

DOI: 10.11766/trxb202009030393

韩兰芳, 杨妍, 孙可. 共沉淀引发的溶解性有机质在水铁矿/水界面的分子分馏特性[J]. 土壤学报, 2022, 59(3): 767–775.

HAN Lanfang, YANG Yan, SUN Ke. Co-precipitation Triggered Molecular Fractionation of Dissolved Organic Matter at the Ferrihydrite/Water Interface [J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(3): 767–775.

共沉淀引发的溶解性有机质在水铁矿/水界面的分子分馏特性*

韩兰芳¹, 杨妍², 孙可^{2†}

(1. 广东工业大学环境生态工程研究院, 广东省流域水环境治理与水生态修复重点实验室, 广州 510006; 2. 北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875)

摘要: 土壤矿物与溶解性有机质 (DOM) 的相互作用会引起 DOM 在矿物/水界面的结构分馏, 进而影响 DOM 在土壤中的长期保存及其环境行为。水铁矿在环境中广泛存在, 可通过两种不同方式 (表面吸附或共沉淀) 与 DOM 结合。目前, 鲜有研究从分子尺度上揭示共沉淀反应诱发的 DOM 在水铁矿/水界面的结构分馏特性。为此, 通过共沉淀方式在碳/铁比 (C/Fe) 不同的溶液中制备水铁矿-DOM 复合体, 将传统光谱手段 (如, 紫外 (UV)-可见光光谱、Fe K 边 X 射线吸收光谱 (XAS) 等) 和近年来兴起的电喷雾-傅里叶变换-离子回旋共振质谱 (ESI-FT-ICR-MS) 相结合, 从分子水平解析共沉淀过程中 DOM 在水铁矿/水界面的结构分馏行为。结果显示: 水铁矿-DOM 复合体中 Fe 主要以水铁矿的形式存在, 所占比例与 C/Fe 值有关, 介于 68.0%~95.9%之间。UV 和 ESI-FT-ICR-MS 分析共同表明, 在共沉淀过程中, 水铁矿优先固定 DOM 中具有高分子量的富含氧的芳香性组分 (主要为燃烧过程中产生的致密多环芳香类物质和维管植物来源的多酚类物质), 表明无论表面吸附还是共沉淀, 水铁矿均倾向于固定芳香性强的高分子量组分。此外, 本研究率先发现水铁矿对 DOM 的结构选择性随反应时间呈一定动态变化, 表现为: 燃烧过程中产生的致密多环芳香类组分优先被固定在复合体中, 随着反应推进, 维管植物来源的多酚类组分被固定。本研究结果有助于深入理解水铁矿形成过程中, 通过共沉淀作用影响 DOM 环境地球化学行为的分子分馏机制。

关键词: 水铁矿; 共沉淀; 溶解性有机质; 分子水平; 高分子量组分

中图分类号: X142 **文献标志码:** A

Co-precipitation Triggered Molecular Fractionation of Dissolved Organic Matter at the Ferrihydrite/Water Interface

HAN Lanfang¹, YANG Yan², SUN Ke^{2†}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Water Quality Improvement and Ecological Restoration for Watersheds, Institute of

* 国家自然科学基金创新研究群体项目 (51721093)、中国博士后基金项目 (2019M660195) 和广东省重点实验室专项项目 (2019B121203011) 资助 Supported by the Innovative Research Group of the National Natural Science Foundation of China (No. 51721093), the Program of China Postdoctoral Science Foundation (No. 2019M660195) and the Key Laboratory Project of Guangdong Province of China (No. 2019B121203011)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: sunke@bnu.edu.cn

作者简介: 韩兰芳 (1990—), 女, 安徽黄山人, 在站博士后, 主要从事土壤有机质的环境地球化学行为研究。E-mail: hanlanfang@gdut.edu.cn

收稿日期: 2020-09-03; 收到修改稿日期: 2020-12-01; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2021-03-01

Environmental and Ecological Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: 【Objective】 As the most dynamic and bioavailable fraction of the soil carbon pool, dissolved organic matter (DOM) plays important roles in a wide range of biogeochemical processes in the environment. The interaction of soil minerals with DOM would induce structural fractionation of the DOM at the mineral/water interface, thereby influencing long-term preservation and biogeochemical processes of the DOM in the soil. Ferrihydrite, a poorly crystalline iron oxide, is known to be highly reactive to DOM in the soil owing to its high specific surface area and abundant reactive binding sites. It is widespread in the environment and can associate with DOM through either adsorption or co-precipitation. However, so far, few studies have been reported on structural fractionation of DOM at the ferrihydrite/water interface induced by co-precipitation at the molecular level. 【Method】 To explore molecular fractionation of DOM at the ferrihydrite/water interface during its co-precipitation process, this study prepared ferrihydrite-DOM complex separately in solutions different in carbon/iron (C/Fe) ratio via co-precipitation and adopted the technology of combining ultraviolet (UV) spectrum with electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonant mass spectrometry (ESI-FT-ICR-MS) to probe changes in DOM composition after co-precipitation ended. Species of C and Fe in the complex were determined with the aid of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fe K edge XAS. 【Result】 Results show that Fe in the complex existed mainly in the form of ferrihydrite, of which the proportion gradually decreased from 95.9% to 68.0% with the increase in initial C/Fe ratio of the solution. UV and ESI-FT-ICR-MS analysis collectively revealed that during the co-precipitation process, ferrihydrite fixed in priority aromatic components high in molecular weight and rich in oxygen (mainly combustion-derived condensed polycyclic aromatic- and vascular plant-derived polyphenols-like substances) in the DOM, leaving aliphatic components in the solution. The lower the solution in C/Fe ratio, the higher the molecular fractionation in degree. This feature is basically consistent with what has been reported about the fractionation induced by adsorption, which indicates that no matter whether in the process of adsorption or co-precipitation, ferrihydrite tends to fix DOM components high in molecular weight and aromaticity, thus leading to changes in chemical composition of the DOM as well as surface properties of the ferrihydrite, which will in turn affect sorption, transportation and transformation processes of the contaminants therein. In addition, this study was the first to find that ferrihydrite varied dynamically with the reaction in time in selectivity to structure of the DOM, that is, combustion-derived condensed polycyclic aromatics were preferentially fixed in the ferrihydrite-DOM complex, and with the reaction going on, vascular plant-derived polyphenols-like substances followed. 【Conclusion】 The findings in this study are expected to be able to help understand in depth the mechanism of molecular fractionation that affects geochemical behavior of DOM in the environment via co-precipitation during the process of ferrihydrite formation.

