

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.21.005

# 河道底泥溶解性有机物与工程纳米材料的相互作用

杨 雪

(上海市市政工程设计研究总院<集团>有限公司, 上海 200092)

**摘要:** 工程纳米材料(ENMs)不断在河道或湖泊底泥中积累,通过与底泥中溶解性有机物(DOM)结合,ENMs生物利用度等特性会被改变,进而对环境 and 人类健康造成影响。为此,自上海市青浦区某河道底泥中提取DOM,以纳米二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )为ENMs模式物,采用三维荧光光谱等技术解析二者的相互作用机制。结果表明,蛋白质、腐殖质和脂肪酸三种主要DOM组分均可与ENMs结合,且分子结构会被ENMs改变;相比蛋白质和脂肪酸,腐殖质与ENMs具有更好的结合能力,且低温有利于结合物的稳定;另外,蛋白质、腐殖质和脂肪酸与ENMs结合后均吸附在纳米颗粒表面。

**关键词:** 河道底泥; 纳米二氧化钛; 溶解性有机物; 环境行为; 光谱学

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)21-0031-07

## Interaction between Engineered Nanomaterials and Dissolved Organic Matters in River Sediments

YANG Xue

(Shanghai Municipal Engineering Design Institute <Group> Co. Ltd., Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Engineered nanomaterials (ENMs) continuously accumulate in the sediments of rivers and lakes. The properties of ENMs such as bioavailability can be altered through interactions with dissolved organic matters (DOM) present in the sediment, potentially impacting environmental systems and human health. In this study, DOM was extracted from sediment samples collected from a river channel in Qingpu District, Shanghai. Nano-titanium dioxide (nano- $\text{TiO}_2$ ) was selected as the model ENMs, and the interaction mechanism between DOM and nano- $\text{TiO}_2$  was investigated using three-dimensional fluorescence spectroscopy in conjunction with other analytical techniques. The three primary DOM components, namely proteins, humic substances, and fatty acids, could all interact with ENMs, potentially leading to alterations in their molecular structures. Compared to proteins and fatty acids, humic substances exhibited a stronger binding affinity toward ENMs, and lower temperatures enhanced the stability of the resulting complexes. Furthermore, proteins, humic substances, and fatty acids were adsorbed onto the surface of nanoparticles following their interaction with ENMs.

**Key words:** river sediment; nano-titanium dioxide; dissolved organic matter; environmental behavior; spectroscopy

基金项目: 上海市青年科技启明星计划资助项目(23QB1404700); 上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司科研项目(K2023J008)

通信作者: 杨雪 E-mail: yangxue@smedi.com

随着纳米技术的广泛应用,工程纳米材料(ENMs)的全球产量呈上升趋势,导致ENMs通过多种途径向环境中释放。ENMs未经或经过某些处理即排放到环境中可能会发生物理化学和生物转化,从而影响生态系统安全<sup>[1]</sup>。在城市水生态系统中,通过大气沉积、降雨径流和污水处理厂出水等多种途径排放的ENMs,最终均会富集在河道或湖泊底泥中<sup>[2]</sup>。当环境条件发生变化时,底泥中污染物会再次释放到水体中,并成为上覆水的二次污染源,进而影响水质。底泥中由腐殖质、蛋白质、碳水化合物等有机物组成的溶解性有机物(DOM)占水生生态系统中碳素的绝大部分,承担着养分输出和底物传导的关键作用<sup>[3]</sup>。以往对DOM与ENMs相互作用的研究,通常以上覆水中的DOM或某种单一物质(如:腐殖酸、黄腐酸)为主要研究对象,作用机制包括吸附、分散/聚集、氧化还原等<sup>[4]</sup>。然而,上覆水中的DOM与底泥中的DOM组分及浓度差异较大,这也导致其与ENMs的相互作用机制存在较大差异。因此,考察实际沉积物中DOM与ENMs的相互作用更具实际参考价值。

由于DOM的异质性,可以采用多种分析方法对其进行表征,其中三维荧光光谱(3D-EEM)技术可以对DOM进行快速而精确的表征,更全面地跟踪DOM的动力学过程和生物地球化学作用,尤其是三维激发-发射矩阵可以提供有关DOM结构和组成的大量信息。鉴于此,笔者提取实际城市河道底泥中的DOM,选择纳米TiO<sub>2</sub>作为典型ENMs模式物,以3D-EEM技术为主,结合红外光谱(FTIR)和X-射线衍射技术(XRD),深入研究二者之间的相互作用机制,明确ENMs在河道底泥中的环境行为,旨在为城市河道底泥的生态安全控制提供数据支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 河道底泥采样和DOM提取

