

净水技术前沿与热点综述

刘稜, 方逸川, 孙孝龙. 基于三维荧光光谱-平行因子分析(EEM-PARAFAC)的有机质研究进展[J]. 净水技术, 2022, 41(10): 7-16,185.

LIU L, FANG Y C, SUN X L. Research progress of organic matter based on three-dimensional fluorescence spectroscopy-parallel factor analysis (EEM-PARAFAC)[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(10): 7-16,185.



扫我试试?

基于三维荧光光谱-平行因子分析 (EEM-PARAFAC) 的有机质研究进展

刘 稜, 方逸川, 孙孝龙*

(西南林业大学湿地学院, 国家高原湿地研究中心, 云南昆明 650224)

摘 要 三维荧光光谱-平行因子分析(EEM-PARAFAC)不仅具有三维激发-发射矩阵(EEM)成本低廉、灵敏度高和分析迅速等优点,且拥有更系统和全面地解释数据和分析数据能力,被广泛用于天然有机质(NOM)分析的相关研究中。EEM-PARAFAC可快速对污染物的来源进行追踪和判定,文中综述了有机质的来源、分子结构和组成成分几个方面,通过分析对比,认为能够从分子结构和官能团层次获得有机质降解、有机质吸附络合规律,这对外界环境变化、动植物生长、污染物去除等方面的研究有指导意义,具有广泛的应用前景。

关键词 天然有机物 溶解性有机物 来源 结构 降解 吸附络合

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)10-0007-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.10.002

Research Progress of Organic Matter Based on Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy-Parallel Factor Analysis (EEM-PARAFAC)

LIU Leng, FANG Yichuan, SUN Xiaolong*

(School of Wetland, Southwest Forestry University, National Research Centre for Plateau Wetland, Kunming 650224, China)

Abstract Three-dimensional fluorescence spectroscopy-parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) not only has the advantages of low cost of three-dimensional excitation emission matrix(EEM), high sensitivity and rapid analysis, but also has the ability to interpret and analyze data more systematically and comprehensively. It is widely used in the related research of natural organic matter (NOM) analysis. EEM-PARAFAC can quickly track and determine the source of pollutants. This article reviews the sources, molecular structure and composition of organic matter. Through analysis and comparison, it is believed that organic matter degradation and organic matter can be obtained from the molecular structure and functional group level. The law of adsorption and complexation has guiding significance for the study of changes in the external environment, the growth of animals and plants, and the removal of pollutants, and has a wide range of application prospects.

Keywords natural organic matter (NOM) dissolved organic matter (DOM) source structure degradation adsorption complexation

[收稿日期] 2021-04-26

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31860126);国家自然科学基金地区项目(41463012);云南省教育厅自然科学基金(2022J0524);云南省高校土壤侵蚀与控制重点实验室资助项目(202105AG070002)

[作者简介] 刘稜(1995—),女,硕士,研究方向为水体天然有机质,E-mail:709099040@qq.com。

[通信作者] 孙孝龙,男,博士,研究方向为水污染控制和天然有机质环境行为,E-mail:sunxl96@gmail.com。

天然有机质(NOM)是广泛存在于自然界中的一种混合物,主要由动植物残体的分解、降解等作用形成。普遍认为 NOM 是具有羧基、酚基、芳香基、酚羟基、脂肪链和苯环等活性官能团的混合物^[1]。NOM 分为腐殖质和非腐殖质两类:腐殖质分为富里酸、胡敏素和胡敏酸;而非腐殖质则包括糖类、纤维素、蛋白质等^[1]。在水体和土壤中成分以腐殖质为主,占据该两种生态系统中总有机质的 50%~80%^[2]。腐殖质具有如酚基、氨基、羧基和硫醇基等官能团,可与金属离子、离子性、极性有机化合物发生作用,改变形态和分布情况,参与营养元素循环^[3]。NOM 的结构、来源和化学组成十分复杂,所以常常通过研究含有羧基、苯酚、烯醇、醇、羰基、氨和硫醇等氮氧硫官能团的芳香族和脂肪族有机化合物的异质混合物溶解性有机物(DOM)来表征 NOM 的性质。在环境中扮演着不可或缺角色的 DOM,该物质的复杂组成成分、化学结构、不同来源和浓度差异等性质特征的变化都会对生态系统和该物质的去除效率造成影响,并对过程中可能会产生致癌副产物的多种处理工艺等方面息息相关,是毒理学、生态学、环境质量标准、污染控制与治理工程等研究十分关注的问题,因此,对有机质相关的研究是目前科研工作的一大热点^[4-5]。

三维激发-发射矩阵(EEM)是一种操作简单、消耗量小、成本低廉、分析迅速、灵敏度高的技术,但是单独使用 EEM,则会出现荧光峰叠加、同类荧光峰的位置不同、无法识别等局限问题。Stedmon 等^[6]最早提出可有效识别 EEM 中信息成分并追踪它在环境中行为的平行因子分析方法(PARAFAC),如式(1)。

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + \varepsilon_{ijk} \quad (1)$$

$$i = 1, \dots, I; j = 1, \dots, J; k = 1, \dots, K$$

其中: F ——荧光因子数;

x_{ijk} ——第 i 个样品在发射波长(E_m) j 和激发波长(E_x) k 处的荧光强度;

ε_{ijk} ——模型残差;

a_{if} ——负载矩阵 A 中的元素;

b_{jf} ——负载矩阵 B 中的元素;

c_{kf} ——负载矩阵 C 中的元素。

a_{if} 与样品 i 中 f_{th} 分析物的浓度(例如摩尔)成

正比。 b_{jf} 与 f_{th} 分析物在发射波长 j 处的荧光量子效率(作为荧光发射的吸收能量的分数)线性相关。因此,具有典型元素 b_{jf} 的矩阵是 f_{th} 分析物的发射光谱的估计,直至达到标度。同样, c_{kf} 与在激发波长 k 下的比吸收系数(例如摩尔吸收率)线性成比例。 F 定义了模型中组件的数量,残差矩阵 ε_{ijk} 代表了模型未考虑的可变性。通过最小化残差平方和的过程找到模型^[6]。该模型是通过交替最小二乘法最小化残差平方和来计算的。

