

河口水体溶解性有机质与重金属的相互作用研究进展

于真真^{1,2,3}, 张依章^{1,3*}, 刘会基⁵, 唐常源¹, 周启星², 唐颖栋⁴

1.天津市滨海新区环境创新研究院

2.南开大学环境科学与工程学院

3.中国环境科学研究院

4.中国电建集团华东勘测设计研究院有限公司

5.河南师范大学环境学院, 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室

摘要 河口是陆源物质入海前发生混合、转化、截留和再分配的关键界面,也是溶解性有机质(DOM)与重金属发生强烈相互作用的生物地球化学反应区。系统论述了河口水体中DOM的来源、组成及其环境调控过程,阐明了DOM与重金属的结合行为、影响因素及对重金属环境行为的影响,并归纳了相关表征方法和使用局限性。结果表明:河口水体独特的盐度梯度、潮汐扰动、最大浑浊带和水-沉积物高频交换特征共同调控DOM的组成、结构和反应活性;盐度升高、沉积物再悬浮和悬浮颗粒物吸附等过程增强了河口DOM-重金属结合行为的复杂性,进而影响重金属的迁移性、有效性和毒性。光谱学、色谱学、质谱学和结合能力表征方法可识别DOM的来源、组成、分子量、分子结构及其与重金属的结合位点和结合能力等信息;受限于河口DOM-重金属相互作用的复杂性和单一技术的局限性,多技术联用已成为该领域研究的发展趋势。未来应加强河口DOM活性组分与重金属结合机制的定量表征,解析关键界面多因素耦合下的重金属行为与效应,推动该领域研究向动态预测方向发展。

关键词 河口水体;溶解性有机质;重金属;相互作用;影响因素

中图分类号: X522 文章编号: 1674-991X(2026)06-0-0 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20260431

Research progress on the interaction between dissolved organic matter and heavy metals in estuarine waters

YU Zhenzhen^{1,2,3}, ZHANG Yizhang^{1,3*}, LIU Huiji⁵, TANG Changyuan¹, ZHOU Qixing², TANG Yingdong⁴

1. Research Institute for Environmental Innovation (Tianjin Binhai)

2. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University

3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences

4. Huadong Engineering Corporation Limited (Power China)

5. School of Environment, Key Laboratory of Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory of Environmental Pollution Control, Henan Normal University

Abstract Estuaries serve as critical interfaces where terrestrial materials undergo mixing, transformation, retention, and redistribution before entering the ocean, and they also represent biogeochemical reaction zones where dissolved organic matter (DOM) strongly interacts with heavy metals. This study systematically reviews the sources, composition, and environmental regulation processes of DOM in estuarine waters, elucidates the binding behaviors between DOM and heavy metals, the influencing factors, and their impacts on the

1收稿日期: 2026-05-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3205702);天津市滨海新区环境创新研究院基本科研业务专项(2026-YS-04)

作者简介: 于真真(1990—),女,博士,主要从事水环境中污染物迁移转化研究, 648771819@qq.com

*通信作者: 张依章(1981—),男,研究员,研究方向为环境水文学, zhangyz_hky@163.com

environmental behavior of heavy metals, and summarizes the relevant characterization methods along with their limitations. The results indicate that the unique salinity gradients, tidal disturbances, maximum turbidity zones, and frequent water-sediment exchanges in estuarine waters jointly regulate the composition, structure, and reactivity of DOM. Processes such as increasing salinity, sediment resuspension, and suspended particulate matter adsorption enhance the complexity of DOM-heavy metal binding in estuarine environments, thereby affecting the mobility, bioavailability, and toxicity of heavy metals. Spectroscopic, chromatographic, mass spectrometric, and binding capacity characterization techniques can provide information on DOM sources, composition, molecular weight, molecular structure, as well as binding sites and binding capacity with heavy metals. However, due to the complexity of DOM-heavy metal interactions in estuarine waters and the limitations of individual techniques, the integration of multiple methods has become an important research trend in this field. Future research should strengthen the quantitative characterization of the binding mechanisms between active DOM components and heavy metals in estuarine environments, clarify the behavior and effects of heavy metals under multi-factor coupling at key interfaces, and promote the development of this field toward dynamic prediction.

Key words Estuarine water; Dissolved organic matter; Heavy metal; Interaction; Influencing factor

河口是陆源物质进入海洋前发生混合、转化、截留和再分配的关键界面，也是淡水、咸水、颗粒物、沉积物和生物过程高度耦合的生物地球化学反应器。与河流、湖泊和远洋海域相比，河口环境具有独特的潮汐特征、盐度梯度特征、浑浊带特征，这些特征决定河口环境具有高浓度的悬浮物质、高频的水-沉积物交换和更复杂的氧化还原变化^[1]，进而影响重金属在水体和其他介质之间的分配行为，因此成为重金属迁移转化和生态风险调控的敏感界面。

随着工业化和城市化的快速发展，印刷、冶金、电子制造、石油化工和水产养殖等行业排放的废水向河口输入大量重金属（如 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} ）^[2]。由于其高毒性、难降解性和生物累积性，这些重金属对河口生态系统和人类健康构成严重威胁^[3]。在河口水环境中，溶解性有机质（DOM）作为普遍存在且占主导地位的活性组分，显著影响着重金属的形态、迁移性、有效性和毒性，从而调控重金属的环境行为^[2-4]。

DOM 是指水体中能够通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜的有机质组分，是由单糖、多糖、氨基酸、肽、蛋白质、核酸、有机酸、脂质及脂肪酸等构成的非均质分子聚合物^[5]。DOM 富含羧基（ $-\text{COOH}$ ）、酚羟基（ $-\text{OH}$ ）、氨基（ $-\text{NH}_2$ ）和巯基（ $-\text{SH}$ ）等活性官能团，可通过配体交换、阳离子桥接、疏水作用和静电作用等多种机制与重金属离子形成稳定的单齿或多齿络合物。这一过程直接改变了重金属的赋存形态和迁移能力，进而控制其在河口水环境中的生物有效性和毒性^[6]。传统认识多强调 DOM 通过络合作用增强重金属的迁移性，但在河口环境中这一作用并非恒定。盐度升高可能导致 DOM 构象收缩和絮凝^[7]， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子可与重金属离子竞争结合位点^[8]， Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 等无机配体也可显著改变重金属形态^[9]；同时，悬浮颗粒物和沉积物可通过吸附、解吸、再悬浮和氧化还原过程改变 DOM 与重金属的耦合关系^[1,9]。因此，在河口环境中讨论 DOM-重金属的相互作用，必须超越一般水体中 DOM 络合重金属的单一框架，转向多配体、多界面和多过程共同控制的视角。

