

湖泊沉积物重金属形态与DOM耦合研究方法综述

张磊 徐辰霖 孙博

重庆三峡学院 重庆市三峡库区水环境演变与污染防治重点实验室

DOI:10.32629/eep.v8i12.2993

[摘要] 湖泊沉积物是重金属的重要归宿,其生态风险主要取决于化学形态而非总量。溶解性有机质(DOM)作为沉积物中最活跃的组分,通过络合、氧化还原等界面过程,深刻调控着重金属的形态转化与生物有效性。本文系统综述了该领域的研究方法体系:在重金属分析方面,涵盖了从总量测定、顺序提取到以X射线吸收光谱(XAS)为核心的微观价态表征技术;在DOM表征方面,总结了从光学性质、分子组成到反应性测定的多层次方法;最后,归纳了研究二者耦合作用的综合技术路径,包括荧光猝灭滴定、多技术联用与模型模拟。本文旨在为相关研究提供方法学参考,并展望多尺度原位表征与机理模型整合的未来方向。

[关键词] 湖泊沉积物; 重金属形态; 溶解性有机质; 耦合机制

中图分类号: K928.43 文献标识码: A

A Review of Research Methods on the Coupling of Heavy Metal Forms and DOM in Lake Sediments

Lei Zhang Chenlin Xu Bo Sun

Chongqing Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir,
Chongqing Three Gorges University

[Abstract] Lake sediments are important sinks for heavy metals, and their ecological risks mainly depend on chemical forms rather than total amounts. Dissolved organic matter, as the most active component in sediments, profoundly regulates the transformation and bioavailability of heavy metals through interfacial processes such as complexation and redox reactions. This paper systematically reviews the research methodology in this field: in terms of heavy metal analysis, it covers techniques from total content determination and sequential extraction to micro-scale valence characterization centered on X-ray absorption spectroscopy (XAS); in terms of DOM characterization, it summarizes multi-level methods from optical properties and molecular composition to reactivity measurement; finally, it summarizes integrated technical approaches for studying their coupled effects, including fluorescence quenching titration, multi-technique integration, and model simulation. This paper aims to provide methodological reference for related research and envisions future directions integrating multi-scale in situ characterization with mechanistic modeling.

[Key words] lake sediments; heavy metal speciation; dissolved organic matter; coupling mechanism

引言

湖泊作为重要的陆地水生态系统,因其水体流动性弱、交换缓慢,易成为污染物的“汇”。在众多污染物中,重金属因其毒性、持久性和生物累积性备受关注。传统风险评估主要依赖总量分析,但大量研究表明,重金属的环境行为和生态毒性由其化学形态与价态直接决定。例如,酸可提取态重金属易于释放产生毒性,而残渣态则相对稳定;铬、砷、汞等元素的不同价态间毒性差异可达数个数量级^[1]。

在这一复杂的地球化学过程中,溶解性有机质扮演着关键“调控者”角色。溶解性有机质(DOM)是沉积物孔隙水及上覆水中的复杂有机混合物,富含羧基、酚羟基等活性官能团。它通过

络合、吸附、氧化还原及影响微生物活动等多种途径,深刻影响着重金属的迁移转化与最终归宿。因此,系统解析重金属与DOM的耦合机制,对科学评估湖泊重金属污染风险及开发修复策略至关重要^[2]。

然而,这一机制的研究高度依赖于分析方法的进步与综合运用。目前,该领域已形成从宏观形态分级到微观分子表征、从单一介质分析到多界面过程追踪的立体化方法体系。本文旨在对该方法学进行系统性综述,梳理相互作用机理,分别阐述重金属与DOM的分析技术,重点归纳耦合作用的研究方法,以期对相关研究提供清晰实用的指南。

1 重金属形态与DOM相互作用的机理基础

湖泊沉积物中的溶解性有机质具有外源(陆源)和内源双重来源。外源DOM(如腐殖酸)芳香性强、分子量大;内源DOM(如类蛋白)则生物易利用。其组成受营养状态、水文气候及人为活动影响。