多项研究表明,该方法可以去除散射峰所影响的光谱区域,如将瑞利峰以下的 EEMs 区域设为 0, 通过从样品光谱中减去 Milli-Q 水光谱来去除拉曼效应区域。对高残差值和杠杆值的样本采用非负性约束,将高残差值和杠杆值剔除为离群值,再进一步分析前应通过离群值函数去除^[7]。通过残差分析、半剖分分析、随机初始化和目视检测各组分的光谱形状,验证最优荧光 DOM 组分的数量^[4]。现可使用 Matlab 上的 DOM Fluor 工具箱、efc 平台等可进行 PARAFAC^[6-7]。

三维荧光光谱-平行因子分析(EEM-PARAFAC)集成了 EEM 经济、高效、选择性好、灵敏度高且不破坏样品结构等诸多优点。该方法不仅解决了单独使用 EEM 出现的弊端,同样还拥有了 PARAFAC 化繁为简的特点,将大量的样本数分解成单个的荧光成分,从而确定独立荧光成分的强度和位置,还可用因子得分比值替代 EEM 中峰强度比值对水体进行空间区域的特征分析^[8]。因此,EEM-PARAFAC 拥有更系统和全面解释数据和分析数据的特有优势,易于分析 DOM 的结构组成等,有着非常广阔的应用前景。本文通过归纳和总结 EEM-PARAFAC 表征 DOM 的来源、结构、降解和吸附络合的相关研究,为未来该研究的进一步发展提供数据参考。

1 有机质来源

通过分析、研究和表征环境污染的源头、源强及类别,为有效全面地了解和深入研究污染的环境行为特性、生态系统的维持稳定及影响、污染的控制修复治理提供基础理论依据。

利用 EEM-PARAFAC 方法,发现不同土地利用类型、地区、时期、用途来源的 DOM 等,都会导致其中的结构和性质的不同。例如,两种不同土地类型

来源的有机质差异较大,森林和湿地沉积物相比较之下,森林土壤中 DOM 的芳香性、疏水性分数和分子大小更高,原生源沉积物比具有陆地腐殖质样物质的土壤中类蛋白组分更高(与低聚缩芳烃结构和高含氧官能团有关)^[5];例如,不同植物来源的藻类为主的沉积物和大型植物为主的沉积物,藻类为主的沉积物中 DOM 类蛋白质物质多于大型植物为主的沉积物中的 DOM (C 峰强度较低的藻类衍生 DOM 具有高蛋白低腐殖质的特征)^[9];例如,不同产生来源的 DOM,水中陆生源 DOM 含有的芳环结构多于自生源 DOM,其腐殖化程度、芳香性、疏水性高^[10];例如,不同地区的土壤,黑龙江黑土、四川紫土和浙江红土的 DOM 腐殖质样物质较多,贵州黄土和广东、广西红土的芳香度较低,微生物源蛋白样成分 C3 比例较高^[4];例如,不同时期的来源,冬季 DOM 中的类色氨酸主要来源陆地和长江口,夏季海

水输入增多,光化学降解增多,微生物利用活性有机物增加,类腐殖质 C4(峰值 M)发生明显变化等^[11],不同的来源导致 DOM 的分子结构千差万别。EEM-PARAFAC 方法涉及荧光 EEMS 采集、数据处理和 PARAFAC 拟合两种算法,两种算法都是根据荧光组分(荧光团)的相对组成生成指纹^[12]。通过绘制得分矩阵,将成分得分相似的水样分组,可对不同来源水样进行客观分类。该方法相比较现在大量使用的稳定同位素分析方法而言,虽无法溯源至具体某一种物质,但 EEM-PARAFAC 分析方法不必对各污染源与污染地点的物质进行比对、追踪和分析校对,就可将污染物的来源方向判定清楚,之后通过有针对性地使用同位素等其他方法进行定向追踪,可大大节省了时间和精力成本。表 1 为 EEM-PARAFAC 分析 DOM 后得到几种来源的组分情况。

表 1 荧光光谱参数描述
Tab. 1 Description of Fluorescence Spectrum Parameters

组分(自定义)	$E_x(\text{nm})/E_m(\text{nm})$	物质	说明	文献
C1	320/410	土壤腐殖质	湿地、农田	[13]
C1	250/450(480)	UV 类腐殖质	森林、湿地	[14]
C1	270/460(447)	类腐殖质	植物和动物物质的分解	[5,9]
C1	230(325)/410~430	类腐殖质	天然衍生有机质和海洋水样(垃圾渗滤液特有)	[14]
C1	240(255)/425	UVC 类腐殖质	湿地、森林(植物和土壤衍生的高分子化合物)	[13]
C1	270/480	UVA 类腐殖质	植物、土壤、淡水(高分子量芳香族)	[13]
C2	250(320)/400	类富里酸	陆地淡水	[15]
C2	220(260)/500	类富里酸	分子量较小的亲水性组分组成	[13]
C2	260(360)/450	类腐植酸	陆源,长波类腐殖质类物质	[15]
C3	280/330	类色氨酸	工业废水污染,居民生活区污水	[15]
C3	230(280)/346	类色氨酸	生物有机化合物的生产	[5]
C3	200/300(420)	类酪氨酸		
C3	260/380	未知	浮游生物和水体微生物所产生	[15]
C3	240(275)/302	酪氨酸	微生物源	[13]
C4	240(300)/330(350)	蛋白质	/	[14]
C4	300/338	类蛋白	游离或结合氨基酸组成	[13]

未来通过对不同来源数据(土壤、河流、废水、生物粪便、雨水等)的不断补充,EEM-PARAFAC 方法已被广泛应用于土壤和水体的研究中,且因其易于实时监测,未来将逐渐成为各方面辨别污染物来源的便捷方法之一,通过查询数据库得知有机质的

主要来源和未来应重点关注区域内的治理方向。

2 DOM 分子结构

荧光强度和荧光峰都与结构之间关系密切,而荧光峰、荧光强度又与性质和活性官能团密切相关,所以结构的研究有利于进一步了解和解析 DOM 在

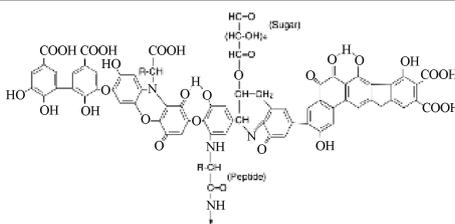
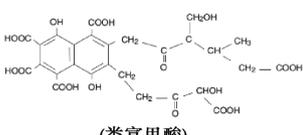
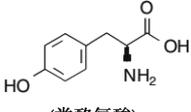
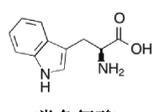
整个环境中的迁移转化及作用机理和规律,进而研究多种物质与 DOM 相互作用,深入了解 DOM 在环境中的变化行为,为今后的相关环境研究和修复提供科学依据。

