

# 水环境中腐殖质-金属离子键合作用研究进展\*

傅平青<sup>1,2</sup> 刘丛强<sup>1\*</sup> 吴丰昌<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; <sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 腐殖质(主要指腐殖酸和富里酸)普遍存在于各种水体中,它对金属离子的形态、迁移转化、生物可利用性等地球化学行为起着重要作用。本文概述了水环境中腐殖质的一些基本性质,以及腐殖质-金属离子之间的键合作用机理、研究方法和影响因素。并且对各种金属离子键合到腐殖质上的现代物理化学模型,尤其对 Model VI 及 NICA-Donnan 模型进行了简要回顾和评述。它们在许多条件下模拟腐殖质-金属离子键合作用可以得到令人欣喜的结果。还简述了腐殖质对水环境中金属离子各种水环境地球化学行为的影响。但是,若要更深入了解和阐述金属离子在水环境中的各种行为,还需考虑腐殖质与颗粒物质、胶体物质以及微生物等的相互作用。

**关键词** 腐殖质,金属离子,吸附,模型,键合机理

中图分类号 X131 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2004)06-0143-06

**Binding of metal-ions with humic substances in aquatic environments: A review.** FU Pingqing<sup>1,2</sup>, LIU Congqiang<sup>1</sup>, WU Fengchang<sup>1</sup> (<sup>1</sup> State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; <sup>2</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(6):143~148.

Humic substances are present in most of the surface and ground waters. They are important with respect to the chemical speciation, mobility, and bioavailability of trace metals. In this paper, we summarized the basic properties of humic substances (mainly humic acids and fulvic acids) and discussed the binding mechanism of proton and metal ions onto humic substances, which indicates the influential role of humic substances in controlling the environmental behaviors of metal ions in aquatic environmental systems. Short description of the developing history of modern physio-chemical models was given. Especially we recommended the lately emerged models: Model VI and NICA-Donnan model. They showed encouraging success in modeling metal-humic interactions over a wide range of conditions. The effects of aquatic humic substances on the geochemical behaviors of metal ions in aquatic environments were also discussed. However, it was also suggested that if inorganic colloids or biota in aquatic environments are to be included in metal speciation and transportation codes, a full understanding of the ternary interactions of HS with toxic metals and inorganic colloids or biota must be gained.

**Key words** humic substances, metal ions, adsorption, model, binding mechanism.

## 1 引言

在水环境中,溶解有机质(dissolved organic matter, DOM)对有毒重金属的物理迁移、化学形态以及它们的生物归宿等方面起着重要作用<sup>[6,44,50]</sup>。DOM由许多化学结构尚未确定的有机大分子组成,其主要成分为腐殖质(humic substances, HS),包括腐殖酸(humic acids, HA)、富里酸(fulvic acids, FA),以及蛋白质、糖类和一些亲水性有机酸等<sup>[2,6,50]</sup>。HS能有效地键合微量金属元素,被认为是金属元素的全球性环境行为应用模型中的重要组成部分<sup>[50]</sup>。研究水环境中HS与金属离子的键合作用,有利于人们深入了解其在天然水体中的各种

环境地球化学行为,并为重金属污染水体的治理和修复提供科学依据。

## 2 水环境中的腐殖质与金属离子

### 2.1 水环境中HS的来源、结构及反应活性

水环境中的HS的来源主要有内源和外源两种。外源是指植物和动物残骸等经微生物分解,由径流带入;内源是指水体本身的植物和微生物腐烂形成或由更小的分子如甘油三酸酯、糖类和氨基酸

\* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-140, KZCX2-105)和中国科学院“百人计划”资助项目。

\*\* 通讯作者

收稿日期:2003-04-30 改回日期:2003-06-18

等缩合而成。HS 具有强紫外吸收能力、高分子量 ( $10^3 \sim 10^5$  Dalton)、多分散性 (polydispersity) 等特点。它含有多种官能团, 如羧基、醇羟基、酚羟基、醌型羰基和酮型羰基等<sup>[4, 6, 34, 57]</sup>。从元素角度看, 主

表 1 腐殖质的元素组成 (%)<sup>[31, 48]</sup>

Tab.1 Elemental composition ranges (%) of humic substances

C	O	H	N	S	C:N ratio	$\delta^{13}\text{C}$ (%)	无机元素(灰分)
45~60	25~45	4~7	1.5~4	0~0.80	25~40	-2.25~-3.31	0.5~15

