王珊珊,桑冬玲,刘 强,等.徒骇河典型断面 DOM 特征及重金属结合能力 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4398-4409.
Wang S S, Sang D L, Liu Q, et al. Characterization of dissolved organic matter and its heavy metal binding potential at typical cross-sections of the Tuhai River [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4398-4409.

徒骇河典型断面 DOM 特征及重金属结合能力

王珊珊[1],桑冬玲[1],刘 强[2],姚 昕[1*],孙赵利[1],张家政[1],张 晨[1],李婷婷[1] (1.聊城大学地理与环境学院,山东 聊城 252059；2.山东省聊城生态环境监测中心,山东 聊城 252000)

摘要：选取徒骇河聊城河段的 2 个典型市控断面——李凤桃与老南镇断面进行表层水样采集,利用紫外可见吸收光谱和三维荧光光谱等多种光谱分析手段,并结合超滤技术及荧光淬灭实验,探究不同季节和不同分子量(<0.7μm、0.7μm~1kDa、<1kDa)DOM 的特征差异及其与重金属(Cu^{2+})相互作用的机制.结果表明,李凤桃 $SUVA_{254}$ 值(0.33±0.01)显著高于老南镇(0.30±0.01)(P<0.05),表明老南镇分布着更多的小分子和非芳香性物质.研究基于 EEM-PARAFAC 共识别出了 5 个组分,包括 3 个类腐殖质组分(C1、C2、C4)和 2 个类蛋白质组分(C3、C5),其中类腐殖质组分在两断面的 DOM 中占主导地位.老南镇DOM总荧光强度(F_{max})高于李凤桃,且两断面溶解性有机碳(DOC)主要储存在低分子量DOM(<1kDa)中.在DOM与Cu^{2+}的结合过程中,二维相关光谱(2D-COS)表明老南镇和李凤桃断面 DOM 类腐殖质优先与 Cu^{2+}络合;分馏后,两断面 DOM 的结合序列发生了变化(类蛋白质优先与 Cu^{2+}发生络合).此外,在两断面 DOM 中,高分子量组分(除 C1 和 C4 外)具有较高的金属结合能力($\log K_{Cu}$:(3.08±0.08)~(3.62±0.02)).

关键词：DOM；分子量；铜；荧光淬灭；金属结合能力
中图分类号：X522 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4398-12

Characterization of dissolved organic matter and its heavy metal binding potential at typical cross-sections of the Tuhai River.

WANG Shan-shan[1], SANG Dong-ling[1], LIU Qiang[2], YAO Xin[1*], SUN Zhao-li[1], ZHANG Jia-zheng[1], ZHANG Chen[1], LI Ting-ting[1] (1.School of Geography and Environment, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China；2.Shandong Liaocheng Ecological and Environmental Monitoring Center, Liaocheng 252000, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4398~4409

Abstract：Surface water samples were collected from two municipally monitored sections of the Tuhai River in Liaocheng—Li Fengtao and Lao Nanzhen—and analyzed using a combination of spectroscopic techniques, including ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption and three-dimensional excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy, supplemented by ultrafiltration fractionation and fluorescence-quenching experiments to comprehensively characterize dissolved organic matter (DOM). The study investigated seasonal variations in DOM composition across three molecular weight fractions (<0.7μm, 0.7μm~1kDa, and<1kDa) and explored the underlying mechanisms of DOM-Cu^{2+} complexation. The specific ultraviolet absorbance at 254nm (SUVA254) was significantly higher at Li Fengtao (0.33 ± 0.01) than at Lao Nanzhen (0.30 ± 0.01) (P<0.05), suggesting a higher proportion of smaller, non-aromatic molecules at the latter site. Parallel factor analysis (PARAFAC) of EEM data identified five fluorescent components, including three humic-like (C1, C2, C4) and two protein-like (C3, C5) substances, with humic-like constituents dominating at both locations. Total fluorescence intensity (F_{max}) was higher at Lao Nanzhen, and dissolved organic carbon (DOC) was primarily concentrated in the <1kDa fraction at both sites. Two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) analysis demonstrated that humic-like components preferentially bound to Cu^{2+} in the unfractionated DOM samples from both locations. However, after ultrafiltration fractionation, the binding sequence shifted, with protein-like components becoming the dominant Cu^{2+}-binding constituents. Furthermore, high-molecular-weight fractions (excluding C1and C4) from both sites exhibited relatively strong metal-binding capacities, as evidenced by their conditional stability constants ($\log K_{Cu}$:(3.08 ± 0.08) to (3.62 ± 0.02)).

Key words：DOM；molecular weight；Cu^{2+}；fluorescence quenching；metal-binding ability

溶解性有机质(DOM)是一类具有连续多分子量和多功能基团结构的非均质有机混合物,通常被定义为能够通过 0.7μm(或 0.22μm)的微孔滤膜的有机物[1].它广泛存在于各类天然水体中,对所在环境的水质状态、重金属迁徙转化和生物地球化学循环具有重要的影响[2-3].水环境中的 DOM 来源复杂,学者通常将其分为内源和外源两类,内源通常来自水生植物、浮游植物以及微生物生命活动所产生的细

收稿日期：2024-12-31
基金项目：山东省自然科学基金资助项目(ZR2024MD114,ZR2020QE234);国家自然科学基金资助项目(41977322)
* 责任作者, 教授, yaoxin@lcu.edu.cn

胞外代谢排泄或细胞内自溶等过程;外源则通常源于农业、工业、枯枝落叶残体、人类活动导致的生活污水排放等[4-5].目前,人类工业化和城镇化进程加快造成大量外源 DOM 入侵原有水环境,使得 DOM 的浓度、性质发生了巨大改变.一方面,受污染严重的水域 DOM 浓度会在短期内攀升,超过原有的水体自然净化能力;另一方面,其分子结构会变得复杂多样,如芳香性增强、疏水成分占比提高等[6-7].从生态风险评估层面来看,接近自然区子流域区域的生态风险较小,而人类活动频繁区 DOM 成分复杂多变,面临较大的生态风险[8].

重金属污染物具有难降解和持久性强等特点,容易通过食物链和食物网在生态系统中迁移和富集[9-10].有研究表明,DOM 作为有机混合物,主要通过其结构中的含氧官能团(酚羟基、羧基)与重金属发生强烈的络合作用[11],进而影响金属离子等污染物在水体中的迁徙和转化[12].且不同水体 DOM 与重金属的相互作用存在不确定性[13].目前,关于 DOM 与重金属的相互作用的研究大多数局限于比较同一来源的 DOM 与不同重金属的结合能力或结合位点,然而,不同分子量 DOM 在光学性质及生物可利用性上存在差异,也会对重金属等污染物的迁徙转化产生影响[14-15].

随着人口增长和经济活动增加,徒骇河流域面临水资源短缺和水环境污染的严峻挑战,并且已成为制约当地经济发展的重要因素[16].不同的土地利用方式和人类活动强度引发的多重复合污染,进一步加剧了流域生态系统的扰动,从而影响了 DOM 在流域内的物理化学循环过程[17].然而,目前对于徒骇河的研究大多数基于干支流水质状况以及对策分析[18],对其更加微观层面的 DOM 性质研究较少.因此本文以徒骇河典型断面——茌平的老南镇断面及莘县的李凤桃断面采集的水体 DOM 为研究对象,采用超滤分馏的方法对 DOM 进行分级,探索不同分子量 DOM 与典型金属 Cu^{2+} 的络合机制,以期为徒骇河流域水环境污染防治提供参考.

1　材料与方法

1.1　研究区概况

徒骇河是海河流域的重要支流,全长 436km,流域面积达 13902km^2.徒骇河位于黄河下游北岸,所属气候为暖温带半湿润气候,夏季高温且降水量大,冬季气温低而降水量较少[19].本研究选取了徒骇河两个重要断面——李凤桃断面(115°43'47"E,36°15'57"N,是位于聊城市莘县的市控断面,县域畜禽养殖业发达,农业生活污水排放占比较高)和老南镇断面(116°14'35"E,36°43'13"N,是位于聊城市茌平区的市控断面,工业废水排放占比较高)[20].