利用 EEM-PARAFAC 对 DOM 分子结构的研究

已被广泛使用,因 EEM-PARAFAC 不仅可分离出荧光峰的种类,同时还可确定荧光峰的强弱,跟踪芳香族胡敏酸分子的分子大小变化,从而对 DOM 进行定性和定量的分析。通过 EEM-PARAFAC 技术,DOM 在结构上的部分相关研究如表 2 所示。

表 2 EEM-PARAFAC 在 DOM 有关结构方面的相关研究

Tab. 2 Related Researches of EEM-PARAFAC Referring in DOM Structure

组分 (自定义)	E_x (nm)/ E_m (nm)	描述	说明(产生)	结构(基团)	分子式 ^[16]
C1	350~440/430~510 ^[17]	类腐植酸	表征腐殖化程度,物质分子量大,易光降解,生物可利用性差	代表一些由微生物降解产生的芳香类蛋白类结构的荧光基团	
C1	290~310/400~450 ^[18]	类腐植酸	类富里酸转化形成		(类腐植酸)
C2	230 ~ 260 (270)/370 ~ 460 ^[18] ; 250 ~ 260/380 ~ 480 ^[10] ; 230 ~ 270/370 ~ 460 ^[19]	UVC 类腐植质 (类富里酸)	分子量较小的、高荧光效率的有机物且有抗光解性	类羰基、类羧基、酚类,芳香性较弱	
C2	320 ~ 360/420 ~ 460 ^[20] ; 365/450 ^[21] ; 270/460 ^[5]	UVA 类腐植质 (类富里酸)	分子量较大、相对稳定的有机物质	相对稳定的芳香性和疏水性结构	(类富里酸)
C2	310/390 ^[21] ; 330 (230)/420 ^[22]	类腐植质(海洋、湖泊)	细菌降解,藻类产生	类羰基、类羧基、酚类	
C3	270 ~ 280/300 ~ 312 (350) ^[10]	类蛋白质(类酪氨酸)	微生物活动,异养生物代谢产生的 DOM	羧基官能团和 DOM 的芳环氨基酸结构	(类酪氨酸)
C3	(225) 275 ^[19] /340 (350) ^[5]	类蛋白质(类色氨酸)	多酚类物质		

随着环境、来源等外界条件的改变和影响,DOM 各组分中的结构与成分都会发生一定的改变,从而致使 DOM 显现出不同的性质。例如,腐殖质分子在碱性溶液中呈现出线性结构,暴露出许多别的试验中未检测到的荧光基团^[23];城市区域 DOM 以类腐植质物质为主,占比达到 61.3%,而城乡结合区域由于受到更多的生活污水排放的影响,类蛋白质物质的比例最高,为 59.4%(羧基官能团、芳环氨基酸和芳香结构的占比差异,芳香结构在某种程度上可打破 $\pi^* \rightarrow \pi$ 转变等)^[24]。这一系列的影响改变了分子结构,而分子结构的不同又会造成波长的蓝移和红移、荧光强度的强弱变化的不同以及荧光峰的不同等。反之,也可通过荧光峰的不同、荧光强度的不同、波长位移的变化,推理出分子结构的变化。

通过观察光谱中各组分的波长,会发现光谱中常常出现从较长的波长区域逐渐移到较短的波长区域(蓝移),从较短的波长区域逐渐移到较长的波长区域的现象为红移现象,对此类现象的解释有:发射波长发生红移,表明分子量和共轭部分增加,但具有脂肪族部分的 $\pi-\pi$ 系统较少或共轭系统较少^[25];色氨酸残基被蛋白质包裹时,发射光谱可能发生蓝移^[25-26];微生物荧光峰发生蓝移,是因为一些芳香环被酸和碱分解、转化为更小的片段^[23]。前人早已经归纳得出蓝移和红移是因为羧基、羰基、氨基、烷氧基等官能团含量的增多或减少。蓝移和稠环芳烃的分解、减少和大转小分子的结构相关(线性结构变成非线性结构、荧光波长变短、 π 电子系统的减少、羰基、羟基和氨基等官能团的消失、链状结构及芳香环上共轭基团的减少等);而红移则是与分子量^[4]、

芳香性^[27]、共轭部分^[25]和特定荧光基团(羰基、羧基、羟基和氨基等)等部分的增加相关。

对于荧光强度,以羟基、甲氧基、氨基等低芳香性和刚性、共平面性结构为主的相对分子质量小的 DOM 产生的荧光强度较强,反之,分子结构以羧基、羰基等吸电子基团为主的相对分子质量大的 DOM 产生的荧光强度较弱。而对于荧光峰,部分研究表明 $E_m < 380 \text{ nm}$ 的荧光峰是基于含苯环的荧光团(如羟基和氨基), $E_m > 380 \text{ nm}$ 的荧光峰则是基于多环芳族的结构^[26]。此外,也有研究表明不同波长的荧光峰与 DOM 中各组成成分有关,例如较短的激发和发射波长荧光峰与简单的芳香蛋白质类物质有关(酪氨酸),较长激发波长和短发射波长荧光峰与溶解性微生物代谢产物有关(类酪氨酸、类色氨酸、类蛋白质等),长激发和发射波长荧光峰与类腐植酸

有关,短激发波长和长发射波长荧光峰与类富里酸物质有关等^[27-29]。

分子结构是导致 DOM 各种反应的关键因素,通过针对 DOM 的分子结构特质,可将物质表面的峰值及荧光强度等参数变化、本身所具有的特征与内在结构变化相结合,从而进一步深入挖掘 DOM 分子结构与其他功能特征变化之间所存在的相关性及差异性^[27-29]。

3 DOM 降解

DOM 的降解对环境中的诸多污染物的降解具有一定的影响作用,也是 NOM 生物地球化学循环研究的关键,探究 DOM 降解机理和影响因素,对人类生存发展和环境保护以及为建立合理的生态风险评估和相关污染物的防控措施具有重要意义。光降解和生物降解举例如表 3 所示。

表 3 EEM-PARAFAC 在 DOM 降解研究的应用
Tab. 3 Application of EEM-PARAFAC in DOM Degradation Researches

