

# 水中溶解性有机质与重金属耦合作用表征技术研究

程方志远 刘少敏\* 李小峰 张永凤

安徽理工大学地球与环境学院

DOI:10.12238/eep.v8i3.2596

**[摘要]** 水中重金属与溶解性有机质(DOM)之间的耦合反应对于理解重金属的迁移、转化和生态风险具有重要意义。DOM的组成、分子量和来源等因素显著影响其与重金属的结合能力,此外,外部环境因素如温度、pH值、磷酸盐等,也会影响DOM与重金属的反应过程。本文系统梳理并介绍了近年来在DOM-重金属耦合研究中广泛应用的表征技术,例如紫外光谱技术,三维荧光光谱技术,荧光淬灭法,红外光谱技术,稳定同位素技术等。最后,展望了未来研究趋势,提出多技术融合、原位检测、人工智能辅助分析等新方向,以期水体中重金属污染的识别与控制提供理论基础和技术支持。

**[关键词]** 溶解性有机质; 重金属; 光谱技术

**中图分类号:** P618.5 **文献标识码:** A

The study of the techniques for characterizing the reaction process of DOM with heavy metals

Zhiyuan Chengfang Shaomin Liu\* Xiaofeng Li Yongfeng Zhang

School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology

**[Abstract]** The coupling reactions between heavy metals and dissolved organic matter (DOM) in water are crucial for understanding the migration, transformation, and ecological risks of heavy metals. Factors such as the composition, molecular weight, and origin of DOM significantly affect its binding capacity with heavy metals. In addition, external environmental conditions, including temperature, pH, and phosphate levels, also influence the interaction processes between DOM and heavy metals. This paper systematically reviews and introduces widely used characterization techniques in recent DOM-heavy metal coupling studies, including ultraviolet spectroscopy, three-dimensional fluorescence spectroscopy, fluorescence quenching, infrared spectroscopy, and stable isotope analysis. Finally, future research directions are proposed, such as multi-technique integration, in situ monitoring, and AI-assisted analysis, aiming to provide a theoretical foundation and technical support for the identification and control of heavy metal pollution in aquatic environments.

**[Key words]** Dissolved organic matter (DOM); heavy metals; spectroscopic techniques

## 引言

目前,我国水体污染日益严重,水环境面临着严峻的挑战,重金属和溶解性有机质是水体中比较常见的污染物,溶解性有机质(DOM)广泛存在于天然水体、地下水、渗滤液等环境介质中,具有多样的化学结构与官能团,可与金属离子发生络合、吸附和沉淀等多种反应,进而影响重金属在水体中的迁移性、生物有效性与毒性。研究溶解性有机质与重金属之间的耦合作用具有重要意义。

众多学者对重金属与溶解性有机质之间的关系展开了研究,LU等人对浅层地下水中DOM与重金属的相互关系进行了研究,发现DOM可强烈影响锰在地下水中的生物利用率、迁移和转化<sup>[1]</sup>。Wang等人对重金属Hg和DOM的结合进行了研究,结果表明,不同来源的DOM由于其异质性,与Hg的结合强度范围很广。此

外,DOM的发色团(包括芳香性和分子量)也是环境中DOM与Hg亲和力的关键指标<sup>[2]</sup>。Liu等人对河流天然水中的重金属Cu和DOM结合进行了研究,发现Cu与DOM的结合增强了DOM的降解<sup>[3]</sup>。Li等人对地表水中重金属和溶解性有机质的结合特性进行了研究,发现地表水中Cu离子与DOM的络合与DOM的分子量有关<sup>[4]</sup>。本文对重金属和溶解性有机质的耦合作用表征技术进行综述,并提出展望,为水污染控制及修复提供一定理论参考。

## 1 DOM与重金属反应过程表征技术

### 1.1 紫外光谱技术

水中的DOM在光谱的紫外区有比较强的吸收,使用紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)可以对水中DOM进行一些定性和定量的分析<sup>[5]</sup>。可以用来解析DOM分子结构,表征各种水环境中的DOM。吸收比率是波长紫外光度计两个波长处的吸光度之比,它们可