基于此，本文以河口水体 DOM 与重金属相互作用为研究对象，围绕以下科学问题展开综述：1）河口水体 DOM 的来源和组成，以及盐度梯度、潮汐扰动和最大浑浊带等河口独特环境对 DOM 组成、反应活性和环境行为的调控；2）DOM-重金属的结合行为，以及在 DOM、无机配体和颗粒物共存的河口多相

体系中控制重金属归趋的主导因子和调控机制；3）现有表征方法对解析河口 DOM-重金属相互作用机制的支撑能力。通过系统梳理上述问题，旨在为河口重金属环境行为和生态风险研究提供理论依据。

1 河口水体 DOM 的来源、组成及河口独特环境对 DOM 的调控

1.1 河口水体 DOM 的来源和组成

河口水体 DOM 的来源可分为内源产生和外源输入。内源 DOM 是河口和海洋生态系统自身产生的，与生物活动关系密切，主要来源于河口和海洋环境中水生动植物的分解和沉积物有机质的释放（图 1），通常包含蛋白质类、多糖类和脂类组分，具有较低的芳香性和较高的生物可利用性^[10-11]。外源 DOM 主要来自大气沉降、河流径流输入、河口湿地输入、地表径流携带的陆源生物有机残体和土壤有机质以及人类活动（如农业活动、工业废水排放和城市径流等）产生的有机物输入（图 1），通常富含木质素和单宁类物质，具有较高的芳香性和 C/N 比值^[11]。

在化学组成上，河口水体 DOM 主要由 C、H、O 元素为主，并含有 N、S、P 等杂原子，其中含氧官能团、含氮官能团和含硫官能团是决定 DOM 反应活性的重要基础^[12]。在物质组成上，DOM 是一类分子量分布广泛（几百~100 000 Da）的高分子异质混合物，表现出显著的地域差异性；高分子量有机质主要包括腐殖酸（HA）、富里酸（FA）和胞外分泌物等，HA 和 FA 占 DOM 总量的 40%~60%；低分子量有机质则主要包括脂肪酸、碳水化合物、氨基酸和有机酸等^[13]。在分子结构上，DOM 是一类具有多种官能团组成的混合物，包括羧基、羟基、酚羟基、醇羟基、羰基、醇基、氨基、巯基等，其中羧基约占总酸性基团的 60%~90%，大部分在中性 pH 下带负电荷^[14]。

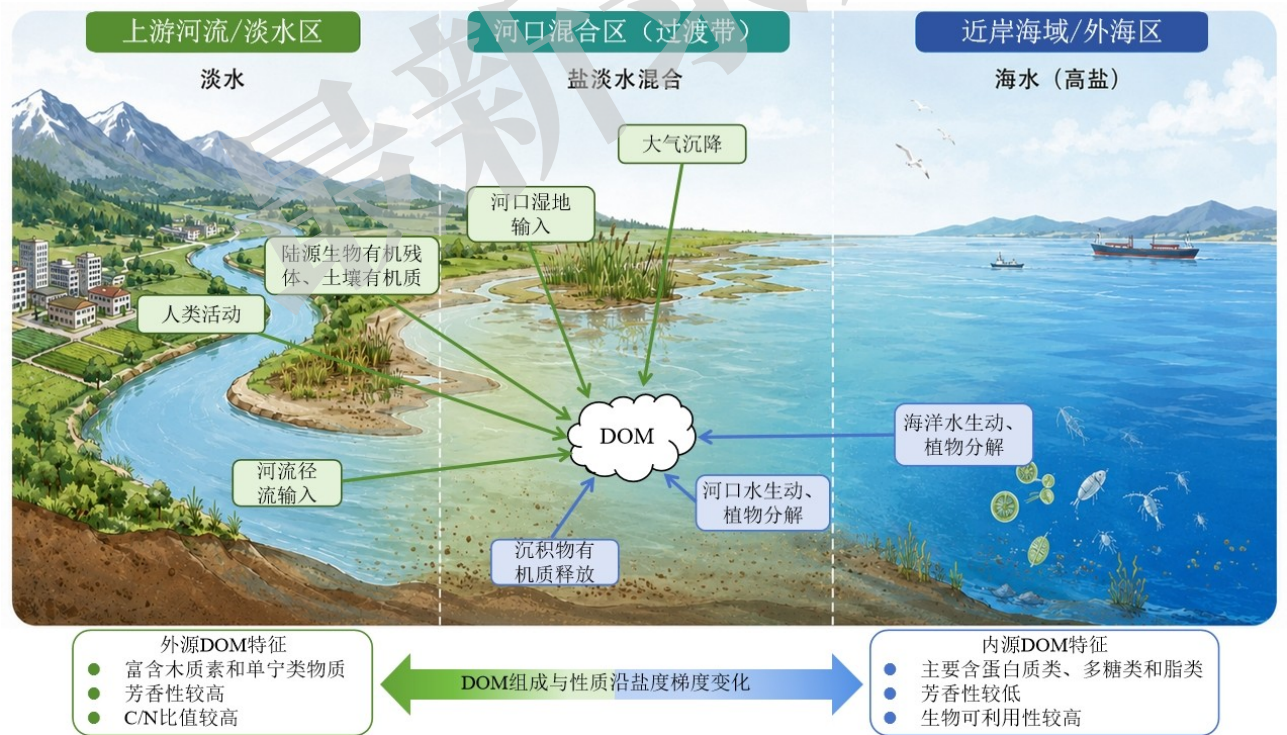


图 1 河口水体中 DOM 的来源

Fig.1 Sources of DOM in estuarine water

1.2 河口独特环境对 DOM 的调控

不同于河流、湖泊和远洋海域水体，河口水体 DOM 的最终组成并非源贡献的简单保守混合，而是在输送-混合过程中被河口的独特环境特征调控。盐度梯度是河口混合过程的核心环境特征，是调控 DOM 分子量、组成和分子结构的重要因素。河流淡水进入河口后，与海水混合导致离子强度迅速升高 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子浓度发生显著变化，这种盐度变化会通过电荷屏蔽、双电层压缩、阳离子桥联、分子构象变化等过程，改变 DOM 在溶解态、胶体态和颗粒态之间的分配以及 DOM 的组成和分子结构^[9,15]。当河流携带的陆源 DOM 进入河口的低盐度区域，陆源类腐殖质和芳香族化合物会发生絮凝作用，导致河口水体中 DOM 的分子量和芳香性降低^[16-17]。从分子结构角度看，高离子强度会增强电荷屏蔽，压缩 DOM 分子的双电层，使其构象变得更加卷曲和收缩，导致 DOM 部分内部的络合位点被屏蔽^[18]。

