



马嘉宝, 刘斯文, 王博, 等. 环境修复过程中溶解性有机质对镉环境行为影响研究进展[J]. 岩矿测试, 2025, 44(3): 516–529. DOI: 10.15898/j.ykcs.202406180134.

MA Jiabao, LIU Siwen, WANG Bo, et al. Research Progress on the Effect of Dissolved Organic Matter on the Environmental Behavior of Cadmium in Environmental Remediation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(3): 516–529. DOI: 10.15898/j.ykcs.202406180134.

环境修复过程中溶解性有机质对镉环境行为影响研究进展

马嘉宝^{1,2}, 刘斯文^{2,3*}, 王博¹, 吴迪¹, 魏吉鑫², 孙青^{2,3}, 马晨格², 黄毅^{2,3}, 严桃桃^{2,3}

(1. 中国地质科学院, 北京 100037;
2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
3. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037)

摘要: 随着经济社会的快速发展和镉(Cd)的持续排放, Cd污染日益成为中国乃至全球面临的重大环境问题。溶解性有机质(DOM)作为有机物中最活跃的组分, 其分子量通常在几Da至几百kDa之间。DOM包含的羧基、羟基、酚基等多种活性官能团是环境中诸多重金属的配位体和迁移载体。DOM与Cd之间通过物理吸附、配体交换、表面络合等作用, 显著影响着Cd在环境中的形态、生物可利用性、毒性和迁移转化。但从Cd污染修复的角度来看, Cd与DOM的络合作用是控制Cd修复成效的关键因素。DOM可以通过配体交换直接形成DOM-Cd二元络合物。根据DOM、Cd(II)和矿物/金属表面阳离子(Mi/Me)的不同桥接位置, 也可以形成A型或B型两种三元络合物。DOM来源多样, 成分、结构复杂, 不同条件下DOM对Cd呈现钝化或活化两种作用, 在Cd污染原位钝化修复、淋滤修复或者植物修复中得到广泛应用。本文在总结近年来国内外相关研究基础上, 对DOM和Cd的络合作用类型进行了重点评述, 分析了DOM分子量、环境pH值、离子强度、温度等因素影响Cd-DOM络合作用及Cd吸附(解吸)机制, 在此基础上探讨了DOM在土壤/沉积物Cd污染原位钝化修复、异位修复中的主要应用方向, 这些方法有助于降低Cd污染修复环境风险和修复成本。通常情况下, 小分子量DOM含有更丰富的官能团和更复杂的络合位点, 容易形成可溶性DOM-Cd络合物, 特别是对于分子量<30kDa的DOM组分, 可向环境中释放更多的Cd; 在较高pH值环境下, 则有利于增强DOM-Cd络合物的稳定性和土壤对Cd的吸附, 而高离子强度对Cd吸附有很强的抑制作用; 在Cd污染修复工作中, 选择腐殖化程度较高的较大分子量DOM(>30kDa), 并配施铁氧化物等无机钝化剂, 可明显地提升Cd污染原位钝化修复成效; 在Cd的化学淋滤或植物修复中, 选择小分子量DOM(<5kDa)以提高污染修复的效果。未来该领域研究建议关注三方面: ①不同分子量DOM与Cd的络合作用研究, 精准解析DOM内部不同组分的功能基团与Cd的络合作用。②加强多种因素影响和控制下DOM对Cd吸附与解吸、迁移转化和生物有效性研究。③加强DOM在Cd污染修复技术研究, 完善DOM与Cd相互作用的数值模拟模型, 为Cd污染长期观测工作提供路径指引和数据支撑, 更加精准地揭示Cd在环境中的迁移转化过程。

关键词: 镉; 溶解性有机质; 络合作用; 吸附(解吸)机制; 环境修复

收稿日期: 2024-06-18; 修回日期: 2025-01-06; 接受日期: 2025-01-11; 网络出版日期: 2025-01-21

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“典型地区健康地质调查”(DD20230118)

第一作者: 马嘉宝, 硕士, 助理工程师, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: 1870331679@qq.com。

通信作者: 刘斯文, 博士, 研究员, 主要从事环境地球化学和健康地质调查研究。E-mail: siwenliu@126.com。

要点:

- (1) 络合反应是溶解性有机质(DOM)与Cd相互作用的主要机制,不同种类DOM对Cd分别具有钝化或活化两种环境效应。
- (2) 较高分子量DOM、较高环境pH值和温度、较低离子强度有利于增强DOM-Cd络合物稳定性,降低Cd的迁移转化。
- (3) 腐殖质指数(HIX)较高的大分子量DOM配施无机钝化剂,适用于Cd污染原位钝化修复,而小分子量DOM则适用于Cd污染的淋滤修复和植物修复。

中图分类号: X142

文献标识码: A

镉(Cd)是自然系统中典型的重金属污染物^[1]。自然来源Cd主要由火山喷发、岩石矿物风化等多种途径进入自然生态系统,但大多数Cd由矿业开采、金属冶炼、工业粉尘与尾气排放、污水灌溉、化学品生产、废物处置等人为活动引起^[2]。Cd在自然系统中具有难降解、毒性强、易迁移的特点,长期位列联合国环境规划署优先控制的重点污染物清单,对生态环境安全和人体健康构成了巨大威胁^[3-4]。溶解性有机质(DOM)是指能够通过0.45μm滤膜,具有复杂结构、分子量大小的有机物混合体^[5]。DOM既包含腐殖类的胡敏酸(HA)和富里酸(FA),两者之和约占DOM总量的40%~60%^[6],也包含蛋白质、多糖类、亲水性有机酸等非腐殖类有机化合物^[7]。虽然DOM只占水-土系统中有机质总量的一小部分,但却是生态环境中最活跃的物质组分,它包含的羧基、羟基、酚基等多种活性官能团是环境中诸多重金属的配位体和迁移载体,显著影响着Cd在环境中的形态、生物利用性、毒性和迁移转化^[8]。科学防治与修复Cd污染,必须要探究环境修复过程中DOM对Cd环境行为的影响机制,这一领域已是当前环境地球化学、环境科学与工程领域的研究热点。

在DOM与Cd的众多相互作用中,Cd-DOM的络合反应是影响水-土系统中Cd吸附与解吸、迁移转化的最关键因素^[8-9]。通过常规实验测试、光谱技术、表面络合模型等先进技术方法的综合运用和分析对比,有助于获取更加丰富的Cd与DOM活性官能团配位及其络合物界面上的分子结构信息,能更加深入地揭示DOM-Cd络合作用过程和Cd的迁移转化机制^[10]。通常,较大的分子量DOM、较高的环境pH值和温度、较低的离子强度有利于增强DOM-Cd络合物稳定性,降低Cd的环境迁移转化;但由于不同来源的DOM的分子组成和结构复杂,官能团和极性各异,其对Cd究竟是起到钝化还是活化作用,则受到多种因素的控制,并非呈简单的线性变

化关系。厘清DOM与Cd相互作用机制和影响因素,不仅有助于评价Cd的迁移转化和生物有效性,还可以为Cd污染治理和修复提供理论依据。

以往的研究极大地提高了DOM与Cd相互作用的认识。Cd污染修复成效与DOM对Cd的络合作用最为密切,直接影响着Cd在环境中的吸附与解吸。本文阐述了DOM-Cd络合作用机理,总结了DOM分子量、环境pH值、离子强度、环境温度对DOM-Cd络合作用的影响,在此基础上,探讨了添加不同种类外源性DOM在土壤Cd污染的原位钝化修复、化学淋滤修复、植物修复中的实践应用,以期为Cd污染防治与生态修复提供理论和实践指导。

1 DOM与Cd的络合作用

DOM中的羟基、酚羟基、羧基等活性含氧官能团,可通过配体交换直接形成DOM-Cd二元络合物^[11]。此外,铁/铝氧化物、黏土等矿物及金属表面阳离子(Mi/Me)参与DOM对Cd的络合反应形成的A型或B型三元络合体系,则是DOM对Cd络合作用的另一种形式。