HS 的反应活性可用亲合力常数的分布来表示。由于不同官能团的化学性质不一致, 因此它们与金属离子之间都有自己特定的键合能力。Perdue<sup>[34]</sup>概括了可能与 NOM 结合的典型有机配体的  $pK_a$  值, 指出不同来源的样品其酸性基团不同, 但主要都是由羧基 ( $pK_a = 3 \sim 6$ ) 和酚羟基 ( $pK_a = 9 \sim 11$ ) 组成, 中间的  $pK_a$  值由其它官能团来贡献, 包括  $\beta$ -二羧基化合物、烯醇、乙醇, 以及无机基底的表面点位等<sup>[40]</sup>。

## 2.2 水环境中的金属离子

天然水体中的金属元素主要有 K、Na、Ca、Mg、Al、Fe、Mn 等。由于各种工农业生产生活污水的排放, 天然水体受到各种有毒痕量重金属如 Hg、Cd、Pb、Cr、As、Zn、Be、Ni、Tl、Cu、Co 等的污染。重金属污染物在水环境中的特点是不易被微生物分解; 随着水化学条件的变化而发生价态的改变, 并产生一系列物理化学反应; 与水体沉积物、颗粒有机质或溶解有机质等相互作用, 影响其沉降、迁移以及生物可利用性等地球化学过程<sup>[43]</sup>。

## 3 腐殖质-金属离子键合作用

### 3.1 键合作用机理

水环境中 HS 对金属离子总键合容量约为  $200 \sim 600 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[36]</sup>。其中 1/3 是质子交换点位, 剩余为配位点位。HA 比表面积约为  $2000 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 比粘土和金属氧化物的比表面积大。HS 与金属离子相互作用类型<sup>[30]</sup>其中碱金属离子 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ )、碱土金属离子 ( $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ra}^{2+}$ ) 一般与具有负电荷表面的有机质形成离子键<sup>[3]</sup>; 其它二价或多价金属离子与 HS 之间不易形成离子键, 趋向于跟 HS 中的羧基、酚羟基等形成配位化合物, 这类元素主要包括过渡元素和其它重金属元素, 其作用方式可以是憎水性相互作用和电子赠体-受体相互作用。

对于给定的 HA 和 FA, 能够与金属离子配位的

要含 C、H、O、N、S 等 5 种元素 (见表 1), 但不同地区、不同来源 HS 的元素组成存在明显差别。HS 的结构特征是具有苯环羧基和酚基构成的聚苯环, 此外还可能某些基于氮和硫原子的基团。

官能团数量和类型是确定的。在一定的配位点位, HS 与金属离子配位程度取决于以下因素: ①金属离子与特定点位的亲合力; ②立体化学因素, 即点位容纳金属离子空间大小; ③点位的化学环境。

Hummel 等<sup>[22]</sup>提出常数  $^{\circ}K$  来描述 HS-金属离子键合作用:

$$^{\circ}K = [MHS] / \{ [M] \cdot (HS)_{\text{total}} \} \quad (1)$$

式中,  $[M]$  为水体自由金属离子浓度, 单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[MHS]$  为金属-HS 配合物浓度, 单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 而  $(HS)_{\text{total}}$  为水体 HS 总浓度, 只能以  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  来衡量, 所以  $^{\circ}K$  单位为  $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Hummel 等<sup>[22]</sup>认为“HS”是各种分子的混合体, 其中有些键合点位与金属的亲合能力比另外的强。当金属离子浓度很低时, 这些强键合点位优先吸附金属离子; 随着金属离子浓度增加, 强键合点位趋向饱和, 弱键合点位开始与金属离子配位, 导致金属离子-HS 相互作用相对减弱。这种观点同时也得到其他学者的支持<sup>[8, 44]</sup>。

### 3.2 键合作用研究方法

研究 HS 与金属离子键合作用的方法很多, 而且各具特色。常见的方法有超滤 (ultrafiltration, UF)<sup>[30, 33]</sup>、离子交换 (ion exchange)、平衡渗析 (equilibrium dialysis)<sup>[49]</sup>、离子选择电极 (ion-selective electrodes, ISE)<sup>[5, 20, 27]</sup>、电子自旋共振波谱 (electron spin resonance spectroscopy, ESR)<sup>[39]</sup>、阳极溶出伏安法 (anodic stripping voltammetry, ASV)<sup>[7]</sup>、荧光光谱 (fluorescence spectroscopy)<sup>[18, 28, 37, 39, 55~57]</sup> 等。这些技术都可以通过特定的化学计量学方法得到 HS 配体与金属离子之间的稳定常数以及配体的络合容量 (complexing capacities)<sup>[37]</sup>。而对于某些顺磁性金属而言, 使用荧光光谱技术研究腐殖质-金属离子键合作用则显得简便有效。荧光光谱与上述分析技术相比, 其区别在于它测定的是未键合的配位体的浓度。近年来, 吴丰昌等<sup>[58, 59]</sup>利用体积排阻色谱 (size-exclusion chromatography, SEC)<sup>[32]</sup>、固定金属离子亲合色谱 (immobilized metal ion affinity