潮汐是河口的重要动力特征之一，其周期性涨落通过改变水团混合、停留时间、垂向交换和沉积物再悬浮过程导致河口 DOM 的浓度、来源和组成呈现出周期性的变化。涨潮期间，海水向河口上游推进，海源 DOM 和高盐海水进入混合区，陆源 DOM 受到物理稀释，同时盐度升高促进陆源类腐殖质和芳香族化合物发生絮凝沉淀，使得河口水体内源 DOM 的来源和组成占比增加；落潮阶段，淡水主导的径流将陆源 DOM 向海洋输送，使得河口水体中腐殖质类、木质素类和人为输入性 DOM 丰度增加，因此，潮汐作用引起的咸淡水通量周期性变化，不仅改变了水体 DOM 的组成，也使其腐殖化程度呈现出周期性差异^[19]。此外，潮汐湍流增强水体垂向混合，降低分层稳定性，促进沉积物发生不同程度的再悬浮和移动，导致沉积物中复杂 DOM 释放到水体中，增加河口水体 DOC 浓度以及 DOM 来源和组成的复杂性^[20]。

最大浑浊带区域是河口独有的高悬浮颗粒物区域，通过悬浮物吸附絮凝等方式，使得芳香族化合物从水体中去除，降低了浑浊区芳香族化合物的丰度^[21]。浑浊带区域也是淡水和海水混合的重要区域，河流径流输入的 DOM 在此区域受到物理稀释，使得浑浊带区域的 DOC 浓度和 DOM（尤其是类腐殖质和人为输入性 DOM）丰度均显著下降^[22]。另外，浑浊带区域浊度较高，DOM 的光化学降解被抑制，而细菌则因颗粒物提供的附着表面和营养盐而高度活跃，使得微生物对 DOM 的调控作用远超光化学作用^[23]。在长江口浑浊带区域观测到，浑浊带区域水体中多环芳烃和多酚的丰度升高，这可以归因于悬浮沉积物中 DOM 的物理或生物作用释放^[21]。

2 DOM 与重金属的结合行为、影响因素及其对重金属的调控

河口是陆源物质进入海洋前发生混合、转化和再分配的关键界面，其盐度梯度、潮汐扰动、最大浑浊带和水-沉积物高频交换等独特环境特征，使河口水体 DOM 与重金属的相互作用表现出高度复杂性。

2.1 DOM 与重金属的结合行为

河口水体 DOM 含有丰富的酚羟基、羧基、羰基、氨基、巯基等活性官能团，能够通过配位络合、离子交换、表面吸附和氧化还原介导等多种过程与重金属发生相互作用^[24]，调控重金属在环境中的迁移性、生物有效性和毒性（图 2）。根据作用方式，DOM 与重金属的相互作用主要包括络合作用和吸附作用两大类^[25-26]。其中，络合作用是 DOM 调控重金属环境行为的核心过程，河口水体 DOM 中的羧基、酚羟基和酮基等含氧官能团以及氨基、巯基等含氮、含硫官能团可通过提供电子对与重金属离子形成内层配位和外层配位络合物，降低游离重金属离子活度^[24,26]。不同重金属与 DOM 的络合能力并不相同，Elbe-Weser 河口研究显示，重金属与 DOM 的络合强度表现为 $\text{Cu} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Co}$ ，与 Irving-Williams 序列相吻合^[25]。除络合作用外，DOM 还可以通过疏水作用、氢键、范德华力等过程与重金属结合^[27]，尤其是在河

口高悬浮颗粒物环境中, DOM 可吸附于铁锰氧化物和黏土矿物表面, 形成有机-矿物复合体, 为重金属提供新的结合位点, 促进重金属在溶解态、胶体态和颗粒态之间转化。张磊等^[28]室内模拟数据显示, DOM 可以通过竞争吸附作用减弱铁氧化物对 As 和 Pb 的吸附, 将 As 和 Pb 重新释放到水体中。此外, DOM 是一个复杂的氧化还原体系, 其含有的羧基、醌类、多酚等基团可以作为电子穿梭体, 介导变价重金属的价态转化^[9]。例如, As(V)可以被腐殖酸或富里酸溶液还原为迁移性和毒性更大的 As(III)^[29]; DOM 可充当电子穿梭体的作用, As(III)具有提供电子的能力, 作为电子供体可将 DOM 还原, 获得电子的 DOM 则可还原水体中胶体相的 Fe(III), 此处 DOM 作为电子穿梭体实现了 As(III)和 Fe(III)之间的电子传递^[9,29]。

2.2 DOM 与重金属结合行为的影响因素

与湖泊、河流和远洋水体环境相比, 河口特殊的盐度梯度、潮汐扰动和最大浑浊带过程进一步强化了 DOM-重金属结合行为的复杂性。在低盐度区域, 大量疏水性、高分子量的陆源腐殖质发生聚集和絮凝, 同时将与陆源类 DOM 紧密结合的重金属从水相中清除, 转移至沉积相中^[13,30]。另一方面, 这一过程也改变了水相中 DOM 的组成和分子量, 使其更具亲水性和分子量更小的特征^[13,18]。同样的, 潮汐作用在改变河口水体中陆源和海源 DOM 贡献比例的同时, 也使 DOM 的组成和分子量等呈现出周期性差异^[19]。研究表明, 通常高分子量 DOM 主要由陆源芳香性腐殖质组成, 富含羧基和羟基等多齿配体, 易与重金属形成难溶性络合物; 而低分子量 DOM 则由微生物源的蛋白质/多糖组成, 具有氨基和羟基等单齿配体, 并具有更高的不饱和键丰度和极性取代基密度, 易与重金属结合形成溶解性络合物^[9,31]。不同分子量的 DOM 对不同重金属的结合能力有显著差异, Cu 趋向于和分子量<1 kDa 的 DOM 结合, 而 Pb 趋向于和分子量 1~2 kDa 的 DOM 结合^[32]。随着盐度升高, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子通过电荷屏蔽和竞争吸附改变 DOM 分子构象和结合位点, 导致重金属离子从 DOM 上解吸, 转化为游离离子或与氯离子形成无机络合物^[18]。河口最大浑浊带悬浮颗粒物浓度较高, DOM 可通过桥联作用促进重金属与颗粒物结合, 也可通过络合竞争降低重金属在颗粒物上的吸附, 两种过程共同决定重金属在水相、胶体相和颗粒相之间的分配^[18,33]。

此外, 河口水体中 pH 以非线性增加趋势趋近于海水值, 但在低盐度区域也曾观察到 pH 下降的现象^[18,33]。pH 的升高导致溶液中的酸离子浓度降低, DOM 开始溶解暴露出更多的酸性官能团, 发生去质子化过程^[9]。羟基的解离主要发生在碱性环境中 ($\text{pH}>8$), 并优先与 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Cu^{2+} 形成单齿配合物^[34]。在酸性条件下, 氨基基团质子化生成 $-\text{NH}_3^+$, 与金属阳离子产生静电排斥, 而在碱性环境下, 氨基基团则优先通过提供孤对电子给过渡金属 (如 Mo^{6+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+}) 形成强场配合物^[34-35]。因此, 河口 DOM 与重金属的结合行为并非单一络合作用, 而是由官能团络合、胶体结合和颗粒吸附等多过程共同驱动。