本研究所用河道底泥取自上海市青浦区某河道,该河道上覆水深度为3.50 m,底泥厚度为0.73 m。采用柱形采样器取沉积物(0~20 cm),置于冰盒中带回实验室进行真空干燥,参照已有的方法进行DOM提取。将真空干燥后的底泥研磨并通过100目筛,称取5 g样品加入1 000 mL超纯水中,混匀后置于摇床中振荡提取,控制温度为25 °C、转数为220 r/min、时间为16 h,振荡结束后将悬浮液以

10 000 r/min离心10 min,然后通过0.45 μm膜滤器过滤,获得含有DOM的溶液。

### 1.2 DOM和ENMs结合反应试验

试验在棕色反应管中进行,以防止光化学反应干扰。反应总体积为8 mL,首先,分别在6个反应管中加入4 mL上述提取的DOM溶液,随后,分别加入4 mL不同浓度的纳米TiO<sub>2</sub>溶液,使得体系中纳米TiO<sub>2</sub>的最终浓度分别为0、16、32、64、128 mg/L,充分混合后,在25 °C下反应4 h。分别将温度调整为15和35 °C,重复上述试验,以分析反应的热力学过程。反应结束后,对样品进行光谱学测定。

### 1.3 分析方法

三维荧光光谱激发波长和发射波长的范围均设置为200~550 nm。采用FTIR进行官能团分析,并在酰胺I区(1 600~1 700 cm<sup>-1</sup>)中进一步分析蛋白质的红外光谱,以分析蛋白质的二级结构信息。红外光谱的二维相关光谱(2D-COS)分析参考Noda提出的方法<sup>[5]</sup>。采用X射线光电子能谱仪(XPS)分析纳米TiO<sub>2</sub>表面的元素。

### 1.4 数据计算

反应过程的淬灭常数采用Stern-Volmer方程[如式(1)所示]计算获得。静态淬灭过程中,结合常数和结合位点数量采用双对数方程[如式(2)所示]计算获得<sup>[6]</sup>。

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{sv}Q = 1 + K_q\tau_0Q \quad (1)$$

$$\lg \frac{F_0 - F}{F} = \lg K_b + n \lg Q \quad (2)$$

式中: $F_0$ 为不存在淬灭剂时的荧光强度; $F$ 为存在淬灭剂时的荧光强度; $K_{sv}$ 为Stern-Volmer常数; $K_q$ 为双分子淬灭过程的速率常数; $\tau_0$ 为无淬灭剂存在时的荧光寿命; $K_b$ 为结合常数; $n$ 为结合位点数量; $Q$ 为淬灭剂浓度。

热力学参数吉布斯自由能变( $\Delta G$ )、焓变( $\Delta H$ )和熵变( $\Delta S$ )根据van't Hoff方程[见式(3)和(4)]计算获得。以 $\ln K_b$ 对 $1/T$ 作图,由直线的斜率和截距可求得 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ ,进而计算出不同温度下的 $\Delta G$ 。

$$\ln K_b = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

式中: $K_b$ 为结合常数,取值为8.314 J/(mol·K); $R$ 为气体常数; $T$ 为热力学温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DOM与纳米TiO<sub>2</sub>的相互作用

根据作者前期的研究结果,底泥中提取的DOM含有蛋白质和腐殖质2种荧光物质,蛋白质主要来自浮游植物、细菌等微生物残留和代谢产物,腐殖质主要来自水体外源有机物降解<sup>[7]</sup>。加入纳米TiO<sub>2</sub>后,DOM中的2种荧光物质均发生了不同程度的淬灭现象,具体如图1所示。从荧光信号强度来看,蛋白质和腐殖质的荧光信号强度均随纳米TiO<sub>2</sub>浓度的增加而降低,二者存在负相关关系。当纳米TiO<sub>2</sub>浓度达到128 mg/L时,在15、25和35℃条件下,蛋白质的荧光信号强度从1586.7分别降至827.2、981.1和1128.7,腐殖质荧光信号强度从404.9分别降至331.0、351.6和366.2。荧光基团发生的淬灭反应,说明ENMs与2种DOM组分均发生了强烈的相互作用。