1.1 DOM与Cd的直接络合作用

DOM与Cd的络合作用是Cd与DOM反应的主要过程。自然体系中的Cd主要为Cd(II)和Cd(I)两种价态,但在Cd的所有稳定化合物中皆呈Cd(II)价态。DOM与Cd(II)相互作用通常包含离子交换和络合两种点位,但大部分Cd以DOM-Cd络合物形式存在^[10]。通过激发-发射矩阵荧光光谱(EEM)猝灭滴定法、二维相关光谱(2D-COS)分析发现,Cd倾向于与DOM中的羟基、羧基、酚羟基等官能团形成稳定络合物,其中络合点位约占DOM表面点位数的66%^[11],DOM-Cd络合物的稳定性远高于土壤颗粒对Cd物理吸附的稳定性^[10,12]。Chen等^[13]观察到,2016年5月至6月期间,安徽太湖Cd污染的突然爆发,主要原因就在于湖底沉积

物中 DOM 与 Cd 的络合作用增强, 从而导致 Cd 的溶解度和移动性增加, 沉积物孔隙水中超过 71% 的溶解态 Cd 以 DOM-Cd 络合物形式存在。DOM-Cd 络合作用强弱一般用络合稳定系数 ($\log K$) 表示。Langmuir 等模型已广泛应用于描述 DOM-Cd 的络合作用强度, 但由于 DOM 结构复杂, 目前参与 Cd 络合作用的官能团数量还无法精确计算, 自 2020 年以来, 先后有多项研究测得不同来源 DOM 与 Cd 之间的 $\log K$ 值大致在 0.58~14.68 之间^[14-16]。 $\log K$ 值越大, 则 DOM 对 Cd 的络合作用越强。

1.2 DOM-Cd-Mi/Me 三元络合体系

Cd 的化合物呈负电性, 与同样携带有大量负电荷 DOM 的直接络合较为困难, 只有部分 Cd 与 DOM 直接形成 Cd-DOM 络合物^[11]。在矿物/金属阳离子 (Mi/Me) 参与下, DOM、Cd 也可与矿物颗粒发生表面络合作用生成 Cd 的三元络合体系。

1.2.1 三元络合体系的类型

土壤、沉积物中普遍存在铁氧化物、层状硅酸盐、碳酸盐、硫化物等包含多价态金属元素组成的矿物, 这些矿物表面溶解了大量金属阳离子是 DOM 与 Cd 的主要络合点位^[17-19]。通过表面络合模型 (SCMs) 研究发现, 在氢键作用、静电吸附、疏水作用等影响下, 胡敏酸 (HA) 和富里酸 (FA) 通过其表面羟基、羧基等官能团与矿物表面基团形成内球或外球配位体^[20-22], 这些矿物/金属表面的阳离子 (Mi/Me) 的存在促进了三元络合体系的形成。根据 DOM、Cd(II)、矿物/金属表面阳离子 (Mi/Me) 桥接位置的不同, 三元体系通常表现为 A型或 B型: ① Cd(II) 桥接矿物/金属表面阳离子 (Mi/Me) 与 DOM 官能团形成 A型三元络合体系 (Mi/Me-Cd-DOM, 简称 A-tc); ② DOM 官能团桥接矿物/金属表面阳离子 (Mi/Me) 与 Cd(II) 形成 B型三元络合体系 (Mi/Me-DOM-Cd, 简称 B-tc)^[23-25]。其中, 最为

常见的是铁离子链接电负性的 Cd(II) 与带负电的 DOM 官能团, 形成 Cd-DOM-Fe 三元体系^[26-27]。在羟基氧化铁(α -FeOOH)-HA-Cd 体系中, Cd(II) 除了被 α -FeOOH 直接吸附外, 还可与 α -FeOOH 表面的 HA 结合形成 α -FeOOH-HA-Cd 三元络合结构, 其中 α -FeOOH 中的羟基和吸附在 α -FeOOH 表面 HA 层中的羧基对 Cd(II) 的络合作用是主要机理^[28]。傅里叶变换红外光谱法 (ATR-FTIR) 表征表明, 在 Cd、柠檬酸 (CA)、针铁矿三元体系中, 主要存在以柠檬酸为“桥键”的 B型三元络合形态, 即柠檬酸中的 1个羟基官能团中的 2个氧原子, 首先与针铁矿表面的 2个单配位吸附点位形成内层双齿络合物, 之后再与 Cd(II) 相连^[16]。蒙脱石上的硅醇基或铝醇基则通过 HA 中的酚羟基桥接 Cd(II), 形成 A型 HA-Cd-蒙脱石三元体系^[29]。

1.2.2 三元络合体系对 Cd 的吸附特征

在 Mi/Me、DOM 和 Cd 三元络合体系中, 影响 Cd 吸附可能的作用机制包括^[24]: ① 形成 Cd-DOM 络合物, 或形成 A型和 B型三元络合体系; ② DOM 和 Cd(II) 竞争矿物表面活性位点; ③ 矿物颗粒对 Cd 的吸附作用; ④ 静电作用改变表面电荷及分布。Cd 的吸附和解吸受到 DOM 种类和浓度、体系 pH 值、矿物类型、反应时间、DOM/Mi 比值 (R_{OM})、离子强度 (IS)、温度等因素的综合影响^[30-34], 呈现出复杂的非线性变化过程 (表 1)。

由于 DOM 和土壤/沉积物中的矿物颗粒均具有较大的比表面积和较强表面活性, 这些成分与 Cd 彼此作用构成的三元络合体系增加了对 Cd(II) 的吸附量和吸附亲和力参数^[35]。通常情况下, Mi/Me-DOM-Cd 三元体系对 Cd 吸附量与 DOM 质量浓度呈正相关。经过 HA 包裹后的 Fe_3O_4 对 Cd(II) 的最大吸附量可增加 75.8%^[24]。等温吸附实验显示, 在 pH 4.5 和 6.5 条件下, 针铁矿-FA-Cd 体系对 Cd(II)

表 1 三元络合体系对 Cd 的吸附机理和影响因素

Table 1 Adsorption mechanism and influencing factors of Cd in the ternary complexation system.

三元络合体系吸附系统	影响 Cd 吸附的因素	吸附效果	主要吸附作用类型	参考文献
针铁矿-柠檬酸-Cd	pH	增加	B-tc, 矿物吸附	[16]
蒙脱石-HA-Cd	Cd 浓度	增加	B-tc, 矿物吸附	[29]
纤铁矿-FA-Cd	pH, R_{OM} , 时间	增加	Cd-DOM, B-tc, 矿物吸附	[30]
高岭石-HA/FA-Cd	pH, 时间, Cd 浓度	增加	静电作用, A-tc, 矿物吸附	[31]
氯磷灰石-纤维素-Cd	pH, IS, DOM 浓度	增加	B-tc, 矿物吸附	[32]
膨润土/沸石-DOM-Cd	R_{OM} , Cd 浓度	降低	Cd-DOM, B-tc, 矿物吸附	[33]
铁氢氧化物-HA-Cd	pH, 时间, R_{OM}	不详	Cd-DOM, B-tc, 矿物吸附	[34]

的吸附量分别达到 $8.375\mu\text{mol/g}$ 和 $17.963\mu\text{mol/g}$, 分别是针铁矿单一体系吸附量的4.45倍和2.50倍^[26]。在纤铁矿-HA共沉淀物中, HA可诱导纤铁矿形成磁铁矿, 并通过表面络合、掺入或结构置换来固定Cd(II), 增加Cd(II)在纤铁矿表面的吸附量, 降低Cd(II)的迁移率^[30]。高岭石、蒙脱石、氯磷灰石等含Al、Ca元素矿物与DOM、Cd构成的三元络合体系, 也均不同程度地促进了对Cd的吸附^[31-32]。此外, 细菌等微生物源DOM中也含有大量羧基、羟基等活性官能团, 对Mg/Mn、Cd也表现出较强的静电作用和化学亲和力, 生成的三元体系通常具有更高的稳定性^[36-38]。在蒙脱石-Cd-恶臭假单胞菌体系中, Cd通过在氧化物上的双齿边络合作用和细菌上羧基配位作用而固定, 增加Cd的吸附量^[36]。但也有研究得出不同的结果^[33-34], Mg/Mn-DOM-Cd三元体系抑制了对Cd的吸附。研究发现, 动物粪源DOM参与下形成的膨润土/沸石-DOM-Cd体系大大降低了对Cd(II)的吸附^[33], 在纤铁矿-HA-Cd体系中, 随着DOM(碳含量)与矿物比例(DOM/Mi)的增加, 也观察到相似的结果^[30], 可能原因是DOM与Cd在矿物表面活性点位的竞争有关。