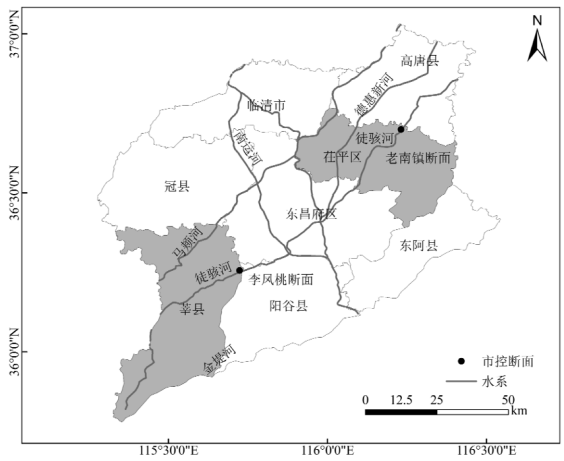


图 1　采样点示意

Fig.1　Schematic diagram of sampling sites

1.2　样品采集及处理

在 2021 年 9 月、12 月和 2022 年 3 月、6 月,分别于莘县的李凤桃断面和茌平老南镇断面采集深度为 0.5m 的表层水样 1L,将其作为不同季节的样品.2023 年 5 月 15 日采集用于超滤分馏的表层水样 1.5L.取样完成后所有水样均用冰块保存在保温箱中,并及时送回实验室.所有样品均采用 0.7μm 的 Whatman GF/F 滤膜进行过滤处理,以获得原始 DOM.在 2~3d 内完成 DOM 的三维荧光光谱的测定[21].溶解有机碳(DOC)由 TOC−Vcph analyzer(日本,岛津)测量,所有样品均储存在 4℃的黑暗环境中,以备后续使用.

1.2.1　超滤实验　DOM 原始样品(<0.7μm)使用搅拌细胞超滤系统(Amicon, USA)进行超滤.在实验开始前,需将 1kDa 的超滤膜(Millipore,美国)在 0.1mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 2h 以上以去除表面甘油,随后将其安装至超滤系统中,并用大量超纯水清洗膜和超滤装置.首先,超滤 200mL 的纯水并测量其 DOC 浓度,确保浓度与超纯水背景值一致以确定膜和装置无污染[22].随后,将样品加入超滤杯中进行

过滤.开启磁力搅拌器(转速为 260~300r/min),在0.1~0.3MPa 的氮气压力下进行操作.在更换样品时,重复膜清洗和DOC测定步骤,以确保样品未被污染.最终,保留液(0.7μm~1kDa)和渗透液(<1kDa)分别定义为高分子量DOM和低分子量DOM.

1.2.2 荧光淬灭实验 配制浓度为1000mg/L(约为0.02mol/L)的Cu^{2+}溶液和1mol/L的KCl溶液.分别将7个不同体积梯度(0,40,80,120,160,200和240μL)的Cu^{2+}溶液加入一系列装有10mL DOM样品的棕色密封瓶中.加入100μL的KCl溶液作为背景溶液以稳定pH值并防止沉淀,从而确保良好的络合效果[23].实验设计3组平行样,共制备了72个滴定溶液,在25°C黑暗条件下震荡24h以达到反应平衡.

1.2.3 水质理化指标测定 在本研究中,pH值采用PHS-3C型pH计测定;高锰酸盐指数(COD_{Mn})依据《水质高锰酸盐指数的测定》(GB11829-89)标准方法测定[24];总氮(TN)的测定采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ636-2012);总磷(TP)则通过采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)进行测定;五日生化需氧量(BOD_5)采用稀释与接种法(HJ505-2009)测定;化学需氧量($CODc_r$)采用重铬酸钾法(HJ828-2017)进行分析.

1.2.4 光谱参数测定 水样经过0.7μm的滤膜过滤后,利用紫外可见分光光度计(型号:U-T6,屹谱)测定其紫外可见吸收光谱(UV-Vis),二维同步荧光光谱(SF)和三维荧光光谱(EEM)的检测均采用日立F-7000荧光光谱仪(Hitachi High Technologies,东京,日本).仪器模式设定为700V的氙灯,二维同步荧光光谱扫描速度为240nm/min,间隔1nm;EEM光谱在230~450nm处为激发波长,间隔为5nm;在300~550nm处为发射波长,间隔1nm,扫描速度为2400nm/min.使用Milli-Q水作为空白参比.

1.3 数据分析

1.3.1 PARAFAC模型 采用MATLAB(R2018b)的drEEM工具箱将DOM复杂的荧光数据矩阵分离出不同的组分,并通过对半分析、残差分析、核心一致性分析来检验其合理性,从而确定最佳组分.用最大荧光强度(F_{max})表示每个组分的浓度,用以分析DOM的组分特征及来源[25].本研究同时计算了DOM的三个荧光指数,以表征DOM来源及特性[26].荧光指数(FI)为激发波长(E_x)在370nm、发射波长(E_m)在450与500nm处荧光强度的比值;若FI小于1.4,DOM以陆源成分为主;当FI大于1.9时,DOM呈现出自生源特征.自生源指数(BIX)是指E_x为310nm,E_m在380和430nm波长处的荧光强度比值.BIX值越高,内源成分所占比例越高.腐殖化指数(HIX)指E_x在255nm,E_m在435~480nm处与300~345nm范围下峰值面积的比值,该值与DOM的腐殖化程度及芳香性呈正比[27].

1.3.2 差分吸收光谱 由于零阶吸收光谱所提供的与Cu^{2+}结合的信息较为有限,因此本研究引入差分吸收光谱以放大添加Cu^{2+}后紫外可见吸收光谱的变化[28-29].使用公式(1)进行计算:

$$A_\lambda = A_{\lambda,i} - A_{\lambda,\mathrm{ref}} \tag{1}$$

式中:$A_{\lambda,i}$和$A_{\lambda,\mathrm{ref}}$代表在波长λ处针对任何选定条件i和任何适用参照物(例如金属浓度)测得的吸光度.

1.3.3 吸收系数 吸收系数可用以表征DOM的浓度及性质.使用式(2)计算:

$$a(\lambda) = \frac{2.203A(\lambda)}{L} \tag{2}$$

式中:$A(\lambda)$和L分别为紫外可见吸收光谱中波长λ(nm)处的吸光度和比色皿的路径长度.$SUVA_{254}$是a_{254}与DOC的比值,该值越高,意味着DOM芳香度越高[30];M值($a250/a365$)为250~365nm处的吸光度比例,比值越大,表明DOM的分子量越小[31].

1.3.4 二维相关光谱分析(2D-COS) 采用同步荧光光谱数据进行2D-COS分析,使用“2D Shige”软件得到同步图和异步图,并根据Noda规则分析DOM与Cu^{2+}的结合序列[32].

1.3.5 络合模型 采用修正的Stern-Volmer方程分析重金属与组分之间的结合能力[33],见公式(3):

$$\frac{F_0}{F_0 - F} = \frac{1}{fK_aC_x} + \frac{1}{f} \tag{1}$$

式中:F_0和F分别是在添加Cu^{2+}浓度为0和其他浓度C_{Cu}(mol/L)时组分的荧光强度;K_a为有效荧光淬灭参数;f代表初始荧光强度.

1.3.6 数据统计分析 使用ArcMap10.7制作采样点区位图.借助Matlab中的DOM Fluor工具箱对水样EEM进行PARAFAC分析,提取最大荧光强度(F_{max})及荧光指数等数据,利用Excel计算均值和标准差.使用IBM SPSS Statistics 26对数据进行t检验和单因素方差分析(ANOVA).结果均通过

Origin2021 进行数据可视化处理.

2　结果与分析

2.1　水质指标评估

由图 2 可见,两断面的 pH 值介于 7.7~9.5 之间,均呈现弱碱性;COD_{Cr}、COD_{Mn} 和 BOD_5 的平均浓度分别为(26.53±2.11)mg/L、(7.39±2.53)mg/L 和(4.48±1.50)mg/L,均劣于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)III类标准.而 TN、TP 的平均浓度分别为(4.34±2.59)mg/L 和(0.24±0.35)mg/L,分别劣于地表水环境质量的 V 类和III类标准.两断面 COD_{Cr}、COD_{Mn}、BOD_5 和 TN 浓度均呈现老南镇>李凤桃(P<0.05).