chromatography)并结合三维荧光光谱(3D-EEM)和荧光猝灭滴定(fluorescence quenching titration)技术研究天然水体中的有机配体与Cu的键合作用。Marx和Heumann<sup>[30]</sup>应用UF和SEC-ICPMS以及同位素标记法研究Cr(Ⅲ)-HS配位动力学,并与Cu-HS键合作用作比较。另外,核磁共振谱仪(NMR)<sup>[26]</sup>、Sedimentation Field-Flow Fractionation (SdFFF)<sup>[38]</sup>等方法也有报道。

### 3.3 键合作用模型

#### 3.3.1 准粒子模型和无规结构模型

在描述或模拟水环境中HS的反应时,必须考虑以下三个方面的问题:①这类大分子有机物的聚电解质本性;②它们固有的异源性,以及在分子转型中间过程中表现出的特性;③没有一定的分子结构和分子量<sup>[11]</sup>。

在不考虑有机质存在的条件下,已有许多关于胶体态水合氧化物吸附金属的模型<sup>[14]</sup>。由于NOM吸附到颗粒物表面,这些模型并不能直接应用于天然体系。并且,由于HS的异源性以及HS-金属离子键合作用依赖于诸多环境参数(如pH、离子强度、金属离子浓度及价态、竞争离子的存在等),其键合行为依旧难以用模型准确模拟和描述。Sposito<sup>[41]</sup>详细综述了用于计算HS键合金属离子的各类模型,并指出,准粒子模型(quasiparticle model)有着概念简洁、计算方便的优势。它用数学方法描述包含HS的水环境体系,以一系列假设的、平均的、非相互作用的分子行为来模拟真正的水体混合物体系。准粒子模型<sup>[3]</sup>包括:Affinity Spectrum, Polyelectrolyte, Scatchard, Perdue-Lytle, Gamble和Buffle models。其中具有两个或三个键合点位的Scatchard Model与实验数据吻合得很好。然而此模型参数反映的是HS分子的平均特性,用它来计算金属形态比理解HS-金属离子键合作用更实用;而且准粒子模型不能用于预测,也不能用于已获得的实验数据以外的实验条件,因此具有较大的局限性。

鉴于准粒子模型的局限性,人们发展了无规结构模型<sup>[3]</sup>(random structure models)。这种模型可以分为不连续模型(discrete model)和连续模型(continuous model)。不连续模型并不需要深入了解HS-金属离子作用机理,只需测定每个键合点位平衡常数和通过酸碱滴定测定的点位密度<sup>[50]</sup>来说明水体pH值和离子强度对键合作用的影响。而连续模型需要3个合适的参数:平均 $pK_a$ 值(由Langmuir等温线求得)、 $pK_a$ 值分布的标准偏差以及点

位总数<sup>[50]</sup>。一般认为,连续模型可以更直观地描述质子或金属离子键合到HS表面基团的行为(包括HS的聚电解质特性、构型变化和点位的化学性质),比不连续模型更接近于真实的环境行为<sup>[10]</sup>。

#### 3.3.2 Model VI与NICA-Donnan model

近几年,出现了两个键合作用模型:Model VI<sup>[46]</sup>与NICA(non-ideal competitive adsorption)-Donnan model<sup>[23-25]</sup>,它们在许多条件下描述HS对很多金属离子的键合行为显得非常成功。Model VI把HA和FA描述成大小一致的规则球体,其表面分布着配位基团。假设用不同酸解强度的八种基团描述质子离解作用,其中四种低 $pK_a$ 值的基团(A类)主要是羧基,另四种高 $pK_a$ 值的基团(B类)主要是酚类基团<sup>[35]</sup>。A类和B类基团对金属离子的键合作用与质子之间存在着竞争作用。Peters等<sup>[35]</sup>成功应用Model VI研究了Fe(Ⅲ)存在下Am-PHA(peat humic acid)的键合作用。Tipping等<sup>[47]</sup>应用Model VI来模拟研究天然水体中Al(Ⅲ)和Fe(Ⅲ)与HS的键合作用,模拟结果显示:在pH=4~9的天然水体中,Al(Ⅲ)和Fe(Ⅲ)与微量金属元素Cu和Zn之间在与HS键合时存在显著的竞争作用,并且他们把Model VI用于微量金属元素的形态分析。