近年来, 对影响Cd吸附与解吸因素的研究所获得的结果并不一致。但从Cd污染修复的角度看, Cd与DOM的络合作用是控制Cd吸附解吸、迁移转化和生物有效性的最主要机制^[10-15], DOM分子量、环境pH值、离子强度和温度是影响DOM-Cd络合作用的主要因素。Cd在自然环境中的吸附、解吸和迁移转化过程如图1所示。

2 影响DOM-Cd络合作用及其吸附和解吸的主要因素

2.1 不同分子量DOM对Cd络合作用的影响

分子量是DOM的基本性质, 它极大地影响着环境中Cd的迁移和形态^[39]。DOM分子量通常在几Da至几百kDa之间^[5], 但几乎所有组分都能与Cd络合, 并生成不同溶解度的络合物。总的来看, DOM的分子量越小, 其与Cd的络合能力越强。元素组成分析和FTIR光谱分析发现, Cd(II)与土壤中HA的络合能力遵循($<5\text{kDa}$)>($5\sim 10\text{kDa}$)>($10\sim 30\text{kDa}$)>(> 30kDa)的顺序^[39]。道路雨水径流4种DOM组分的分子量越小, 越容易与Cd发生络合作用, 其中<1kDa的组分对Cd的络合作用最强^[40]。裂解气相色谱-质谱(Py-GC-MS)和离散傅里叶变换(DFT)计算发现HA中含有较多的酚羟基, FA中含有较多的羧基, 羧基上的两个氧原子分别与Cd形成两个O—Cd键, 键长较酚羟基与Cd的O—Cd键短, 表明FA比HA对Cd的络合能力更强^[41]。但也有研究指出, 只有分子量>10kDa的HA对Cd(II)才有较高亲和力^[42]。与此同时, DOM分子量对络合物的溶解度也有显著影响, 通常较低分子量DOM生成DOM-Cd络合物溶解度较高, 不易被土壤颗粒吸附, 而较高分子量DOM则易与Cd反应形成疏水性的难溶络合物, 抑制Cd流动性与生物利用度^[14, 43-45]。研究发现, 蒙脱石-HA-Cd三元体系对Cd的稳定性与HA的相对分子量大小呈正相关, 在Cd初始浓度为50mg/L, HA分子量>100kDa条件下, 对Cd的最大吸附量达到4.88mg/g, 且HA

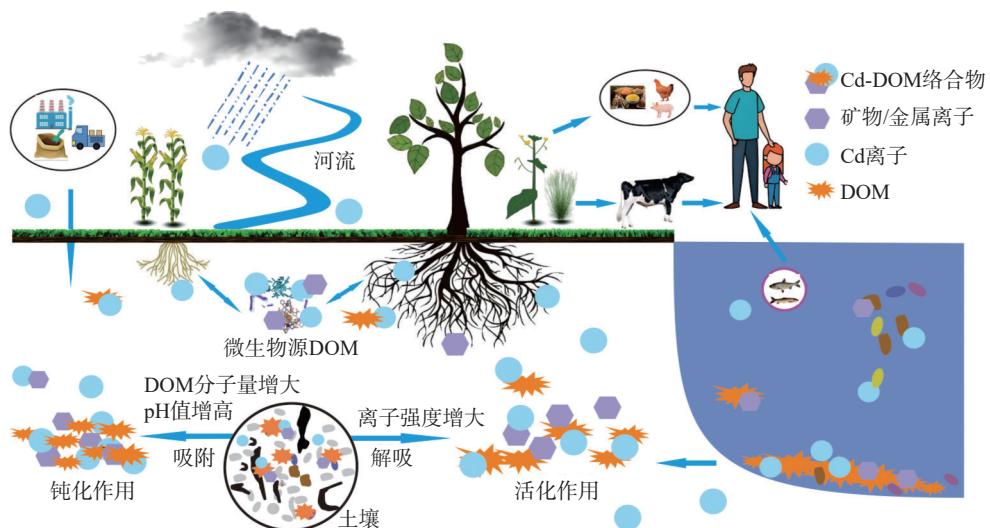


图1 元素Cd在自然环境中的吸附、解吸和迁移转化过程

Fig. 1 The adsorption, desorption, migration and transformation processes of Cd in natural environment.

分子量越小,越容易竞争吸附蒙脱石表面已结合的 Cd,形成水溶性 HA-Cd 络合物进入溶液^[29]。

不同分子量的 DOM 对 Cd 络合作用差异归因于其所含活性官能团浓度、芳构化程度、疏水性等因素的不同:①不同分子量 DOM 对酸性官能团含量、芳构化程度、疏水性等性质产生重要影响^[29, 39, 46]。DOM 所含羧基、羟基等酸性官能团含量随其分子量的减少而增加,小分子量 DOM 含有更丰富的官能团,拥有更多络合点位,Cd 与 DOM 的络合作用更强,易形成溶解性络合物,特别是分子量<30kD 的组分,能够向环境中释放更多的 Cd(II)^[39, 46]。随着 DOM 分子量增加,其芳构化程度和疏水性相应增大,降低了 DOM-Cd 络合物的溶解度^[39, 47-50]。②DOM-Cd 络合物与土壤颗粒相互作用。较高 DOM 分子量组分与 Cd 的络合物在疏水作用下,会不断地向土壤颗粒表面挤压并被吸附,增加 Cd 的吸附量^[29, 39, 41]。而含有较多羧基、羟基官能团的较低分子量 DOM,则会与土壤颗粒表面的官能团竞争 Cd 的吸附点位,使已吸附的 Cd 离开颗粒表面进入土壤溶液,减少了土壤颗粒对 Cd 的吸附。

2.2 环境 pH 值对 Cd 吸附的影响

DOM 对 Cd 络合作用及吸附、解吸能力通常依赖于环境的酸碱度,在不同 pH 值内差异显著。环境 pH 值影响着 DOM 的分子结构、官能团形态及其表面电荷,导致 DOM 对 Cd 络合作用以及 Cd(II) 稳定性发生改变^[51]。在低 pH 值时游离态 Cd 离子占比较大,络合态 Cd(II) 主要以双齿配合物形态存在^[52]。一般认为,DOM 对 Cd 络合物稳定常数、Cd 结合量与溶液 pH 值呈正相关^[39, 51, 53]。有研究观察到,所有土壤中 56% 的 Cd 迁移变化是由土壤 pH 值引起的($p < 0.001$),将土壤 pH 值从 5.6 增加到 6.4,未处理土壤中 Cd 迁移量减少了 76%;pH 在 6.4 和 7.4 之间,Cd 流动性进一步降低^[53]。Tang 等^[54]发现,土壤中 Cd 的形态主要受 DOM-Cd 络合作用的控制,在 pH 值由 2.9 增加到 5.9 后,溶解态 Cd 的释放量显著减少。在 HA 改性磁铁矿对 Cd 的吸附实验中发现,在 pH 3~5 范围内,对 Cd 的吸附率快速上升;在 pH=7 时,对水溶性 Cd 的最大吸附量达到 28.95mg/g^[55]。于倩雯等^[56]也发现,pH 值是主导 HA 和 FA 从飞灰中 Cd 浸出的关键因素,浸出浓度均呈“酸性环境>中性环境>碱性环境”趋势,且不论何种 pH 条件,加入 DOM 总体上抑制了 Cd 的浸出。