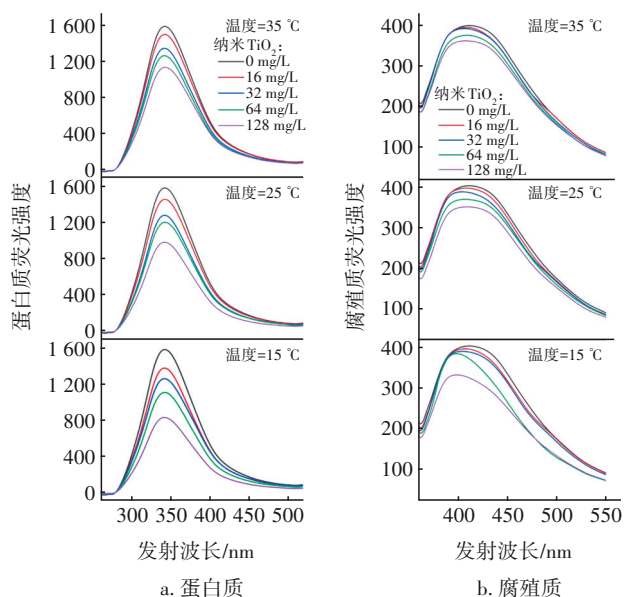


图1 蛋白质和腐殖质的荧光强度

Fig.1 Fluorescence intensities of proteins and humic substances

从荧光信号峰最大发射波长来看,未加入纳米TiO<sub>2</sub>时,蛋白质和腐殖质的最大发射波长分别为342和410 nm;与纳米TiO<sub>2</sub>发生反应后,蛋白质的最大发射波长未出现明显变化,仅在最高浓度(128 mg/L)时出现轻微红移(约1 nm)。蛋白质的荧光淬灭主要是由构象变化或荧光基团的直接淬灭作用导致,最大发射波长与其分子结构和荧光基团所处的微环境亲疏水性有关<sup>[8]</sup>,红移表示亲水性增强,蓝

移表示疏水性增强。蛋白质中参与反应的色氨酸和酪氨酸2个荧光基团发生直接淬灭作用时,分子结构会发生较大变化,所处微环境亲水性略有增加。与蛋白质相比,腐殖质的变化更为显著,加入纳米TiO<sub>2</sub>后其最大发射波长发生明显蓝移,并且随着纳米TiO<sub>2</sub>浓度的增加,蓝移现象愈加明显,表明腐殖质的分子结构发生了较大变化;同时,温度降低也会导致腐殖质的最大发射波长蓝移,当纳米TiO<sub>2</sub>浓度达到128 mg/L时,在15、25、35℃条件下,最大发射波长分别为400、405、406 nm,表示荧光基团所处的微环境疏水性增强。

### 2.2 DOM与纳米TiO<sub>2</sub>的结合方式和过程

#### 2.2.1 荧光淬灭反应

荧光淬灭反应分为动态淬灭和静态淬灭两种,可通过淬灭速率常数 $K_q$ 来判断。如图2和表1所示,在15、25和35℃条件下,蛋白质的 $K_q$ 分别为 $5.58 \times 10^{10}$ 、 $3.74 \times 10^{10}$ 、 $2.48 \times 10^{10}$  L/(mol·s),均高于分子扩散和碰撞引起的动态淬灭最大速率常数 $2 \times 10^{10}$  L/(mol·s),可以判断蛋白质与纳米TiO<sub>2</sub>发生了静态淬灭反应,进而导致其内源荧光(色氨酸残基和酪氨酸残基)发生淬灭<sup>[9]</sup>。腐殖质在3种温度条件下的 $K_q$ 分别为 $1.37 \times 10^{10}$ 、 $0.98 \times 10^{10}$ 、 $0.69 \times 10^{10}$  L/(mol·s),均低于动态淬灭最大速率常数,且不符合动态淬灭反应速率随温度升高而降低的特征<sup>[7]</sup>,推断腐殖质与纳米TiO<sub>2</sub>发生了静态淬灭反应,以往研究也证实了纳米TiO<sub>2</sub>与蒽醌类物质的相互作用为静态淬灭反应<sup>[10]</sup>。

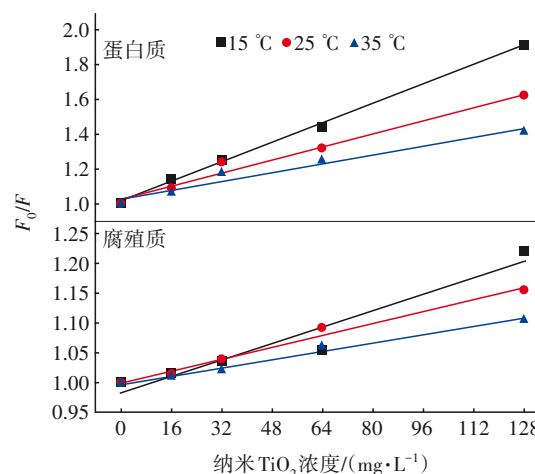


图2 Stern-Volmer方程拟合荧光光谱

Fig.2 Fitted results of fluorescence spectra via Stern-Volmer formula

表 1 荧光淬灭反应的拟合结果(淬灭常数)