Key words: Ferrihydrite; Co-precipitation; Dissolved organic matter; Molecular scale; Component with high molecular weight

在土壤/水体环境中, 溶解性有机质 (DOM) 与矿物的相互作用普遍存在, 二者的相互作用会造成 DOM 在矿物/水界面的分子分馏现象^[1], 对 DOM 的环境地球化学行为具有深远影响^[2-5]。在早期的研究中, 研究者用紫外 (UV) -可见光光谱、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、核磁共振 (NMR) 和近边 X 射线吸收精细结构 (NEXAFS) 光谱技术对 DOM-矿物的相互作用进行研究, 证实了矿物对 DOM 的结构分馏作用^[6-7]。尽管上述光谱技术可给出 DOM 的总体化学官能团含量, 但是难以给出分子尺度上的信息^[1]。近年来兴起的高分辨率质谱, 尤其是电喷雾电离-傅里叶变换离子回旋共振质谱 (ESI-FT-

ICR-MS), 可准确地分析 DOM 溶液中上千种分子的分子式^[8], 进而有助于从分子水平上解析 DOM 在矿物/水界面的结构分馏特性。

作为土壤形成过程中的主要产物, 铁氧化物的比表面积大且表面活性强, 以水铁矿尤为突出^[9-10]。在自然环境中, DOM 可通过表面吸附或与 Fe(III) 发生水解共沉淀反应的方式形成水铁矿-DOM 复合物^[11-12], 二者均会诱发 DOM 在水铁矿/水界面的结构分馏^[13-14], 但目前研究主要聚焦于表面吸附过程^[15-17]。例如, Wang 等^[16]和 Lü 等^[17]采用 ESI-FT-ICR-MS 先后发现在表面吸附过程中, DOM 中大分子量组分以及不饱和度高、富含氧的化合物 (如多环芳

烃、多酚、羧基化合物等)会优先与水铁矿发生作用,且该结构分馏现象在溶液碳/铁(C/Fe)比值较低时更加突出。相比较而言,针对水解共沉淀反应引发的 DOM 分子结构分馏的研究相对有限。目前研究已证实表面吸附和水解共沉淀方式形成的水铁矿-DOM 复合体的结构有较大差异(如图 1 所示,前者使得 DOM 主要分布于水铁矿表面,而后者会导致 DOM 镶嵌在水铁矿晶体孔隙间)^[14, 18],因此,表面吸附诱发的 DOM 在水铁矿/水界面的结构分馏行为不能直接类推到水解共沉淀。此外,由于水铁矿通常是在富含 DOM 的环境(如沉积物和土壤)中形成^[18],在实际环境中,共沉淀是较为常见的水铁矿-DOM 复合体的形成方式^[13]。综上,亟需重点关注水解共沉淀过程,进一步阐明其引发的 DOM 分子结构分馏特性。因此,本文通过水解共沉淀方式在 C/Fe 比例不同的溶液中制备水铁矿-DOM 复合体,将 Fe K 边 X 射线吸收光谱(XAS)与 X 射线光电子能谱(XPS)等相结合来剖析复合体的结构,并借助 ESI-FT-ICR-MS 技术解析反应过程中 DOM 分子组成和结构的变化,进而从分子水平探明由水解共沉淀所引发的 DOM 在水铁矿/水界面的分子分馏特性。

1 材料与方 法

1.1 样品制备

由于泥炭土中有机碳(OC)含量相对较高^[19],较易提取到满足实验浓度的 DOM 溶液,因此,本研究从四川省甘孜藏族自治州理塘县采集了泥炭土。称取 20 g 风干过 80 目筛的土样和 60 g 去离子水置于 250 mL 的离心瓶中,混合振荡 96 h 后以 4 000 r·min⁻¹ 转速离心 30 min,收集上清液,而

后用 0.22 μm 微孔过滤膜过滤,过滤得到 DOM,随后置于 4 °C 条件下避光保存^[12, 16, 20]。

参照文献^[13-14, 18]报道的方法,称取一定量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 按照 C/Fe 摩尔比分别为 0.3、1.5、4.5、8.0 和 16.0 加入 200 mL 100 mg·L⁻¹ 的 DOM 溶液中,再用滴管逐滴滴入 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液,调 pH 至 5。Eusterhues 等^[14]发现 pH 为 5 时,Fe(III)和 DOM 的共沉淀反应最显著。所选择的五个 C/Fe 比例在实际土壤溶液的 C/Fe 比值范围内(0.2~25.0)^[21-22]。以上每个处理设置 3 次重复。样品在避光混合振荡 2、6 和 12 h 后,在 8 000 r·min⁻¹ 转速下离心 20 min,弃去上清液,用去离子水冲洗所得的固体,摇匀并离心 30 min,如此重复 5 次,得到的固体冷干备用。所得到的水铁矿-DOM 复合体(FhC)按照 C/Fe 比分别标记为 FhC0.3、FhC1.5、FhC4.5、FhC8 和 FhC16。