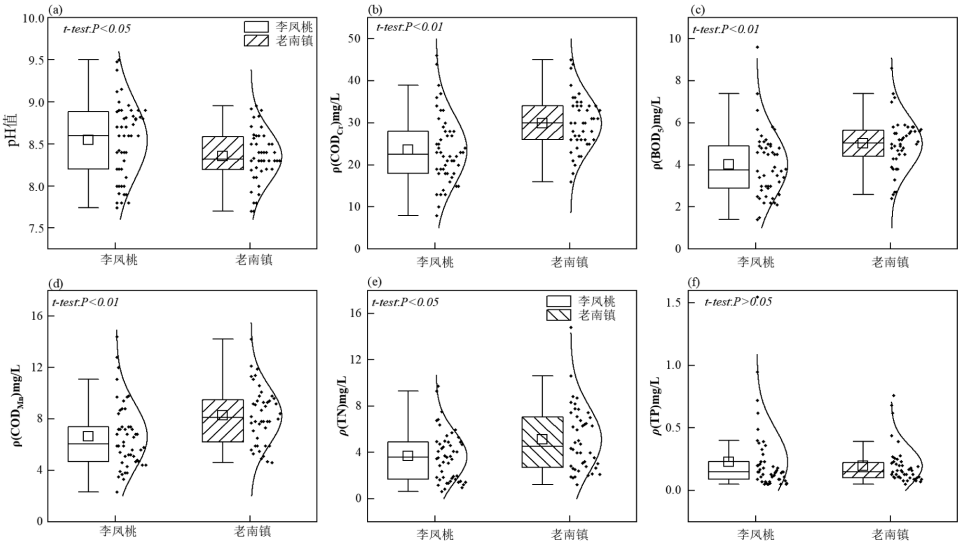


图 2　采样点水质检测指标

Fig.2　Water quality index of each sampling

2.2　荧光组分特征

由图 3 可见,T 峰(E_m/E_x:340/280nm)、D 峰(E_m/E_x:340/230nm)、M 峰(E_m/E_x:400/310nm)、A 峰(E_m/E_x:430/270nm)和 C 峰(E_m/E_x:440/340nm)5 个荧光峰较为明显.通常情况下,T 峰和 D 峰与蛋白质相关联,反映了生物降解来源的酪氨酸样和色氨酸样荧光物质的组成.而 M 峰、A 峰和 C 峰则归因于腐殖质样物质,主要由富里酸和腐殖质荧光物质组成.老南镇和李凤桃各荧光峰存在季节性差异,两断面的 T 峰和 D 峰强度在春季达到最高值,夏季略有下降但仍保持较高的荧光强度.老南镇断面 A 峰在四个季节中荧光强度变化幅度小,M 峰在春季和夏季呈现出较高的荧光强度,这表明春夏季节腐殖质物质的输入及微生物源腐殖质的累积;而李凤桃断面的 A 峰冬季达到荧光强度的高值,夏季达到最低.

通过 EEM-PARAFAC 技术共识别出 5 个荧光组分,见图 4(a),其中 C1(Ex/Em: 243(330)/400nm)、C2(Ex/Em: 260/452nm)和 C4(Ex/Em: 228/356nm)分别对应 EEM 光谱中的 A 峰、C 峰和 M 峰的位置,定义为类腐殖质样物质[34];C3(Ex/Em: 296/341nm)和 C5(Ex/Em: 277/330nm)与 EEM 光谱中的 T 峰和 D 峰一致,定义为类蛋白质样物质[35].由图 4(b)可见,在不同季节中,老南镇断面的最大荧光强度(F_{max})高于李凤桃断面,但不存在显著性差异(P>0.05).然而,老南镇断面组分 C5 的 F_{max} 要显著高于李凤桃断面(P<0.05).不同季节之间 DOM 组分的 F_{max} 也呈现出一定差异.例如,C4 组分在夏秋季节的 F_{max} 显著高于冬春季(P<0.05).从占比来看,腐殖质样组分(C1+C2+C4)占比处于 45.28%~76.31%之间,在四个季节中均占据主导地位;蛋白质样组分(C3+C5)占比为 23.69%~54.72%,在四个季节中占比较低.

由图4(c)可见,两断面FI值变化范围为1.88~2.33,表明两断面DOM内源特征强烈.ANOVA 方差分析表明,不同断面间 FI 值无显著性差异(P>0.05),但在时间尺度上,FI 值存在明显的季节性波动,春季 (2.17±0.13)显著高于秋季(1.98±0.06)(P<0.05).BIX 变化范围为 0.91~1.30,表明两断面 DOM 自生源特征明显.季节性变化表明,夏季 BIX(1.20±0.06)显著高于冬季(1.08±0.10)(P<0.05),这表明春夏季自生源特征强烈,冬季则相对较弱.腐殖化指数(HIX)变化范围为 1.07~3.37,其

中李凤桃断面 HIX 均值(2.93±0.22)高于老南镇断面(2.36±0.63),不存在显著性差异(P>0.05).季节性变化显示,冬季(2.77±0.56)> 春季(2.74±0.69)> 秋季(2.45±0.39)>夏季(2.22±0.63),即冬季 DOM 腐殖质化特征最强,而夏季最弱;经检验,秋冬季节HIX值显著高于春夏(P<0.05),表明腐殖化程度具有明显季节性波动.

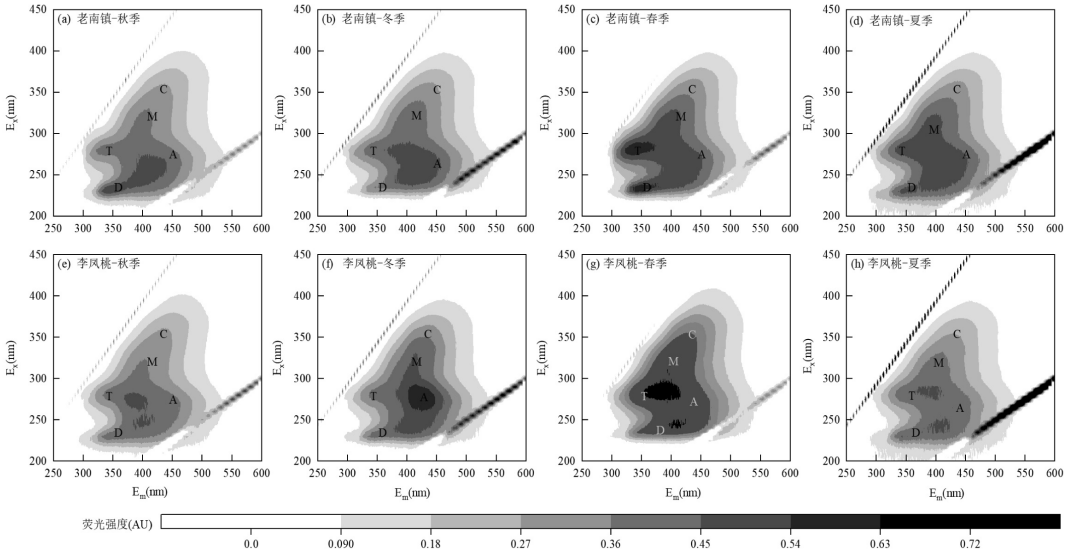


图 3 老南镇与李凤桃不同季节的三维荧光光谱

Fig.3 3D−EEM$_S$ spectra of DOM from Lao Nanzhen and Li Fengtao sections in different seasons

