

## 综述与专论

# 三维荧光淬灭耦合平行因子分析与 二维相关光谱在金属与溶解性有机物配位 作用中的研究进展

祝竟成<sup>1</sup>, 陈浩<sup>2</sup>, 廖振良<sup>1</sup>

(1. 同济大学, 上海 200092;

2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233)

**摘要:** 溶解性有机物(DOM)来源的多样性和成分结构的复杂性导致DOM与金属配位作用存在不确定性。总结了三维荧光淬灭耦合平行因子分析法和二维相关光谱分析法在DOM与金属配位作用研究中的进展,介绍了两种分析方法的原理、特点和内在联系。

**关键词:** 溶解性有机物;金属;配位作用;三维荧光淬灭耦合平行因子分析;二维相关光谱。

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2019)01-0001-05

## PROGRESS IN INTERACTIONS OF DISSOLVED ORGANIC MATTER WITH METALS BY SPECTROSCOPIC ANALYSIS: A REVIEW

ZHU Jing-cheng<sup>1</sup>, CHEN Hao<sup>2</sup>, LIAO Zhen-liang<sup>1</sup>

(1. Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

**Abstract:** The varied sources and complex structures of dissolved organic matter (DOM) result in uncertain coordination between DOM and metals. In this paper, the applications of 2-D correlation spectroscopy and a coupling technology of 3-D fluorescent quenching and parallel factor analysis method in studying the coordination between DOM and metals were summarized. The principles, characteristics and interrelationships of these two methods were introduced.

**Key words:** Dissolved organic matter (DOM); Metal; Coordination; Coupling of 3-D fluorescent quenching and parallel factor analysis; 2-D correlation spectroscopy.

金属在环境中广泛存在,并且可以经由多个渠道进入水体中,不易被生物降解,在生物链逐渐富集,金属污染给生态系统和人类安全造成威胁<sup>[1-2]</sup>。金属在水体中的物理迁移,生物可利用性,毒性等取决于它们在水环境的赋存状态<sup>[3-5]</sup>。

溶解性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)是一大类有机物的聚合体,其组成成分复杂多变,主要成分包括腐殖酸、富里酸等腐殖质类,以及肽聚糖、多糖和类蛋白<sup>[6]</sup>。利用DOM的光学特征来指示有机污染在很多领域发挥着重要的作用<sup>[7-11]</sup>。

DOM具有丰富的官能团和负电性,对金属离子具有很强的配位能力,能够与金属离子相互作用形成稳定的有机螯合物<sup>[12]</sup>。这种配位作用不

收稿日期:2018-10-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51778451)、国家自然科学基金项目(51578396)、国家重点研发计划项目(2016YFE0123300)资助。

第一作者简介:祝竟成(1992-),男,安徽省安庆市,硕士研究生。

仅影响金属在水环境中的赋存状态<sup>[13-15]</sup>,还会影响 DOM 的环境功能<sup>[16]</sup>。

因此,为了解金属离子在水环境中的地球化学行为,以及评估金属对 DOM 环境功能影响程度,DOM 与金属配位作用的研究显得非常重要。

由于 DOM 中含有大量带官能团的芳香环,使得 DOM 本身具有很多的光谱特征。金属与 DOM 的作用会引起 DOM 结构的改变,使得 DOM 的一些光谱特征相应改变<sup>[6]</sup>。基于这一原理,可以从 DOM 与金属作用后光谱的变化特征来推断 DOM 与金属的作用机制。

近年来,光谱的分析方法越来越多地应用于 DOM 与金属的研究中,目前应用较广泛的光谱分析方法有:三维荧光猝灭耦合平行因子分析法和二维相关光谱分析法。本文拟对这两种光谱分析方法在金属与 DOM 配位作用研究中的应用进行综述,介绍这两种方法的原理和特点,以及这几种方法在金属与 DOM 配位作用研究中的联系。