1.2 DOM 的表征

通过总有机碳(TOC)分析仪(TOC-L CPN,岛津,日本)分析 DOM 溶液中 TOC 含量,采用紫外分光光度计(DR6000 型,哈希,美国)分析 DOM 溶液在 250、254 和 365 nm 下的吸光度,计算 SUVA₂₅₄(溶液在 254 nm 处的吸光度与 TOC 的比值)和 E₂/E₃(溶液在 250 与 365 nm 处吸光度的比值)^[23]。在进行 ESI-FT-ICR-MS 分析前,采取固相萃取(SPE)对 DOM 溶液进行前处理,以达到去盐去杂质和浓缩的目的,萃取柱选用的是 Varian Bond Elute PPL(0.17 g·mL⁻¹)。所用分析仪器为 Bruker SolariX FT-ICR-MS(Solarix 15T, Bruker 公司,美国),配备 15.0 T 的超导磁铁和 ESI 离子源。分析样品时,采集 m/z 范围在 200 Da 和 1 000 Da 之间的分子图谱。用溶解于 50%异丙基醇的 10 mmol·L⁻¹ 甲酸钠进行校

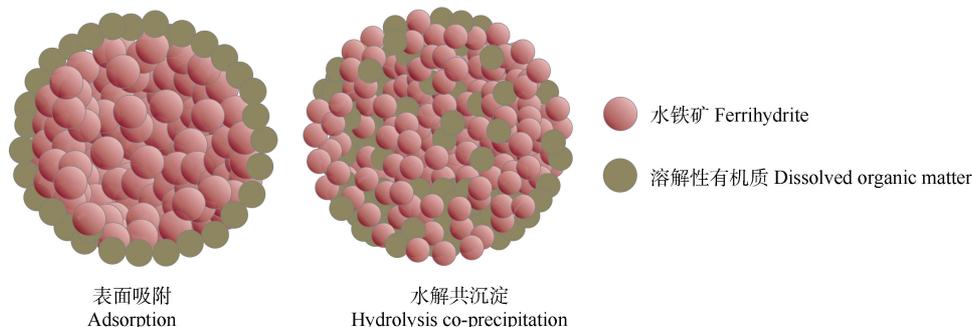


图 1 表面吸附和水解共沉淀形成的水铁矿-溶解性有机质(DOM)复合体结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ferrihydrite-DOM complexes formed by adsorption and hydrolysis co-precipitation

准。用 Bruker Data 分析软件对图谱中的峰进行分析。由于 DOM 主要含有 C、H 和 O 元素，而 N、P、S 含量较低^[24]，所以在本文计算中仅考虑 C、H 和 O。按照 $C_{5-80}H_{10-200}O_{0-40}$ 的元素组成标准以及 $H/C < 2.0$ 和 $O/C < 1.2$ 的原子比例标准，得到信噪比 (S/N) 大于 4 的有机分子化学式，计算芳香度指数 (AI, $AI = (1+C-O/2-H/C) / (C-O/2)$)^[17, 25]。根据 AI 和 H/C 值，可将 DOM 中的有机分子分为以下四类^[17]：燃烧过程中产生的致密多环芳香类化合物 ($AI > 0.66$)，维管束植物产生的多酚类化合物 ($0.50 < AI \leq 0.66$)、高度不饱和的酚类化合物 ($AI \leq 0.50$ 且 $H/C < 1.5$) 和脂类化合物 ($AI \leq 0.50$ 且 $1.5 \leq H/C \leq 2.0$)。

1.3 水铁矿-DOM 复合体的表征

分别采用元素分析仪 (Vario ELIII, Elementar 公司, 德国) 和 ICP-MS (Elan DRC-e 型, Perkin-Elmer 公司, 美国) 测定反应 12 h 后得到的 FhC 样品中 OC 和 Fe 含量；用 XPS 测定表面 C 和 Fe，获取 C1s 的精细谱，通过 Advantage 软件进行数据处理，得到表面不同含碳官能团的含量；在北京同步辐射装置 (BSRF) 采集样品和标准品中 Fe 的 K 边扩展 X 射线吸收精细结构 (Fe-EXAFS)，标准品包括各种铁矿物 (水铁矿、针铁矿、赤铁矿和磁铁矿) 和 Fe(III)-有机络合物 (柠檬酸铁和草酸铁)。所有样品碾磨成粉末，每个样品图谱至少扫描两次，取平均值，分析结果在 FEFF8.0 软件中进行。

1.4 统计与分析

采用 SPSS 9.0 进行数据处理与统计分析，单因素方差分析 (One-way ANOVA) 法进行显著性分析。采用 OriginPro 9.2 进行数据绘图。