降解类型	变量	$E_x(\text{nm})/E_m(\text{nm})$	成分	组分	说明	文献
光降解	光种类	255(345)/498	陆地类腐殖质组分	C2	C2 和 C3 为代表的外来 DOM 比以 C5 为代表的本地 DOM 表现出更强的光反应性,可见光对 C3 的降解作用不大,紫外光对 C3 降解大,C2 和 C5 与 C3 完全相反	[30]
		250(325)/438	陆地类腐殖质组分	C3		
		275/330	色氨酸组分	C5		
	辐射次数	500/520	废水衍生组分	C6	荧光强度随辐照次数的增加而降低;具有长波长的 C6 尤其表现出快速的光降解	[31]
	光照时长	350/430	类腐殖质组分 类色氨酸	C2	C2 和 C4 的荧光强度水平相似,但 C2 随着照射时间的延长而下降的速度要强于 C4	
		280/340		C4		
	来源	280(370)/500	陆地类腐殖质 典型类腐殖质 微生物类腐殖质	C1	降解速率:C1(具有更大的结构凝缩度和更大的分子尺寸)>C2 类腐殖质>C3(微生物类腐殖质),优先去除结构较浓缩或较大的 NOM 成分(通过 $\pi-\pi$ /疏水相互作用对催化剂表面有更大的吸附亲和力)	[32]
		260(325)/445		C2		
		290/410		C3		
	生物降解	有氧和厌氧;温度	300~400/245~285	内源类色氨酸 类蛋白 高分子量 UVC 类腐殖质 类腐殖质	C1	氧气浓度越高,生物降解 DOM 的 C1 和 C2 组分越强,C3 和 C4 的积累速率和积累量越强;虽然升温会增加 DOM 的腐殖化程度,芳香物质增加,抑制生物的可利用性,但同时微生物的活性随之增加,造成生物降解速率随温度的增加而增加
270(360)/450			C2			
280/340			C3			
200(310)/400			C4			
来源		280(220)/320	内源蛋白质类色氨酸 内源蛋白质类酪氨酸 陆源输入及浮游植物降解释放的类腐殖质	C1	藻源性 DOM 以类色氨酸组分为主,草源性 DOM 则以类酪氨酸组分 C3 为主,但细菌降解藻源性 DOM 类色氨酸最为明显	[34]
		270(220)/357		C2		
		275(220)/304		C3		
		290(220)/395		C4		
成分		235/400	类富里酸 类蛋白质中的酪氨酸组分 类蛋白质中的色氨酸组分 类腐植酸	C1	降解速率为类蛋白质中的酪氨酸组分 C2 > 类蛋白质中的色氨酸组分 C3 > 类富里酸 C1 > 类腐植酸 C4	[35]
		235(302)/265		C2		
	235(275)/330	C3				
	265(365)/460	C4				

自然界中,DOM 的降解主要可分为生物降解和光降解两种降解方式。二者都是对 DOM 进行降解,但相较而言,光降解 DOM 的降解速度和芳香度

的还原速度都强于生物降解^[36]。

DOM 的生物降解,是指微生物对 DOM 的利用,维持其生命活动。生物降解与光降解最大的区别在

于,生物降解主要降解 DOM 中的类蛋白组分,例如通过 EEM-PARAFAC 的荧光成分可知对生物降解的抗性为腐植酸样组 > 酪氨酸样组 > 色氨酸样组^[37];生物降解焦化废水 DOM 中的类蛋白质物质会高于类腐殖质,因为类蛋白由氨基蛋白酶和多肽等较为简单分子结构、分子缩合度较低的有机物质组成,易于降解^[38]。单一讨论生物降解 DOM 中的蛋白质,仍然会出现多种情况,例如生物降解率都随陆地衍生芳香族化合物比例的增加而降低^[39];亲水性类蛋白比疏水性类蛋白更易于被微生物降解;铜绿微囊藻和背星囊藻相比较卵形隐藻释放的类蛋白,前者更易降解^[40],这都与不同来源的 DOM 内在结构相关。总之,生物降解 DOM 多数会让其腐殖化程度增加、芳香性减小、不饱和度降低、氧化程度增加、极性增加等。

DOM 的光降解可以分为直接光降解和间接光降解两种,前者是吸收光能后发生降解,后者是光照后生成活性氧物质(ROS),发生氧化作用^[41]。但无论直接或间接光降解都会影响 DOM,从而通过 EEM-PARAFAC 的数据变化表达出差异。当光照发生改变时,例如随着光照射次数、UV 照射的增加,类腐殖质组分、类蛋白组分、污水衍生的由较大的共轭体系组成的组分荧光强度都会降低,芳香性和平均分子量都下降,原因是氢键和酚键的光异构化和裂解改变了 DOM 的结构、活性氧反应^[31]。当其他物质添加进入反应中时,例如无 TiO₂ 反应时,类腐殖质组分的降解速率高于类蛋白,反之,类蛋白组分光降解强于类腐殖质组分,皆因·OH 和优选氧化^[31]。但在相同变化的反应条件中,也会产生不一样的反应情况,例如盐度增加,天然 DOM 中是类腐殖质 C1 光降解增强,但在污水厂 DOM 中的则是类腐殖质 C2、类色氨酸 C3 和类酪氨酸 C4(类蛋白质)随盐度的增加光降解增强,C1 无变化^[42];由羧酸类和酚类两种色团组成的传统地面类腐殖质 C2 和由羧酸样发色团组成的类蛋白质 C4 荧光强度在 pH 值在 3.0~5.0 迅速增加,在 pH 增加至 6.0 时逐渐降低,由羧酸类和酚类两种色团组成的传统地面类腐殖质 C1、C3 和主要由酚醛类组成的微生物腐殖质类化合物 C5 随着 pH 增加而逐渐增加,并在强碱性区域中降低^[43]。造成这样的结果,许多研究表明:①羧基发色团在 pH 值在 3.0~5.0 时,在荧光的改变上占主

导地位,而酚类发色团在 pH 值在 8.0~10.0 时占主导地位^[43];②腐殖质在高 pH 时呈线性结构,不再被掩蔽的荧光团发出荧光,增加了荧光强度,在 pH 降低时呈螺旋结构^[43];③酸性条件不利于·OH 通过空穴氧化形成 OH⁻,降低·OH 对 DOM 的攻击效率,降低光催化氧化速率^[44];④因为 pH 增大,加强分子结构中的酚类基团发生去质子化作用和 DOM 分子构象发生变化(表面积膨胀),使它易受活性氧自由基的攻击,暴露显色分子等,从而促进光降解作用,造成荧光强度的降低等^[45]。