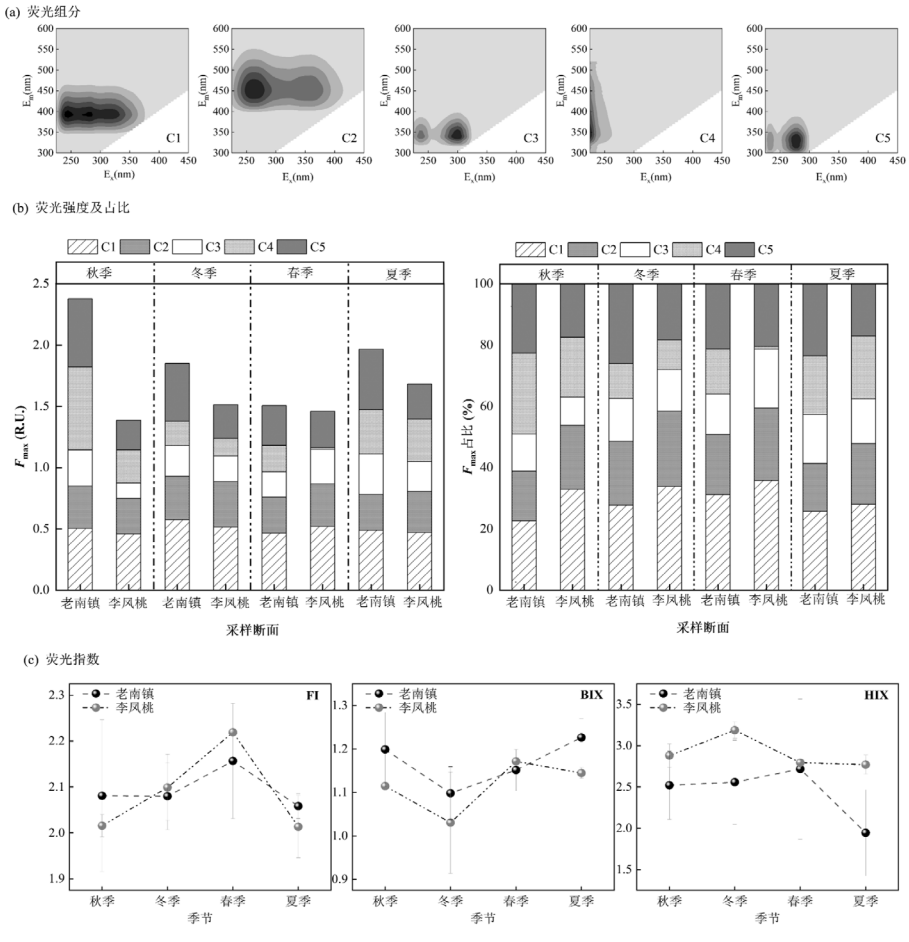


图 4 老南镇与李凤桃 DOM 荧光光谱特征

Fig.4 Fluorescence spectral characteristics of DOM from Lao Nanzhen and Li Fengtao sections

2.3　DOM 的分子量特征

$SUVA_{254}$ 为 0.23~0.34,李凤桃原始 DOM 的 $SUVA_{254}$ 均值(0.33±0.01),显著高于老南镇(0.30±0.01)(P<0.05),表明老南镇 DOM 的芳香性弱于李凤桃,包含更多的小分子或非芳香性物质.不同分子量 DOM 之间的 $SUVA_{254}$ 暂未发现显著性差异(P>0.05).M 范围为 4.35~5.58,且老南镇的原始 DOM 的 M (5.49±0.13)显著高于李凤桃(4.49±0.13)(P<0.05),表明老南镇断面分布着分子量较小的 DOM.老南镇低分子量 DOM 的 M 显著高于原始和高分子量 DOM 的 M(P<0.05),而李凤桃原始 DOM 的 M 显著高于低分子量,表明两地 DOM 具有异质性.老南镇与李凤桃断面高分子量的 DOC 相对含量分别为 0.9%~1.14%和 2.92%~3.33%,意味着大部分 DOC 主要储存在低分子量 DOM 中,与相关研究结果一致[38].从图 5(a)来看,老南镇和李凤桃断面的总荧光强度平均值分别为(1.34±0.03)和(0.96±0.02),老南镇断面的浓度显著高于李凤桃断面(P<0.05).并且,在老南镇和李凤桃断面高分子量 DOM 中,观察到了较高的荧光强度.图 5(b)显示,3 种分子量级别中,李凤桃类腐殖质样物质的荧光强度占比大于类蛋白质样物质的荧光强度占比,即(65.17%±1.37%)>(34.83%±1.36%),(58.61%±2.08%)>(51.39%±2.08%)和(54.99%±0.97%)>(45.01%±0.97%),表明不同分子量 DOM 主要由类腐殖质样物质主导,老南镇也呈现出了相同的规律.

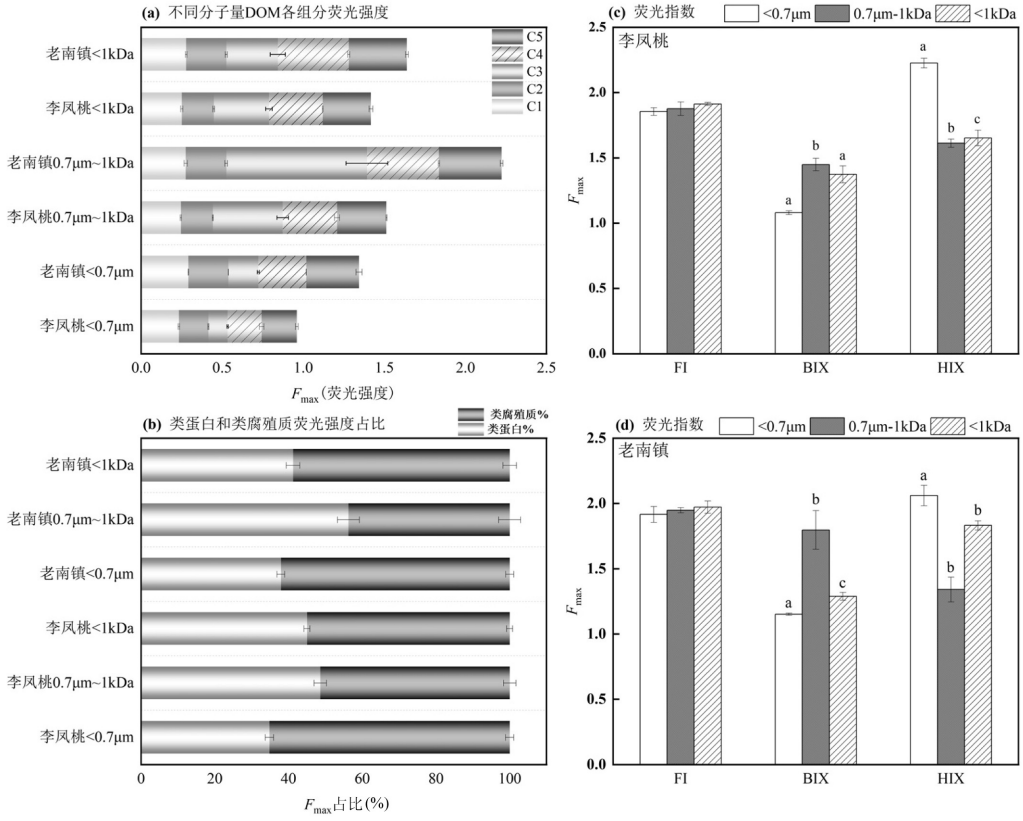


图 5　不同分子量 DOM 荧光光谱特征

Fig.5　Fluorescent spectral characteristics of DOM with different molecular weights

在图 5(c,d)中,对不同分子量组分的荧光特征值加以比较可以发现,随着分子量级别的降低,FI 和 BIX 值增加,其中 BIX 在高分子量 DOM 中达到最高值,与原始 DOM 和低分子量 DOM 存在显著性差异(P<0.05);而 HIX 则呈现出相反的趋势,并且高分子量组分中,HIX 值显著低于原始 DOM(P<0.05);表明两断面高分子量 DOM 受陆源类腐殖质的影响,腐殖化程度存在显著的分子量依赖性[36-37].

2.4　不同分子量 DOM 与 Cu^{2+}的络合作用表征

2.4.1　差分吸收光谱　图 6 显示,在添加 Cu^{2+}后,所有 DOM 样品的吸光度在 400nm 范围内增加,表明该区域是 DOM 与 Cu^{2+}的主要结合位点.对于两断面的

原始 DOM 而言,随着 Cu^{2+}浓度的增加,均会在 275~280nm 处呈现出宽峰,同时在 220~235nm 处出现一个肩峰,该现象表明添加 Cu^{2+}后,色氨酸波段及酪氨酸波段的吸光度增加;对于分子量分级样品,两断面高分子量和低分子量 DOM 均在 275~280nm 处出现一个宽峰,并且在 350nm 处出现了吸光度增加的现象,但增幅大于原始 DOM 中 350nm 处的吸收峰,这体现了类腐殖质样物质的分子量依赖性.此外,李凤桃高分子量 DOM 与低分子量 DOM 在 215~225nm 波段处,还出现了微弱的差分吸收峰.