2 结果与讨论

2.1 水铁矿-DOM 复合体的元素组成

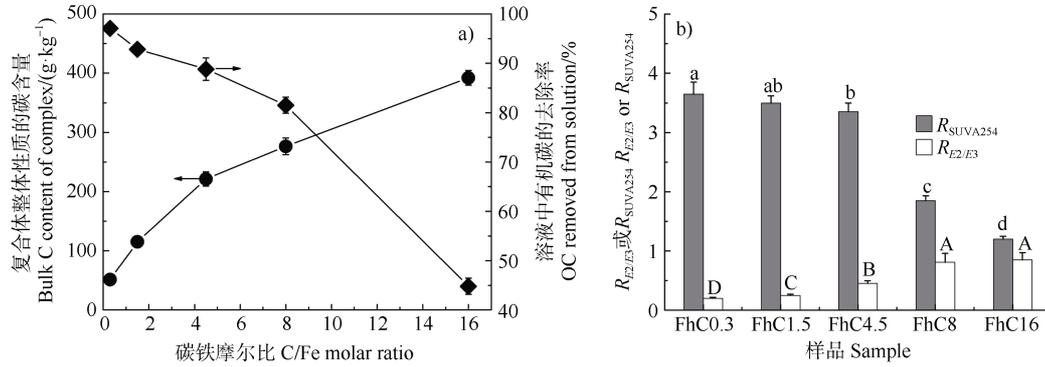
如表 1 和图 2a 所示，随着初始 C/Fe 比值增大，FhC 中 OC 的含量呈线性增加 ($P < 0.05$)，而 Fe 的含量呈现降低趋势 ($P < 0.05$)，包含 5.1%~39.2% 的 OC 和 6.4%~59.5% 的 Fe。FhC 的 C/Fe 比值 (0.4~28.7) 随初始 C/Fe 比增加而增加。除 FhC16 外，其他样品的 C/Fe 比值与初始 C/Fe 值接近。此外，考虑表面元素组成会影响 FhC 的物化性质，采用 XPS 分析了 C 和 Fe 在样品表面的分布，结果见表 1。样品表面的 C 含量远高于 Fe，表面 C/Fe 比值介于 3.5~27.8 之间。随着初始 C/Fe 值增加，样品表面 C/Fe 比与整体 C/Fe 比值逐渐减小 ($P < 0.05$)。对于初始 C/Fe 比小于 8 下形成的样品 (FhC0.3、FhC1.5 和 FhC4.5)，其表面 C/Fe 比与整体 C/Fe 比值均明显高于 1，尤其是 FhC0.3，其表面 C/Fe 比为整体 C/Fe 比值的 8.8 倍，显示 OC 主要分布于这些样品的表面。这一结果表明在该条件下，OC 的固定可能部分源于水铁矿表面的吸附。对比之下，当初始 C/Fe 值为

表 1 水铁矿-溶解性有机质 (DOM) 复合体的整体和表面特性

Table 1 Bulk and surface property of ferrihydrite-DOM complex

样品 Sample	整体性质 Bulk property			表面性质 Surface property							表面 C/Fe/整体 C/Fe Surface _{C/Fe} /Bulk _{C/Fe}
	碳 C / (g·kg ⁻¹)	铁 Fe / (g·kg ⁻¹)	碳/铁 C/Fe	碳 C / (g·kg ⁻¹)	C-C/C=C /%	C-OH /%	C=O /%	COOH /%	铁 Fe / (g·kg ⁻¹)	碳/铁 C/Fe	
FhC0.3	51.1e	595.1a	0.4e	442.1c	75.5b	4.4b	4.6a	15.5a	127.2a	3.5e	8.8a
FhC1.5	115.2d	328.3b	1.6d	499.2c	79.3a	3.0c	4.0a	13.7b	102.2b	4.9d	3.0b
FhC4.5	221.1c	218.2c	4.7c	593.4b	81.5a	2.6c	2.4b	13.5b	55.3c	10.9c	2.3c
FhC8	276.4b	154.3d	8.4b	631.4ab	72.6b	6.4a	3.3ab	17.7a	39.2d	16.3b	1.9d
FhC16	392.2a	64.3e	28.8a	675.3a	77.9a	5.3a	4.2a	12.7b	24.3d	27.8a	1.0e

注：FhC0.3、FhC1.5、FhC4.5、FhC8 和 FhC16 分别表示在溶液 C/Fe 摩尔比为 0.3、1.5、4.5、8.0 和 16.0 下制备的水铁矿-DOM 复合体；表面 C/Fe/整体 C/Fe：表面 C/Fe 与整体 C/Fe 的比值；同一列中不同字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。Note: FhC0.3, FhC1.5, FhC4.5, FhC8 and FhC16 refer to the ferrihydrite-DOM complex formed at the solution with C/Fe molar ratio of 0.3, 1.5, 4.5, 8.0 and 16.0, respectively; Surface_{C/Fe}/Bulk_{C/Fe}: the ratio of surface C/Fe to bulk C/Fe; different letters in the same column mean significant differences between treatments ($P < 0.05$).



注： $R_{SUVA254}$ 和 R_{E_2/E_3} 是反应后 DOM 溶液的 E_2/E_3 和 $SUVA_{254}$ 与原始 DOM E_2/E_3 和 $SUVA_{254}$ 的比值；图 b 中同一个颜色柱子上的不同字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。Note: $R_{SUVA254}$ 和 R_{E_2/E_3} is the ratio of E_2/E_3 and $SUVA_{254}$ of the post-reaction DOM solution to that of the original sample, respectively; different letters in the column with the same color in the panel b indicate significant differences between treatments ($P < 0.05$).