而NICA-Donnan属于连续分布模型,是一个半经验模型<sup>[23,24]</sup>。在不同pH值条件下,它对于模拟PPHA(purified peat humic acid)与Ca、Cd、Cu等金属离子键合作用非常出色。应用此模型得出Ca的键合作用主要发生在羧基点位和双电层中;Cd的键合作用在 $[Cd^{2+}]$ 浓度高于 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时主要发生在羧基点位,低于此浓度时发生在酚基点位,只有在低pH值和 $[Cd^{2+}]$ 浓度很高时, $Cd^{2+}$ 发生在双电层的键合作用才显得重要。此后,Kinniburgh等<sup>[25]</sup>还提出与NICA-Donnan类似的NICCA-Donnan半经验模型,它尽可能考虑到HS的化学异源性、键合过程中化学计量学以及化学热力学等诸多因素,并且模型参数(如点位密度、平均键合常数 $\log \bar{K}$ 等)无需依赖于pH、金属离子浓度以及离子强度等。NICA-Donnan模型和NICCA-Donnan模型都能预测不同pH值条件下 $Ca^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 等之间的竞争作用<sup>[23,25]</sup>。

以上模型都只能在特定实验条件下与各自的实验数据相吻合。因此,我们需要了解溶液中各金属离子含量、键合数量、体系pH值、离子强度,以及这些条件的变化趋势等前提条件,才能正确应用相关

模型。

#### 4 键合作用对重金属水环境行为的影响

##### 4.1 键合作用对金属离子溶解度和化学形态影响

不同天然水体中 HS 浓度变化很大。通常,有机碳浓度值在海水中为  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、江河中为  $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、湿地和沼泽中为  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 入海口的有机碳浓度值介于河流与海洋值之间。HS 碳约占海洋溶解有机碳的 20%、河流的 60%、湿地的 70%<sup>[43]</sup>。这些数据显示,由于含有多种有机配位体的 HS 等的存在,天然水体中金属离子的各种环境行为可能受其影响。

在天然水体中, Fe、Hg、Cu、Ni、V、Pb 等金属离子基本上都与有机质结合。大多数河流中,超过 50% 的溶解态金属离子与有机质结合在一起。这种 HS-金属离子相互作用会影响金属离子在水环境中的迁移,并且在条件适宜时发生沉淀。而且,人们还认识到水环境中有机分子对微量金属离子的键合作用<sup>[14,51]</sup>使许多金属离子在水体中的溶解度远高于预期值。例如天然水体中大约 90% 的可溶态铁与 HS 键合,其溶解度比用溶度积常数计算所得要大  $10^9 \sim 10^{10}$  数量级。这是由于 HS 对金属离子的配位、吸附、以及还原作用造成的。一般而言, HA 和 FA 都可以与多价金属离子发生键合作用,根据阳离子饱和度的不同形成可溶或不可溶的配位化合物。由于 FA 具有低的分子量和相对较高的酸性基团含量,因此, FA-金属离子比 HA-金属离子具有更大的溶解度<sup>[3]</sup>。

Xu 等<sup>[60]</sup>研究了 FA 对水体中 Hg 形态和流动性的影响。结果表明,  $[\text{FA}] \geq 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, Hg-FA 配位体是主要形态;而且无论在酸碱环境里, FA 的存在降低了 Hg 的流动性。另外, HS-金属离子的络合稳定常数是评价金属元素形态变化的一项基本数据。Takahashi 等<sup>[42]</sup>应用 Multitracer 技术,同时测定了 19 种元素 Be, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Ba, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb 和 Lu 与 HA 反应的稳定常数。因为是在同一方法、模型和样品下获得的结果,所以获得的稳定常数具有可比性。一般具有大电荷数和小离子半径的金属离子-HA 配合物更稳定。在实验中还发现, pH 值与配合物的稳定常数呈正相关关系,这是因为随着 pH 值升高, HS 酸性官能团的离解度增大,因而与金属离子配位趋向增大;而且在低 pH 值时,  $\text{H}^+$  与金属离子存在着对