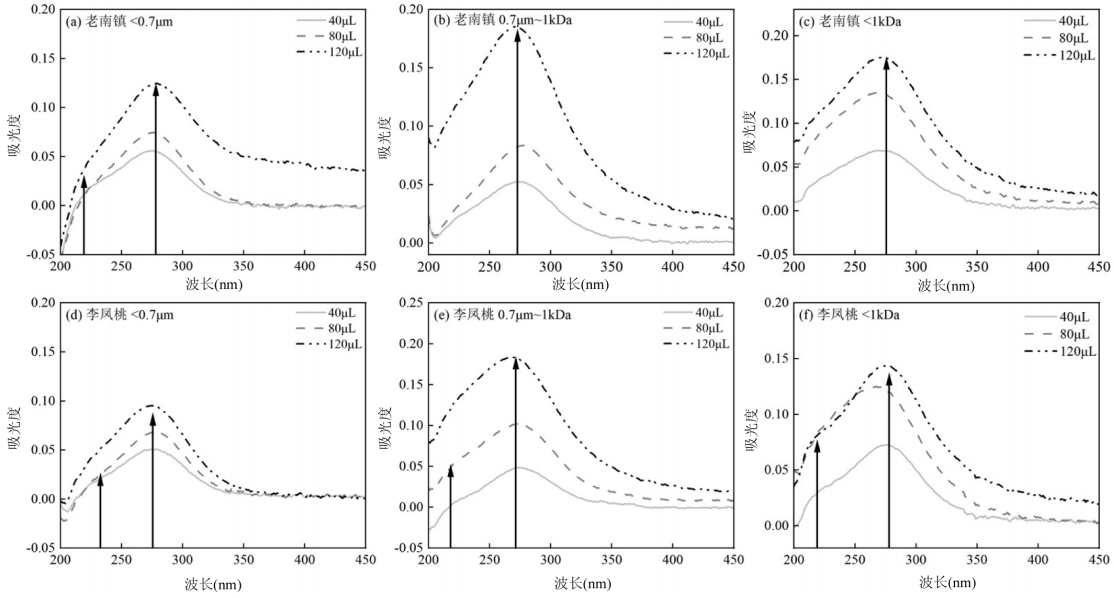


图 6 不同分子量 DOM 在添加 Cu^{2+}后差分吸收光谱变化

Fig.6 The differential absorption spectra of DOM with different molecular weights

不同颜色表示添加不同体积 Cu^{2+}溶液的差分吸光度变化,箭头指示吸收峰的变化方向

2.4.2 同步荧光光谱的二维相关分析 由(图 7(a),(d))可见,在添加 Cu^{2+}后,老南镇初始 DOM 同步图的对角线上出现了 3 个正自交峰(280/280nm、320/320nm、360/360nm)以及 2 个负交叉峰(220/285nm、220/320nm);在异步图对角线下方,识别出一个正交叉峰(280/320nm)和 2 个负交叉峰(220/280nm、220/320nm),根据 Noda 规则得出结合序列为:320nm>280(285)nm>220nm,表明腐殖质类物质比蛋白质类物质更容易与 Cu^{2+}结合.对于高分子量 DOM 与 Cu^{2+}结合的异步图,在 220/280nm 和 220/320nm 处识别出两个正交叉峰,在 280/320nm 处识别出一个负交叉峰.根据 Noda 规则得出结合序列为 220nm>320nm>280nm;低分子量 DOM 与 Cu^{2+}结合的异步图显示了 230/280nm 和 230/320nm 处的正交叉峰以及 280(285)/320~360nm 处的负交叉峰,结合序列为 :230nm>320~360nm>280(285)nm. 由此可见,230nm 处的类蛋白物质优先发生络合,分子量分馏改变了原结合序列.李凤桃原始 DOM 与 Cu^{2+}结合的异步图在 280/320~360nm、210/280nm 处识别出两个负交叉峰,在 210/320nm 处识别出一个正交叉峰,见(图 7(g),(j)),其结合序列为 320~370nm>210nm>280nm,意味着类腐殖质物质优先发生络合.高分子量 DOM 和低分子量 DOM 与 Cu^{2+}在 220/280nm,220/320nm 处存在两个正交叉峰,280(285)/320nm 处存在一个负交叉峰.淬灭顺序为 220nm>320nm>285(280)nm.表明类蛋白物质的淬灭先于类腐殖物质.此外,低波段 200~250nm 处的类蛋白质与 Cu^{2+}的结合序列不稳定.在分子量分馏的影响下,结合序列发生了变化,总体上,类蛋白物质与 Cu^{2+}优先发生络合[38].

2.4.3 不同分子量 DOM 与重金属的结合能力 在添加 Cu^{2+}的过程中发现,DOM 各组分的最大荧光强度(F_{max})值总体呈现不断减弱的趋势(图 8),表明各组分与 Cu^{2+}发生了有效络合,但部分组分呈现出了不同的响应特征.类腐殖质组分 C4 与类蛋白质组分 C3 的 F_{max} 值在 Cu^{2+}的添加量为 120μL 时,出现了大幅度的升高或降低情况.尤其在低分子量 DOM 中,组分 C3、C4 表现出荧光增强的现象,这意味着组分

C3、C4 与金属的结合能力受到了它们自身结构及来源差异的影响.