Tab.1 Fitting results of fluorescence quenching reaction (quenching constant)

波长/nm	温度/°C	方程	$K_q/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$R^2$
280(蛋白质)	15	$y=0.5578x+1.0175$	$5.58 \times 10^{10}$	0.996
	25	$y=0.3735x+1.0283$	$3.74 \times 10^{10}$	0.978
	35	$y=0.2481x+1.0325$	$2.48 \times 10^{10}$	0.948
325(腐殖质)	15	$y=0.1369x+0.9834$	$1.37 \times 10^{10}$	0.926
	25	$y=0.0983x+1.0007$	$0.98 \times 10^{10}$	0.985
	35	$y=0.0688x+0.9977$	$0.69 \times 10^{10}$	0.983

2.2.2 结合位点数量和作用力

对于静态淬灭反应,在纳米 TiO<sub>2</sub> 与蛋白质和腐殖质形成复合物的过程中,结合位点数量  $n$  和结合常数  $K_b$  的分析结果如图 3 和表 2 所示。

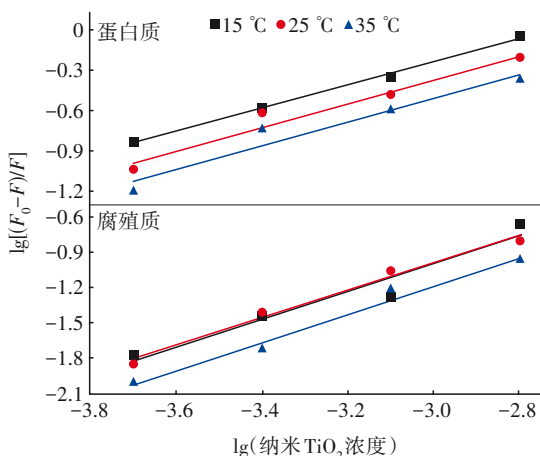


图 3 蛋白质和腐殖质与纳米 TiO<sub>2</sub> 发生淬灭反应的双对数图

Fig.3 Double log plot for the quenching of protein and humic substances with nano-TiO<sub>2</sub>

表 2 荧光淬灭反应拟合结果(结合常数和结合位点数量)

Tab.2 Fitting results of fluorescence quenching reaction (binding constant and number of binding sites)

波长/nm	温度/°C	方程	$n$	$K_b$	$R^2$
280(蛋白质)	15	$y=0.8567x+2.3297$	0.8567	213.65	0.992
	25	$y=0.8825x+2.2700$	0.8825	186.21	0.956
	35	$y=0.8754x+2.1083$	0.8754	128.32	0.928
325(腐殖质)	15	$y=1.1727x+2.5209$	1.1727	331.82	0.938
	25	$y=1.1556x+2.4762$	1.1556	299.36	0.977
	35	$y=1.1916x+2.3876$	1.1916	244.12	0.977

纳米 TiO<sub>2</sub> 在蛋白质上的结合位点数量  $n$  为 0.8~0.9,表明有多个蛋白质分子的结合位点共同与纳米 TiO<sub>2</sub> 发生反应<sup>[11]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 在腐殖质上的结合

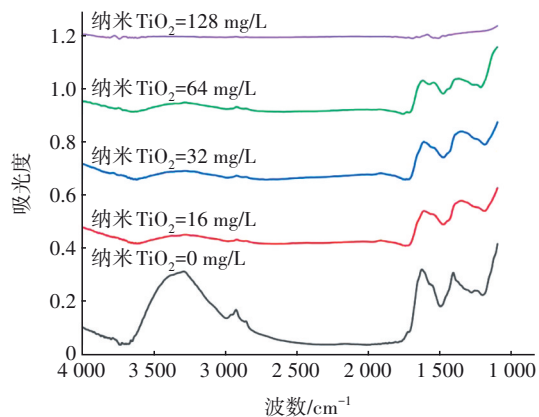
位点数量  $n$  高于 1,说明 1 个腐殖质分子可与多个纳米 TiO<sub>2</sub> 发生反应,二者结合能力更强。在 15、25、35 °C 条件下,蛋白质与纳米 TiO<sub>2</sub> 的结合常数从 213.65 降至 128.32,腐殖质与纳米 TiO<sub>2</sub> 的结合常数从 331.82 降至 244.12,均随温度升高而降低,表明低温条件下二者与 ENMs 形成的复合物更稳定。