2.3 DOM 对重金属迁移性、有效性和毒性的调控

DOM 对重金属的迁移具有双重调控作用 (图 2)。一方面, DOM 与重金属进行络合可降低重金属离子被悬浮颗粒物和沉积物的吸附, 使更多的重金属以 DOM-重金属络合物的形式在水环境中进行长距离 (可达数千米) 迁移^[9,36]。另一方面, 在盐度升高和颗粒物丰富的区域, DOM 与金属 (铁、锰、铝) 氧化物、矿物胶体或悬浮颗粒物共絮凝可促进重金属沉降和河口截留, 降低重金属的入海通量^[37]。

DOM对重金属生物有效性具有重要调控作用（图2）。通常情况下，DOM通过络合作用降低游离重金属离子活度，从而降低重金属对水生生物的有效性^[38]。但经过一系列研究表明，生物体细胞表面结构和不同分子量DOM对重金属生物有效性的作用机理并非仅仅是DOM与生物体对重金属产生竞争作用，这一过程还受DOM的浓度、分子量和结构等因素影响^[39-40]。四个不同分子量DOM对生菜富集Cu的研究结果表明，分子量大于1 kDa的DOM能降低Cu对生菜的生物有效性，而大分子量小于1 kDa的DOM作用相反^[39]。不同结构特性的DOM对东海原甲藻（*Prorocentrum Donghaienses*）研究发现，在低Ni环境处理下，疏水性DOM可促进重金属Ni的生物可利用性^[40]。

DOM对重金属毒性的影响具有“双向性”，一方面，DOM络合重金属可降低游离态重金属离子浓度，从而减少水生生物对重金属的吸收并降低其毒性。DOM的浓度、来源和组分是影响重金属毒性的关键因素。不同DOM浓度（0~4 mg C/L）对磷虾（*Americamysis bahia*）富集Cu的研究表明，DOC在15 mg/L和25 mg/L条件下均能对磷虾产生保护作用，降低其慢性Cu中毒，且DOC在15 mg/L的保护效果显著高于25 mg/L^[41]。另一方面，DOM的来源和组分差异可能导致其保护效应明显不同，甚至在某些条件下增强重金属毒性。以富里酸和腐殖酸为主的陆源有机物比微生物源有机物具有更强的保护作用^[42]。而东海原甲藻（*Prorocentrum Donghaienses*）研究则发现，在高Ni环境中，疏水性DOM会增强重金属Ni的毒性^[40]。

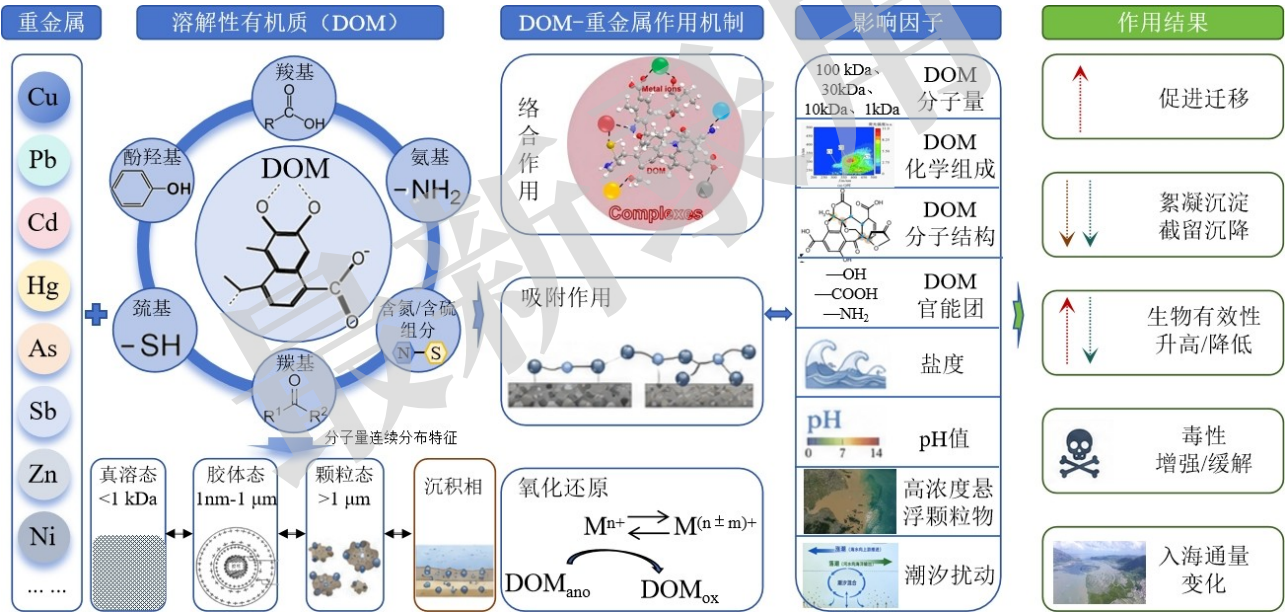


图2 DOM与重金属的作用机制、影响因素及其对重金属的调控

Fig.2 Mechanisms of interaction between DOM and heavy metals, influencing factors, and their regulation on heavy metals

3 DOM与重金属相互作用的表征方法

河口水体DOM与重金属相互作用涉及重金属浓度和形态以及DOM组分、官能团、分子量、配位数、化学键等多个方面。由于河口具有盐度梯度显著、潮汐扰动频繁、悬浮颗粒物浓度高以及水-沉积物交换强烈等特征，DOM-重金属结合过程具有高度的复杂性。因此，单一分析方法难以全面揭示河口DOM调控重金属迁移转化的机制，目前多采用联用技术对河口水体DOM-重金属的相互作用进行表征。

3.1 光谱学表征

目前,光谱学技术是河口 DOM-重金属相互作用研究中应用最广泛的方法,主要包括紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)、三维荧光光谱(EEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振光谱(NMR)等(表1)。该类方法主要用于解析 DOM 的来源、组成、芳香性和腐殖化程度以及和重金属的结合位点^[2,4-5]。

UV-Vis 和 EEM 技术能够快速表征河口 DOM 来源及环境转化过程。其中,光谱斜率(S_R)、荧光指数(FI)和生物指数(BIX)用来表征 DOM 的来源和降解程度信息,特征值($SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{260}$ 、 $SUVA_{280}$)和腐殖化指数(HIX)反映 DOM 的芳香性、分子量和腐殖化程度^[2,43]。然而,对于河口复杂环境,UV-Vis 技术检测复杂样品时易出现吸收峰重叠,无法提供分子结构信息;EEM 技术的信号强度易受 pH、温度、盐度等环境因素干扰,且在复杂基质中可能发生荧光猝灭或峰重叠现象,使测定结果不能完全反映真实的 DOM-重金属结合行为^[43]。