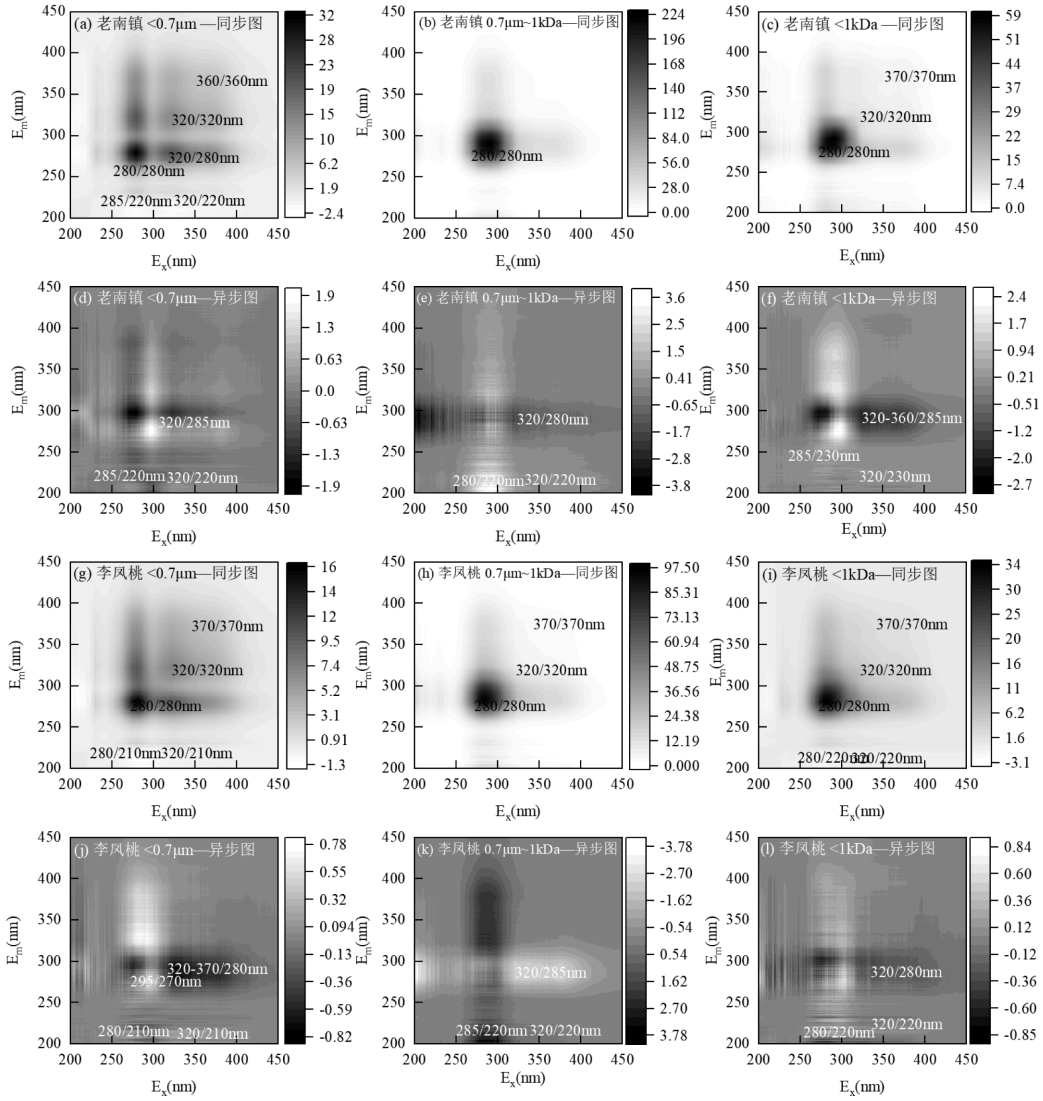


图 7　添加 Cu^{2+}后不同分子量 DOM 同步荧光光谱的二维相关分析

Fig.7　Two-dimensional correlation analysis of synchronous fluorescence spectra of DOM with different molecular weights after adding Cu^{2+}

采用修正的 Stern-Volmer 方程对各组分的荧光淬灭参数 ($\log K_{Cu}$)进行计算,以定量评估荧光淬灭效应.如表 1 所示,老南镇原始 DOM 中各组分与 Cu^{2+}结合能力($\log K_{Cu}$)的平均值顺序为 C5>C1>C2>C3>C4.李凤桃原始 DOM 中各组分与 Cu^{2+}的 $\log K_{Cu}$ 大小顺序为 C4>C1>C2>C3>C5,这表明老南镇类蛋白组分(C5)具有更强的金属络合能力,而李凤桃类腐殖质组分(C1、C2、C4)比类蛋白质组分(C3、C5)的结合能力更强;在不同分子量 DOM 中,老南镇高分子量 DOM 各组分与 Cu^{2+}的结合能力大小依次为 C3>C5>C4>C1>C2,低分子量 DOM 各组分结合顺序为 C5>C1>C2>C4>C3,意味着类蛋白质组分与 Cu^{2+}具有更强的亲和力,且分子量分馏未改变结合顺序.李凤桃低分子量 DOM 各组分结合顺序为 C2>C5>C1>C4,即类腐殖质组分 C2 具有更强的 Cu^{2+}配位能力,高分子量 DOM 各组分的 $\log K_{Cu}$ 值遵循 C3>C5>C2>C1>C4,说明经过分子量分馏后,李凤桃 DOM 的类蛋白组分结合能力有所增强,体现出 DOM 分子环境和结合机制存在差异.总体而言,与低分子量 DOM 相比,高分子量 DOM 组分(除了组分 C1、C4)具有更高的 logKCu 值和更强的 Cu^{2+}结合能力,类蛋白质组分(C3)不能被有效估算可能与图 8(f)中观察到的荧光增强现象有关.

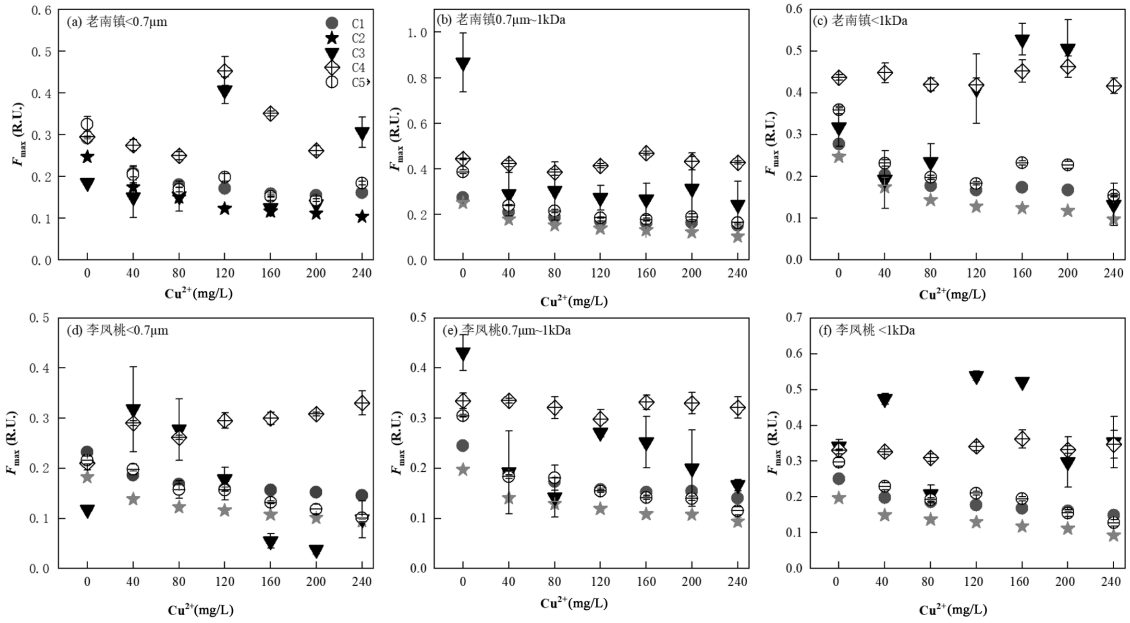


图 8 不同分子量 DOM 中各组分(C1−C5)添加 Cu^{2+}后的荧光强度变化

Fig.8 Fluorescence intensity changes of DOM components (C1−C5) with different molecular weights after adding Cu^{2+}

表 1 不同分子量 DOM 各组分与 Cu^{2+}结合的荧光淬灭参数

Table 1 Fluorescence quenching parameters for the binding of Cu^{2+} with components of DOM with different molecular weights

区域	分子量	组分	修正的 Stern−Volmer 方程		区域	分子量	组分	修正的 Stern−Volmer 方程	
			$\log K_a$	R^2				$\log K_a$	R^2
老南镇	<0.7μm	C1	3.26±0.28	0.98±0.02	李凤桃	<0.7μm	C1	3.12±0.24	0.97±0.02
		C2	3.05±0.08	0.98±0.02			C2	3.09±0.09	0.97±0.03
		C3	2.72±0.40	0.41±0.17			C3	2.62±0.31	0.84±0.36
		C4	2.10±0.55	0.46±0.17			C4	3.86±0.14	0.29±0.12
		C5	3.25±0.27	0.77±0.29			C5	2.27±0.46	0.98±0.06
	0.7μm~1kDa	C1	3.09±0.13	0.97±0.01		0.7μm~1kDa	C1	3.18±0.01	0.45±0.01
		C2	3.08±0.08	0.99±0.01			C2	3.28±0.01	0.52±0.01
		C3	3.59±0.31	0.91±0.36			C3	3.62±0.22	0.30±0.18
		C4	3.36±0.58	0.17±0.22			C4	2.26±0.49	0.88±0.35
		C5	3.41±0.05	0.89±0.07			C5	3.43±0.08	0.96±0.27
	<1kDa	C1	3.30±0.13	0.92±0.01		<1kDa	C1	2.90±0.21	0.66±0.05
		C2	3.07±0.11	0.97±0.01			C2	3.05±0.15	0.58±0.05
		C3	2.91±0.27	0.36±0.27			C3	–	–
		C4	3.05±0.30	0.31±0.39			C4	2.74±0.13	0.27±0.19
		C5	3.74±0.11	0.47±0.03			C5	2.94±0.15	0.64±0.08

注:“–”代表荧光淬灭效应较弱,无法对相应组分的$\log K_a$和f值进行建模.