通过 van't Hoff 方程计算淬灭反应过程中的热力学参数,以进一步确定生物大分子与纳米 TiO<sub>2</sub> 的结合机制。结果表明,蛋白质和腐殖质与纳米 TiO<sub>2</sub> 相互作用过程中的  $\Delta G$  分别为 -12.74、-14.40 kJ/mol,  $\Delta G < 0$  表明 DOM 与纳米 TiO<sub>2</sub> 的结合反应是自发过程。蛋白质和腐殖质与纳米 TiO<sub>2</sub> 相互作用过程中的  $\Delta H$  分别为 -18.69、-11.64 kJ/mol,  $\Delta H < 0$  表明降低温度有助于提高复合物的稳定性,这与图 3 结果一致。蛋白质和腐殖质与纳米 TiO<sub>2</sub> 相互作用过程中的  $\Delta S$  分别为 -19.97、9.27 J/(mol·K)。  $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ ,表示反应的主要作用力为氢键和范德华力;  $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$ ,表示反应的主要作用力为静电引力<sup>[12]</sup>。因此可以判断,在 25 °C 条件下,蛋白质与纳米 TiO<sub>2</sub> 的主要作用力为氢键和范德华力,而腐殖质与纳米 TiO<sub>2</sub> 的主要作用力为静电引力。

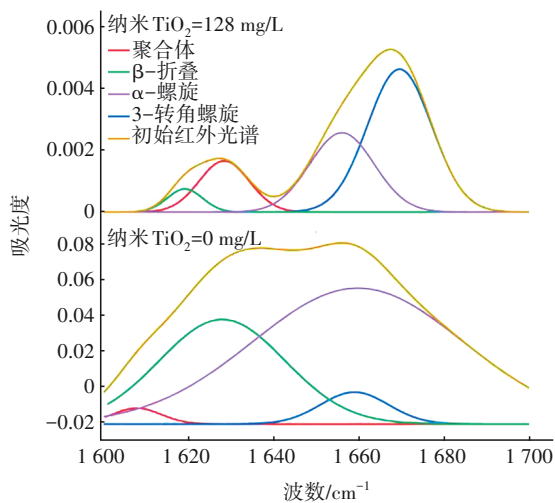
2.3 DOM 官能团受纳米 TiO<sub>2</sub> 的影响

在 25 °C 条件下,DOM 与纳米 TiO<sub>2</sub> 反应后的红外光谱分析结果如图 4 所示。DOM 与纳米 TiO<sub>2</sub> 反应后,光谱显示的官能团信号出现较大差异,表明与纳米 TiO<sub>2</sub> 反应后 DOM 分子结构发生了较为剧烈的变化。根据已有的研究结果<sup>[13]</sup>,在 2 920 和 2 850 cm<sup>-1</sup> 附近的特征峰属于脂肪酸类有机物中 -CH<sub>2</sub> 和 -CH<sub>3</sub> 的不对称/对称 C-H 拉伸,表示 DOM 中还存在不含有荧光基团的脂肪酸类有机物,且能够与纳米 TiO<sub>2</sub> 发生反应。在 1 700 和 1 380 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰属于 DOM 的质子化羧基,推测来自腐殖质,该条带消失可归因于 -COOH 和纳米 TiO<sub>2</sub> 形成了络合物。在 1 600~1 700 cm<sup>-1</sup> 之间的特征峰属于酰胺 I 带,为蛋白质二级结构,如图 4(b) 所示。底泥中 DOM 的蛋白质二级结构包括聚合体、 $\beta$ -折叠、 $\alpha$ -螺旋、3-转角螺旋 4 种,含量分别为 1.65%、29.89%、63.37%、5.08%,与 128 mg/L 纳米 TiO<sub>2</sub> 反应后,酰胺 I 带的红外光谱信号降低了一个数量级,说明酰胺 I 带与纳米 TiO<sub>2</sub> 反应后被严重破坏,二级结构特征峰位置发生偏移表示蛋白质结构发生扭曲<sup>[14]</sup>。同时,4 种蛋白质二级结构的含量也发生了较大变化,分别为

4.59%、14.49%、29.89%、52.01%，这与已有研究结果相似<sup>[11]</sup>。DOM中 $\alpha$ -螺旋含量大幅降低，表示纳米TiO<sub>2</sub>与主肽链氨基酸残基结合，进而破坏了蛋白质结构中的 $\alpha$ -螺旋<sup>[15]</sup>。据报道，蛋白质二级结构被破坏会导致蛋白质分子结构松散，造成蛋白质疏水性降低、脱水性能恶化<sup>[16]</sup>。