以用来探索DOM来源和化学组成。例如, a250:a365表示有机质腐殖化程度的指示, 数值低说明腐殖化程度低, a254:a436表示有机质来源, 数值较高为内源, 数值较低为外源, a465:a665可以反映苯环C骨架的聚合程度及芳香化程度或羰基共轭度, 该值较低, 说明苯环C骨架的聚合程度及芳香化程度或羰基共轭度较高, 该值较高, 则反之<sup>[6][7]</sup>。

### 1.2 三维荧光光谱技术

荧光光谱三维荧光光谱又被称为激发-发射矩阵荧光光谱(EEMs), 它可以扫描荧光物质在一定激发波长、发射波长范围内对应的荧光强度, 由于DOM荧光峰不同和其高度异质性会发生重叠, 传统的检测方法表征类腐殖酸和类蛋白的荧光强度的变化不够清晰明确, 所以需要引入新的方法, 例如平行因子, 神经网络等分析方法。平行因子分析是现在分析EEMs光谱最普遍的方法, 它是基于线性分析理论, 可以分解荧光信号, 并识别DOM中的荧光峰类别, 还可以确定DOM中的荧光强度, 使DOM的分析更加简单化<sup>[8]</sup>。神经网络利用人工智能将高维矩阵转化为低维矩阵, 并保持拓扑结构不变, 可以用来表征DOM中荧光物质所对应有机物的相对浓度<sup>[9][10]</sup>。

### 1.3 荧光淬灭法

荧光淬灭法可以通过观察荧光强度发生的变化, 从而分析出重金属与溶解性有机质中荧光分子发生的结合反应。Nguyen等人利用荧光淬灭法对垃圾渗滤液中的DOM与重金属铜与铅的络合反应开展了研究, 发现DOM与Cu<sup>2+</sup>的络合常数略高于Pb<sup>2+</sup>, 与Cu<sup>2+</sup>络合的淬灭度强于Pb<sup>2+</sup>。虽然络合常数接近, 但分子组成和官能团的不同会导致淬灭程度的不同<sup>[11]</sup>。Zhang等人使用荧光淬灭法研究了太湖沉积物中DOM与重金属Cu的结合, 结果表明, 在湖泊中溶解质有机质和重金属铜的络合中腐殖质物质起到了重要作用。蛋白质样物质也与腐殖质一样是太湖中溶解性有机质的主要成分。但是, DOM中的蛋白质样物质不稳定会产生分解, 分解后会释放出结合的金属<sup>[12]</sup>。

### 1.4 红外光谱技术

红外光谱技术(FTIR)是一种常用于分析溶解性有机质(DOM)官能团组成及其与重金属相互作用机制的表征方法。该技术通过测量样品对不同红外波长的吸收情况, 识别DOM中如羧基、羟基、酰胺、酚羟基等关键官能团的存在与变化。DOM在与重金属发生络合、吸附等反应过程中, 其特征吸收峰位置或强度可能发生变化, 从而可用于推断结合机制与结合位点。于振亚等<sup>[13]</sup>研究表明, 道路雨水径流DOM存在明显吸收峰, 分别对应羟基、羰基(或芳香C=C)、脂肪族C—H和C—C伸缩振动。与Cu<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>络合后, 这些峰显著减弱或消失, 表明二者通过羟基、羧基等官能团发生配位。相比之下, 与Cd<sup>2+</sup>络合后谱峰变尖, 推测其主要通过氢键、疏水作用等弱相互作用结合。该方法可有效辅助判断不同重金属的结合路径和机制。

### 1.5 稳定同位素技术

稳定同位素技术可以用来对DOM溯源分析, 它的原理是通过同位素在自然界中的分馏和转化规律, 可以提供跟DOM起源和转

化过程有关的关键信息。相对于光谱技术分析侧重DOM中的光吸收物质, 稳定同位素技术更侧重于对DOM的整体性研究, 所以它包含的范围更广。Zhu等人用稳定同位素技术检查猪粪和<sup>13</sup>C标记稻草混合物在蚯蚓堆肥过程中DOM表征和重金属变化的动态变化, 发现来自<sup>13</sup>C标记的稻草的DOM有助于从底物残基中提取Zn, 并促进Zn迁移到DOM中<sup>[14]</sup>。