DOM与重金属的相互作用主要发生在沉积物-水界面及孔隙水环境中,耦合机制主要通过络合/配位、吸附/竞争、氧化还原、光化学转化作用。DOM会通过含氧官能团与重金属离子结合,产生增溶或钝化效应;也可以改变沉积物表面性质,与重金属竞争吸附位点。具有氧化还原活性的DOM组分可改变重金属价态(如Cr(VI)还原为Cr(III))。在光照下DOM产生活性物质,诱导重金属发生光致氧化还原反应。这些机制在沉积物-水界面协同作用,共同调控重金属的形态、迁移与归宿^[2]。

2 湖泊沉积物重金属的分析方法体系

要揭示上述机理,首先必须对重金属进行精准鉴定。其分析方法分为三个层面:总量测定、操作形态分析和微观价态/形态表征。

2.1 重金属总量测定

通常将沉积物样品经风干、研磨、过筛后,采用强酸体系进行消解,以完全释放其中的重金属。常用消解方法包括电热板消解、微波消解等。消解液中的重金属浓度则主要利用原子吸收光谱仪,X射线荧光光谱仪,电感耦合等离子体质谱或电感耦合等离子体发射光谱法等进行测定,后面两种方法具有灵敏度高、多元素同时测定的优势。

2.2 重金属操作形态分析——顺序提取法

为评估重金属的潜在活性和迁移性,发展了基于化学浸提的顺序提取法。该方法通过一系列选择性逐渐增强的化学试剂,依次提取与沉积物中不同组分(相)结合的重金属。

1973年开发的McLaren和Crawford方法,这种早期的方法是根据它们与特定固相的结合亲和力分离痕量金属的最初尝试之一。Tessier的顺序提取法创建于1979年,这个六步法仍然是评估土壤和沉积物中微量元素迁移性的最流行和广泛应用的技术。BCR方法建立于20世纪末,该BCR协议为整个欧洲的标准化提取技术提供了指导方针。Rauret的顺序提取方法是在1999年引入的,提供了另一种方法。而欧洲标准化方法BCR-SEM和改良BCR-SEM被广泛用于土壤和沉积物中金属的分馏分析。它根据与沉积物结合的程度和方式,将湖泊沉积物中重金属的形态分为酸可提取态(对应生物可利用性和环境敏感性最高)、可还原态(主要与铁锰氧化物结合)、可氧化态(与有机物和硫化物结合)和残渣态(存在于原生矿物晶格中,极其稳定)^[3]。

顺序提取法是一种“操作性定义”的方法,其结果受提取流程、试剂、实验条件影响较大,但其能有效区分重金属的潜在环境活性,是进行生态风险初步评估的实用工具。

2.3 重金属价态与微观分子形态表征技术

要突破顺序提取法的局限性,直接获取重金属的化学价态、配位环境和分子形态信息,必须依赖先进的物理谱学和微区分析技术。

(1) X射线吸收精细结构谱:这是目前研究环境样品中重金

属价态和局域结构的最强有力工具。其中:X射线吸收近边结构谱:可直接、无损地测定目标元素(如As、Cr、Se、Hg、Fe)的平均氧化态。不同价态元素的XANES谱图具有特征“边前峰”和“吸收边”位置^[4]。(2) 扩展X射线吸收精细结构谱^[5]:可提供目标原子周围配位原子的种类、数量、键长及无序度等精确的结构参数,揭示重金属是与O、S还是N原子配位,是形成内圈络合物还是外圈络合物。(3) X射线光电子能谱^[6]:是一种对样品表面敏感的技术。可用于分析沉积物颗粒表面重金属的化学态、价态及相对含量,特别适用于研究重金属在固-液、固-固界面(如DOM覆盖的矿物表面)的吸附、沉淀或氧化还原反应。