NMR 和 FTIR 技术作为分析 DOM-重金属相互作用的另两种重要手段,用于检测河口水体 DOM 的官能团和结构组成信息并用于分析 DOM 中与重金属发生相互作用的具体结构。NMR 通过 ^{13}C -NMR 和 1H -NMR 区分羰基碳、羧基碳、芳香基团碳以及羟基氢、氨基氢、羰基氢等结构信息^[44], FTIR 通过特征吸收峰识别酚羟基($-OH$, $3\ 400\ cm^{-1}$)、羧基(COO^- , $1\ 720\ cm^{-1}$)、芳香族($C=C$ 、 $C=O$, $1\ 640\ cm^{-1}$)、氨基($N-H$, $1\ 541\ cm^{-1}$)、脂肪族($C-H$, $1\ 455\ cm^{-1}$)、多糖类($C-O$, $1\ 142\ cm^{-1}$)等官能团^[45], DOM 与重金属结合后,其红外光谱官能团特征峰振动强度会降低,振动峰也会发生偏移,从而判断重金属潜在结合位点^[46]。然而,河口水体 DOM 具有高度复杂性, NMR 容易出现谱峰重叠和信号干扰^[44], FTIR 对水溶性样品的检测灵敏度较低,且主要提供官能团的定性或半定量信息^[47]。因此,两者在河口复杂水环境中的应用受到一定限制,更适合作为 DOM-重金属结合行为研究的辅助解析手段。

3.2 色谱学表征

河口水体 DOM 具有分子量连续分布的特征,不同分子量组分对重金属结合行为存在明显差异^[37]。尺寸排阻色谱(SEC)、亲水相互作用色谱(HILIC)、液相色谱-有机碳(LC-OCD)等方法根据分子尺寸差异对 DOM 样品进行分离^[48],然后利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)或高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱技术(HPLC-ICP-MS)对与 DOM 结合的重金属形态和浓度进行分析。SEC 技术常用于溶液中大分子的分离和相对分子量表征;HILIC 技术适用于传统反相色谱难以保留的强极性物质(如糖类、氨基酸等),覆盖分子量范围 50~1 000 Da;LC-OCD 技术只能提供 DOM 分类而非连续分布信息^[48-49],这些方法无法全面获得河口水体 DOM 分子量的连续分布信息。此外,粒级分离技术,如:切向流超滤分离技术(CFUF)、流场-流分离技术(FIFFF)、非对称场流分离技术(AF4),可对水体中颗粒态、胶体态和真溶态组分实现无破坏分离与富集,从而获得河口水体 DOM 分子量的连续分布信息^[50-51]。然而,分子量并不能完全代表 DOM 的反应活性,需要与光谱和质谱技术结合,避免仅依靠分子量判断 DOM-重金属结合能力。

3.3 质谱学表征

质谱技术的迅速发展为 DOM 分子结构的精细解析提供了强有力的技术支撑。稳定同位素质谱(SIMS)和傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)主要用于解析 DOM 分子组成与结构特征,为推断与重金属结合的组分提供依据。SIMS 技术可以测定河口水体 DOM 的 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 丰度以及总碳和总

氮的百分含量，不同介质具有不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 及 C/N 比值变化范围（图 3），可以识别出不同来源有机质对河口 DOM 组成的贡献^[52-53]，进一步判断不同来源 DOM 对重金属结合行为的潜在贡献。然而，SIMS 技术在河口 DOM-重金属结合行为研究中存在一定的局限。河口水环境中陆源、海源和人为来源 DOM 可能存在同位素信号重叠，导致来源解析存在不确定性。另外，SIMS 技术仅能反映出 DOM 的整体来源信息^[53]，难以解析其具体分子结构和金属结合位点。

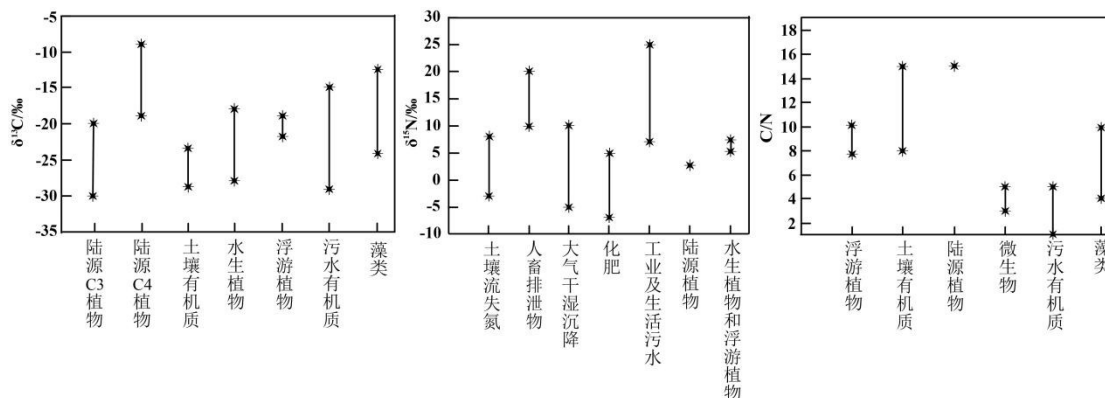


图 3 DOM 潜在来源的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 范围（改编自季宁宁等^[54]）

Fig.3 Ranges of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and C/N in different DOM sources

FT-ICR MS 技术具备极高的质量精度和分辨率（质荷比可达 10^6 级），能够从河口水体 DOM 中解析出数千至数万个有机化合物的精确分子式，是目前解析复杂 DOM 分子组成最先进的技术之一。通过 C、H、O、N、S、P 元素组成，H/C 和 O/C 比值，不饱和度（DBE），芳香性指数（ AI_{mod} ）以及碳氧化态（NOSC）等参数，对 DOM 分子结构、来源特征和反应活性进行分析^[14-15]。Zhang 等^[14]利用 FT-ICR MS 技术研究了珠江口沉积物中 DOM 分子结构对重金属迁移性和风险的影响，结果表明高芳香性和腐殖化水平、低生物可利用性的陆源 DOM 会促进重金属的迁移并增加其风险。Chen 等^[15]利用 FT-ICR MS 技术研究了极端洪水对长江河口水体 DOM 组成特征的影响，结果表明洪水期间引入了更多不稳定和更具活性的 DOM 分子，这些 DOM 分子大部分是杂原子化合物（CHON 和 CHOS）。FT-ICR MS 技术不能直接给出河口水体 DOM-重金属结合作用的直接证据，某一类 DOM 组分或 DOM 分子结构的变化并不能直接证明其参与和重金属的相互作用。此外，该技术存在成本高昂、样品前处理和数据分析复杂等问题，在很大程度上限制了该技术的广泛应用。