## 1 三维荧光猝灭耦合平行因子分析法研究金属与有机物配位作用

### 1.1 三维荧光猝灭耦合平行因子分析法

基于金属离子能够使 DOM 中的荧光组分产生猝灭的现象<sup>[17]</sup>,三维荧光猝灭的方法广泛应用于金属与 DOM 的配位作用研究机制中。这种方法常常耦合平行因子分析,根据数据特征将有机质拟合分解为几个不同的荧光组分<sup>[18]</sup>,分析每个荧光组分在 DOM 中所占比例及各个荧光组分与金属配位作用的特征<sup>[19]</sup>。三维荧光猝灭耦合平行因子分析法在一定程度上解决了不同特征荧光峰重叠的问题<sup>[20]</sup>,这一方法快捷,灵敏,对样品破坏小,适用于研究含有多个荧光组分复杂有机物与金属的配位作用<sup>[21-28]</sup>。

### 1.2 三维荧光猝灭耦合平行因子分析法在有机物与金属配位作用中的应用

目前,这一方法已经广泛应用于标准有机物、地表径流、湖泊、垃圾渗滤液与金属的配位作用。以探讨有机碳浓度、pH、分子量、碱土金属,金属的价态、降解时间等因素对配位作用的影响<sup>[18,19,20,29,30,31]</sup>;Chen 采用三维荧光猝灭耦合平行因子分析法,并结合 Ryan-Weber 模型计算相应的配位参数,研究不同分子量、DOC、pH、碱土金属 Ca<sup>2+</sup>浓度下,淡水 DOM 荧光组分与金属 Cu<sup>2+</sup>、

Hg<sup>2+</sup>的配位特征,指出 pH 和 DOM 分子量是影响淡水 DOM 与金属配位的两个重要因素<sup>[29]</sup>;Poulin 研究 Fe<sup>3+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>对标准腐殖酸荧光强度的影响,指出 Fe<sup>3+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>都会对标准腐殖酸产生荧光猝灭效应,并且这种猝灭效应取决于 Fe/DOC、pH、DOM 荧光组分<sup>[30]</sup>;Yamashita 采用三维荧光猝灭耦合平行因子分析将地表水 DOM 拟合分解成八种不同的荧光组分,比较金属与有机物荧光组分的配位特征,也指出金属与有机物的配位作用会受到荧光组分、金属种类、DOM 来源的影响<sup>[9]</sup>。Wu 比较研究年轻和年老垃圾渗滤液各荧光组分对 Cu<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>的配位特征,指出类蛋白和类腐殖质与 Cu<sup>2+</sup>均有较强的配位程度,而只有类蛋白与 Cd<sup>2+</sup>配位。同时,年老垃圾渗滤液 DOM 对金属的配位程度要强于年轻垃圾渗滤液<sup>[31]</sup>。

以上研究均说明:三维荧光猝灭耦合平行因子分析能够将含有多个荧光特征峰的复杂 DOM 拟合分解为若干个不同的荧光组分,并且能够定量提供单个荧光组分与金属的配位强度信息<sup>[32-33]</sup>。然而,仅仅通过这种分析方法得到金属与 DOM 配位的信息是不够的,还需要结合其他分析方法更加深入地阐释配位的机理。

## 2 二维相关光谱分析法研究金属与有机物配位作用

### 2.1 二维相关光谱分析法

二维相关技术是将外界条件扰动下的信号经过双傅里叶变换,把光谱信号扩展到第二维。

二维相关光谱遵循 Noda 规则<sup>[34]</sup>,光谱信号的变化  $y=(x,C)$  作为  $m$  个均匀分布点的波长  $x$  和外界扰动  $C$  的函数,可以表示为:  $y_j(x)=y(x,C_j)$

$$\text{动态光谱 } y_j(x) = \begin{cases} y_j(x) - \bar{y}(x) & 1 \leq j \leq m \\ 0 & \text{其它} \end{cases}$$