a. DOM的红外光谱



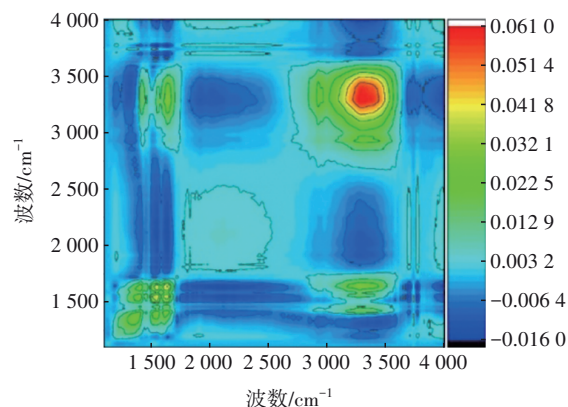
b. 蛋白质的二级结构

图4 DOM红外光谱和不同纳米TiO<sub>2</sub>投加量下蛋白质的二级结构

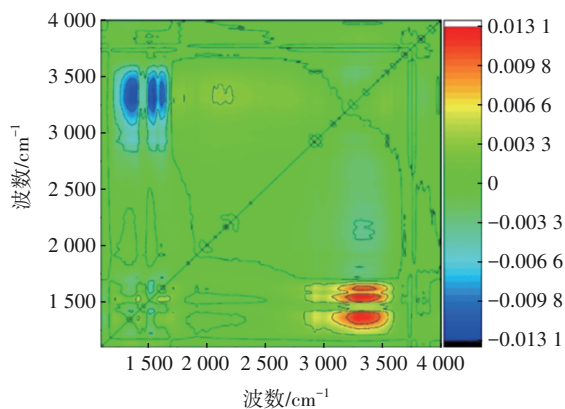
Fig.4 DOM FTIR spectrum and protein secondary structure under different nano-TiO<sub>2</sub> dosages

二维相关光谱(2D-COS)能够处理包含重叠峰的复杂图谱,通过沿二维扩展光谱来分析物质结构变化的相对方向和顺序<sup>[17]</sup>。在如图5(a)所示的DOM与纳米TiO<sub>2</sub>复合产物2D-COS同步图中,位于对角线上的峰分别为脂肪酸类有机物(峰信号位于2850~2920 cm<sup>-1</sup>)、腐殖质-COOH(峰信号位于1300~1700 cm<sup>-1</sup>)、蛋白质中的酰胺I带(峰信号位于1600~1700 cm<sup>-1</sup>)。特征峰信号强度均为正

值,表明随着纳米TiO<sub>2</sub>浓度的增加,上述基团的响应信号变化越来越大。位于对角线之外的交叉峰表示在两个不同位置(即x轴和y轴)光谱变量的同时变化。正峰表示两个变量沿相同方向变化,负峰表示变化的趋势相反,同时结合异步图[见图5(b)]中的交叉峰可进一步判断官能团的响应顺序,在同步图和异步图中,如果交叉峰符号相同,则表示这个变量的光谱变化(例如x轴)先于另一个(例如y轴);如果符号不同,则顺序相反<sup>[5]</sup>。基于Noda规则,可以确定上述基团响应先后顺序如下:腐殖质-COOH、脂肪酸类有机物、蛋白质酰胺I带。



a. 2D-COS同步图



b. 2D-COS异步图

图5 DOM与纳米TiO<sub>2</sub>复合产物的2D-COS同步图和异步图  
Fig.5 Synchronous and asynchronous 2D-COS maps of DOM and nano-TiO<sub>2</sub> composite products

## 2.4 DOM与纳米TiO<sub>2</sub>的结合方式

在25℃条件下,128 mg/L纳米TiO<sub>2</sub>与DOM反应后的XPS图谱如图6所示。经与NIST数据库比对,确定在133.52、285.87、401.35、458.05、531.88 eV结合能的峰分别属于P 2p、C 1s、N 1s、Ti 2p、O 1s。在Ti 2p的XPS图谱中,存在Ti 2p 1/2(465.06、

464.97、464.88 eV) 和 Ti 2p 3/2 (459.58、459.32、459.44 eV) 两个成分,表明 Ti 以 Ti<sup>4+</sup> 的形式存在。在 P 2p 的 XPS 图谱中存在两个成分,表明 DOM 中存在以 P—Ti 键形式结合的磷酸基团。位于 283.8、284.2、285.3 和 287.2 eV 附近的峰分别属于芳香族碳双键、脂肪族碳单键、碳氧单键和碳氧双键。脂肪类 C—C 和 C—O 的含量较大,表明吸附在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面的脂肪类有机物较多,红外光谱检测结果也证实脂肪类有机物参与了反应过程。在 N 1s 的 XPS 图谱中存在两个成分,芳香族 N (约 399.0 eV) 和肽键 N (约 400.4 eV)<sup>[13]</sup>,表明蛋白质发生反应后吸附在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面。在 O 1s 的 XPS 光谱中存在 2 个成分, C—O (约 532.43 eV)、Ti—O (约 529.63 eV)。综上,XPS 结果不仅证实了 DOM 与纳米 TiO<sub>2</sub> 发生反应后蛋白质、腐殖质和脂肪类有机物附着在纳米 TiO<sub>2</sub> 表面,还证实了 DOM 中存在的磷酸基团以共价键 P—Ti 形式与纳米 TiO<sub>2</sub> 结合。