通常情况下,pH 值升高有利于增强土壤对 Cd 的吸附,反之亦然。这主要归因于以下因素:①在较

低 pH 条件下,DOM 呈胶体状态甚至是微颗粒状态,导致其溶解度逐渐降低直至沉淀或凝聚,在较高 pH 值时,DOM 通常以溶解态存在,官能团解离程度高^[55]。三维荧光光谱(EEM)分析显示,在 pH 6.0 条件下参与 Cd 络合的荧光团比例要高于 pH 4.0,表明随着 pH 值的升高,被解离的 DOM 官能团也持续增多^[39, 53-54]。高 pH 值可获得更多的 DOM-Cd 结合点位,更容易与 Cd(II) 形成配位并生成较高稳定性的 DOM-Cd 络合物,被土壤/沉积物颗粒吸附后降低了 Cd 的迁移性。②pH 值可改变水-土溶液的表面电荷及表面电荷分布^[57-58]。在较高 pH 值下,DOM 的脱质子化程度提高,且 pH 值越高,去质子化作用越明显,H⁺与 Cd(II) 的竞争作用减弱,使得 DOM-Cd 络合作用增强^[16]。同时,DOM 还容易与氢氧根离子(OH⁻)结合生成难溶氢氧化物,并被土壤颗粒吸附,降低了 Cd 迁移性。而在较低 pH 值下,溶液中的 H⁺离子增多,各分子之间的静电排斥力增强,H⁺与 Cd(II) 竞争吸附在颗粒表面 DOM 上的络合点位,使得 Cd(II) 被解吸出来;随着 pH 值的提升,大多数 Cd 的碳酸盐、氢氧化物等都会发生解吸^[59]。但也有学者发现,pH 值影响 DOM 与 Cd 络合与吸附并不是简单的线性关系。曾祥峰等^[60]观察到,随着 pH 值的增加,HA 对 Cd 的吸附率同步增加,并以 pH 为 4.5 和 8.5 为界,两端增加速度快,中间增加慢。pH=11 时,吸附率达到峰值,而后形成 Cd 沉淀。这可能是不同 DOM 分子与 Cd 生成的络合物溶解度差异等因素造成的。

2.3 离子强度对 Cd 吸附的影响

离子强度能够影响 DOM 的存在状态,改变 Cd(II) 与 DOM 之间的静电引力,进而影响 DOM 与 Cd 的络合作用。通常,DOM 对 Cd 络合作用及吸附能力随体系溶液离子强度的增加而降低。在 pH 为 4.0、6.0 条件下,离子强度从 0.001mol/L 提高到 0.01mol/L 时,针铁矿-FA-Cd 复合体系对 Cd 的吸附量均随离子强度的升高而减弱^[26]。随着溶液中 CaCl₂ 和 MgCl₂ 离子强度从 0 增加至 0.025mol/L,针铁矿对 Cd(II) 的吸附能由 34.60mg/g 逐渐降至 23.53mg/g^[61]。在羧甲基纤维素-Cd-磷灰石三元体系中,加入 Na、Ca 等金属阳离子同样抑制了该体系对 Cd 的吸附,当 Ca(II) 浓度为 2.0mmol/L 和 5.0mmol/L 时,对 Cd 的吸附量分别降低 23% 和 31%^[33]。高离子强度对污泥源 DOM 的吸附 Cd(II) 也有抑制作用^[45],随着 Ca(II) 和 Mg(II) 浓度增加(从 0.1mmol/L 到 2.4mmol/L),Cd(II) 与 DOM

的络合系数也会降低^[45,62]。土壤溶液中的Mg(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)、Al(Ⅱ)等离子,在低pH条件下其活性远高于Cd(Ⅱ),使土壤中的DOM更加倾向与Mg(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)等发生络合与吸附,进而减少对Cd(Ⅱ)的吸附^[63],加大了Cd(Ⅱ)迁移的生态风险。

通常情况下,高离子强度对Cd的吸附具有强烈的抑制作用,这可能与高离子浓度改变了吸附剂表面电势和增加静电斥力有关^[35,39,62-63]。随着Cd(Ⅱ)结合量的增加,DOM表面电势和电场强度降低,可能发生聚集或絮凝^[64-65],削弱了吸附点位与吸附质之间的静电引力,降低了金属对DOM吸附和Cd-DOM络合物的稳定性^[39]。此外,在多种重金属共存体系中,其他金属离子会与Cd(Ⅱ)竞争在DOM上可供吸附的点位,如Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)等与DOM的络合能力均强于Cd(Ⅱ),这些可溶性无机盐离子可以与Cd(Ⅱ)争夺DOM表面结合位点,从而导致部分吸附态Cd(Ⅱ)解吸成为自由离子^[64,66],这可能是其他金属阳离子的竞争吸附作用随着离子强度的增加而加强,抑制了土壤颗粒对Cd的吸附。

2.4 环境温度对Cd吸附的影响

环境温度变化对DOM的含量和组成有显著影响,可改变土壤DOM的特性和结构,进而影响重金属与DOM的结合性质。Hu等^[67]发现,体系温度从15℃到30℃,DOM的腐殖化指数(HIX)和芳香度持续增加。在pH=6.0条件下,温度的变化对DOM与Cd结合的活性官能团类型没有影响,但温度升高改变了Cd与DOM部分的结合顺序,其中多糖、酚类和芳香族基团分别在15℃、30℃和45℃时对Cd的反应最快,这说明DOM内部不同官能团类型与Cd(Ⅱ)络合反应的灵敏度存在差异^[14-15]。Cornu等^[68]研究了温度对土壤有机质动态及Cd向植物迁移的影响情况,高土壤温度促进了Cd的根-枝转移,Cd的吸收比例从10℃的71%增加到30℃的90%,且在实验条件下发现,30℃下生长的植物表现出脉间黄化病,反映了Cd的毒性对植物的危害。多项研究据此推测,全球变暖可能会改变土壤DOM的组成和性质,增强DOM的腐殖化指数(HIX),提高DOM对Cd的络合吸附能力和迁移率,从而可能会加剧Cd污染的环境风险^[67-68]。

通常情况下,温度主要通过影响DOM转化速率来影响土壤中金属的生物有效性。温度升高可能通过影响DOM的降解来促进金属的迁移,DOM官能团络合Cd数量随着时间的推移和土壤温度的升高而增加。这主要归因于:①随着反应温度升高,

DOM中活性官能团释放出质子的量增多,且溶液介质的黏度降低,分子运动加快,HA和Cd(Ⅱ)发生碰撞的概率增大,促进了HA与Cd(Ⅱ)络合反应^[39,68]。②DOM的芳香性与土壤温度密切相关,Cd等重金属对芳香配体(包括黄腐酸)比对非芳香化合物具有更大的有效亲和力。随着温度的升高,DOM的芳构化和腐殖化作用增强,较高HIX值、富含羧基和酚基的比例较高,促进了土壤孔隙水中Cd与DOM的络合^[68],降低了Cd的生物可利用度。

3 DOM在Cd污染土壤修复中的应用

Cd污染修复技术方法主要分为两种:原位钝化修复;异位修复。施加不同类型外源性DOM对Cd污染土壤进行原位钝化修复、异位修复,具有环境破坏小、成本低、效率较高等特点,发展潜力较大。

3.1 DOM对Cd污染的原位钝化修复

Cd污染原位钝化修复是指在保持土壤原位的情况下,向土壤添加有机或无机钝化剂,改变Cd的活性和赋存状态,降低Cd的迁移性,减少植物对Cd的吸收。通过向Cd污染土壤中添加一些大分子量、疏水性强的外源性DOM作为钝化剂,虽不能减少土壤/沉积物中的Cd总量,但生成的DOM-Cd络合物能够降低Cd的溶解性,抑制土壤/沉积物对Cd的解吸,从而降低Cd向土壤深层迁移能力和生物有效性^[69-71]。叶碧莹等^[72]发现,有机质(DOM)及其各组分均能提高土壤对Cd的吸附能力,使土壤中Cd的吸附量提高6.25%~61.22%,解吸速率降低16.22%~56.52%,且土壤对Cd吸附能力随DOM浓度增加而增大。稻秸源DOM添加到土壤后,可使盐酸浸提态Cd减少11.6%和92.0%,有机结合态Cd提高7.4%~164.8%^[73]。在铅锌冶炼污染场地土壤中,分别加入富里酸和胡敏酸(浓度均为1000mg/L),可导致土壤溶液中Cd浓度分别降低4.15%~25.55%和40.20%~66.76%,而可氧化态、残渣态等稳定态Cd含量明显增加^[41]。有研究发现,微生物源DOM以不饱和度高、结构复杂的高分子量疏水性分子(如脂环族和芳香族化合物)占优,在土壤中施入微生物源DOM后,可形成高分子DOM-Cd络合物,进而稳定地沉淀和/或吸附在土壤颗粒表面,降低Cd的流动性和植物可利用性^[57]。经高温堆肥后的污泥、动物粪、植物残体、厨余垃圾源DOM,其含有的羧基、酚基等官能团浓度显著增加,有效地增强了DOM与Cd(Ⅱ)络合稳定性和络合容量^[14,74]。按5%高温厨余垃圾堆肥以及1%石灰、1%沸石作