其中,  $\bar{y}(x) = 1/m \sum_{j=1}^m y_j(x)$  是这  $m$  个均匀分布点的平均光谱。

根据离散 Hilbert-Noda 变换得到同步 ( $\Phi$ ) 和异步 ( $\Psi$ ) 相关光谱。

$$z_j(x) = \sum_{k=1}^m N_{jk} \bar{y}_k(x) \quad N_{jk} = \begin{cases} 0 & j=k \\ \frac{1}{\pi(k-j)} & \text{其它} \end{cases}$$

$$\Phi(x_1, x_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m y_j(x_1) y_j(x_2) \quad \Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m y_j(x_1) z_j(x_2)$$

同步二维相关光谱  $\Phi(x_1, x_2)$  表示在外界扰动下, 波长  $x_1$  和  $x_2$  处光谱信号强度的同步变化, 表征两个动态光谱信号的协同程度。同步二维相关光谱以对角线  $x_1=x_2$  为对称轴, 相关峰分布在对角线  $x_1=x_2$  上或对角线  $x_1=x_2$  两侧的区域, 由于在对角线  $x_1=x_2$  相关峰的出现与数学上的自函数有关, 因此相关峰也称自峰。在外界扰动作用下, 光谱信号发生显著变化对应的区域就会产生自峰, 自峰表征系统在外界扰动作用下, 对应区域光谱信号变化的敏感程度, 其强度总是为正, 强度越大, 表示越易受到外界扰动的影响。位于对角线  $x_1=x_2$  两侧的区域的相关峰称为交叉峰, 交叉峰表示两个信号峰的变化有类似的机理。其强度有正有负, 当强度为正时, 表示两个信号峰的变化方向是一致的 (在外扰作用下, 光强同时增大或同时减小)。反之, 表示两个信号峰的变化方向相反。异步二维相关光谱  $\Psi(x_1, x_2)$  表示在外界扰动下,  $x_1$  和  $x_2$  处光谱信号强度的继承变化, 其强度表示两个光谱信号变化的相对速度。异步二维相关光谱仅由对角线  $x_1=x_2$  两侧的交叉峰组成, 交叉峰的存在是由于两个光谱信号的变化存在相对速度, 能够反映在外界扰动作用下, 两个光谱信号变化的先后顺序。异步二维相关光谱的交叉峰  $\Psi(x_1, x_2)$  的强度有正有负。当  $\Phi(x_1, x_2)$  与  $\Psi(x_1, x_2)$  正负一致时, 表示  $x_1$  处光谱信号的变化发生在  $x_2$  处光谱信号变化之前, 反之, 变化顺序相反<sup>[35]</sup>。

当仅存在同步二维相关光谱  $\Phi(x_1, x_2)$  时, 表示  $x_1$  处光谱信号与  $x_2$  处光谱信号同时发生; 当仅存在异步二维相关光谱  $\Psi(x_1, x_2)$  时, 光谱信号变化的关系不明确<sup>[36]</sup>。

二维相关光谱提高了光谱信号的分辨率, 能够提供不同信号峰之间变化的联系, 适用于研究分子内和分子间的相互作用。而利用金属离子对 DOM 光学信号的猝灭效应作为外界扰动是二维相关光谱的一种特有技术<sup>[35]</sup>, 这种技术能够从分子层面提供金属与 DOM 配位过程的信息, 因而近年来被广泛应用于探究金属与 DOM 的配位作用机制。

## 2.2 二维相关光谱分析法在有机物与金属的配位作用中的应用

目前, 已经有多篇文献将二维相关的方法应用于研究金属与 DOM 的配位作用机制中<sup>[36-39]</sup>。Hur 将这一方法探究不同来源 DOM 与金属  $\text{Cu}^{2+}$