3.4 结合能力表征

DOM-重金属结合能力的定量评价是解析其环境行为和生态效应的关键。目前主要采用荧光猝灭法和竞争配体交换-吸附阴极溶出伏安法（CLE-ACSV）（表 1）。荧光猝灭法基于重金属加入后 DOM 荧光强度变化，通过 Ryan-Weber 模型或 Stern-Volmer 模型计算 DOM 与 Cu、As、Pb、Hg 等重金属的结合常数^[9]。然而，该方法获得的结合常数仅能反映具有荧光活性的 DOM 组分，易受盐度、颗粒物和胶体等因素影响^[9]。因此，在河口高盐度和高浊度环境中，基于荧光猝灭法获得的 DOM-重金属结合能力需要谨慎解释。相比之下，CLE-ACSV 能够测定天然水环境中重金属结合配体浓度和条件稳定常数，适用于 Cu、Fe 等金属有机络合能力的定量评价，其结果可为重金属形态模型和生态风险评估提供参数支持^[55-56]。然而在河口环境中该方法也存在一定局限，河口水体 DOM 来源复杂、配体类型多样，单一竞争配体难以完全模拟天然河口 DOM 体系；同时，悬浮颗粒物的吸附/解吸过程可能改变自由金属浓度，实验达到的平衡状态不能完全代表河口真实环境条件。

综上，河口水环境 DOM-重金属相互作用的研究已由单一的 DOM 来源识别逐步转向结构解析、结合能力测定和生态有效性评价的综合研究。不同方法所提供的信息具有明显差异：光谱学方法适合快速识别 DOM 来源、组分变化及与重金属结合的潜在组分；色谱和粒级分离技术有助于区分真溶态、胶体态和颗粒态 DOM，明确重金属的主要结合载体；稳定同位素质谱可用于追踪 DOM 来源及其与污染输入的关系；FT-ICR MS 能够从分子水平揭示 DOM 组成差异和潜在反应活性，但不能单独证明结合过程；荧光猝灭法和竞争配体法则更适合定量表征配体浓度、条件稳定常数和金属有机络合容量。在盐度梯度显著、潮汐扰动频繁、悬浮颗粒物丰富和水-沉积物交换活跃的河口环境中，单一技术往往难以有效区分 DOM 络合、无机配体竞争、颗粒吸附等过程对重金属行为的相对贡献。因此，未来研究应进行多技术联合验证，即以光谱方法识别 DOM 组分变化，以质谱技术解析分子结构和潜在结合位点，以竞争配体法获得定量络合参数，并结合粒级分离等技术验证重金属结合行为和生态效应。

表 1 河口 DOM-重金属相互作用表征方法及其指示意义

Table 1 Characterization methods of DOM-heavy metal interactions in estuarine water and their indicative significance

方法/指标	主要信息	河口环境应用	局限性
DOC、DON、DOP、总糖等	DOM 总量、含氮组分和生物可利用性	通量估算	难以解析来源和分子结构
UV-Vis	CDOM 丰度、分子量、芳香性和光降解程度	DOM 来源和混合过程	受无机吸收、浊度和端元变化影响，缺乏分子结构信息
EEM-PARAFAC	荧光组分、来源、腐殖化程度、结合响应	DOM 组分及重金属结合趋势分析	盐度、颗粒物影响明显
NMR、FTIR	DOM 主要官能团	官能团和结构组成信息	复杂样品易出现谱峰重叠和信号干扰，仅提供定性和半定量信息
稳定同位素	陆源/海源、自生源、污水源贡献	源解析、C/N 循环	端元重叠时解释不唯一
SEC、超滤等	颗粒态、胶体态（不同分子量组分）、真溶态	粒级分配、DOM-重金属胶体作用	膜吸附和操作定义差异较大
FT-ICR MS	元素组成、分子结构、芳香性、不饱和度	分子结构、组分筛选、活性评价	样品前处理选择性强、定量能力有限
荧光猝灭法	稳定常数	重金属结合能力定量	仅能反应具有荧光活性的 DOM 组分，易受盐度、颗粒物和胶体等因素影响
CLE-ACSV	配体浓度、结合常数	重金属结合能力定量	难以完全模拟天然河口 DOM 体系，易受颗粒物等因素影响

4 结论与展望

本文系统综述了河口水体 DOM 的来源、组成及河口独特环境对 DOM 性质的调控作用，阐明了 DOM 与重金属的结合行为、影响因素及其对重金属迁移性、生物有效性和毒性的调控机制，归纳了 DOM-重金属相互作用的主要表征方法及其适用性，主要结论为：1）河口 DOM 并非陆源与海源 DOM 的简单混合，而是在河口独特环境作用下持续重构的复杂有机体系。2）河口 DOM 通过配位络合、表面吸附、离子交换和氧化还原介导等方式与重金属发生相互作用；同时，盐度升高、二价阳离子桥联、悬浮颗粒物吸附和沉积物再悬浮等过程增强了河口 DOM-重金属结合行为的复杂性。3）河口 DOM 对重金属环境行为的调控具有双向性，其迁移性、生物有效性和毒性受到多过程的调控。4）由于河口 DOM-重金属相互作用的高度复杂性以及单一技术的局限性，多技术联合验证已成为该领域研究的发展趋势。

未来应重点加强河口 DOM 活性组分与重金属结合机制的定量表征，明确 DOM 分子结构、官能团组成、结合位点密度与重金属结合能力之间的关系。同时，深入解析盐度梯度、潮汐扰动和最大浑浊带等河口关键界面中 DOM、无机配体、悬浮颗粒物和沉积物共同作用下的重金属行为与效应。在方法上，开发适用于多组分复合体系的高分辨率分离与检测技术，研发基于人工智能的解析方法和预测模型，推动河口 DOM-重金属相互作用研究向动态预测方向发展。