为钝化剂施入 Cd 污染土壤 (3.29mg/kg), 测得 Cd 钝化率较对照组增加 76.92%, 残渣态 Cd 增加 10.65%, 至第 49 天时, 有效态 Cd 降至 0.15mg/kg , 表明土壤 Cd 浸出风险不同程度地减小且趋于稳定^[75]。通过配施蒙脱石、石灰石、铁氧化物、沸石等矿物, 在络合作用影响下, 均增强了 Cd 的钝化修复成效^[11,25,29,55]。

综上所述, 通常选择较高分子量 HA 组分用于 Cd 污染的原位钝化修复。一方面, DOM 对 Cd 的钝化能力和修复效果, 与 DOM 的分子量大小和腐殖化指数 (HIX) 呈正相关^[53]。这主要归因于: ①较大分子量 HA 组分具有疏松多孔的结构和较大的比表面积, 通过静电作用对重金属进行物理吸附。随着 HA 分子量增加, DOM 所含羟基、羧基浓度减少而酚羟基的含量增加, 芳香度变大, 疏水性增强, pH 值增大, 通常形成相对不溶 DOM-Cd 络合物, 抑制 Cd 的流动性和生物利用度^[45-46,65]。②随着高分子量 DOM 浓度的增加, 引起土壤矿物颗粒的表面电荷降低, 增加了 Cd(II) 在矿物表面的吸附^[41]。HA 中的碱性基团还可提高土壤 pH 值, 进一步增强 DOM-Cd 络合物稳定性^[76]。另一方面, 配施铁氧化物等无机钝化剂, 可有效地提高土壤/沉积物的 pH 值和氧化还原电位 (EC)。pH 值越高, 重金属的迁移性和有效性越低^[75,77]; 而较高的 EC 有益于促进 DOM 通过化学吸附和络合作用钝化 Cd^[14]。实践中, 应选择腐殖化程度较高的大分子量 DOM($>30\text{ka}$)^[39,53,78], 如将超高温堆肥后的腐殖质源、微生物源 DOM 作为有机钝化剂, 并通过配施无机钝化剂等联合手段, 可明显地提升 Cd 污染原位钝化修复成效。

3.2 DOM 对 Cd 污染的异位修复

异位修复是指通过施加有机或无机活化剂, 增强土壤/沉积物中 Cd 溶解性和生物有效性, 并促进 Cd 的迁移或者植物富集和去除。其中, 淋滤修复、植物修复是异位修复的两种重要形式。

3.2.1 DOM 对 Cd 的淋滤修复

DOM 对 Cd 的淋滤修复, 是指向 Cd 污染土壤中施加外源性小分子量 DOM, 促进生成 DOM-Cd 络合物, 增强水溶性 Cd 含量, 并将 Cd 从土壤中淋滤置换出来进行分离、处理和回收的方法。有研究证实, 分子量 $<30\text{ka}$ 的 DOM 组分生成的 DOM-Cd 络合物的稳定性较弱, 容易活化更多 Cd 并向环境中释放^[39,41]。通过研究 DOM 对方解石吸附 Cd(II) 的影响机理表明, 在 DOM 浓度为 5mg/L 、 10mg/L 和 20mg/L 存在下, 方解石对 Cd(II) 的最大吸附量分别从 48.94mg/g 降至 44.14mg/g 、 28.11mg/g 和

22.30mg/g ^[76]。通过添加猪粪源 DOM, 三峡库区消落带不同高程的三份土壤样品对 Cd 的最大吸附量分别减少了 2.6%、7.0% 和 13.1%^[79]。在锰矿区 Cd 污染土壤中施加猪粪源 DOM 后, 土壤淋滤液中总 Cd 浓度 (T-Cd) 由 $1.24\mu\text{g/L}$ 快速增至峰值浓度 $8.33\mu\text{g/L}$, 平均浓度为 $5.57\pm1.51\mu\text{g/L}$ ^[80]。

3.2.2 DOM 对 Cd 的植物修复

DOM 对 Cd 的植物修复, 是指通过在土壤中施入 DOM 以促进 Cd 的活化, 增强修复植物对 Cd 的吸收并在地上茎叶部分积累, 从而降低土壤中 Cd 含量的方法。DOM 与 Cd 形成络合物的性质是影响 Cd 进入植物体的首要因素^[81]。通常, 添加小分子量 DOM 可以提升 Cd 的植物有效性和 Cd 的吸附量, 土壤中的有机络合态 Cd 与自由离子态 Cd 同样具有生物有效性。盆栽实验结果表明, 经草酸和苏氨酸等低分子量 DOM 处理的小麦茎叶的 Cd 含量比对照高出 6.81%~42.17%^[41]。Min 等^[82]研究了 DOM 对棉花 Cd 污染的影响, 观察到棉花秸秆源和有机肥源 DOM 均可提高土壤中有效态 Cd 含量, 增幅最高分别可达 30.89%、8.51%, 棉花对 Cd 的总累积量分别增长 27.76%~113.05% 和 17.77%~93.79%, 上述显示了 DOM 在植物修复中作为添加剂的应用潜力巨大。从鸡粪、稻壳中提取的外源性 DOM, 添加到土壤中, 促进了 Cd 在植物根际土壤中的溶解, Cd 最大溶解度达到 $121.3\mu\text{g/L}$, 促进了土壤中 Cd 的植物萃取与吸收^[83]。

通常情况下, 小分子量 DOM 组分可用于 Cd 的化学淋滤修复或植物修复。也有研究指出, 分子量小于 5kDa 的组分有助于通过植物修复 Cd 污染的土壤^[57]。这主要归因于: 低分子量、低芳香性 DOM 组分更容易与 Cd 形成可溶性络合物。相较胡敏酸(HA), 富里酸(FA)具有较低的分子量和较强的亲水性组分, FA-Cd 络合物具有较大的溶解度, 更容易促进 Cd 向土壤中释放, 增强了 Cd 的生物可利用性^[13,39,45,48]。因此, DOM 的腐殖化指数 (HIX) 越低, 往往化学淋滤修复和植物修复的效果就越好。与此同时, 施加不同分子量 DOM 也会影响环境的 pH 值, 随着含有更多羧基官能团的小分子量 DOM 组分会释放更多的 H⁺, 导致体系 pH 值降低, 使得有效态 Cd(II) 增加, 同时吸附在土壤胶体表面的 Cd(II) 也被 H⁺置换而释放, 促进了 Cd 的活化^[29,84]。因此, 在 Cd 污染化学淋滤修复或植物修复中, 可采用施入较小分子量的富里酸或低分子量的有机酸, 来提高 Cd 的淋滤效率和生物吸收率。

4 结论与展望

DOM的来源广泛且成分结构复杂, 在不同条件下DOM对Cd具有钝化或活化两种作用属性。通常情况下, 较高分子量DOM、较高环境pH值和温度、较低离子强度有利于增强DOM-Cd络合物稳定性, 降低Cd的迁移转化。当前, 对DOM与Cd之间的作用机理和环境效应的探究还不够清晰, 今后还应加强多因素条件下DOM与Cd相互作用的系统研究与综合评价, 为Cd污染修复提供更多科学依据。

针对DOM与Cd的相互作用, 今后应当重点关注以下三个方面: ①深入开展DOM与Cd的络合作用研究。DOM的来源和类型多样, 不同分子量DOM官能团组分与内部结构存在显著差异, 这常常导致DOM与Cd络合作用研究结果的不确定性, 应充分运用先进表征技术方法解析DOM不同组分的功能基团和内部结构, 从更微观角度精细地揭示

DOM与Cd的络合作用, 重点是矿物/金属表面阳离子(Mi/Me)参与下的Cd三元络合体系研究。②开展DOM对Cd吸附和解吸影响因素的综合研究与评价。目前DOM与Cd络合作用的研究多集中于DOM组分、pH、离子强度、温度等单一因素, 需要加强多因素耦合条件下DOM-Cd络合作用的综合研究与评价, 更加全面系统地掌握络合作用对Cd吸附、解吸、迁移转化和生物有效性的影响。③加强DOM用于Cd污染的修复应用研究。受DOM内部组分、土壤/沉积物环境条件等多因素的影响, DOM对Cd污染修复的结果仍然存在不确定性, 且缺乏持续性的长期监测数据, 需要加强室内实验测试、野外修复现场连续观测工作, 建立更加完善的多参数模拟演化模型, 从更长周期模拟和揭示Cd在环境中的迁移、转化和归趋过程。

Research Progress on the Effect of Dissolved Organic Matter on the Environmental Behavior of Cadmium in Environmental Remediation

MA Jiabao^{1,2}, LIU Siwen^{2,3*}, WANG Bo¹, WU Di¹, WEI Jixin², SUN Qing^{2,3}, MA Chenge², HUANG Yi^{2,3}, YAN Taotao^{2,3}

(1. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

3. Key Laboratory of Ecogeochemistry, Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The complexation reaction is the main mechanism between DOM and Cd, and different types of DOM have two effects on Cd: passivation or activation.
- (2) Higher molecular weight DOM, higher environmental pH and temperature, and lower ionic strength are beneficial for enhancing the stability of DOM-Cd complexes and reducing the migration of Cd.
- (3) High molecular weight DOM with high humification index (HIX) combined with inorganic passivators is suitable for *in situ* passivation remediation of Cd pollution, while low molecular weight DOM is suitable for Cd pollution leaching remediation and plant remediation.