图 2 复合体中有机碳的含量和 DOM 溶液中有有机碳的去除率 (a) 及 DOM 溶液的 $R_{SUVA254}$ 和 R_{E_2/E_3} 值 (b) (图中 DOM 的 $SUVA_{254}$ 相关数据引自文献^[1])

Fig. 2 Organic carbon (OC) content in the complex and OC removal rate (a), $R_{SUVA254}$ and R_{E_2/E_3} of DOM solution (b) (Data about $SUVA_{254}$ of DOM in the figure were cited from Ref. 1)

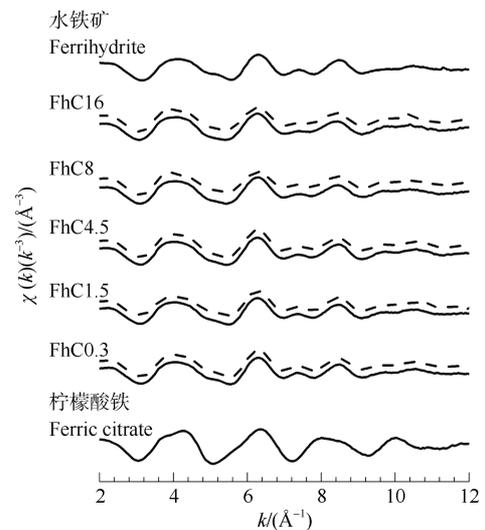
8.0 和 16.0 时, 样品表面 C/Fe 比与整体 C/Fe 比值趋近于 1, 表明在 C/Fe 值较高环境下形成的 FhC 中 C 和 Fe 的分布相对均匀。造成这一结果的主要原因可能是因为初始 C/Fe 值较高, 意味着体系中 DOM 相对浓度较高, 那么 DOM 与 Fe (III) 两者相互作用发生水解共沉淀反应的机会更大, 导致形成的复合体中 C 和 Fe 的分布相对更均质。

通过对 XPS C1s 精细谱进行分峰拟合处理, 进一步获取了四种特征官能团 (C-C/C=C、C-OH、C=O 和 COOH) 在样品表面的分布。如表 1 所示, 所有样品表面含碳物质中 C-C/C=C 键所占的比例最大 (72.6%~81.5%), 而在三种含氧官能团中, COOH (12.7%~17.7%) 的含量要高于 C-OH (2.6%~6.4%) 和 C=O (2.4%~4.6%)。产生这一现象可能有两方面的原因: 一是原始 DOM 溶液中羧基的含量更高^[1]; 二是 Fe (III) 选择性共沉淀 DOM 中的羧基碳。

2.2 水铁矿-DOM 复合体中 Fe 的存在形态

为确定样品中 Fe 的存在形态及其具体组成比例, 利用线性组合方法在 Athena 软件中使用标样组合 (水铁矿、针铁矿、赤铁矿、磁铁矿、柠檬酸铁和草酸铁) 对 Fe-EXAFS 谱线进行多次线性拟合分析, 选取 R 值 (即残差值: 残差值越小, 表明二者间的差别越小, 拟合效果越好) 较低的拟合曲线。如图 3 和图 4 所示, FhC 中 Fe 主要以水铁矿的形式

存在, 其次是柠檬酸铁, 而两者的相对比例与原始 C/Fe 比值有关。具体为, 随着 C/Fe 比值的增加, 水铁矿的相对比例逐渐减小, 从 95.9% 下降至 68.0%,



注: 虚线为水铁矿和柠檬酸铁两者线性拟合曲线。Note: Dotted line represents linear fitting curves of ferrihydrite and Fe (III) -citrate.

图 3 不同碳/铁摩尔比值下形成的水铁矿-DOM 复合体的 k^3 加权 Fe K 边的扩展 X 射线吸收精细结构谱图 (图中柠檬酸铁和水铁矿的图谱数据引自文献^[1])

Fig. 3 Iron k^3 -weighted extended X-ray absorption fine structure spectra of the ferrihydrite-DOM complex relative to C/Fe molar ratio in formation (Spectra of ferrihydrite and Fe (III) -citrate in the figure were cited from Ref. 1)

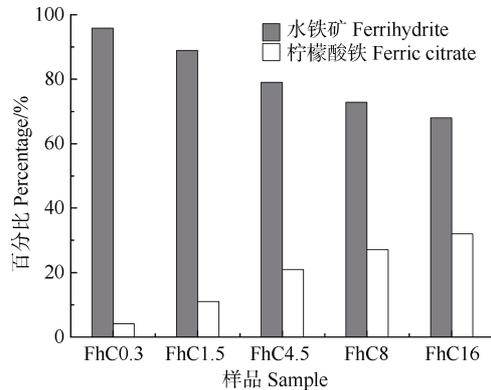


图4 复合体中水铁矿和柠檬酸铁的相对百分比

Fig. 4 Relative percentage of ferrihydrite and ferric citrate in the complex

而柠檬酸铁的比例逐渐上升,从 4.1% 上升至 32.0%。造成这一现象的原因主要是由于当 C/Fe 比值较低时, Fe (III) 的水解沉淀过程与水铁矿的形成过程类似, 因此, 形成的复合体主要以水铁矿的形式存在。但随着 C/Fe 比值的增加, DOM 也会参与其中, 与 Fe (III) 发生络合作用, 阻碍水铁矿的形成, 进而增加复合体中 Fe (III) -DOM 络合物的比例, 降低水铁矿的相对比例^[12]。