结果显而易见,降解 DOM 的整个过程都受到了各种各样因素的影响,但各种因素最终是通过改变 DOM 的分子结构和官能团,从而影响 DOM 的降解效果。通过 EEM-PARAFAC 的各组分荧光强度和组分变化情况,就可准确得出其中哪部分物质发生变化,但该分析方法并不能对分子结构的具体变化进行详细描述和呈现,这时就需要结合红外光谱等方法进一步分析。

4 吸附络合

DOM 参与了各种关键的环境和生态过程,特别是在重金属(HMs)和持久性有机污染物的生物地球化学循环和运输过程中。在有机污染物、HMs 等物质和 DOM 的作用中,其作用力多种多样,例如范德华引力、静电吸引、 π - π 共轭效应、疏水性作用、电子给体/电子受体和阳离子桥等^[46],但 EEM-PARAFAC 方法,能较为准确地评估和分析它们之间的反应,EEM-PARAFAC 方法已成为探索机制的重要工具,它们不仅可以减少重叠峰的干扰,还可以提供抗生素、HMs 等物质迁移、对生物的毒性、生物利用度等定性、定量和特异性的相关指标^[47]。这里主要介绍抗生素、HMs 与 DOM 之间的吸附络合反应。

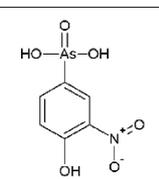
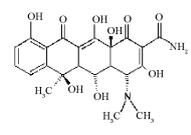
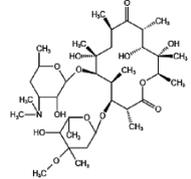
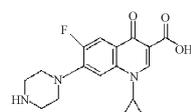
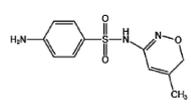
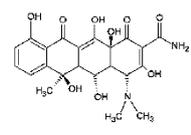
DOM 与抗生素的吸附反应受多方面的影响,但不同的抗生素与 DOM 作用的组分不同,例如罗克沙肿(ROX)、磺胺喹诺啉钠(SQ-Na)、磺胺二甲嘧啶(SMZ)、土霉素(OTC)、四环素(TC)和红霉素(ERY)等都对 DOM 中的酪氨酸类和色氨酸类的成分(类蛋白组分)有显著的猝灭反应,其中 SMZ 优先与 DOM 中类酪氨酸成分作用,之后是类色氨酸^[48]。主要与类腐植酸组分有较为明显的猝灭反应有双酚 A、卡马西平等,布洛芬等则主要同类富里酸有猝灭

反应^[46]。DOM 中的 O-H、C-H、C-O、N-H、酰胺 I 和酰胺 II, 以及芳香族化合物和脂肪族化合物都可与 TC 反应, 蛋白质样荧光团的活性位点酰胺和脂肪族主要与 DOM 络合的官能团, 因此, 类蛋白质与 TC 络合产生的猝灭效应最为明显^[9]。传统的类腐殖质相比较类色氨酸组分, 磺胺甲恶唑 (SMX) 主要与类腐殖质反应, 腐植酸的 -COOH 基团能吸附 SMX 的 -NH₂ 并与之反应, Li 等^[49] 猜测是因为 SMX 的外层是吸电子基团的磺酰胺苯环, 这导致苯中不存在电子态, 使其成为 π 电子受体。类似地, 胡敏酸的 -OH、-O 和 -NH₂ 是给电子基团, 苯骨架富含电子,

并且也是 π - π 电子给体, 因此, SMZ 可以被 π - π 电子供体和受体两者吸附, SMX 的 N-H 易于在胡敏酸表面共享来自 H⁺ 的电子, 并形成弱氢键; SMX 的结构中有两个 S=O 带, 它们是电子不足的, 容易与胡敏酸的 -COOH 和 -OH 形成氢键。

但众多研究已然表明, 大多数的抗生素对含有苯环和给电子基团的类蛋白质物质 ($E_m < 380$ nm 的荧光峰) 的猝灭效应 (NOM 的微环境和构象的变化) 高于含有多环芳烃结构的腐殖质物质 ($E_m > 380$ nm 的荧光峰)^[9]。不同种类的抗生素与 DOM 的反应不同, 举例如表 4 所示。

表 4 EEM-PARAFAC 在 DOM 与抗生素反应的研究应用
Tab. 4 Research and Application of EEM-PARAFAC in Reaction between DOM and Antibiotics

物质名称	物质分子结构式	组分	E_x (nm)/ E_m (nm)	说明	文献
ROX		腐植酸	250/475	相比较其他几种抗生素 (OTC、SQ-Na、ROX、大环内酯类抗生素 ERY), 与腐植酸的猝灭现象最为明显	[50]
TC 类 OTC		类酪氨酸; 类色氨酸	275/310; 275/350	OTC 猝灭效应最明显, ERY 猝灭现象最不明显 (其他: SQ-Na、ROX)	
大环内酯类抗生素 ERY					
氟喹诺酮类抗生素 环丙沙星		腐殖质	270/413	吸收光谱发生变化, 为静态猝灭。范德华力、氢键、 π - π 共轭叠加效应和静电效应在结合反应中发挥重要作用	[51]
SMX		传统陆地类腐殖质; 内陆水域的自生类色氨酸	235/450; 230 (285)/335	来源陆地的 SMX 的吸附性能较其他抗生素强; SMX 比喹诺酮类抗生素亲水性更强, 胡敏酸的 -COOH 基团可以吸附 SMX 的 -NH ₂ 并与之反应 (其他: 环丙沙星、甲硝唑、诺氟沙星)	[49]
TC		类酪氨酸; 类色氨酸 类腐殖质	230/337; 275/330 270/447	类色氨酸猝灭作用更大; 通常, 200 nm 附近的强吸收峰反映了多肽骨架结构的吸收, 而 230~310 nm 的吸收光谱主要来自色氨酸和酪氨酸中的氨基酸侧链基团对光的吸收; 蛋白质样荧光团的活性位点的酰胺, 芳族和脂肪族基团参与络合	[9]