HS 键合点位的竞争作用。Guy 等<sup>[19]</sup>研究了水体中 Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) 与 HA 和单宁酸 (tannic acid, TA) 的相互作用,得出金属-有机配合物的稳定常数次序为:  $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$ ;  $\text{EDTA} > \text{HA} > \text{TA}$ 。Van Loon 等<sup>[49]</sup>通过计算放射性核素-HA 配合物的稳定常数,来估计天然有机酸对放射性核素( $^{60}\text{Co}^{2+}$ )在地球和生物圈迁移的影响,并指出, HA 对稀土元素环境行为的影响比其他元素更大。

##### 4.2 键合作用对颗粒物-金属离子吸附作用影响

水体中的污染金属可以被悬浮颗粒物和沉积物所吸附,也可以与 DOM 结合。矿物表面羟基只在相当窄的 pH 值范围内有吸附能力 ( $\text{pH} = 6 \sim 8$ )<sup>[17]</sup>; 而 HS 由于含有羧基这样具有低  $\text{pK}_a$  值的有机官能团,在更低的 pH 值时,依旧显示出较强的吸附作用<sup>[40]</sup>。HS 影响矿物表面吸附重金属的方式有 HS 与金属离子竞争吸附到矿物表面,减少金属离子的吸附点位;或者 HS 改变了矿物表面的吸附特性,增强了对金属离子的吸附作用<sup>[6,50]</sup>。据报道<sup>[2]</sup>, HS 与金属离子的键合作用,大大改变了 Cd、Cu、Ni 在水合氧化铁上的吸附行为。而 HA 对河流底泥中的 Hg 有显著的溶出影响,并对河水中溶解态 Hg 的吸附和沉淀有抑制作用,说明 HS-金属离子键合作用抑制了金属离子以各种沉淀形式沉降<sup>[2]</sup>。Dalang 等<sup>[13]</sup>研究了 Cu-FA-高岭土体系中存在的吸附和配位现象。实验结果表明:在所研究的浓度范围内, FA 在高岭土表面吸附遵循 Langmuir 型等温线,而  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附符合 Freundlich 型等温线。当水体中含有等量自由态  $\text{Cu}^{2+}$  时,被吸附的 FA 会增加  $\text{Cu}^{2+}$  在高岭土表面的吸附量。Du 等<sup>[16]</sup>研究了伊利石-FA- $\text{Cu}^{2+}$  体系的配位作用时发现, FA-伊利石体系对 Cu 的配位作用比对单独的 FA-Cu 或伊利石-Cu 体系的配位作用强;而且通过 FA-金属离子键合作用形成可溶性络合物抑制金属离子在矿物表面的滞留。Schmitt 等<sup>[38]</sup>通过 SdFFF-ICPMS 研究了在  $\text{pH} = 5$  和 7 时, NOM 对粘土矿物吸附 Al、Fe、Zn 和 Pb 的影响。其结果显示, NOM 的存在降低了粘土颗粒对金属离子的吸附作用,相对而言,对 Al 和 Fe 的影响显著,而对 Zn 和 Pb 的影响不大。

##### 4.3 键合作用对微生物的吸附作用以及生物可利用性的影响

天然水体中存在各种微生物,它们对多种物质,包括溶解有机质、矿物颗粒以及金属离子均有很强

的亲合力。细菌作为重要的微生物种类,其表面由于存在带负电的官能团而呈负电性,并且能够强烈吸附金属离子<sup>[1]</sup>。HS可以通过憎水性相互作用吸附到细菌表面,与之竞争吸附可利用的金属离子,从而影响金属离子在水体中的吸附行为、价态以及最终归宿。

HS-金属离子键合作用还可以影响重金属的生物可利用性及对水生生物的毒性<sup>[21,29]</sup>。例如在对藻类生长实验中,HA可减弱Hg对浮游植物的抑制作用,对浮游动物也有类似结果<sup>[2]</sup>。但是HA增加了Hg在鲤鱼和鲫鱼体内的富集,而降低了Hg在软体动物螺体内的富集<sup>[2]</sup>。Driscoll等<sup>[15]</sup>研究表明,当Al与柠檬酸盐结合后,对鱼类的毒性明显减弱。Lydersen等报道<sup>[29]</sup>,当Al与水体HS键合后,有机铝浓度 $>7\sim 8\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对水生生物也没有毒理效应。Wilkinson等<sup>[54]</sup>的解释是,在溶解有机碳(DOC)存在条件下,Al与鱼鳃的配位化学行为(coordination chemistry)的改变导致了Al对鱼类的毒理效应减弱。另外,对生物体而言,游离态Cu和Zn比有机络合态更具毒性<sup>[21]</sup>。不过HS-金属配位体可能代表着一种潜在的毒源,因为金属离子有机态和无机态之间的平衡随时可能被水体物理化学性质的改变而打破<sup>[29]</sup>。