2.3 反应前后 DOM 溶液的分子结构

本文采用 SUVA₂₅₄ 和 E₂/E₃ 分别表征 DOM 的相对芳香度和分子量的大小^[23]。从图 2b 可以看出, 当初始 C/Fe 比为 0.5、1.5 和 4.5 时, 共沉淀反应后 DOM 溶液的 SUVA₂₅₄ 显著低于原始 DOM ($R_{\text{SUVA}254} < 1$) ($P < 0.05$), 表明溶液中的芳香碳被选择性地固定在 FhC 中。然而, 反应后 DOM 的 E₂/E₃ 值显著增加 ($R_{E_2/E_3} > 1$) ($P < 0.05$)。由于 E₂/E₃ 比值增加表明 DOM 分子量的减小^[23, 26], 因此可知 C/Fe 比较低环境中, Fe (III) 选择性共沉淀高分子量的 DOM 组分, 该结果较好地解释了 Fe-EXAFS 分析中发现的 Fe 主要以柠檬酸铁为主, 而不是草酸铁。尽管柠檬酸和草酸均为富含羰基的 DOM 组分, 但柠檬酸的分子量为草酸的 2 倍左右, 因此更优先与 Fe (III) 反应形成柠檬酸铁。此外, 这一分子分馏结果与之前报道的因表面吸附引发的 DOM 在水铁矿/水界面的分馏现象基本一致^[27-28], 表明无论表面吸附还是共沉淀, 水铁矿优先吸附高芳香性和高分子量的 DOM。但当 C/Fe 比为 8.0 和 16.0 时, $R_{\text{SUVA}254}$ 和 R_{E_2/E_3} 均接近于 1, 暗示当溶液中 C/Fe 比较高时, 水铁矿对 DOM 组分的选择性固定作用变弱。类似

地, Zhou 等^[29]发现针铁矿对富里酸中大分子量物质的选择性吸附随着 OC 浓度的升高而减弱, Hur 和 Schlautman^[30]观察到被高岭土和赤铁矿吸附后富里酸的平均分子量随着浓度的升高而增大, 但始终小于富里酸空白值, 这可能是由于随着 OC 浓度的升高, 铁矿物的选择性吸附能力逐渐达到饱和。

为了获取详细的分子结构信息, 同时考虑少有研究解析 DOM 在水铁矿/水界面分子分馏的动态过程, 本文以初始 C/Fe 比为 4.5 的反应为例, 对反应不同时间后的 DOM 溶液进行 ESI-FT-ICR-MS 分析。基于分析结果, 采用 H/C 和 O/C 原子比绘制出图 5, 即范氏图。可以看出, 随着反应的不进行, DOM 溶液中拥有高 O/C 和低 H/C 值的组分逐渐消失: 反应 2 h 后, 就可观察到明显的结构分馏现象, 溶液中 H/C < 0.6 且 O/C > 0.6 组分消失; 6 h 后, 消失的组分范围扩大至 H/C < 0.8, 而 12 h 后, 溶液中 H/C < 0.8 或 0.8 < H/C < 1.0 且 O/C > 0.5 组分均消失, 表明 Fe (III) 选择性共沉淀含有高 O/C 但低 H/C 值的 DOM 组分。

基于 AI 指数和 H/C 值, 将范氏图划分为四个部分: 组分 1 (燃烧过程中产生的致密多环芳香类物质)、组分 2 (维管植物来源的多酚类物质)、组分 3 (不饱和度高的酚类物质) 和组分 4 (脂质类物质)。如表 2 所示, 原始 DOM 由 13.7% 的组分 1、22.5% 的组分 2、47.2% 的组分 3 以及 16.5% 的组分 4 组成。反应不同时间后, DOM 溶液各个组分减少的程度均按以下顺序排列: 组分 1 大于组分 2, 而组分 3 和组分 4 的相对比例有不同程度增加, 这与 SUVA₂₅₄ 数据结果一致。具体为, 反应 2 h 后, 溶液中组分 1 优先被结合, 其相对丰度降低至 6.2%, 到 6 h, 组分 1 已经完全消失。组分 2 所占比例也随反应时间的推移逐步下降, 在反应 12 h 后下降至 1.5%。相对比而言, 在反应的不同阶段, 组分 3 和组分 4 的相对丰度均高于原始 DOM。根据以上结果可知, 反应伊始, 燃烧过程中产生的致密多环芳香类物质率先被固定在复合体中, 随着反应的推进, 维管植物来源的多酚类物质被固定, 而不饱和度高的酚类和脂质类物质被选择性留在溶液中。该结果进一步验证了文献中提出的形容矿物和有机质相互作用的“洋葱皮模型”^[31-32]: 某类化合物 (本文为燃烧过程中产生的致密多环芳香类物质) 优先结合在矿物 (水铁矿) 表面后形成有机膜, 改变了矿物

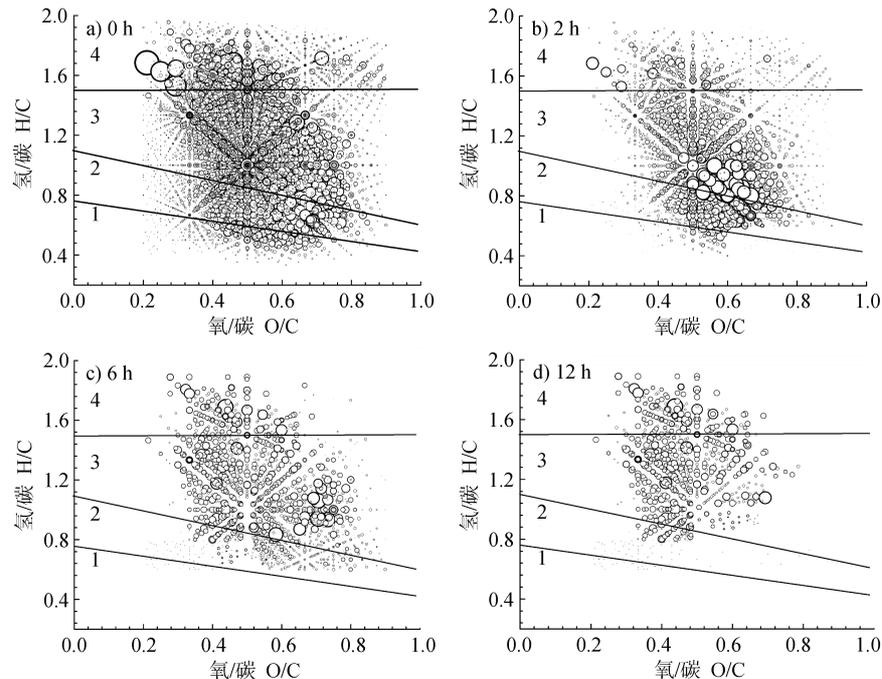
的表面特性，其他物质（维管植物来源的多酚类物质）再依次吸附在有机膜上。之前研究指出水铁矿表面的羟基可与 DOM 中的羧基发生强烈的配体交换作用，而芳香结构可增加羧基的电子密度，促进配体交换反应的发生^[10, 33-34]，这可能是造成水铁矿对 DOM 中致密多环芳香类和多酚类物质高选择性的主要原因，但相较于多酚类物质，致密多环芳香类物质更优先被水铁矿结合的原因仍待进一步探