DOM 与金属的络合反应,同样受多方面因素的影响,例如含有许多与金属结合的酚类、羟基和羧基官能团的天然非晶态交联芳香三维聚合物木质素所衍生的腐植酸能与金属离子发生较好的络合反应。但酚类(-OH)、氨基、羧基、羟基和羰基等官能团(配位体)及含量在其中发挥十分重要的作用。例如铜与 DOM 的反应,与分布于低分子量 DOM 中类腐殖质和类富里酸的结合亲和力高于分布于高分子量 DOM 中类蛋白的反应,其原因归功于芳香族酸性官能团(酚羟基、酚类位点)的存在,而铜与其中的腐殖质反应,腐殖质中高分子量组分因具有较高芳香性,拥有更多的结合电位,因而结合亲和性高于低分子量的芳香性组分^[52-53];铅和 Ca(II)与类腐植酸的亲和力高于类富里酸,其中 Ca(II)主要与其中的羧基类官能团结合;Cd(II)与类富里酸组分的络合能力强于类蛋白组分,也强于腐植酸组分的络合能

力,其归因于 Cd(II)主要与 DOM 中的羧基发生络合作用,在类富里酸组分中有大量羧基官能团、少量酚羟基官能团,而类蛋白组分中则含有大量酚羟基官能团、少量的羧基官能团^[19];Fe(III)、Al(III)主要与类腐殖质和类富里酸组分芳香族和羧基类结合,也可选择性芳香类、类羧基类和酚类结合^[54],其中 Fe(III)先与胡敏酸中的腐殖质组分络合,Fe(III)与酯键合、醌型环、芳族基团、脂肪族基团和酚基反应^[55]。一般情况下,金属与 DOM 中的强点位酚羟基、含氮和含硫基团结合能力更强,因而大多数的金属与类蛋白组分(含氮组分)的络合能力更强^[56]。

DOM 的吸附络合反应中,分子结构和官能团在其中扮演着重要的角色。在不同的环境条件下(pH、金属浓度、来源、分子量、金属种类等)都是通过改变金属和 DOM 分子结构(官能团)的相关属性来达到改变二者的相互作用,举例如表 5 所示。

表 5 EEM-PARAFAC 在 DOM 与金属反应的相关应用
Tab. 5 Related Applications of EEM-PARAFAC in Reaction of DOM with Metals

金属物质	反应条件	$E_x(\text{nm})/E_m(\text{nm})$	组分	说明	文献
铁和铜	pH	$\leq 250/\geq 450$	/	在弱酸性 pH(初始 pH 值为 5.0~5.5)下,铁的荧光猝灭作用最大;在低 pH(pH 值为 3)以及周围 pH 值为 6 时,Fe(II)氧化和 Fe(III)氢氧化物胶体的形成导致猝灭效应较小;将 pH 值从 6 降低到 4,富里酸(羧基和酚基)与 Cu(II)的结合减弱,因为分子表面上的负吸引力降低,荧光配体的质子化程度较高;对 Cu(II)和 H ⁺ 之间结合位点的竞争加剧或配体上的静电和构象变化	[57-58]
铅	浓度	220/340 和 280/340 270/450 和 320/440	色氨酸和芳香族蛋白 类富里酸和腐植酸样物质	随着铅浓度的增加,荧光强度降低至 0;类蛋白和腐殖质的峰几乎消失	[59]
铜和汞	来源,分子量	260(345)/490 260(330)/405 <250(305)/440	陆地类腐殖质 微生物类腐殖质 陆地类腐殖质	陆地类腐殖质来源的 DOM 与 Cu ²⁺ 的反应强于微生物类腐殖质,Hg ²⁺ 与 Cu ²⁺ 完全相反;高分子量 DOM 比低分子量 DOM 具有更高的 logK 和结合荧光团丰度	[58,60]
砷	分子量	<250(334)/442	陆地腐殖质样成分	较高的腐殖度和芳香性,更有利于砷与 DOM 之间的络合,在中等大小的有机胶体中,腐植酸的酚羟基官能团可以很容易地与砷结合并提高砷的迁移率	[61]
镉和铜	种类	250/460 235,330/440 240,300/400 <235,275/340	类富里酸 类腐殖质 微生物降解的腐殖质 类蛋白质	Eu(III)比 Cu(II)对类富里酸(与腐植酸相比,类富里酸中含有大量的羧基位点和相对较少的酚类位点)、类腐殖质和微生物降解类腐殖质成分的结合(羧基和酚基)能力强于类蛋白质组分,相反 Cu(II)与类蛋白质的反应强于 Eu(III);Cu(II)与 DOM 稳定的球内配合物主要被分配到羧基/酚 O 配体原子形成的结合位点上,而 Cu(II)的弱结合可能是由含酮基、酚基和羧基的球外配合物引起的	[62]

5 结论

EEM 技术结合 PARAFAC 方法能对 NOM 进行定性和定量的分析。本文简述了 EEM-PARAFAC

在有机质 4 个方面:来源、分子结构、降解机理和吸附络合的研究,发现分子结构可揭示和指引研究 NOM 与污染物相互作用的机理和研究方向发展。

未来可通过 EEM-PARAFAC 对分子结构的进一步研究,将复杂多样化的问题简单化和系统化,将大大促进污染物与有机质反应的相关研究进展。本文对 EEM-PARAFAC 在有机质相关方面的研究内容结合分子结构,进行了部分归纳和总结,为今后 NOM 三维荧光光谱指纹数据库的建立、NOM 组分荧光特性指标标准的统一、污染物的快速识别分析和研究去除提供一定的帮助。