3 讨论

3.1 徒骇河典型断面 DOM 特征的差异

对徒骇河典型断面的水质参数进行分析发现,两地的 COD_{Cr}、COD_{Mn} 和 BOD_5 的浓度存在显著性差异,老南镇断面受到了较为显著的人为污染[39].且已有研究指出,作为茌平区的出境断面,老南镇水质超标次数居多[20,40].由于受到较为严重的人为污染,老南镇断面的 $SUVA_{254}$ 值较低,水体 DOM 的芳香碳含量及不饱和共轭双键数量减少,表明人为污染降低了水体 DOM 的芳香性[43].李凤桃断面位于上游,周边主要以畜禽养殖和农田灌溉等活动为主,低浓度的 DOM 径流汇入河流后起到了稀释作用,同时生物代谢和光降解作用消耗了部分 DOM,导致 DOC 浓度较低[41].东昌府区等人类活动密集的中游地区产生的累积效应加剧了老南镇断面水体 DOC 浓度

的升高,体现了地理位置及人类活动对 DOM 浓度的影响[42].总之,人为污染不仅直接影响水质参数,也会作用于有机质,使其组成和性质发生改变.

3.2　不同分子量 DOM 与重金属的结合机制

在两断面原始 DOM 与 Cu^{2+}的结合过程中,李凤桃类腐殖质荧光团表现出更强的亲和力,并且通过 2D-COS 分析进一步证实,类腐殖质荧光团优先与 Cu^{2+}发生反应.然而,部分相关研究也指出类蛋白质优先与 Cu^{2+}发生反应,这种不同的现象可能与 DOM 的属性差异有关[36].对原始样品进行分馏后,不同分子量 DOM 与 Cu^{2+}的结合序列发生了变化[37].表明分子量是影响 DOM 与重金属结合行为的关键因素[44].鉴于此,后续研究有必要进一步细化分子量对 DOM 与重金属反应的影响.紫外差分吸收光谱结果显示,在特定波段吸光度的增加,反映了 DOM-Cu^{2+}络合物的形成,这一过程主要通过静态淬灭作用发生,即 DOM 与 Cu^{2+}的接触过程中,通过离子交换,电荷转移等络合作用形成了 DOM-Cu^{2+}的络合物[45-46].先前研究表明,215~225nm 的差分吸收光谱带可能与 DOM 中多羟基酚基团的去质子化过程有关,而位于 255~270nm 处的光谱带则反映了 DOM 中羧基去质子化的过程[28].在本研究中,两断面不同分子量 DOM 的差分吸收光谱均在 275nm 处出现了明显的差分吸收峰,表明多羟基酚基团的去质子化过程占主导地位.而在原始 DOM 以及李凤桃高分子量和低分子量 DOM 中 215nm 处出现的吸收峰,可能体现了羧基去质子化过程.

3.3　DOM 的金属结合能力及生态风险

不同分子量 DOM 与金属的结合行为的差异还体现在结合能力上,老南镇类蛋白质样组分(C3、C5)与 Cu^{2+}的结合能力强于类腐殖质,且分子量分馏后结合顺序未改变;而李凤桃在分子量分馏后,增强了高分子量 DOM 中类蛋白质样组分与 Cu^{2+}的结合能力,与先前研究一致[44],表明 DOM 的金属结合能力存在空间差异;整体来看,高分子量 DOM 相较于低分子量 DOM 具有更高的 $\log K_{Cu}$ 值和更强的 Cu^{2} 结合能力(除了 C1 和 C4 组分).低分子量 DOM 整体结合能力较低,但特定组分(C3 和 C5)在某些条件下表现出较强的结合能力,这一现象表明分子量分馏后 DOM 组分的异质性对其金属结合行为产生了重要影响.在河流生态系统中,重金属的分布与生态风险是动态变化的.有研究指出,随着城镇化水平的提升和人类活动频率的增加,水体重金属浓度显著上升,这意味着在人类活动高度集中的区域,流域面临着更高的重金属生态风险[47-48].李凤桃与老南镇作为徒骇河流经县域的重要出境断面,受到不同程度的人类活动污染,导致水体 DOM 性质与重金属络合行为的异质性.DOM 在水环境中能够迁徙、运输金属离子,形成络合物,从而降低金属的环境风险[49].因此在后续研究中需要进一步考虑 DOM 与不同金属的结合机制,并考察多种复杂污染源对 DOM 特性的影响.

4　结论

4.1　受不同程度人类活动强度的影响,老南镇断面水体 DOM 的芳香性低于李凤桃,前者以小分子和非芳香性物质为主.

4.2　通过 EEM-PARAFAC 分析识别出 5 个荧光组分,包括 3 个类腐殖质组分(C1、C2、C4)和 2 个类蛋白质组分.类腐殖质组分在两断面的 DOM 中占据主导地位,且老南镇断面的 F_{max} 高于李凤桃.

4.3　两断面 DOM 类腐殖质优先与 Cu^{2+}发生络合,分子量分馏后改变了原有结合序列;不同分子量 DOM 的金属结合能力有所差异,高分子量 DOM 组分具有较高的金属结合能力.

参考文献:

[1] Leenheer J A, Croué J P. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. Environmental science & technology, 2003,37(1):18A-26A.

[2] Zhou Y, Zhou L, Zhang Y, et al. Autochthonous dissolved organic matter potentially fuels methane ebullition from experimental lakes [J]. Water Research, 2019,166:115048.

[3] Rizzuto S, Jones K C, Zhang H, et al. Critical assessment of an equilibrium-based method to study the binding of waterborne organic contaminants to natural dissolved organic matter (DOM) [J]. Chemosphere, 2021,285:131524.

[4] Ifon B E, Adyari B, Hou L, et al. Insight into variation and controlling factors of dissolved organic matter between urban rivers undergoing different anthropogenic influences [J]. Journal of Environmental Management, 2023,326:116737.

[5] Kelso J E, Baker M A. Organic matter sources and composition in four watersheds with mixed land cover [J]. Hydrobiologia, 2022,849(12): 2663-2682.

[6] Pan Y, Meng L, Wu Y, et al. Molecular composition limits the reaction kinetics of riverine dissolved organic matter decomposition [J].

Science of The Total Environment, 2024,950:175454.

[7] Song K, Shang Y, Wen Z, et al. Characterization of CDOM in saline and freshwater lakes across China using spectroscopic analysis [J]. Water Research, 2019,150:403-417.

[8] Tang J, Wang W, Yang L, et al. Seasonal variation and ecological risk assessment of dissolved organic matter in a peri-urban critical zone observatory watershed [J]. Science of the Total Environment, 2020, 707:136093.

[9] 魏伟伟,李春华,叶 春,等.基于底泥重金属污染及生态风险评价的星云湖疏浚深度判定 [J]. 环境工程技术学报, 2020,10(3):385-391.
Wei W W, Li C H, Ye C, et al. Determination of dredging depth of Xingyun Lake based on heavy metal pollution and ecological risk assessment of sediment [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020,10(3):385-391.

[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, 2023,231:119605.

[11] Kikuchi T, Fujii M, Terao K, et al. Correlations between aromaticity of dissolved organic matter and trace metal concentrations in natural and effluent waters: A case study in the Sagami River Basin, Japan [J]. Science of the Total Environment, 2017,576:36-45.

[12] Mu G, Ji M, Li S. Evaluation of CDOM sources and their links with antibiotics in the rivers dividing China and North Korea using fluorescence spectroscopy [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018,25:27545-27560.

[13] Liang M O, Shao M l, Cao M L ,et al. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) and relationship with dissolved heavy metals in a peri-urban and an urban river [J]. Environmental Science, 2018, 39(5):2095-2103.

[14] De Zarruk K K, Scholer G, Dudal Y. Fluorescence fingerprints and Cu2+-complexing ability of individual molecular size fractions in soil-and waste-borne DOM [J]. Chemosphere, 2007,69(4):540-548.

[15] 马晓妍,陈文凤,成芳德,等.两种分子量分级下 DOM 的组分特征及其生物毒性 [J]. 中国环境科学, 2021,41(12):5885-5895.
Ma X Y, Chen W F, Cheng F D,et al. The spectral characteristics and biotoxicity of fractions obtained from two different DOM molecular weight fractionation methods [J]. China Environmental Science, 2021, 41(12):5885-5895.

[16] 王啸宇,崔 杨,陈玫君.中国水污染现状及防治措施 [J]. 甘肃科技, 2013,29(13):34-35,79.
Wang X Y, Cui Y, Chen M J. Current status and control measures of water pollution in China [J]. Gansu Science and Technology, 2013,29 (13):34-35,79.

[17] 王正冉.聊城市河流水质综合评价及污染源解析 [D]. 黑龙江大学, 2022.
Wang Z R. Comprehensive water quality evaluation of rivers and analysis of pollution sources in Liaocheng City [D]. Heilongjiang University, 2022.