索。厘清这一问题的主要难点在于，DOM 中具有不同分子结构的化学成分交织，造成其与水铁矿相互作用的反应体系相对复杂。因此，未来研究中可考虑通过筛选一组具有特征结构的模式化合物来简化反应体系，同时借助量子化学模拟计算等手段来明确模式化合物与水铁矿反应的主导机制，以此从根本上阐明造成 DOM 在水铁矿/水界面上发生结构分馏的内在机理。

表 2 通过电喷雾-傅里叶变换-离子回旋共振质谱获取的不同反应时间下 DOM 中各组分的相对丰度

Table 2 Relative abundance of DOM component obtained with the aid of the electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry relative to duration of the reaction

反应时间 Duration of reaction/h	燃烧过程中产生的致密多环芳香类物质 Combustion-derived condensed polycyclic aromatics/%	维管植物来源的多酚 Vascular plant-derived polyphenol/%	不饱和度高的酚类 Highly unsaturated and phenolic compound/%	脂质类 Aliphatics/%
0	13.7	22.5	47.2	16.5
2	6.2	19.5	58.3	16.0
6	0.0	6.3	73.5	20.3
12	0.0	1.5	62.4	36.1



注：圈的大小代表相对峰强度；1、2、3和4分别代表组分1、组分2、组分3和组分4；组分1代表燃烧过程中产生的致密多环芳香类物质；组分2代表维管植物来源的多酚类物质；组分3代表不饱和度高的酚类物质；组分4代表脂质类物质。Note: Size of the circle indicates relative peak intensity. 1, 2, 3 and 4 in graphs represents groups 1, 2, 3 and 4, respectively; Group 1 represents combustion-derived condensed polycyclic aromatic, Group 2, vascular plant-derived polyphenols, Group 3, highly unsaturated and phenolic compounds, and Group 4 aliphatic compounds.

图 5 碳铁摩尔比为 4.5 下反应不同时间后 DOM 溶液的范氏图

Fig. 5 van Krevelen diagrams of DOM solution with C/Fe ratio of 4.5 relative to duration of the reaction

3 结 论

水铁矿-DOM 复合体中 Fe 主要以水铁矿的形式存在, 其次是柠檬酸铁, 两者比例与溶液初始 C/Fe 比有关。共沉淀过程中, DOM 中的芳香碳和高分子组分会被水铁矿选择性复合, 随着初始 C/Fe 比的增加, 分子分馏程度减弱并逐渐趋于稳定。与此同时, 该结构选择随反应时间呈一定动态变化: 反应伊始, 燃烧过程中产生的致密多环芳香类物质优先被固定, 随着反应推进, 维管植物来源的多酚类物质随后被固定。本文研究结果将有助于深入理解水铁矿形成过程中, 通过水解共沉淀作用对 DOM 进行结构分馏的分子机制, 进而为预测 DOM 在水铁矿/水界面的环境地球化学行为提供科学依据。但是, 在实际土壤环境中, DOM 与水铁矿的相互作用十分复杂, 会涉及铁氧化还原过程以及其他土壤矿物共存等情况, 因此, 在未来研究中, 可尝试创造更切合自然状态的实验条件, 以求更真实地反映 DOM 在土壤环境中的水铁矿/水界面上发生的结构分馏情形。

参考文献 (References)