参考文献

- [1] 王朋,张迪,张胤.天然有机质对纳米碳管环境行为的影响研究进展[J].材料导报,2017,31(1):131-135,148.
- [2] 何小松,虞敏达,黄彩红,等.天然有机质的表征及环境效应[C].海口:中国环境科学学会学术年会论文集,2016.
- [3] 吴丰昌,王立英,黎文,等.天然有机质及其在地表环境中的重要性[J].湖泊科学,2008,20(1):1-12.
- [4] QIN X Q, YAO B, JIN L, et al. Characterizing soil dissolved organic matter in typical soils from China using fluorescence EEM-PARAFAC and UV-visible absorption [J]. Aquatic Geochemistry, 2020, 26: 71-88. DOI: 10.1007/s10498-019-09366-7.
- [5] LIU C, LI Z W, 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. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.07.029.
- [6] STEDMON C A, MARKAGER S, BRO R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 2003, 82(3/4): 239-254. DOI: 10.1016/S0304-4203(03)00072-0.
- [7] STEDMON C A, RASMUS B. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial[J]. Limnology Oceanography: Methods, 2008, 6(11): 572-579.
- [8] 祝鹏,廖海清,华祖林,等.平行因子分析法在太湖水体三维荧光峰比值分析中的应用[J].光谱学与光谱分析,2012,32(1):152-156.
- [9] BAI L L, ZHAO Z, WANG C L, et al. Multi-spectroscopic investigation on the complexation of tetracycline with dissolved organic matter derived from algae and macrophyte[J]. Chemosphere, 2017, 187: 421-429. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.112.
- [10] 范诗雨,秦纪洪,刘堰杨,等.岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化[J].环境科学,2018,39(10):4530-4538.
- [11] ZHENG H, YAN Z S, CHEN J F, et al. Seasonal variations of dissolved organic matter in the East China Sea using EEM-PARAFAC and implications for carbon and nutrient cycling[J]. Sustainability, 2018, 10(5): 1444-1461. DOI: 10.3390/su10051444.
- [12] 李清清,陈虎林,罗珍,等.巴松措表层沉积物中腐殖酸与富里酸的特性[J].中国环境科学,2020,40(9):4039-4047.
- [13] ZHANG R Q, HUANG Q Q, YAN T Y, et al. Effects of intercropping mulch on the content and composition of soil dissolved organic matter in apple orchard on the loess plateau [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 250(5): 109531. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109531.
- [14] HUA B, DOLAN F, MCGHEE C, et al. Water-source characterization and classification with fluorescence EEM spectroscopy: PARAFAC analysis [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2007, 87(2): 135-147.
- [15] 蔡文良,许晓毅,杜娴,等.嘉陵江重庆段 DOM 三维荧光光谱的平行因子分析[J].环境科学研究,2012,25(3):276-281.
- [16] HUDSON N, BAHER A, REYNOLDS D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—A review[J]. River Research & Applications, 2010, 23(6): 631-649.
- [17] 李帅东,张明礼,杨浩,等.昆明松华坝库区表层土壤溶解性有机质(DOM)的光谱特性[J].光谱学与光谱分析,2017,37(4):1183-1188.
- [18] 李帅东.环滇池小流域土壤溶解性有机质的光谱特性及光降解研究[D].南京:南京师范大学,2017.
- [19] 袁冬海,崔骏,洪志强,等.白洋淀沉水植物腐解释放溶解性有机物与重金属的相互作用[J].环境工程学报,2016,10(5):2184-2192.
- [20] MCLNTYRE A M, GUEGUEN C, et al. Binding interactions of algal-derived dissolved organic matter with metal ion [J]. Chemosphere, 2013, 90(2): 620-626.
- [21] 洪志强,熊瑛,李艳,等.白洋淀沉水植物腐解释放溶解性有机物光谱特性[J].生态学报,2016,36(19):6308-6317.
- [22] HENDERSON R K, BAKER A, MURPHY K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review [J]. Water Research, 2009, 43(4): 863-881. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.027.
- [23] HAN X, YU H B, SONG Y H, et al. Characterizing humic substances from a large-scale lake with irrigation return flows using 3DEEM-PARAFAC with CART and 2D-COS[J]. Journal of Soils Sediments, 2020, 20: 3514-3523. DOI: 10.1007/s11368-020-02688-y.
- [24] 李昀,魏鸿杰,王侃,等.溶解性有机物(DOM)与区域土地利用的关系:基于三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC)[J].环境科学,2019,40(4):233-241.
- [25] SILVA L S D, CONSTANTINO I C, BENTO L R, et al. Humic extracts from hydrochar and amazonian anthrosol: Molecular features and metal binding properties using EEM-PARAFAC and

- 2D FTIR correlation analyses [J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127110. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127110.
- [26] LI W T, CHEN S Y, XU Z X, et al. Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: A comparative study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(5): 2603–2609.
- [27] HU S H, WU Y G, YIN, et al. Chemical properties of dissolved organic matter derived from sugarcane rind and the impacts on copper adsorption onto red soil [J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2017, 24(27): 21750–21760.
- [28] 刘慧云, 鲜青松, 刘琛, 等. 生物质炭对紫色土耕地土壤中溶解性有机物含量和组成特征的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(4): 718–726.
- [29] 文杨. 冰封期城市河流 DOM 结构特性及分布特征[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2014.
- [30] DU Y X, ZHANG Y Y, CHEN F Z, et al. Photochemical reactivities of dissolved organic matter (DOM) in a sub-alpine lake revealed by EEM-PARAFAC: An insight into the fate of allochthonous DOM in alpine lakes affected by climate change [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568: 216–225. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.036.
- [31] SANKODA K, YAMAMOTO C, SEKIGUCHI K, et al. Dynamics of dissolved organic matter in a wastewater effluent-impacted Japanese urban stream; Characteristics, occurrence and photoreactivity of fluorescent components [J]. *Water Science Technology*, 2018, 78(10): 2036–2045.
- [32] TRUONG H B, HUY B T, LY Q V, et al. Visible light-activated degradation of natural organic matter (NOM) using zinc-bismuth oxides-graphitic carbon nitride (ZBO-CN) photocatalyst: Mechanistic insights from EEM-PARAFAC [J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 597–606. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.02.171.
- [33] 孙伟. 草藻来源溶解性有机质降解研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2017.
- [34] 姚昕, 张运林, 朱广伟, 等. 湖泊草、藻来源溶解性有机质及其微生物降解的差异[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(3): 688–694.
- [35] 许明, 刘伟京, 白永刚, 等. 太湖蓝藻水华期可溶有机物的生物降解[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(9): 3494–3501.
- [36] SANKAR M S, DASH P, SINGH S, et al. Effect of photo-biodegradation and biodegradation on the biogeochemical cycling of dissolved organic matter across diverse surface water bodies [J]. *Journal of Environmental Science*, 2019, 77: 130–147. DOI: 10.1016/j.jes.2018.06.021.
- [37] LI X W, DAI X H, TAKAHASHI J, et al. New insight into chemical changes of dissolved organic matter during anaerobic digestion of dewatered sewage sludge using EEM-PARAFAC and two-dimensional FTIR correlation spectroscopy [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 159: 412–420. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.02.085.
- [38] 徐荣华. 焦化废水溶解性有机物的可生物降解特性及光谱学研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [39] SHIN Y, LEE E J, JEON Y J, et al. Hydrological changes of DOM composition and biodegradability of rivers in temperate monsoon climates [J]. *Journal of Hydrology*, 2016, 540: 538–548. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2016.06.004.
- [40] YAMADA E, OHARA S, UEHARA T, et al. Biodegradation of dissolved organic matter (DOM) released from phytoplankton in Lake Biwa [J]. *Analytical Sciences*, 2012, 28(7): 675–681.
- [41] 孙伟, 巩小丽, 陈煜, 等. 太湖藻源溶解性有机质光化学降解研究[J]. *湖泊科学*, 2018, 30(1): 91–101.
- [42] YANG X F, MENG F G, HUANG G C, et al. Sunlight-induced changes in chromophores and fluorophores of wastewater-derived organic matter in receiving waters-The role of salinity [J]. *Water Research*, 2014, 62: 281–292. DOI: 10.1016/j.watres.2014.05.050.
- [43] YAN M Q, FU Q W, LI D, et al. Study of the pH influence on the optical properties of dissolved organic matter using fluorescence excitation-emission matrix and parallel factor analysis [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 142(1): 103–109. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.02.052.
- [44] PHONG D D, HUR J. Insight into photocatalytic degradation of dissolved organic matter in UVA/TiO₂ systems revealed by fluorescence EEM-PARAFAC [J]. *Water Research*, 2015, 87: 119–126. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.019.
- [45] 于莉莉, 钟晔, 孙福红, 等. pH 值对滇池水体溶解性有机质 (DOM) 光降解作用的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(8): 2533–2539.
- [46] 赵夏婷. 水体中溶解性有机质的特征及其与典型抗生素的相互作用机制研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2019.
- [47] WU J, ZHANG H, HE P J, et al. Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis [J]. *Water Research*, 2011, 45(4): 1711–1719.
- [48] BAI L L, CAO C C, WANG C L, et al. Roles of phytoplankton- and macrophyte-derived dissolved organic matter in sulfamethazine adsorption on goethite [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 87–95. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.06.032.
- [49] LI S J, JU H Y, JI M C, et al. Terrestrial humic-like fluorescence peak of chromophoric dissolved organic matter as a new potential indicator tracing the antibiotics in typical polluted watershed [J]. *Environmental Management*, 2018, 228: 65–76. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.013.
- [50] YAN P F, HU Z H, YU H Q, et al. Fluorescence quenching effects of antibiotics on the main components of dissolved organic