[18] 赵 芬,徐立荣,李春晖,等.徒骇河流域水资源供需预测与可持续利用对策 [J]. 南水北调与水利科技, 2016,14(6):39-44.
Zhao F, Xu L R, Li C H, et al. Forecast of water resources supply-demand and sustainable utilization countermeasures in the Tuhai River Basin [J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2016,14(6):39-44.

[19] 赵 芬.徒骇河生态需水量及水量平衡分析 [D]. 济南:济南大学, 2015.
Zhao F. The analysis of ecological water requirement and water balance in Tuhai River [D]. Jinan: Jinan University, 2015.

[20] 王 浩,祁志栋,李 雪.徒骇河聊城段水环境问题及应对措施分析 [J]. 节能, 2019,38(11):172-174.
Wang H, Qi Z D, Li X. Water environment issues and pollution prevention strategies in the Liaocheng reach of the Tuhai River [J]. Energy Conservation, 2019,38(11):172-174.

[21] Zhou Y Q, Zhang Y L, Niu C, et al. Characterizing chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Lake Honghu, Lake Donghu and Lake Liangzihu using excitation-emission matrices (EEMs) fluorescence and parallel factor analysis (PARAFAC) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013,33(12):3286-3292.

[22] Xu H, Guo L. Molecular size-dependent abundance and composition of dissolved organic matter in river, lake and sea waters [J]. Water Research, 2017,117:115-126.

[23] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter [J]. Environmental science & technology, 2002,36(4):742-746.

[24] 高 岩.生态环境监测中高锰酸盐指数测定的影响因素 [J]. 现代盐化工, 2024,51(4):25-26.
Gao Y. Influencing factors in the determination of permanganate index in ecological environment monitoring [J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2024,51(4):25-26.

[25] Liu C, Li Z, Berhe A A, et al. Characterizing dissolved organic matter in eroded sediments from a loess hilly catchment using fluorescence EEM-PARAFAC and UV–Visible absorption: Insights from source identification and carbon cycling [J]. Geoderma, 2019,334:37-48.

[26] Xu H, Zou L, Guan D, et al. Molecular weight-dependent spectral and metal binding properties of sediment dissolved organic matter from different origins [J]. Science of the Total Environment, 2019,665:828-835.

[27] DeVilbiss S E, Zhou Z, Klump J V, et al. Spatiotemporal variations in the abundance and composition of bulk and chromophoric dissolved organic matter in seasonally hypoxia-influenced Green Bay, Lake Michigan, USA [J]. Science of the Total Environment, 2016,565: 742-757.

[28] Gao Y, Yan M, Korshin G. Effects of calcium on the chromophores of dissolved organic matter and their interactions with copper [J]. Water Research, 2015,81:47-53.

[29] Yan M, Korshin G V. Comparative examination of effects of binding of different metals on chromophores of dissolved organic matter [J]. Environmental science & technology, 2014,48(6):3177-3185.

[30] Jiang T, Wang D, Wei S, et al. Influences of the alternation of wet-dry periods on the variability of chromophoric dissolved organic matter in the water level fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir area, China [J]. Science of the Total Environment, 2018,636:249-259.

[31] Guo W, Yang F, Li Y, et al. New insights into the source of decadal increase in chemical oxygen demand associated with dissolved organic carbon in Dianchi Lake [J]. Science of the Total Environment,

2017,603:699−708.

[32] Noda I. Two−dimensional correlation and codistribution spectroscopy (2DCOS and 2DCDS) analyses of time−dependent ATR IR spectra of d−glucose anomers undergoing mutarotation process in water [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018,197:4−9.

[33] Hays M D, Ryan D K, Pennell S. A modified multisite Stern− Volmer equation for the determination of conditional stability constants and ligand concentrations of soil fulvic acid with metal ions [J]. Analytical Chemistry, 2004,76(3):848−854.

[34] Yamashita Y, Jaffé R, Maie N, et al. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM‐PARAFAC) [J]. Limnology and oceanography, 2008,53(5):1900−1908.

[35] Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, et al. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy [J]. Marine Chemistry, 2008,108(1/2):40−58.

[36] Fan T, Yao X, Ren H, et al. Multi−spectroscopic investigation of the molecular weight distribution and copper binding ability of dissolved organic matter in Dongping Lake, China [J]. Environmental Pollution, 2022,300:118931.

[37] 樊团团.东平湖不同分子量溶解性有机质的光谱特征及金属结合行为研究 [D]. 聊城:聊城大学, 2023.
Fan T T. Spectral characteristics and metal−binding behavior of dissolved organic matter with different molecular weight in Dongping Lake, China [D]. Liaocheng: Liaocheng University, 2023.

[38] Xu H, Guo L. Molecular size−dependent abundance and composition of dissolved organic matter in river, lake and sea waters [J]. Water Research, 2017,117:115−126.

[39] 郑珊珊,刘东萍,谢晓琳,等.莫莫格自然保护区水体 DOM 组成及其水质关联性 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):1016−1026.
Zheng S S, Liu D P, Xie X L, et al. The composition of dissolved organic matter and its correlation with water quality in Momoge Nature Reserve [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):1016−1026.

[40] 李晓松,李文英,王　宇,等.南宁市主要自然水体中溶解性有机物的三维荧光光谱特征 [J]. 环境科学学报, 2024,44(11):215−229.
Li X S, Li W Y, Wang Y, et al. 3D−EEM spectral characteristics of dissolved organic compounds in the main natural water bodies of Nanning [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024,44(11):215−229.

[41] 李海斌,谢发之,李国莲,等.南漪湖上覆水溶解性有机质的光谱特征 [J]. 中国环境科学, 2022,42(7):3306−3315.
Li H B, Xie F Z, Li G L, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter in the overlying water from Nanyi Lake [J]. China Environmental Science, 2022,42(7):3306−3315.

[42] 束乐乐,杨　红,王春峰,等.长江口门附近水体溶解性有机质的荧光组分特征 [J]. 海洋环境科学, 2023,42(2):176−184,192.
Shu L L, Yang H, Wang C F, et al. Characteristics of fluorescent components of dissolved organic matter in water near the mouth of the Yangtze River [J]. Marine Environmental Science, 2023,42(2):176−184,192.

[43] Liao Z, Wang Y, Xie K, et al. Photochemistry of dissolved organic matter in water from the Pearl river (China): Seasonal patterns and predictive modelling [J]. Water research, 2022,208:117875.

[44] 任浩宇,姚　昕,马飞扬.微生物降解影响下湖泊草源 DOM 与重金属的相互作用 [J]. 中国环境科学, 2020,40(11):4989−4997.
Ren H Y, Yao X, Ma F Y. The interaction between macrophyte−derived dissolved organic matter and heavy metals under microbial degradation [J]. China Environmental Science, 2020,40(11):4989−4997.

[45] Xu H, Zou L, Guan D, et al. Molecular weight−dependent spectral and metal binding properties of sediment dissolved organic matter from different origins [J]. Science of the Total Environment, 2019,665:828−835.

[46] Hua H, Liu M, Liu C Q, et al. Differences in the spectral characteristics of dissolved organic matter binding to Cu (II) in wetland soils with moisture gradients [J]. Science of The Total Environment, 2023,874:162509.

[47] 梁梦琦,邵美玲,曹昌丽,等.城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性 [J]. 环境科学, 2018,39(5):2095−2103.
Liang M Q, Shao M L, Cao C L, et al. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) and relationship with dissolved heavy metals in a Peri−urban and an Urban River [J]. Environmental Science, 2018, 39(5):2095−2103.

[48] Williams C J, Frost P C, Morales‐Williams A M, et al. Human activities cause distinct dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems [J]. Global change biology, 2016,22(2):613−626.

[49] Yang K, Zhang Y, Dong Y, et al. Metal binding by dissolved organic matter in hypersaline water: A size fractionation study using different isolation methods [J]. Limnologica, 2021,87:125849.

作者简介：王珊珊(2001−),女,山东菏泽人,硕士研究生,主要研究方向为不同分子量 DOM 与污染物的络合机制.发表论文 2 篇.2398206288@qq.com.