ABSTRACT: With the rapid development of the economy and society and the continuous emission of cadmium (Cd), Cd pollution has become a major environmental problem faced by China and the rest of the world. As the most active component in organic matter, molecular weight of DOM is usually between several Da and several hundred kDa. The various active functional groups contained in DOM, such as carboxyl, hydroxyl, and phenolic groups, are ligands and migration carriers for many heavy metals in the environment. The interaction between DOM and Cd significantly affects the morphology, bioavailability, toxicity, and migration transformation of Cd in the

environment through physical adsorption, ligand exchange, and surface complexation. However, from the perspective of cadmium pollution remediation, the complexation between Cd and DOM is a key factor controlling the effectiveness of Cd remediation. DOM can directly form DOM-Cd binary complexes through ligand exchange. According to the different bridging positions of DOM, Cd(II), and mineral/metal surface cations (M_i/M_e), two types of ternary complexes can also be formed: A or B. DOM has complex and diverse sources, components, and structures, under different conditions, DOM exhibits two effects on Cd: passivation or activation, which has been widely used in *in situ* passivation remediation, leaching remediation, or phytoremediation of Cd pollution. Based on the review of relevant research results in recent years, this review evaluates the complexation types between Cd and DOM, and analyzes the effects of factors such as DOM molecular weight, pH, ion strength, and temperature on Cd-DOM complexation and the mechanism of Cd adsorption and desorption. On this basis, the application research of DOM in *in situ* passivation remediation and *ex situ* remediation of soil/sediment Cd pollution was summarized. These methods help to reduce environmental risks and remediation costs of Cd pollution remediation. Under normal circumstances, small molecular weight DOM contains richer functional groups and more complex coordination sites, making it easy to form soluble DOM-Cd complexes. Especially for DOM components with molecular weight <30kDa, which can release more Cd into the environment under higher pH environmental conditions, it is beneficial to enhance the stability of DOM-Cd complexes and soil adsorption of Cd, while high ionic strength has a strong inhibitory effect on Cd adsorption. In the remediation of Cd pollution, selecting larger molecular weight DOM (>30kDa) with higher humification degree and applying inorganic passivators such as iron oxides can significantly improve the *in situ* passivation and remediation effect of Cd pollution. In the chemical leaching or phytoremediation of Cd, small molecular weight DOM (<5kDa) is selected to improve the effectiveness of pollution remediation. It is recommended to conduct research in the following three areas in the future: (1) Study the complexation between different molecular weights of DOM and Cd, and accurately analyze the complexation between functional groups of different components inside DOM and Cd. (2) Strengthen the research on the adsorption, desorption, migration, transformation, and bioavailability of Cd by DOM under the influence and control of multiple factors. (3) Strengthen the research on DOM in Cd pollution remediation technology, improve the numerical simulation model of the interaction between DOM and Cd, provide path guidance and data support for long-term observation of Cd pollution, and more accurately determine the migration and transformation process of Cd in the environment.

KEY WORDS: cadmium; dissolved organic matter; complexation; adsorption (desorption) mechanism; environmental remediation

参考文献

- [1] Han G, Wang J, Sun H, et al. A critical review on the removal and recovery of hazardous Cd from Cd-containing secondary resources in Cu-Pb-Zn smelting processes[J]. *Metals*, 2022, 12: 1846.
- [2] Joeri K, Marta P R, Harald B. Molecular probing of DOM indicates a key role of spruce-derived lignin in the DOM and metal cycles of a headwater catchment: Can spruce forest dieback exacerbate future trends in the browning of central European surface waters?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(4): 2747–2759.
- [3] Mu T T, Wu T, Zhou T, et al. Geographical variation in arsenic, cadmium, and lead of soils and rice in the major rice producing regions of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 677(10): 373–381.
- [4] Xiang J, Xu P, Chen W Z, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in agricultural soils over the past five years in Zhejiang, Southeast China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(22): 14642.
- [5] Chen J, Li K, Hu A, et al. The mechanisms of DOMs derived from bio-stabilized wastewater activated sludge alleviate the adverse effects of Cd-stress in rice seedlings (*Oryza sativa* L)[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 845: 157157.
- [6] 郝港利, 邓文博, 刘文娟. 芦芽山阔叶林土壤中腐殖酸

- 和富里酸的提取与表征研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2023, 46(4): 961–968.
- Hao G L, Deng W B, Liu W J, et al. Study on isolation and characterization of soil humic acid and fulvic acid in broadleaf forest from Luya Mountain[J]. Journal of Shanxi University (Natural Science Edition), 2023, 46(4): 961–968.
- [7] Ni M F, Li S Y. Ultraviolet humic-like component contributes to riverine dissolved organic matter biodegradation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 124: 165–175.
- [8] Liu M X, Han X K, Liu C Q, et al. Differences in the spectroscopic characteristics of wetland dissolved organic matter binding with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} and Zn^{2+} [J]. Science of the Total Environment, 2021, 800: 149476.
- [9] Fang W, Wei Y H, Liu J G. Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: Heavy metal leaching characteristics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 310: 1–10.
- [10] Cowayd E K, Ohno T, Plante A F. Adsorption and molecular fractionation of dissolved organic matter on iron-bearing mineral matrices of varying crystallinity[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(3): 1036–1044.
- [11] Markus K, Ian C B, Elizabeth K C, et al. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface[J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2021, 2: 402–421.
- [12] Fan T T, Wang Y J, Li C B, et al. Effects of soil organic matter on sorption of metal ions on soil clay particles[J]. Soil Science Society of America Journal, 2015, 79(3): 794–802.
- [13] Chen M S, Ding S M, Li C, et al. High cadmium pollution from sediments in a eutrophic lake caused by dissolved organic matter complexation and reduction of manganese oxide[J]. Water Research, 2021, 190: 116711.
- [14] 文萍, 汤佳, 蔡茜茜, 等. 超高温堆肥腐殖酸与 Cd(Ⅱ) 高效络合机制 2DCOS 分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(5): 1534–1540.
- Wen P, Tang J, Cai Q Q, et al. Insight into efficient complexation mechanism of Cd(Ⅱ) to hyperthermophilic compost-derived humic acids by two dimensional correlation analyses[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(5): 1534–1540.
- [15] 梁明欣, 寇莹莹, 王京刚, 等. 不同生态混凝土坡岸中溶解性有机质与镉的相互作用机理研究[J]. 环境科学研究, 2020, 33(8): 1857–1868.
- Liang M X, Kou Y Y, Wang J G, et al. Interaction mechanism of dissolved organic matter and cadmium in different ecological concrete slopes[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(8): 1857–1868.
- [16] 吴江彤, 曾安容, 李清兰, 等. 重金属-柠檬酸-针铁矿三元体系的表面络合模型研究[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 520–530.
- Wu J T, Zeng A R, Li Q L, et al. Development of surface complexation model of heavy metal-citric acid-goethite ternary system[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(2): 520–530.
- [17] 金晓丹, 何俊贺, 黄宇钊, 等. 麦饭石在修复水体和土壤中重金属污染方面的研究[J]. 环境科技, 2021, 34(4): 23–28.
- Jin X D, He J H, Huang Y Z, et al. The study on immobilization of heavy metal contaminated water and soils by Manfan stone[J]. Environmental Science and Technology, 2021, 34(4): 23–28.
- [18] Xu Z B, Tsang D C W. Mineral-mediated stability of organic carbon in soil and relevant interaction mechanisms[J]. Eco-Environment & Health, 2024, 3(1): 59–76.
- [19] Zhang Y C, Liu X D, Zhang C, et al. A combined first principles and classical molecular dynamics study of clay-soil organic matters (SOMs) interactions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 291(15): 110–125.
- [20] Qu C C, Chen W L, Hua X P, et al. Heavy metal behaviour at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors[J]. Environment International, 2019, 131: 1–15.
- [21] Qu C, Chen J, Mortimer M, et al. Humic acids restrict the transformation and the stabilization of Cd by iron(hydr) oxides[J]. Science of the Total Environment, 2022, 430: 128365.
- [22] Wen J J, Li Z W, Jin C S, et al. Fe oxides and fulvic acids together promoted the migration of Cd(Ⅱ) to the root surface of *Phragmites australis*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 425(5): 1–11.
- [23] Martinez C E, McBride M B. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in aged ferrihydrite-