3 DOM特性与组成的研究方法体系

要理解DOM如何发挥作用,DOM的分析方法同样构成了一个多层次体系。

3.1 DOM整体性质与光学表征

紫外-可见吸收光谱:通过计算特定波长下的吸收比值来间接推断DOM性质。例如,SUVA₂₅₄(254nm处比紫外吸收)与DOM的芳香性和疏水性组分含量正相关;E₂/E₃比值(250nm与365nm处吸光度比)与DOM的平均分子量负相关。三维激发-发射矩阵荧光光谱:可获得DOM的完整荧光指纹图谱。平行因子分析:一种数学模型,能从复杂的3D-EEM数据中分解出独立的荧光组分,并可对各组分进行半定量,从而有效区分陆源和内源DOM,并指示其生物可利用性^[7]。

3.2 DOM分子组成与结构解析

傅里叶变换离子回旋共振质谱:其超高质量分辨率和精度,能够直接从复杂混合物中测定数千个有机化合物的精确分子式,并可基于元素组成(C、H、O、N、S、P)将其归类为脂质、蛋白质、木质素、缩合芳香结构等,从而精准识别出可能与重金属优先结合的特定分子族群。高分辨质谱联用技术:如液相色谱-电喷雾电离-高分辨质谱,在FT-ICRMS提供分子式信息的基础上,增加了色谱分离维度,有助于区分同分异构体,对理解DOM的分子多样性和反应路径更具优势^[8]。核磁共振波谱:特别是固态¹³C NMR,能够非破坏性地定量分析DOM中不同结构碳(如烷基碳、芳香碳、羧基碳等)的相对比例,是研究DOM整体化学结构的金标准。傅里叶变换红外光谱:可用于快速鉴定DOM中的主要官能团(如-OH、-COOH、C=O、C-O-C等),是确认反应位点的辅助手段。

3.3 DOM环境反应性定量分析

络合容量与条件稳定常数测定^[9]:通过络合滴定实验实现。在恒定pH和离子强度下,向DOM溶液中逐步加入标准重金属溶液,利用离子选择性电极、差分脉冲伏安法或竞争配体吸附法等技术监测自由金属离子浓度的变化,通过模型拟合可计算出DOM对特定重金属的络合容量(单位DOM能结合的最大金属量)和条件稳定常数(表征络合物的平均稳定性)。这是量化DOM固定重金属能力的关键参数。

氧化还原容量测定:通过化学或电化学方法测量DOM接受或提供电子的能力,评估其作为电子穿梭体驱动重金属价态转化的潜力。

4 重金属-DOM耦合作用的综合研究方法

将上述两套方法体系有机结合,并设计针对性实验,是探究耦合机制的关键。主要研究路径包括:

4.1 宏观批量实验与光谱滴定

吸附/解吸批量实验:在控制条件下,研究DOM存在与否对重金属在沉积物上吸附等温线、动力学的影响,直观验证DOM的竞争或协同吸附效应。

荧光猝灭滴定:这是研究DOM与重金属络合作用的经典且有力的方法。当重金属与DOM中具有荧光特性的组分(如类腐殖质)结合时,会导致该组分荧光强度降低(猝灭)。通过滴定获得荧光强度随重金属浓度变化的曲线,利用修正的Stern-Volmer方程或Ryan-Weber模型等进行拟合,可以定性比较不同DOM组分对重金属的敏感性或选择性;定量计算络合参数:结合常数K(反映结合强度)和可猝灭组分比例f(反映有效结合位点比例)。这为了解DOM与重金属在分子水平的结合强度与容量提供了直接数据^[10]。

4.2 多技术联用与微观界面表征

这是当前揭示复杂界面过程的前沿方向。

谱学技术联用:例如,将XAFS与FT-ICRMS结果结合,可以建立“特定DOM分子类群(如多酚类)——特定重金属形态(如与S配位的Hg)”的直接分子关联。

微区技术关联:利用扫描透射X射线显微镜或纳米二次离子质谱,可以在亚微米尺度上同步获得重金属(通过XANES或元素成像)和有机碳(通过C近边XANES或同位素成像)的空间分布,直观展示其在沉积物微区中的共定位现象,为“吸附/共沉淀”等机制提供视觉证据。