## 5 结 语

在水环境中,HS对无机痕量组分的形态、溶解度、迁移转化以及生物可利用性等方面都起着非常重要的作用。水环境体系中pH值变化范围很宽<sup>[14]</sup>,相应金属离子浓度的变化也很大,在矿山废水和垃圾渗滤液中金属离子浓度则更高。而水体pH值和金属离子浓度是影响HS-金属离子键合作用的最主要因素。因此,为了能够解析各种水体中金属离子的行为,有必要建立可行的、能够描述各种条件下金属离子键合作用的模型。但由于HS的化学结构极其复杂,建立适合不同水环境条件下的HS-金属离子作用模型非常困难。难点在于,我们在实验室里利用纯化的HS来模拟研究HS-金属离子相互作用,所得结果能否应用到自然体系当中去还是个问题。换言之,使一系列实验数据符合键合模型是不够的,研究的最终目的是要建立一个能够使“从实验室到野外”成为可能的模型。目前已有几个研究小组活跃在这一领域<sup>[8,23-25,44-46,52]</sup>。

最近几年,质子和金属离子与HS之间竞争性

键合模型如NICA-Donnan模型和Model VI的出现,使在许多条件下准确描述HS对很多金属离子的键合行为成为可能。由于不同水体的水化学条件差异很大,金属离子的反应行为受控于一系列相关的物理、化学和微生物过程,这些模型并不能圆满解释或描述其环境行为。今后,对水环境中腐殖质-金属离子键合作用,需要对以下几个方面加强研究:①HS-金属离子-矿物表面<sup>[9,12,38]</sup>或HS-金属离子-微生物<sup>[53]</sup>这样更加复杂的多相体系的相互作用研究。②利用IMAC<sup>[55-59]</sup>、SEC或UF等各种分离分析技术,从溶解有机质中分离出某些金属离子的特征配位体,再予以结构和分子量等方面的表征。③利用NMR、荧光光谱、FTIR、Py-GC-MS等技术对腐殖质精细化学结构进行深入研究。只有依赖于分析方法和仪器以及有机质的结构化学研究的进展,才有可能准确模拟和阐述金属离子在水环境中的各种地球化学行为。

## 参考文献

- [1] 万鹰昕,刘丛强,傅平青,等. 2002. 微生物参与下的水/粒界面吸附反应研究进展[J]. 地球科学进展, 17(5): 699~704.
- [2] 王晓蓉. 1993. 环境化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 53~57.
- [3] 李云峰,王兴理. 1999. 腐殖质-金属离子的络合稳定性及土壤胡敏素的研究[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1~37.
- [4] 吴景贵,席时权,姜岩. 1997. 土壤腐殖质的分析化学研究进展[J]. 分析化学, 25(10): 1221~1227.
- [5] 曹军,李本纲,徐福留,等. 2001. 水体与土壤中天然有机物与铜的络合作用及其影响因素[J]. 环境科学学报, 21(6): 726~730.
- [6] 黄泽春,陈同斌,雷梅. 2002. 陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应[J]. 生态学报, 22(2): 259~269.
- [7] Abate G, Masini JC. 2002. Complexation of Cd(II) and Pb(II) with humic acids studied by anodic stripping voltammetry using differential equilibrium functions and discrete site models[J]. *Org. Geochem.*, 33: 1171~1182.
- [8] Benedetti MF, Milne CJ, Kinniburgh DG, et al. 1995. Metal-ion binding to humic substances-Application of the nonideal competitive adsorption model[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 446~457.
- [9] Boily JF, Fein JB. 2000. Proton binding to humic acids and sorption of Pb(II) and humic acid to the corundum surface[J]. *Chem. Geol.*, 168: 239~253.
- [10] Buffle J, Altmann RS, Filella M, et al. 1990. Complexation by natural heterogeneous compounds: site occupation distribution functions a normalized description of metal complexation[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1535~1553.
- [11] Cabaniss SE, Zhou Q, Maurice PA, et al. 2000. A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1103~1109.
- [12] Christl I, Kretschmar R. 2001. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 3435~3442.
- [13] Dalang F, Buffle J, Haerdli W. 1984. Study of the influence of fulvic substances on the adsorption of copper(II) ions at the kaolinite surface[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 135~141.
- [14] Davis JA. 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 679~691.
- [15] Driscoll CT, Baker JP Jr, Bisogni JJ, et al. 1980. Effects of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters[J]. *Nature*, 284: 161~164.