- [1] Han L F, Sun K, Keiluweit M, et al. Mobilization of ferrihydrite-associated organic carbon during Fe reduction: Adsorption versus coprecipitation[J]. *Chemical Geology*, 2019, 503: 61—68.
- [2] Schmidt M W I, Torn M S, Abiven S, et al. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property[J]. *Nature*, 2011, 478 (7367): 49—56.
- [3] Wang L, Ying R R, Shi J Q, et al. Advancement in study on adsorption of organic matter on soil minerals and its mechanism[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54 (4): 805—818. [王磊, 应蓉蓉, 石佳奇, 等. 土壤矿物对有机质的吸附与固定机制研究进展[J]. *土壤学报*, 2017, 54 (4): 805—818.]
- [4] Chu B J, Yu G H, Liu F F, et al. Characterization of mineral-organic complex in soil microaggregates with synchrotron radiation infrared micro-imaging method[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54 (6): 1451—1458. [褚冰杰, 余光辉, 刘飞飞, 等. 土壤微团聚体中矿物-有机复合体特征[J]. *土壤学报*, 2017, 54 (6): 1451—1458.]
- [5] Zhou F L, Li F, Huang Y N, et al. Effects of adding Chinese milk vetch on soil aggregates composition and organic carbon distribution[J]. *Soils*, 2020, 52 (4): 781—788. [周方亮, 李峰, 黄雅楠, 等. 紫云英添加对土壤团聚体组成及有机碳分布的影响[J]. *土壤*, 2020, 52 (4): 781—788.]
- [6] Cai P, Lin D, Peacock C L, et al. EPS adsorption to goethite: Molecular level adsorption mechanisms using 2D correlation spectroscopy[J]. *Chemical Geology*, 2018, 494: 127—135.
- [7] Wang K J, Xing B S. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34 (1): 342—349.
- [8] Zark M, Christoffers J, Dittmar T. Molecular properties of deep-sea dissolved organic matter are predictable by the central limit theorem: Evidence from tandem FT-ICR-MS[J]. *Marine Chemistry*, 2017, 191: 9—15.
- [9] Wang X M, Yang K G, Sun S F, et al. The structure and composition of ferrihydrite and its environmental geochemical behaviors[J]. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18 (2): 339—347. [王小明, 杨凯光, 孙世发, 等. 水铁矿的结构、组成及环境地球化学行为[J]. *地学前缘*, 2011, 18 (2): 339—347.]
- [10] Bompoti N, Chrysochoou M, Machesky M. Surface structure of ferrihydrite: Insights from modeling surface charge[J]. *Chemical Geology*, 2017, 464: 34—45.
- [11] Mikutta R, Lorenz D, Guggenberger G, et al. Properties and reactivity of Fe-organic matter associations formed by coprecipitation versus adsorption: Clues from arsenate batch adsorption[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 144: 258—276.
- [12] Chen K Y, Chen T Y, Chan Y T, et al. Stabilization of natural organic matter by short-range-order iron hydroxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (23): 12612—12620.
- [13] Chen C M, Dynes J J, Wang J, et al. Properties of Fe-organic matter associations via coprecipitation versus adsorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (23): 13751—13759.
- [14] Eusterhues K, Rennert T, Knicker H, et al. Fractionation of organic matter due to reaction with ferrihydrite: Coprecipitation versus adsorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (2): 527—533.
- [15] Zhang P, Liu A J, Huang P, et al. Sorption and molecular fractionation of biochar-derived dissolved organic matter on ferrihydrite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122260.
- [16] Wang Y, Zhang Z Y, Han L F, et al. Preferential molecular fractionation of dissolved organic matter by iron minerals with different oxidation states[J]. *Chemical Geology*, 2019, 520: 69—76.
- [17] Lü J, Zhang S, Wang S, et al. Molecular-scale investigation with ESI-FT-ICR-MS on fractionation of dissolved organic matter induced by adsorption on iron oxyhydroxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (5): 2328—2336.

- [18] Eusterhues K, Neidhardt J, Hädrich A, et al. Biodegradation of ferrihydrite-associated organic matter[J]. *Biogeochemistry*, 2014, 119 (1/2/3): 45—50.
- [19] Freeman C, Evans C D, Monteith D T, et al. Export of organic carbon from peat soils[J]. *Nature*, 2001, 412 (6849): 785.
- [20] Sheng H, Song D S, Wang C H, et al. Comparison and transform of soil Dissolved organic carbon measured by four methods[J]. *Soils*, 2015, 47 (6): 1049—1053. [盛浩, 宋迪思, 王翠红, 等. 土壤溶解性有机碳四种测定方法的对比和转换[J]. *土壤*, 2015, 47 (6): 1049—1053.]
- [21] Riedel T, Zak D, Biester H, et al. Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110 (25): 10101—10105.
- [22] Chin Y P, Traina S J, Swank C R, et al. Abundance and properties of Dissolved organic matter in pore waters of a freshwater wetland[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43 (6): 1287—1296.
- [23] Qian F, Wu J Y, Yu H B, et al. UV-visible spectra properties of DOM from Taizi River in Benxi City section by multivariable analysis[J]. *Environmental Science*, 2016, 37 (10): 3806—3812. [钱锋, 吴婕赟, 于会彬, 等. 多元数理统计法研究太子河本溪城市段水体 DOM 紫外光谱特征[J]. *环境科学*, 2016, 37 (10): 3806—3812.]
- [24] Cao D, Huang H G, Hu M, et al. Comprehensive characterization of natural organic matter by MALDI- and ESI-Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 866: 48—58.
- [25] Koch B P, Dittmar T. From mass to structure: An aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 20 (5): 926—932.
- [26] Li P H, Hur J. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for Dissolved organic matter (DOM) studies: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47 (3): 131—154.
- [27] Coward 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.
- [28] Liu M Q, Ding Y, Peng S M, et al. Molecular fractionation of dissolved organic matter on ferrihydrite: Effects of dissolved cations[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 16 (2): 137.
- [29] Zhou Q H, Maurice P A, Cabaniss S E. Size fractionation upon adsorption of fulvic acid on goethite: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (5): 803—812.
- [30] Hur J, Schlautman M A. Molecular weight fractionation of humic substances by adsorption onto minerals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264 (2): 313—321.
- [31] Chassé A W, Ohno T, Higgins S R, et al. Chemical force spectroscopy evidence supporting the layer-by-layer model of organic matter binding to iron (oxy) hydroxide mineral surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (16): 9733—9741.
- [32] Mitchell P, Simpson A, Soong R, et al. Nuclear magnetic resonance analysis of changes in dissolved organic matter composition with successive layering on clay mineral surfaces[J]. *Soil Systems*, 2018, 2 (1): 8.
- [33] Mikutta R, Mikutta C, Kalbitz K, et al. Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71 (10): 2569—2590.
- [34] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review[J]. *Geoderma*, 2001, 99 (3/4): 169—198.

(责任编辑: 陈荣府)