(下转第 185 页)

- 物风险和控制[J]. 中国给水排水, 2021, 37(20): 34-40.
- [6] HU H W, SHI P H. Research of drinking water disinfection technology[C]. Henan: 2010 International Conference on E-Product E-Service and E-Entertainment, 2010: 1-3.
- [7] 高伟, 朱慧峰, 安东. 二次供水系统中三种补充消毒工艺的比较[J]. 净水技术, 2014, 33(4): 63-66.
- [8] 曹文烽, 黄天寅, 孙文俊, 等. 紫外线消毒技术在二次供水中的应用研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(3): 60-64.
- [9] 王黛瑶, 李恩, 李刚, 等. 饮用水紫外-氯联合消毒工艺研究进展[J]. 净水技术, 2020, 39(10): 94-101.
- [10] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理[M]. 北京: 北京高等教育出版社, 2000: 1-23.

【编辑推荐】高层住宅由于二次供水设施的复杂性和多用户特征,水质管理存在不确定性,特别在微生物安全的保障方面存在难点,仅依靠水厂中余氯难以绝对保证终端用户的饮水安全。文章结合泵房环境,选择臭氧和紫外消毒作为二次消毒的方式开展试验和实证。研究从消毒效果和经济可行性进行了论证,提出了可行的二次消毒工艺方案,对高品质供水的提升具有参考价值。

(上接第 16 页)

- matter[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(6): 5667-5675.
- [51] ZHAO X T, HU Z Z, YANG X, et al. Noncovalent interactions between fluoroquinolone antibiotics with dissolved organic matter: A ¹H NMR binding site study and multi-spectroscopic methods [J]. Environmental Pollution, 2019, 248: 815-822. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.02.077.
- [52] XU H C, ZOU L, GUAN D X, 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.186.
- [53] ZHAO C, GAO S J, ZHOU L, et al. Dissolved organic matter in urban forestland soil and its interactions with typical heavy metals: A case of Daxing District, Beijing[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2018, 26(3): 2960-2973.
- [54] LIU S S, ZHU Y R, LIU L Z, et al. Cation-induced coagulation of aquatic plant-derived dissolved organic matter: Investigation by EEM-PARAFAC and FT-IR spectroscopy [J]. Environmental Pollution, 2018, 234: 726-734. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.11.076.
- [55] ZHANG Y Z, SUN X D, BIAN W, et al. The key role of persistent free radicals on the surface of hydrochar and pyrocarbon in the removal of heavy metal-organic combined pollutants[J]. Bioresource Technology, 2020, 318: 124046. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124046.
- [56] 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.
- [57] POULIN B A, RYAN J N, AIKEN G R. Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(17): 10098-10106.
- [58] CHEN W B, SMITH D S, GUÉGUEN C. Influence of water chemistry and dissolved organic matter (DOM) molecular size on copper and mercury binding determined by multiresponse fluorescence quenching[J]. Chemosphere, 2013, 92(4): 351-359.
- [59] ZHANG Y, WANG Y F, ZHANG X Y, et al. Investigating the behavior of binding properties between dissolved organic matter (DOM) and Pb (II) during the soil sorption process using parallel factor analysis (PARAFAC) and two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(32): 25156-25265.
- [60] YAMASHITA Y, JAFFE R. Characterizing the interactions between trace metals and dissolved organic matter using excitation-emission matrix and parallel factor analysis [J]. Environmental Science Technology, 2008, 42(19): 7374-7379.
- [61] LI X M, GUO H M, ZHANG H, et al. Roles of different molecular weights of dissolved organic matter in arsenic enrichment in groundwater: Evidences from ultrafiltration and EEM-PARAFAC[J]. Applied Geochemistry, 2019, 104: 124-134. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.03.024.
- [62] JING W, LU H, SONG J, et al. Evaluation of the interactions between water extractable soil organic matter and metal cations [Cu (II) , Eu (III)] using excitation-emission matrix combined with parallel factor analysis [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(7): 14464-14476.