- organic matter systems[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(5): 745–750.
- [24] 易层, 严玉鹏, 王小明, 等. 天然有机质和金属离子在矿物表面的共吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(8): 1574–1583.
- Yi C, Yan Y P, Wang X M, et al. Co-sorption of natural organic matter and metal ions on minerals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8): 1574–1583.
- [25] 王萌, 雷丽萍, 方敦煌, 等. 硫基修饰和胡敏酸包裹纳米 Fe_3O_4 颗粒的制备及其对溶液中 Pb^{2+} Cd^{2+} Cu^{2+} 的吸附效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(8): 1669–1674.
- Wang M, Lei L P, Fang D H, et al. Adsorption studies on aqueous Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions by thiol and humic acid functionalized Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(8): 1669–1674.
- [26] 王慧, 唐杉, 韩上, 等. 磷对镉离子在针铁矿及针铁矿-胡敏酸复合体表面吸附的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2019, 35(5): 659–667.
- Wang H, Tang S, Han S, et al. The cadmium adsorption on goethite and humic acid coated goethite complexes under phosphate application[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35(5): 659–667.
- [27] Silvia O, María D L, Estela M A. Binding of $\text{Pb}(\text{II})$ in the system humic acid/goethite at acidic pH[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2313–2321.
- [28] 唐一夫, 曹长春, 吕鹏. 羟基氧化铁对镉-腐殖酸的吸附研究[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(8): 124–131.
- Tang Y F, Cao C C, Lyu P. Study on adsorption of cadmium-humic acid by hydroxyiron oxide[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023, 55(8): 124–131.
- [29] 牟海燕, 黄武, 万娟, 等. 不同分子量胡敏酸对蒙脱石吸附镉的影响及作用机制[J]. *工程科学与技术*, 2021, 53(5): 207–213.
- Mu H Y, Huang W, Wan J, et al. Effect and mechanism of humic acid with different molecular weight on adsorption of cadmium on montmorillonite[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2021, 53(5): 207–213.
- [30] Bu H L, Lei Q K, Tong H, et al. Humic acid controls cadmium stabilization during $\text{Fe}(\text{II})$ -induced lepidocrocite transformation[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 861(25): 1–11.
- [31] Hizal J, Apak R, Hoell W H. Modeling competitive adsorption of copper(II), lead(II), and cadmium(II) by kaolinite-based clay mineral/humic acid system[J]. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2009, 28(4): 493–506.
- [32] Li Z L, Gong Y Y, Zhao D Y, et al. Enhanced removal of zinc and cadmium from water using carboxymethyl cellulose-bridged chlorapatite nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2021, 263(1): 1–11.
- [33] Zhou W J, Ren L W, Zhu L Z. Reducement of cadmium adsorption on clay minerals by the presence of dissolved organic matter from animal manure[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223(16): 247–254.
- [34] Du H H, Huang Q Y, Lei M, et al. Sorption of $\text{Pb}(\text{II})$ by nanosized ferrihydrite organo-mineral composites formed by adsorption versus coprecipitation [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, 2(6): 556–564.
- [35] Vermeer A W P, McCulloch J K, Riemsdijk W H, et al. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from the additivity rule[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(21): 3892–3897.
- [36] Du H, Qu C, Liu J, et al. Molecular investigation on the binding of $\text{Cd}(\text{II})$ by the binary mixtures of montmorillonite with two bacterial species[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 871–878.
- [37] Zhang X Y, Su C, Liu X Y, et al. Periodical changes of dissolved organic matter (DOM) properties induced by biochar application and its impact on downward migration of heavy metals under flood conditions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 275(1): 1–8.
- [38] Borrok D, Aumend K, Fein J B. Significance of ternary bacteria-metal-natural organic matter complexes determined through experimentation and chemical equilibrium modeling[J]. *Chemical Geology*, 2008, 238(1): 44–62.
- [39] Bai H C, Jiang Z M, He M J, et al. Relating Cd^{2+} binding by humic acids to molecular weight: A modeling and spectroscopic study[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 70(8): 154–165.
- [40] 于振亚, 杜晓丽, 高参, 等. 道路雨水径流溶解性有机物与重金属结合作用分析[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(8): 3004–3011.
- Yu Z Y, Du X L, Gao C, et al. Complexation between heavy metals and dissolved organic matters in road stormwater runoffs[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*,

- 2018, 38(8): 3004–3011.
- [41] 姚文斌.不同分子量有机酸与镉的络合作用及对土壤中镉固持/释放的影响机制[D].长沙:中南大学, 2023: 1–61.
Yao W B. The complexation of different molecular weight organic acids with cadmium and their impact mechanism on cadmium sequestration/release in soil[D]. Changsha: Central South University, 2023: 1–61.
- [42] Ni L, Su L, Wang P, et al. The characterization of dissolved organic matter extracted from different sources and their influence on cadmium uptake by *microcystis aeruginosa*[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2017, 36(7): 1856–1863.
- [43] Tikhonov V V, Voronova E N, Karpukhin M M, et al. Effects of dissolved organic matter fractions of varying molecular weights and Cd²⁺ on *Scenedesmus obliquus* growth[J]. *Eurasian Soil Science*, 2022, 55(7): 978–987.
- [44] Liang Y, Hou M B, Zhang W, et al. Effects of colloidal and dissolved organic matters on Cd adsorption in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(6): 1285–1293.
- [45] 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 等. 坎区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附[J]. *环境科学*, 2021, 42(6): 2856–2867.
Xue X D, Yang C H, Yu J L, et al. Coadsorption of heavy metal and antibiotic onto humic acid from polder river sediment[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(6): 2856–2867.
- [46] 吴洪燕, 李清君, 陈士更, 等. 不同分子量腐植酸的结构特征及其对土壤镉有效性的影响[J]. *土壤*, 2022, 54(6): 1233–1239.
Wu H Y, Li Q J, Chen S G, et al. Structural characteristics of humic acids with different molecular weights and their effect on cadmium availability in soil[J]. *Soils*, 2022, 54(6): 1233–1239.
- [47] Zhang X Q, Li Y, Ye J, et al. The spectral characteristics and cadmium complexation of soil dissolved organic matter in a wide range of forest lands[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 299: 118834.
- [48] Kozyatnyk I, Bouchet S, Bjorn E, et al. Fractionation and size-distribution of metal and metalloid contaminants in a polluted groundwater rich in dissolved organic matter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 194–202.
- [49] Xie J, Dong A Q, Liu J, et al. Relevance of dissolved organic matter generated from green manuring of Chinese milk vetch in relation to water-soluble cadmium[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2019, 26(16): 16409–16421.
- [50] Wang Z, Han R X, Muhammad A, et al. Correlative distribution of DOM and heavy metals in the soils of the Zhangxi watershed in Ningbo City, East of China[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 299: 118811.
- [51] 胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 等. 基于光谱特征的pH对溶解态有机质与铜相互作用的影响研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(5): 1628–1635.
Hu B, Wang P F, Zhang N N, et al. Effect of pH on interaction between dissolved organic matter and copper: based on spectral features[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(5): 1628–1635.
- [52] Shi W J, Lü C W, He J, et al. Nature differences of humic acids fractions induced by extracted sequence as explanatory factors for binding characteristics of heavy metals[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 154: 59–68.
- [53] Welikala D, Lehto N, Hartland A, et al. Cadmium mobilisation by dissolved organic matter in contaminated soils amended with compost and peat[J]. *Geophysical Research Abstracts*, 2019, 21(1): 1.
- [54] Tang X Y, Hidetaka K, Katsuhiro S. Liming effects on dissolved and colloid-associated transport of cadmium in soil under intermittent simulated rainfall[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123244.
- [55] 邵坤, 赵改红, 赵朝辉. 腐植酸改性强化磁铁矿吸附水体中铅镉的实验研究[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 715–723.
Shao K, Zhao G H, Zhao Z H. Enhancement of Pb and Cd adsorption in water samples by magnetite using humic acid as modifier[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(6): 715–723.
- [56] 于倩雯, 吴寅凯, 尹俊权, 等. DOM对飞灰中重金属溶出影响及环境风险评估[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(12): 174–181.
Yu Q W, Wu Y K, Yin J Q, et al. Effects of DOM on leaching of heavy metals in fly ash and environmental risk assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(12): 174–181.