参考文献

- [1] 刘静,郑丙辉,刘录三,等.重金属在河口区潮汐界面与盐度界面响应规律研究[J].环境科学,2016,37(8):2989-3000.
LIU J,ZHENG B H,LIU L S,et al.Response behaviors of heavy metals at tidal currents interface and salinity interface in the estuary area[J].Environmental Science,2016,37(8):2989-3000.
- [2] ZHANG S X,XU H C,LU K T,et al.New insights into pollution source analysis using receptor models:effects of interaction between heavy metals and DOM on source identification and apportionment in rivers across industrial city[J].Journal of Hazardous Materials,2025,484:136792.
- [3] 李可,唐常源,邓天龙,等.基于沉积柱的渤海湾金属垂向分布特征及来源分析[J].环境工程技术学报,2025,15(6):1831-1841.
LI K,TANG C Y,DENG T L,et al.Vertical distribution and source analysis of metals in Bohai Bay based on sedimentary cores[J].Journal of Environmental Engineering Technology,2025,15(6):1831-1841.
- [4] CHEN Z L,YI Y B,ZHANG H B,et al.Differences in dissolved organic matter molecular composition along two plume trajectories from the Yangtze River Estuary to the East China Sea[J].ACS Environmental Au,2024,4(1):31-41.
- [5] 吴函鸿,高思佳,刘婷婷,等.水环境溶解性有机质溯源与表征技术研究进展[J].环境工程技术学报,2024,14(2):474-486.
WU H H,GAO S J,LIU T T,et al.Research progress on tracing and characterization of dissolved organic matter in water environment[J].Journal of Environmental Engineering Technology,2024,14(2):474-486.
- [6] FANG Z M,WANG W X.Dynamics of trace metals with different size species in the Pearl River Estuary,Southern China[J].Science of the Total Environment,2022,807:150712.
- [7] HOSSE M,WILKINSON K J.Determination of electrophoretic mobilities and hydrodynamic radii of three humic substances as a function of pH and ionic strength[J].Environmental Science & Technology,2001,35(21):4301-4306.
- [8] ABDULLA H A N,MINOR E C,DIAS R F,et al.Transformations of the chemical compositions of high molecular weight DOM along a salinity transect:using two dimensional correlation spectroscopy and principal component analysis approaches[J].Geochimica et Cosmochimica Acta,2013,118:231-246.
- [9] YANG B,XU W L,ZHAO W K.Multi-scale mechanisms and environmental implications of dissolved organic matter-metal ions interactions in aquatic environments:a review[J].Water Research,2026,288:124563.
- [10] MENENDEZ A,TZORTZIOU M.Driving factors of colored dissolved organic matter dynamics across a complex urbanized estuary[J].Science of the Total Environment,2024,921:171083.
- [11] OSTERHOLZ H,KIRCHMAN D L,NIGGEMANN J,et al.Environmental drivers of dissolved organic matter molecular composition in the Delaware Estuary[J].Frontiers in Earth Science,2016,4:95.
- [12] NING C P,SUN S,GAO Y,et al.Characterization of natural and anthropogenic dissolved organic matter in the Yangtze River basin using FT-ICR MS[J].Water Research,2025,268:122636.
- [13] 泮枫敏,袁华茂,宋金明,等.胶州湾海水痕量金属-溶解有机质分配特征及其影响因素探讨[J].海洋学报(中文版),2020,42(12):1-13.
PAN F M,YUAN H M,SONG J M,et al.Size distribution characteristics and influence factors of trace metals in seawater of the Jiaozhou Bay[J].Acta Oceanologica Sinica,2020,42(12):1-13.
- [14] ZHANG L,WU Y C,LI P J,et al.Labile heavy metals in sediments controlled by terrestrial organic matter based on isotopic and molecular signatures in an anthropogenic estuary[J].Journal of Hazardous Materials,2025,499:140157.
- [15] CHEN Z L,ZHANG H B,YI Y B,et al.Dissolved organic matter composition and characteristics during extreme flood events in the Yangtze River Estuary[J].Science of the Total Environment,2024,914:169827.
- [16] ASMALA E,BOWERS D G,AUTIO R,et al.Qualitative changes of riverine dissolved organic matter at low salinities due to flocculation[J].Journal of Geophysical Research:Biogeosciences,2014,119(10):1919-1933.
- [17] JILBERT T,ASMALA E,SCHRÖDER C,et al.Impacts of flocculation on the distribution and diagenesis of iron in boreal estuarine sediments[J].Biogeosciences,2018,15(4):1243-1271.
- [18] MOSLEY L M,LISS P S.Particle aggregation,pH changes and metal behaviour during estuarine mixing:review and integration[J].Marine and Freshwater Research,2020,71(3):300-310.

- [19] 蒋森,刘勇,朱宇轩,等.大沽河感潮河段溶解有机质来源组成的潮汐变化及调控因素分析[J].环境科学学报,2025,45(1):248-261.
- JIANG S,LIU Y,ZHU Y X,et al.Tidal changes and influencing factors of dissolved organic matter source and composition in the tidal reach of Dagu River[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2025,45(1):248-261.
- [20] 朱伟健,沈芳,洪官林.长江口及邻近海域有色溶解有机物(CDOM)的光学特性[J].环境科学,2010,31(10):2292-2298.
- ZHU W J,SHEN F,HONG G L.Optical characteristics of colored dissolved organic material(CDOM)in Yangtze Estuary[J].Chinese Journal of Environmental Science,2010,31(10):2292-2298.
- [21] ZHOU Y P,HE D,HE C,et al.Spatial changes in molecular composition of dissolved organic matter in the Yangtze River Estuary:implications for the seaward transport of estuarine DOM[J].Science of the Total Environment,2021,759:143531.
- [22] 王安月,张凯,何丁,等.夏季长江口水体可溶性有机质组成的空间分布特征及其控制因素[J].地球化学,2021,50(3):317-328.
- WANG A Y,ZHANG K,HE D,et al.Spatial distribution and controlling factors of dissolved organic matter composition in the Yangtze Estuary in summer[J].Geochimica,2021,50(3):317-328.
- [23] 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.
- [24] YU B X,LIU D P,YAO Z P,et al.Complexation between copper(II)-dissolved organic matter shows heavy metal pollution in large-scale estuaries in the north-west Pacific[J].Communications Earth & Environment,2025,6:832.
- [25] KSIONZEK K B,ZHANG J,LUDWICHOWSKI K U,et al.Stoichiometry,polarity,and organometallics in solid-phase extracted dissolved organic matter of the Elbe-Weser estuary[J].PLoS One,2018,13(9):e0203260.
- [26] SHI Z Q,WANG P,PENG L F,et al.Kinetics of heavy metal dissociation from natural organic matter:roles of the carboxylic and phenolic sites[J].Environmental Science & Technology,2016,50(19):10476-10484.
- [27] YE Q T,WANG P,LIANG Y Z,et al.Modeling the equilibrium and kinetics of heavy metals reactions with dissolved organic matter[J].Applied Geochemistry,2025,181:106300.
- [28] 张磊,宋柳霆,郑晓笛,等.溶解有机质与铁氧化物相互作用过程对重金属再迁移的影响[J].生态学杂志,2014,33(8):2193-2198.
- ZHANG L,SONG L T,ZHENG X D,et al.The remobilization of heavy metals influenced by interaction of DOM and iron oxides[J].Chinese Journal of Ecology,2014,33(8):2193-2198.
- [29] PALMER N E,FREUDENTHAL J H,von WANDRUSZKA R.Reduction of arsenates by humic materials[J].Environmental Chemistry,2006,3(2):131.
- [30] LOUIS Y,GARNIER C,LENOBLE V,et al.Kinetic and equilibrium studies of copper-dissolved organic matter complexation in water column of the stratified Krka River estuary (Croatia)[J].Marine Chemistry,2009,114(3/4):110-119.
- [31] LIU M X,HAN X K,GUO L D,et al.Role of molecular weight-dependent spectral properties in regulating Cu(II) binding by dissolved organic matter from different sources[J].Science of the Total Environment,2023,873:162246.
- [32] 石陶然,吴福勇,于涛,等.分子量和浓度梯度对溶解性有机质结合重金属的影响[J].环境科学与技术,2017,40(2):1-8.
- SHI T R,WU F Y,YU T,et al.Molecular weight and concentration influenced dissolved organic matter complexation with heavy metals[J].Environmental Science & Technology,2017,40(2):1-8.
- [33] XIE M W,WANG W X.Contrasting temporal dynamics of dissolved and colloidal trace metals in the Pearl River Estuary[J].Environmental Pollution,2020,265:114955.
- [34] HE X S,XI B D,ZHANG Z Y,et al.Composition,removal,redox,and metal complexation properties of dissolved organic nitrogen in composting leachates[J].Journal of Hazardous Materials,2015,283:227-233.
- [35] HU Q,LOU M X,WANG R G,et al.Complexation with metal ions affects chlorination reactivity of dissolved organic matter:structural reactivities of emerging disinfection byproducts[J].Environmental Science & Technology,2024,58(31):13890-13903.
- [36] 王宇琴.不同来源溶解性有机质(DOM)组成特征对结合 Hg(II)能力的影响[D].重庆:西南大学,2022.
- [37] LU Y X,PAN D W.Spatial distribution,compositional pattern,and source apportionment of colloidal trace metals in the coastal water of Shandong Peninsula,northeastern China[J].Marine Pollution Bulletin,2024,203:116445.