结合点位的差异, 以及在配位过程中不同点位与金属  $\text{Cu}^{2+}$  的相对结合顺序<sup>[37]</sup>。Xu 采用二维紫外相关比较湖泊中水生植物-沉积物 DOM 和藻类-沉积物 DOM 与金属  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  结合点位的数量, 以及不同金属与 DOM 的结合程度。文章指出在金属与 DOM 的配位研究中, 二维相关的方法比平行因子分析更有优势<sup>[38]</sup>。Chen 结合二维荧光相关和二维红外相关探究金属  $\text{Cu}^{2+}$  与标准腐殖酸 HA 的配位, 得出羧基和多糖最先与金属  $\text{Cu}^{2+}$  配位, 随着相关官能团 (如酚羟基和芳基羧基) 的振动变化, 腐殖质荧光发生猝灭, 这进一步诱导了类富里酸的荧光猝灭。最后, 类蛋白荧光强度减少, 少量的酰胺和脂肪族基团参与  $\text{Cu}^{2+}$  配位。这两类光谱信号的互补, 论证了: 除了 DOM 中的荧光组分外, 非荧光组分 (如多糖) 也会参与金属的配位, 可以更好地理解配位过程中 DOM 结构的改变<sup>[36]</sup>。

## 3 三维荧光猝灭耦合平行因子分析法与二维相关方法结合的应用

结合三维荧光猝灭耦合平行因子分析法与二维相关方法研究金属与 DOM 配位作用, 不仅可以反映金属与 DOM 不同荧光组分的配位程度, 也可以提供金属与荧光组分/非荧光组分, 以及相关官能团结合点位、先后顺序信息。两种方法在解释配位作用机制可以相互补充、相互印证。Jin 在研究金属  $\text{Cu}^{2+}$  与藻类 (落叶) DOM 配位中指出, 联合三维荧光猝灭耦合平行因子分析法与二维荧光相关方法, 能够更清晰地反映与金属  $\text{Cu}^{2+}$  配位过程中 DOM 结合点位的多样分布。并且, 二维异步相关光谱图能够反映 DOM 各组分稳定常数的相对差异<sup>[37]</sup>。Huang 用二维红外相关的方法, 探究金属  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  与堆肥/稻草提取 DOM 配位过程中, 官能团的振动情况, 并指出三维荧光猝灭耦合平行因子分析法仅仅能得到 DOM 中荧光组分与金属的配位强度, 而二维红外相关的方法能提供 DOM 中荧光组分和非荧光组分与金属配位强度以及顺序的信息, 并能从官能团的角度更深入地解释配位的机理, 这两种方法的结合可以对金属与 DOM 结合容量, 结合点位以及结合顺序有更深入的了解<sup>[39]</sup>。

## 4 结语

DOM 来源的多样性和成分结构的复杂性, 导致 DOM 与金属配位作用存在不确定性。基于金

属离子能够使 DOM 中的荧光组分产生猝灭的现象,三维荧光猝灭的方法广泛应用于金属与 DOM 的配位作用研究机制中。这种方法常常耦合平行因子分析,根据数据特征将有机质拟合分解为几个不同的荧光组分,分析每个荧光组分在 DOM 中所占比例及各个荧光组分与金属配位作用的特征。三维荧光猝灭耦合平行因子分析法在一定程度上解决了不同特征荧光峰重叠的问题,能够获得 DOM 不同荧光组分与金属的配位强度信息,适用于研究含有多个荧光组分复杂有机物与金属的配位作用。为了更加深入地解释配位的机理,需要从分子层面提供金属与 DOM 配位过程的信息。二维相关光谱分析法将外界条件扰动下的信号经过双傅里叶变换,把光谱信号扩展到第二维,提高了光谱信号的分辨率,能够提供金属与 DOM 结合点位和结合顺序信息。而结合三维荧光猝灭耦合平行因子分析法与二维相关方法可以对金属与 DOM 结合程度,结合点位以及结合顺序有更全面、更深入的了解。