- [16] Du Q, Sun Z, Forsling W, *et al.* 1999. Complexations in illite-fulvic acid-Cu<sup>2+</sup> systems[J]. *Wat. Res.*, **33**(3): 693~706.
- [17] Dzombak DA, Morel FMM. 1990. Surface Complexation Modeling Hydrous Ferric Oxide[M]. New York: Wiley, 393.
- [18] Esteves da Silva JCG, Machado AASC, Oliveira CJS, *et al.* 1998. Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>[J]. *Talanta*, **45**: 1155~1165.
- [19] Guy RD, Chakrabarti CL. 1976. Studies of metal-organic interaction in model systems pertaining to natural waters[J]. *Can. J. Chem.*, **54**: 2600~2611.
- [20] Hering JG, Morel FMM. 1988. Humic acid complexation of calcium and copper[J]. *Environ. Sci. Technol.*, **22**: 1234~1237.
- [21] Hirose K. 2000. Strong organic ligands in seawater; peculiar functional groups in oceanic matter-synthesis[A]. In: Handa N, eds. Dynamics and Characterization of Marine Organic Matter[C]. Tokyo: TERRAPUB, 339~382.
- [22] Hummel W, Glaus MA, van Loon LR. 1999. Complexation of radionuclides with humic substance: The metal concentration effect[J]. *Radiochim. Acta*, **84**: 111~114.
- [23] Kinniburgh DG, Milne CJ, Benedetti MF, *et al.* 1996. Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model[J]. *Environ. Sci. Technol.*, **30**: 1687~1698.
- [24] Kinniburgh DG, van Riemsdijk WH, Koopal LK, *et al.* 1998. Ion Binding to Humic Substances[A]. In: Jenne EA, ed. Adsorption of Metals by Geomedia[C]. Washington DC: Academic Press, 483~520.
- [25] Kinniburgh DG, van Riemsdijk WH, Koopal LK, *et al.* 1999. Ion binding to natural organic matter; competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency[J]. *Colloids and Surfaces A*, **151**: 147~166.
- [26] Larive CK, Rogers A, Morton M, *et al.* 1996. <sup>113</sup>Cd NMR binding studies of Cd-fulvic acid complexes: Evidence of fast exchange[J]. *Environ. Sci. Technol.*, **30**: 2828~2831.
- [27] Lu X, Chen Z, Hall SB, *et al.* 2000. Evaluation and characteristics of a Pb(II) ion-selective electrode based on aquatic humic substances[J]. *Anal. Chim. Acta*, **418**: 205~212.
- [28] Lu X, Jaffe R. 2001. Interaction between Hg(II) and natural dissolved organic matter: A fluorescence spectroscopy based study[J]. *Wat. Res.*, **35**(7): 1793~1803.
- [29] Lydersen E. 1998. Humus and acidification[A]. In: Hessen DO, Tranvik LJ, eds. Aquatic Humic Substances[C]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 63~92.
- [30] Marx G, Heumann KG. 1999. Mass spectrometric investigations of the kinetic stability of chromium and copper complexes with humic substances by isotope-labelling experiments[J]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**(5): 489~494.
- [31] McKnight DM, Aiken GR. 1998. Sources and Age of Aquatic humus[A]. In: Hessen DO, eds. Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry[C]. Berlin: Springer-Verlag, 9~39.
- [32] Müller MB, Schmitt D, Frimmel FH. 2000. Fractionation of natural organic matter by size exclusion chromatography-properties and stability of fractions[J]. *Environ. Sci. Technol.*, **34**(23): 4867~4872.
- [33] Nifant'eva TI, Burba P, Fedorova O, *et al.* 2001. Ultrafiltration and determination of Zn- and Cu-humic substances complexes stability constants[J]. *Talanta*, **53**: 1127~1131.
- [34] Perdue EM. 1985. Acidic functional groups of humic substances[A]. In: Aiken GR, McKnight DM, Wershaw RL, eds. Humic Substances in Soil Sediment and Water[C]. New York: Wiley, 493~526.
- [35] Peters AJ, Taylor JH, Tipping E. 2001. Americium binding to humic acid[J]. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 3495~3500.
- [36] Rashid MA. 1985. Geochemistry of Marine Humic Substances[M]. New York: Springer-Verlag.
- [37] Ryan DK, Weber JH. 1982. Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid[J]. *Anal. Chem.*, **54**: 986~990.
- [38] Schmitt D, Taylor HE, Aiken GR, *et al.* 2002. Influence of natural organic matter on the adsorption of metal ions onto clay minerals[J]. *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 2932~2938.