4.3 模型模拟与数据整合

地球化学平衡模型:使用如PHREEQC、VisualMINTEQ等软件,输入水体化学参数(pH、Eh、离子强度)、DOM浓度及其络合参数(由实验获得)、重金属总量等,可以模拟预测在不同DOM情景下,重金属的形态分布、溶解度及饱和指数,从理论上验证和预测耦合过程^[11]。

多元统计分析:如主成分分析、正定矩阵因子分解模型,可用于处理大样本的环境数据集,识别出DOM荧光组分与重金属形态之间的共变关系,辅助解析其共同的来源或相互作用路径^[9]。

5 结论与展望

湖泊沉积物中重金属与DOM的耦合研究,已发展出一套从宏观到微观、从形态到功能、从实验到模型的综合方法学体系。传统顺序提取法与高级谱学技术(XAFS、FT-ICRMS)的结合,能同时精准识别重金属与DOM的类型;而荧光猝灭、吸附实验与模型模拟,则可量化它们的作用行为。

未来研究方法在以下方面将会深化:(1)原位与动态表征:发展新型原位监测技术,捕捉界面动态过程中的瞬态信息。(2)分子机制精准解析:深化多技术联用,结合理论计算,在原子/分子水平阐明关键反应机制。(3)多因子耦合与模型集成:构建

整合物理、化学、生物过程的综合机理模型,真实模拟自然环境的复杂性。(4)方法标准化与数据共享:推动关键方法的标准化进程,建立共享数据库,提升研究结果的可比性与整合价值。

[参考文献]

[1] LIUB, LUO J, JIANG S, et al. Geochemical fractionation, bioavailability, and potential risk of heavy metals in sediments of the largest influent river into Chaohu Lake, China[J]. Environmental Pollution, 2021, 290: 118018.

[2] LIANG E, LI J, LI B, et al. Roles of dissolved organic matter (DOM) in shaping the distribution pattern of heavy metal in the Yangtze River [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 460: 132410.

[3] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MONITORING, 1999, 1(1): 57-61.

[4] 蹇丽, 黄泽春, 刘永轩, 等. 刁江底泥砷形态的化学分级法与XANES方法比较[J]. 环境科学研究, 2012, 25(07): 820-5.

[5] 魏光普. 扩展X射线吸收精细结构及其应用[J]. 物理, 1983, (11): 663-9.

[6] 潘燕芳, 李晓静, 杨文超, 等. X射线光电子能谱在过渡族金属化合物及稀土化合物化学态分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2025, 44(05): 956-67.

[7] KIDA M, KOJIMA T, TANABE Y, et al. Origin, distributions, and environmental significance of ubiquitous humic-like fluorophores in Antarctic lakes and streams [J]. Water Research, 2019, 163.

[8] HUANG M, ZHOU M, LI Z, et al. How do drying-wetting cycles influence availability of heavy metals in sediment? A perspective from DOM molecular composition [J]. Water Research, 2022, 220.

[9] LIU Y, LI M, REN D, et al. Spatial distribution of sediment dissolved organic matter in oligotrophic lakes and its binding characteristics with Pb(II) and Cu(II) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, 31(30): 43369-80.

[10] FAN T, YAO X, SUN Z, et al. Properties and metal binding behaviors of sediment dissolved organic matter (SDOM) in lakes with different trophic states along the Yangtze River Basin: A comparison and summary [J]. Water Research, 2023, 231.

[11] 钱会. 水溶液平衡化学模型及其水文地球化学应用研究[M]. 2007.

[作者简介]

张磊(1999—),男,汉族,山西省阳泉市人,硕士,研究方向:环境污染化学。