- [38] 寇兵,袁英,惠坤龙,等.垃圾渗滤液中溶解性有机质与重金属络合机制研究现状及展望[J].环境工程技术学报,2022,12(3):851-860.
- KOU B,YUAN Y,HUI K L,et al.Current research situation and prospect of the complexation mechanism between dissolved organic matter and heavy metals in landfill leachate[J].Journal of Environmental Engineering Technology,2022,12(3):851-860.
- [39] WANG X D,CHEN X N,LIU S,et al.Effect of molecular weight of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper to lettuce[J].Journal of Environmental Sciences,2010,22(12):1960-1965.
- [40] CHANG S H,HUANG X G,JIA L P,et al.Responses of nickel bioavailability and toxicity of *Prorocentrum* Donghaienses to dissolved organic matter (DOM) fractions incubated in urea[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2022,243:114017.
- [41] NASIR R.Effects of salinity and dissolved organic matter on Cu toxicity to *Americamysis bahia* in Estuarine environments [D].Waterloo:Wilfrid Laurier University,2014.
- [42] LUIDER C D,CRUSIUS J,PLAYLE R C,et al.Influence of natural organic matter source on copper speciation as demonstrated by Cu binding to fish gills,by ion selective electrode,and by DGT gel sampler[J].Environmental Science & Technology,2004,38(10):2865-2872.
- [43] 田永壮,杜韶光,宋广清,等.UV-Vis 与 3D-EEM 联用在 DOM 研究中的应用[J].环境工程技术学报,2026,16(3):1127-1136.
- TIAN Y Z,DU S G,SONG G Q,et al.Application of combined UV-Vis and 3D-EEM techniques in DOM research[J].Journal of Environmental Engineering Technology,2026,16(3):1127-1136.
- [44] SIMPSON A J,MCNALLY D J,SIMPSON M J.NMR spectroscopy in environmental research:from molecular interactions to global processes[J].Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,2011,58(3/4):97-175.
- [45] FAKOUR H,LIN T F.Experimental determination and modeling of arsenic complexation with humic and fulvic acids[J].Journal of Hazardous Materials,2014,279:569-578.
- [46] YU Z Z,WEI C Y,YANG F,et al.Colloids fractionation and characterization of arsenic (As) and dissolved organic matter (DOM) in surface water around a closed arsenic mine[J].Journal of Hazardous Materials,2025,487:137094.
- [47] ABDULLA H A N,MINOR E C,DIAS R F,et al.Changes in the compound classes of dissolved organic matter along an estuarine transect:a study using FTIR and ¹³C NMR[J].Geochimica et Cosmochimica Acta,2010,74(13):3815-3838.
- [48] RUTLIDGE H,MCDONOUGH L K,LOUDONE P,et al.Characterisation of groundwater dissolved organic matter using LCOCd:implications for water treatment[J].Water Research,2021,188:116422.
- [49] WOODS G C,SIMPSON M J,KOERNER P J,et al.HILIC-NMR:toward the identification of individual molecular components in dissolved organic matter[J].Environmental Science & Technology,2011,45(9):3880-3886.
- [50] ZHOU Z Z,STOLPE B,GUO L D,et al.Colloidal size spectra,composition and estuarine mixing behavior of DOM in river and estuarine waters of the northern Gulf of Mexico[J].Geochimica et Cosmochimica Acta,2016,181:1-17.
- [51] WANG W H,CHEN M,GUO L D,et al.Size partitioning and mixing behavior of trace metals and dissolved organic matter in a South China estuary[J].Science of the Total Environment,2017,603:434-444.
- [52] CARNEIRO L M,DO ROSÁRIO ZUCCHI M,DE JESUS T B,et al. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and TOC/TN as indicators of the origin of organic matter in sediment samples from the estuary of a tropical river[J].Marine Pollution Bulletin,2021,172:112857.
- [53] WEN Z D,SONG K S,LIU G,et al.Characterizing DOC sources in China's Haihe River basin using spectroscopy and stable carbon isotopes[J].Environmental Pollution,2020,258:113684.
- [54] 季宁宁,刘永,王圣瑞.洱海悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳氮同位素来源特征及水质指示意义[J].湖泊科学,2022,34(1):118-133.
- JI N N,LIU Y,WANG S R.The sources characteristics of stable isotope organic carbon and nitrogen in suspended particles and surface sediments in Lake Erhai and their water quality implications[J].Journal of Lake Sciences,2022,34(1):118-133.
- [55] NDUNGU K.Model predictions of copper speciation in coastal water compared to measurements by analytical voltammetry[J].Environmental Science & Technology,2012,46(14):7644-7652.
- [56] BUCK K N,MOFFETT J,BARBEAU K A,et al.The organic complexation of iron and copper:an intercomparison of competitive ligand exchange-adsorptive cathodic stripping voltammetry (CLE-ACSV) techniques[J].Limnology and Oceanography:Methods,2012,10(7):496-515.