- [39] Senesi N. 1990. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach[J]. *Anal. Chim. Acta*, **232**: 77~106.
- [40] Smith DS, Kramer JR. 1999. Multi-site proton interactions with natural organic matter[J]. *Environ. Int.*, **25**: 307~314.
- [41] Sposito G. 1986. Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters[J]. *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, **16**: 193~229.
- [42] Takahashi Y, Minai Y, Ambe S, *et al.* 1997. Simultaneous determination of stability constants of humate complexes with various metal ions using multitrace technique[J]. *Sci. Tot. Environ.*, **198**: 61~71.
- [43] Thurman EM. 1985. Organic Geochemistry of Natural Waters[M]. Boston: Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers.
- [44] Tipping E, Hurley MA. 1992. A unifying model of cation binding by humic substances[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**: 3627~3641.
- [45] Tipping E, Fitch A, Stevenson FJ. 1995. Proton and Cu binding by humic acid: Application of a discrete-site/electrostatic ion-binding model[J]. *Euro. J. Soil Sci.*, **46**: 95~101.
- [46] Tipping E. 1998. Humic ion binding model VI: An improved description of the interaction of protons and metal ions with humic substances[J]. *Aquatic Geochem.*, **4**: 3~48.
- [47] Tipping E, Rey-Castro C, Bryan SE, *et al.* 2002. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**(18): 3211~3224.
- [48] Van Loon GW, Duffy SJ. 2000. Environmental Chemistry[M]. New York: Oxford University Press Inc., 239~257.
- [49] Van Loon LR, Granacher S, Harduf H. 1992. Equilibrium dialysis-ligand exchange: a novel method for determining conditional stability constants of radionuclide-humic acid complexes[J]. *Anal. Chim. Acta*, **268**: 235~246.
- [50] Warren LA, Haack EA. 2001. Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments[J]. *Earth-Science Reviews*, **54**: 261~320.
- [51] Weber JH. 1988. Binding and transport of metals by humic materials[A]. In: Frimmel FH, eds. Humic Substances and Their Role in the Environment[C]. New York: Wiley, 165~178.
- [52] Westall JC, Jones JD, Turner GD, *et al.* 1995. Models for association of metal-ions with heterogeneous environmental sorbents. 1. Complexation of Co(II) by leonardite humic acid as a function of pH and NaClO<sub>4</sub> concentration[J]. *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 951~959.
- [53] Wightman PG, Fein JB. 2001. Ternary interaction in a humic acid-Cd-bacteria system[J]. *Chem. Geol.*, **180**: 55~65.
- [54] Wilkinson KJ, Bertsch PM, Jagoe CH, *et al.* 1993. Surface complexation of aluminium on isolated fish gills[J]. *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 1132~1138.
- [55] Wu FC, Tanoue E. 2001. Molecular mass distributions and fluorescence characteristics of organic ligands for copper(II) in Lake Biwa, Japan[J]. *Org. Geochem.*, **32**: 11~20.
- [56] Wu FC, Tanoue E. 2001. Geochemical characterization of organic ligands for copper(II) in different molecular size fractions in Lake Biwa, Japan[J]. *Org. Geochem.*, **32**: 1311~1318.
- [57] Wu F, Tanoue E. 2001. Isolation and partial characterization of dissolved copper-complexing ligands in streamwaters[J]. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 3646~3652.
- [58] Wu FC, Evans RD, Dillon PJ. 2002. High-performance liquid chromatographic fractionation and characterization of fulvic acid[J]. *Anal. Chim. Acta*, **464**: 47~55.
- [59] Wu FC, Evans RD, Dillon PJ. 2002. Fractionation and characterization of fulvic acid immobilized metal ion affinity chromatography[J]. *Anal. Chim. Acta*, **452**: 85~93.
- [60] Xu H, Allard B. 1991. Effects of a fulvic acid on the speciation and mobility of mercury in aqueous solutions[J]. *Water Air Soil Poll.*, **56**: 709~717.

作者简介 傅平青,男,1974年11月生,博士研究生,主要从事水环境地球化学及生物地球化学研究。发表论文6篇。  
E-mail: pqfu@mail.gyig.ac.cn  
责任编辑 李凤芹