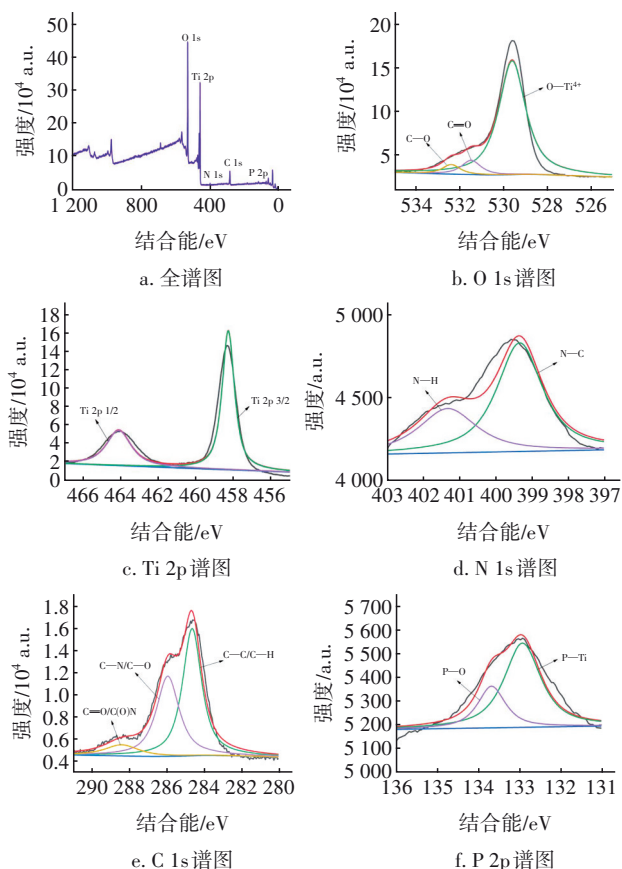


图 6 DOM 与纳米 TiO<sub>2</sub> 反应后产物的 XPS 图谱

Fig.6 XPS spectra of complex of DOM and nano-TiO<sub>2</sub>

### 2.5 DOM 与纳米 TiO<sub>2</sub> 反应机理

底泥中 DOM 与纳米 TiO<sub>2</sub> 的反应机理如图 7 所

示。从河道底泥中提取的 DOM 主要组分为脂肪酸类有机物、蛋白质和腐殖质,均能够与纳米 TiO<sub>2</sub> 发生反应并附着在其表面,反应先后顺序为:腐殖质>脂肪酸类有机物>蛋白质。蛋白质依靠氢键与范德华力与 ENMs 结合,腐殖质依靠静电引力与 ENMs 结合。同时,DOM 中的磷酸基团会以共价键 P—Ti 形式与 ENMs 结合。Tou 等研究发现,河口沉积物中存在许多非生物利用度的含 Ti 纳米颗粒,并且这些纳米颗粒可以转换成可生物利用度形式<sup>[18]</sup>。结合本研究结果,推断在这一过程中,DOM 是促进 ENMs 转变为可生物利用形式的驱动因素。

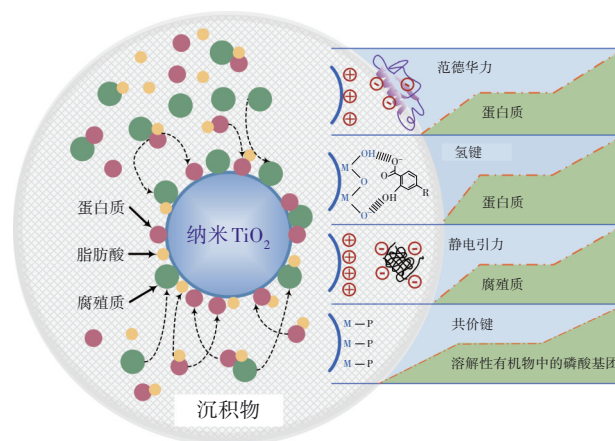


图 7 底泥 DOM 与纳米 TiO<sub>2</sub> 反应机理示意

Fig.7 Reaction mechanism of DOM and nano-TiO<sub>2</sub>

### 3 结论

① 河道底泥 DOM 中的蛋白质、腐殖质和脂肪酸类有机物均可与 ENMs 结合,其中,腐殖质—COOH、脂肪酸类有机物、蛋白质酰胺 I 带先后与 ENMs 发生反应。