## 参考文献

- [1]M.A. Barakat, Arab. J. Chem. 4 (2011) 361–377.
- [2]F.R. Siegel, Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals, Springer, Berlin Heidelberg, Berlin, 2002.
- [3]Allen, H. E.; Hansen, D. J. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. Water Environ. Res. 1996,68, 42–54.
- [4]Scott, D. T.; Runkel, R. L.; McKnight, D. M.; Voelker, B. M.; Kimball, B. A.; Carraway, E. R. Transport and cycling of iron and hydrogen peroxide in a freshwater stream: Influence of organic acids. Water Resour. Res. 2003, 39, 1308.
- [5]Bianchi, T. S.; Biogeochemistry of Estuaries; Oxford University Press: New York, NY, 2007.
- [6]OGAWA H, TANOUE E. Dissolved Organic Matter in Oceanic Waters [J]. Journal of Oceanography, 2003, 59(2): 129–47.
- [7]CHEN H, LIAO Z L, GU X Y, et al. Anthropogenic Influences of Paved Runoff and Sanitary Sewage on the Dissolved Organic Matter Quality of Wet Weather Overflows: An Excitation Emission Matrix Parallel Factor Analysis Assessment [J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(3): 1157–67.
- [8]戴春燕, 吴静, 向熙等. 工业废水为主的城市污水的荧光指纹特征 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 02): 414–7.
- [9]HARUN S, BAKER A, BRADLEY C, et al. Spatial and seasonal variations in the composition of dissolved organic matter in a tropical catchment: the Lower Kinabatangan River, Sabah, Malaysia [J]. Environ Sci Process Impacts, 2016, 18(1): 137–50.
- [10]HENDERSON R K, BAKER A, MURPHY K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review [J]. Water Res, 2009, 43(4): 863–81.
- [11]CARSTEA E M, BRIDGEMAN J, BAKER A, et al. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review [J]. Water Res, 2016, 95(205–19).
- [12]Cory, R.; McKnight, D. M.; Chin, Y.-P.; Miller, P.; Jaros, C. L. Chemical characteristics of fulvic acids from Arctic surface waters: Microbial contributions and photochemical transformations. J. Geophys. Res. 2007, 112.
- [13]Dutton, J., Fisher, N.S., 2012. Influence of humic acid on the uptake of aqueous metals by the killifish *Fundulus heteroclitus*. Environ. Toxicol. Chem. 31 (10),2225–2232.
- [14]Sharma, V.K., Sohn, M., 2009. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. Environ. Int. 35 (4), 743–759.
- [15]Flora, S.J.S., 2011. Arsenic-induced oxidative stress and its reversibility. Free Radic. Bio. Med. 51 (2), 257–281.
- [16]Heibati, M., Stedmon, 2017. Assessment of drinking water quality at the tap using fluorescence spectroscopy. Water Res. 125, 1–10.
- [17]Plaza, C.; Brunetti, G.; Senesi, N.; Polo, A. Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to humic acids from sewage sludge and sludge-amended soils by fluorescence spectroscopy. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 917–923.
- [18]陈诗雨, 李燕, 李爱民. 溶解性有机物研究中三维荧光光谱分析的应用 [J]. 环境科学与技术, 2015: 64–8.
- [19]Yamashita, Y., Jaffé, R., 2008. Characterizing the interactions between trace metals and dissolved organic matter using excitation-emission matrix and parallel factor analysis. Environ. Sci. Technol. 42 (19), 7374–7379.
- [20]Huang, M., Li, Z., Huang, B., Luo, N., Zhang, Q., Zhai, X., Zeng, G., 2018. Investigating binding characteristics of cadmium and copper to DOM derived from compost and rice straw using EEM – PARAFAC combined with two-dimensional FTIR correlation analyses. J. Hazard. Mater. 344, 539–548.
- [21]Cabaniss, S. E. Synchronous fluorescence spectra of metal-fulvic acid complexes. Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 1133–1139.
- [22]Esteves da Silva, J. C. G.; Machado, A. A. S. C.; Oliveira, C. J. S.; Pinto, M. S. S. D. S. Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Talanta 1998, 45, 1155–1165.
- [23]Ryan, D. K.; Weber, J. H. Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid. Anal. Chem. 1982, 54, 986–990.
- [24]Ryan, D. K.; Weber, J. H. Copper (II) complexing capacities of natural waters by fluorescence quenching. Environ. Sci. Technol. 1982, 16, 866–872.
- [25]Luster, J.; Lloyd, T.; Sposito, G. Multi-wavelength molecular fluorescence spectroscopy for quantitative characterization of copper(II) and aluminum(III) complexation by dissolved organic matter. Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 1565–1574.
- [26]Lu, X.; Jaffe, R. Interaction between Hg (II) and natural dissolved organic matter: A fluorescence spectroscopy based study. Water Res. 2001, 35, 1793–1803.

