolved carbonates and carboxylates on the sorption of thiuram disulfide pesticides on humic acids and model surfaces. *Environ Sci Technol*, 41: 2782–2788
- Stordal M C, Santschi P H, Gill G A. 1996. Colloidal pumping: Evidence for the coagulation process using natural colloids tagged with ^{203}Hg . *Environ Sci Technol*, 30: 3335–3340
- Ter Laak T L, Van Eijkeren J C H, Busser F J M, Van Leeuwen H P, Hermens J L M. 2009. Facilitated transport of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers by dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 43: 1379–1385
- Varela M M, Bode A, Gonzalez N, Rodriguez C, Varela M. 2003. Fate of organic matter in the Ria de Ferrol (Galicia, NW Spain): Uptake by pelagic bacteria vs. Particle sedimentation. *Acta Oecol-Int J Ecol*, 24: S77–S86
- Vaughan P P, Blough N V. 1998. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. *Environ Sci Technol*, 32: 2947–2953
- Verdugo P, Alldredge A L, Azam F, Kirchman D L, Passow U, Santschi P H. 2004. The oceanic gel phase: A bridge in the DOM-POM continuum. *Mar Chem*, 92: 67–85
- Vione D, Bagnus D, Maurino V, Minero C. 2010. Quantification of singlet oxygen and hydroxyl radicals upon UV irradiation of surface water. *Environ Chem Lett*, 8: 193–198
- Vione D, Falletti G, Maurino V, Minero C, Pelizzetti E, Malandrino M, Ajassa R, Olariu R I, Arsene C. 2006. Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples. *Environ Sci Technol*, 40: 3775–3781
- Wang B, Yu G, Huang J, Wang T, Hu H Y. 2010. Probabilistic ecological risk assessment of OCPs, PCBs, and DLCs in the Haihe River, China. *Sci World J*, 10: 1307–1317
- Wang W, Delgado-Moreno L, Ye Q F, Gan J. 2011a. Improved measurements of partition coefficients for polybrominated diphenyl ethers. *Environ Sci Technol*, 45: 1521–1527
- Wang Z Y, Li J, Zhao J, Xing B S. 2011b. Toxicity and internalization of CuO nanoparticles to prokaryotic alga *Microcystis aeruginosa* as affected by dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 45: 6032–6040
- Wenk J, Eustis S N, McNeill K, Canonica S. 2013. Quenching of excited triplet states by dissolved natural organic matter. *Environ Sci Technol*, 47: 12802–12810
- Wenk J, von Gunten U, Canonica S. 2011. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical. *Environ Sci Technol*, 45: 1334–1340
- Wetz M S, Wheeler P A. 2007. Release of dissolved organic matter by coastal diatoms. *Limnol Oceanogr*, 52: 798–807
- Wetzel R G. 1995. Death, Detritus, and Energy-Flow in Aquatic Ecosystems. *Freshwater Biol*, 33: 83–89
- Wotton R S. 2004. The ubiquity and many roles of exopolymers (EPS) in aquatic systems. *Sci Mar*, 68: 13–21
- Wu X, Yang H, Zhou L X. 2004. Effect of dissolved organic matter on chloroturon solubility in water and kow. *Chin J Anal Chem*, 32: 552–552
- Xu H M, Cooper W J, Jung J, Song W H. 2011. Photosensitized degradation of amoxicillin in natural organic matter isolate solutions. *Water Res*, 45: 632–638
- Yamamoto H, Liljestrand H M, Shimizu Y, Morita M. 2003. Effects of physical-chemical characteristics on the sorption of selected endocrine disruptors by dissolved organic matter surrogates. *Environ Sci Technol*, 37: 2646–2657
- Yang X F, Li Z Q, Meng F G, Wang Z G, Sun L. 2014. Photochemical alteration of biogenic particles in wastewater effluents. *Chin Sci Bull*, 59: 3659–3668
- Zepp R G, Wolfe N L, Baughman G L, Hollis R C. 1977. Singlet oxygen in natural-waters. *Nature*, 267: 421–423
- Zielińska K, Town R M, Yasadi K, van Leeuwen P H. 2014. Partitioning of humic acids between aqueous solution and hydrogel: Concentration profiling of humic acids in hydrogel phases. *Langmuir*, 30: 2084–2092
- Zimmermann-Timm H. 2002. Characteristics, dynamics and importance of aggregates in rivers-An invited review. *Int Rev Hydrobiol*, 87: 197–240