## 2 DOM与重金属耦合作用影响因素

### 2.1 pH

pH的改变会使重金属的形态发生变化, 并且还会影响DOM与重金属的络合和螯合作用, 会使它和重金属反应形成可溶性的配合物从而抑制了重金属的沉淀, 使重金属的迁移能力增强<sup>[15][16]</sup>。胡斌等人<sup>[17]</sup>发现pH的改变能够显著的影响DOM的性质。pH由5升高至10能使得更多的醛酮等基团暴露, 从而使DOM的荧光强度增大, 类腐殖酸组分的受到的影响程度最大。PH还能够影响DOM不同组分与重金属Cu<sup>2+</sup>之间的相互作用。随着pH的值升高, DOM不同组分与Cu<sup>2+</sup>的结合强度都不断加大, 但DOM不同组分与Cu<sup>2+</sup>的结合顺序不受影响, pH的改变能够显著的影响Cu<sup>2+</sup>与DOM中官能团的结合强度、结合点位及其结合顺序。

### 2.2 DOM大小和组分

DOM的含量大小和组成成分也会在一定程度上影响DOM与重金属之间的反应<sup>[18]</sup>。Bao等人的研究结果表明, 蛋白质成分主要负责结合高分子量分数(>100kDa)中的重金属, 而腐殖质样成分负责低分子量分数(<100kDa)的重金属<sup>[19]</sup>。不同分子量的DOM在光反应活性、光学特性和生物有效性方面存在差异。某些DOM组分更易受到光化学和微生物降解, 因此与这些组分结合的重金属在降解过程中会被释放, 从而影响DOM对重金属的络合能力。低分子量的DOM比高分子量的DOM具有更强的金属络合能力, 因为它们拥有更多的金属结合位点。

### 2.3 其他

众多研究还表明, 溶解性有机质与重金属反应的影响因素还包括温度、金属离子种类和人为因素等。例如, Ding等人<sup>[20]</sup>研究发现, DOM结合Cu的量随磷酸盐含量增加而减少。荧光激发和发射矩阵结合平行因子分析的结果显示, 不同荧光组分与Cu的结合受到磷酸盐的限制。此外, 不同磷酸盐浓度下, 不同官能团对Cu的反应也存在差异。高浓度磷酸盐条件下, 官能团的结合顺序(酚羟基>酰胺>碳水化合物)与无磷酸盐条件时完全相反。这表明磷酸盐能够限制DOM与金属的结合亲和力, 降低DOM与重金属的共同迁移, 进而减少水生生物重金属中毒的风险。

## 3 结论与展望

溶解性有机质(DOM)作为水体中广泛存在的有机组分, 能够与重金属形成络合物, 从而改变重金属的迁移性、生物可利用性和毒性。因此, 研究水中重金属与DOM的相互作用对于预测重金属的环境行为、制定有效的污染防控措施具有重要意义。未来对这一领域的研究需要在以下几个方面做出深入探讨和发展。

(1) DOM与重金属耦合研究将更多依赖多技术融合策略, 如将紫外-可见光谱、红外光谱、荧光光谱与XPS、NMR等技术集成

分析,实现对DOM结构、官能团、价态及结合机制的多维揭示。借助多模态数据融合,有望构建系统的DOM-金属反应谱系图谱。

(2)传统实验室技术常存在响应滞后问题,未来原位传感器、便携式光谱仪和微流控芯片将成为研究热点。例如,开发基于纳米材料的荧光或比色传感器,实现对DOM-金属络合状态的实时监测,将有助于应对突发性水质污染事件。

(3)可以引入人工智能(AI)和机器学习技术可辅助进行DOM光谱图自动识别、复杂系统建模与响应预测。例如,卷积神经网络(CNN)可用于三维荧光数据降维与特征提取,聚类算法可辅助识别DOM源成分分组,有效提高数据解读效率与精度。

(4)未来可结合反应动力学建模、分子模拟(如DFT)与多相反应网络构建,深入解析DOM与重金属间的电子转移、结合位点配位行为及时空反应路径,为污染物环境建模提供理论支持。

#### [参考文献]

[1]Dong, Lu,et al."Distributions and interactions of dissolved organic matter and heavy metals in shallow groundwater in Guanzhong basin of China."Environmental research 207(2022): 112099.