- [27]Wu, F. C.; Mills, R. B.; Evans, R. D.; Dillon, P. J. Kinetics of metal-fulvic acid complexation using stopped-flow technique and three-dimensional excitation and emission fluorescence spectrophotometer. *Anal. Chem.* 2004, 76, 110-113.
- [28]Fu, P.; Wu, F.; Liu, C.; Wang, F.; Li, W.; Yue, L.; Guo, Q. Fluorescence characterization of dissolved organic matter in an urban river and its complexation with Hg (II). *Appl. Geochem.* 2007, 22, 1668-1679.
- [29]Chen, W.B., Smith, D.S., Gueguen, C., 2013. Influence of water chemistry and dissolved organic matter (DOM) molecular size on copper and mercury binding determined by multiresponse fluorescence quenching. *Chemosphere* 92, 351-359.
- [30]Poulin, B.A., Ryan, J.N., Aiken, G.R., 2014. Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 48:10098-10106.
- [31]Wu J, Zhang H, Yao Q-S, Shao LM, He PJ (2012b) Toward understanding the role of individual fluorescent components in DOM-metal binding. *J Hazard Mater* 215-216:294-301.
- [32]J. Wu, H. Zhang, Q.S. Yao, L.M. Shao, P.J. He, Toward understanding the role of individual fluorescent components in DOM-metal binding. *J. Hazard. Mater.* 215 (2012) 294-301.
- [33]J.B. Fellman, M.P. Miller, R.M. Cory, D.V. D'Amore, D. White, Characterizing dissolved organic matter using PARAFAC modeling of fluorescence spectroscopy: a comparison of two models, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6228-6234.
- [34]Noda, I.; Ozaki, Y. *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy*; John Wiley & Sons Ltd.: London, 2004.
- [35]余婧,武培怡.二维相关荧光光谱技术[J].*化学进展*,2006,(12):1691-1702.
- [36]Chen, W., Habibul, N., Liu, X.-Y., Sheng, G.-P., Yu, H.-Q., 2015. FTIR and synchronous fluorescence heterospectral two-dimensional correlation analyses on the binding characteristics of copper onto dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 49 (4),2052-2058.
- [37]Jin, B.M. Lee, Characterization of binding site heterogeneity for copper within dissolved organic matter fractions using two-dimensional correlation fluorescence spectroscopy, *Chemosphere* 83 (2011) 1603-1611.
- [38]Xu, H.C., Yu, G.H., Yang, L.Y., Jiang, H.L., 2013c. Combination of two-dimensional correlation spectroscopy and parallel factor analysis to characterize the binding of heavy metals with DOM in lake sediments. *J. Hazard. Mater.* 263, 412-421.
- [39]Huang, M., Li, Z., Huang, B., Luo, N., Zhang, Q., Zhai, X., Zeng, G., 2017. Investigating binding characteristics of cadmium and copper to DOM derived from compost and rice straw using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional FTIR correlation analyses. *J. Hazard. Mater.*