- [57] Wang P C, Peng H, Liu J L, et al. Effects of exogenous dissolved organic matter on the adsorption-desorption behaviors and bioavailabilities of Cd and Hg in a plant-soil system[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 728: 138252.
- [58] 李静, 林青, 徐绍辉. 不同 pH/离子强度时 Cu/Cd 复合污染土壤解吸和迁移特征[J]. *土壤学报*, 2023, 60(4): 1026–1034.
Li J, Lin Q, Xu S H. Desorption and migration characteristics of Cu/Cd composite contaminated soil under different pH/ionic strength[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(4): 1026–1034.
- [59] 刘小兰, 宋志鑫, 宋刚福, 等. 水体溶解性有机质与重金属影响机理的研究进展[J]. *环境科技*, 2024, 37(2): 62–68.
Liu X L, Song Z X, Song G F, et al. Research progress on interaction mechanism between dissolved organic matter and heavy metals in water[J]. *Environmental Science and Technology*, 2024, 37(2): 62–68.
- [60] 曾祥峰, 王祖伟, 魏树和, 等. 碱性条件下胡敏酸吸附镉的特征研究[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(10): 1691–1696.
Zeng X F, Wang Z W, Wei S H, et al. Adsorption features of cadmium by humic acid in alkaline conditions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(10): 1691–1696.
- [61] 郑晓, 王学松, 陈光, 等. 离子强度和 pH 对针铁矿吸附水溶液中 Cd(II) 的影响 [J]. *环境工程*, 2019, 37(7): 119–123.
Zheng X, Wang X S, Chen G, et al. Effect of ionic strength and pH on the adsorption of Cd(II) on goethite from aqueous solutions [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(7): 119–123.
- [62] 张康, 戴亮, 赵伟繁, 等. 污泥腐殖酸对 Cd²⁺的吸附特性[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(6): 1459–1468.
Zhang K, Dai L, Zhao W F, et al. Adsorption properties of sludge-based humic acid to Cd²⁺[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(6): 1459–1468.
- [63] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. pH 和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20(4): 539–543.
Du C Y, Zu Y Q, Li Y. Effect of pH and organic matter on the bioavailability Cd and Zn in soil[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2005, 20(4): 539–543.
- [64] Tang H M, Xiao B H, Xiao P W. Interaction of Ca²⁺ and soil humic acid characterized by a joint experimental platform of potentiometric titration, UV-visible spectroscopy, and fluorescence spectroscopy[J]. *Acta Geochimica*, 2021, 40(3): 300–311.
- [65] He E, Lu C W. Binding characteristics of Cu²⁺ to natural humic acid fractions sequentially extracted from the lake sediments[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(22): 22667–22677.
- [66] Zhang Z R, Shi W J. Binding mechanism between fulvic acid and heavy metals: Integrated interpretation of binding experiments, fraction characterizations, and models[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2020, 231(4): 1–12.
- [67] Hu X P, Qu C C, Han Y, et al. Elevated temperature altered the binding sequence of Cd with DOM in arable soils[J]. *Chemosphere*, 2022, 288(2): 132572.
- [68] Cornu J Y, Denaix L, Lacoste J. Impact of temperature on the dynamics of organic matter and on the soil-to-plant transfer of Cd, Zn and Pb in a contaminated agricultural soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(4): 2997–3007.
- [69] Tjissem H, Shamim M, Pierre B D, et al. Natural and pyrogenic humic acids at goethite and natural oxide surfaces interacting with phosphate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9182–9189.
- [70] Ye Q T, Ding Z C, Li R, et al. Kinetics of cadmium (Cd), nickel (Ni), and lead (Pb) release from fulvic acid: Role of reassociation reactions and quantitative models[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 843: 156996.
- [71] Sun C M, Peng L, Chen A W, et al. Effects and possible mechanisms of dissolved organic matter originated from cattle manure on adsorption of cadmium by periphyton[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 43: 1–8.
- [72] 叶碧莹, 柏宏成, 刘高云, 等. 天然有机质不同分子量组分对紫色土镉吸附-解吸的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(8): 1963–1972.
Ye B Y, Bai H C, Liu G Y, et al. Effects of different molecular weight fractions of natural organic matter on the adsorption and desorption of cadmium in purple soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8): 1963–1972.

- [73] Xu P, Sun C, Ye X Z, et al. The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 132: 94–100.
- [74] 赵芹,程东会,王燕,等.不同物料堆肥过程中溶解性有机质和腐殖酸的物质结构演化时序差异分析[J].
环境工程技术学报,2023,13(4):1514–1524.
Zhao Q, Cheng D H, Wang Y, et al. Analysis of the time series difference of the material structure evolution of DOM and humic acid during composting of different materials[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2023, 13(4): 1514–1524.
- [75] 韩林沛,李蕾,徐欣怡,等.餐厨垃圾高温预处理堆肥修复镉铅污染土壤潜能及机制[J].
环境科学,2025,46(4):2537–2546.
Han L P, Li L, Xu X Y, et al. Potential and mechanism of high-temperature pretreatment composting of food waste for amendment of cadmium and lead-contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2025, 46(4): 2537–2546.
- [76] Liang S S, Qing G, Lu J, et al. The influence mechanism of dissolved organic matter on the adsorption of Cd(Ⅱ) by calcite[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(28): 1–10.
- [77] Palansooriya K N, Shaheen S M, Chen S S, et al. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review[J].
Environment International, 2020, 134: 105046.
- [78] Yu Z, Liu X, Zhao M, et al. Hyperthermophilic composting accelerates the humification process of sewage sludge: Molecular characterization of dissolved organic matter using EEM–PARAFAC and two-dimensional correlation spectroscopy[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 274: 198–206.
- [79] 方宇潇,张维,崔俊芳,等.猪粪源DOM对三峡消落带土壤吸附Cd的影响[J].
农业环境科学学报,2020,39(6):1240–1248.
Fang Y X, Zhang W, Cui J F, et al. Effects of pig manure-derived dissolved organic matter on the adsorption of cadmium to soils in the three gorges reservoir region, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(6): 1240–1248.
- [80] 张维,侯孟彬,伍诗宇,等.猪粪源溶解性有机质对锰矿区耕地土壤中镉迁移的影响[J].
环境科学研究,2024,37(9):1997–2005.
Zhang W, Hou M B, Wu S Y, et al. Effect of manure-derived dissolved organic matter on the transport of cadmium through tillage soil in a manganese mining area[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2024, 37(9): 1997–2005.
- [81] Bao Y P, Bolan N S, Lai J H, et al. Interactions between organic matter and Fe (hydr)oxides and their influences on immobilization and remobilization of metal(loid)s: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52: 4016–4037.
- [82] Min T, Luo T, Chen L L. Effect of dissolved organic matter on the phytoremediation of Cd-contaminated soil by cotton[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 226: 112842.
- [83] Lian M H, Wang J, Ma Y Y. Influence of DOM and its subfractions on the mobilization of heavy metals in rhizosphere soil solution[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12: 14082.
- [84] Li Y, Fang F, Wei J, et al. Humic acid fertilizer improved soil properties and soil microbial diversity of continuous cropping peanut: A three year experiment[J].
Scientific Reports, 2019, 9(1): 12014.