② 蛋白质与 ENMs 的结合属于动态淬灭过程,腐殖质与 ENMs 的结合属于静态淬灭过程,腐殖质与 ENMs 的结合能力更强,且低温条件更利于复合产物的稳定,即夏季 ENMs 易于释放到水体中,冬季则偏向于在底泥中富集。

③ 蛋白质、腐殖质、磷酸基团与 ENMs 的结合方式分别为氢键/范德华力、静电引力、P—Ti 共价键,由此三者与 ENMs 的结合力由高到低依次为磷酸基团、腐殖质、蛋白质。

### 参考文献:

[1] BAI C C, TANG M. Toxicological study of metal and metal oxide nanoparticles in zebrafish [J]. Journal of Applied Toxicology, 2020, 40: 37-63.

- [ 2 ] TOU F, WU J, FU J, NIU Z, *et al.* Titanium and zinc-containing nanoparticles in estuarine sediments: occurrence and their environmental implications [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142388.
- [ 3 ] LYNCH L M, SUTFIN N A, FEGEL T S, *et al.* River channel connectivity shifts metabolite composition and dissolved organic matter chemistry [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 459.
- [ 4 ] PHILIPPE A, SCHAUMANN G E. Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: a review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 8946–8962.
- [ 5 ] NODA I. Two-dimensional infrared-spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111: 8116–8118.
- [ 6 ] ZHANG Y Z, DAI J, ZHANG X P, *et al.* Studies of the interaction between Sudan I and bovine serum albumin by spectroscopic methods [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 888: 152–159.
- [ 7 ] CHEN Z, TAN X J, YANG X. Process and mechanism between water-extracted organic matter and trace metallic ions in sediments of Yangtze River estuary [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 273: 121041.
- [ 8 ] QUAGRAINE E K, KRAATZ H B, REID R S. Peptides mimicking the N-terminal Cu(II)-binding site of bovine serum albumin: synthesis, characterization and coordination with Cu(II) ions [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2001, 85: 23–32.
- [ 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.
- [ 10 ] PUSHPAM S, YAMINI D, RAMAKRISHNAN V. Luminescent study of the binding interaction on 1,4-dihydroxy-2,3-dimethyl-9,10-anthraquinone with titanium dioxide nanoparticles [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, 81: 371–376.
- [ 11 ] ALI K, ABUL Q F, DWIVEDI S, *et al.* Titanium dioxide nanoparticles preferentially bind in subdomains IB, IIA of HSA and minor groove of DNA [J]. *Journal of Biomolecular Structure & Dynamics*, 2018, 36: 2530–2542.
- [ 12 ] MA X L, GUO L Q, WANG Q, *et al.* Spectroscopy and molecular modeling study on the interaction between mycophenolate mofetil and pepsin [J]. *Journal of Fluorescence*, 2016, 26: 599–608.
- [ 13 ] WANG Y L, YANG K, LIN D H. Nano particulate zero valent iron interaction with dissolved organic matter impacts iron transformation and organic carbon stability [J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7: 1818–1830.
- [ 14 ] RANJAN S, DASGUPTA N, SRIVASTAVA P, *et al.* A spectroscopic study on interaction between bovine serum albumin and titanium dioxide nanoparticle synthesized from microwave-assisted hybrid chemical approach [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016, 161: 472–481.
- [ 15 ] THAKUR S, HASHIM N, NEOGI S, *et al.* Size-dependent adsorption and conformational changes induced in bovine serum albumin (BSA) on exposure to titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles [J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 52: 421–434.
- [ 16 ] 袁隆湖. 纳米二氧化钛对污泥脱水性能的影响及机理分析[D]. 长沙: 湖南大学, 2021.  
YUAN Longhu. Effect of Nano-Titanium Dioxide on Sludge Dewatering Performance and Mechanism Analysis [D]. Changsha: Hunan University, 2021 (in Chinese).
- [ 17 ] LEE B M, HUR J. Adsorption behavior of extracellular polymeric substances on graphene materials explored by fluorescence spectroscopy and two-dimensional Fourier transform infrared correlation spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50: 7364–7372.
- [ 18 ] TOU F Y, WU J Y, FU J Q, *et al.* Titanium and zinc-containing nanoparticles in estuarine sediments: occurrence and their environmental implications [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142388.

作者简介: 杨雪(1986–), 女, 山东蓬莱人, 博士, 高级工程师, 研究方向为底泥处理处置和资源化利用。

E-mail: yangxue@smedi.com

收稿日期: 2024-10-10

修回日期: 2024-11-24

(编辑: 刘贵春)