[2]Wang Y,Liu J,Liem- Nguyen V,et al.Binding strength of mercury (II) to different dissolved organic matter: The roles of DOM properties and sources[J].Science of the Total Environment,2022,807:150979.

[3]Liu M,Han X,Guo L,et al.Effects of Cu(II)-DOM complexation on DOM degradation: Insights from spectroscopic evidence [J].Science of The Total Environment,2024,921:170928.

[4]Li D,Wang Z,Yang Y,et al.Characterization of copper binding to different molecular weight fractions of dissolved organic matter in surface water[J].Journal of Environmental Management,2023,341:118067.

[5]言宗骋,高红杰.蘑菇湖沉积物孔隙水溶解性有机质紫外可见光谱研究[J].环境工程技术学报,2019,9(6):685-691.

[6]LI P H, HUR J. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: areview[J].Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2017,47(3):131-154.

[7]CHEN W,QIAN C,ZHOU K G,et al.Molecular spectroscopic characterization of membrane fouling: a critical review[J].Chem,2018,4(7):1492-1509.

[8]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.

[9]于会彬,宋永会,杨楠,等.三维荧光与神经网络研究城市河流沉积物孔隙水有机物组成与结构特征[J].光谱学与光谱分析,2015,35(4):934-939.

[10]孙伟,夏瑞,王晓,等.达里诺尔湖溶解性有机质荧光特征

与人工神经网络非线性响应研究[J].环境科学研究,2020,33(11): 2458-2466.

[11]Nguyen T N,Takaoka M, Kusakabe T, et al. Assessing the complexation of dissolved organic matter with heavy metals (Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) in leachate from an old Japanese landfill site using fluorescence quenching[J]. Environmental Science and Pollution Research,2024:1-14.

[12]Zhang Y, Zhang Y, Yu T. Quantitative characterization of Cu binding potential of dissolved organic matter (DOM) in sediment from Taihu Lake using multiple techniques[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering,2014,8:666-674.

[13]于振亚,杜晓丽,高参,等.道路雨水径流溶解性有机物与重金属结合作用分析[J].环境科学学报,2018,38(8):3004-3011.

[14]Zhu, Weiqin, et al. "Heavy metal and  $\delta^{13}\text{C}$  value variations and characterization of dissolved organic matter (DOM) during vermicomposting of pig manure amended with  $^{13}\text{C}$ -labeled rice straw." Environmental Science and Pollution Research 25(2018):20169-20178.

[15]HUANG Y, FU C, LI Z, et al. Effect of dissolved organic matters on adsorption and desorption behavior of heavy metals in a water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir,China[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2019, 185:109695.

[16]ZHANG J,HUA P, KREBS P.The influences of dissolved organic matter and surfactant on the desorption of Cu and Zn from road-deposited sediment[J].Chemosphere,2016,150:63-70.

[17]胡斌,王沛芳,张楠楠,等.基于光谱特征的pH对溶解态有机质与铜相互作用的影响研究[J].光谱学与光谱分析,2023,43(05):1628-1635.

[18]王家元.城市径流雨水溶解性有机质特征及其与典型重金属的作用机制研究[D].北京:北京建筑大学,2017.

[19]Bao,Tianli,et al."Investigation on the effects of sediment resuspension on the binding of colloidal organic matter to copper using fluorescence techniques." Chemosphere236 (2019):124312.

[20]Ding X,Xu W,Li Z,et al.Phosphate hinders the complexation of dissolved organic matter with copper in lake waters [J].Environmental Pollution,2021,276:116739.

#### 作者简介:

程方志远(2000--),男,汉族,安徽宣城人,硕士研究生,研究方向:水污染控制。

#### \*通讯作者:

刘少敏(1997--),男,汉族,安徽安庆人,博士,研究方向:水污染控制。