

doi:10.3799/dqkx.2016.057

东北哈尼泥炭沼泽中酚酸的组成、 酚铁相互作用及其环境意义

郇钰¹, 向武^{1,2*}, 傅先芳¹, 李启立¹, 苏靖¹, 龚文¹, 王翰¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要:大量研究表明,溶解性有机质与铁的整合对生物可利用性铁的输出有重要影响.然而,对于天然有机质,尤其是泥炭沼泽源的酚类物质,与铁相互作用的地球化学机制仍然缺乏研究.以长白山西麓哈尼泥炭沼泽为研究对象,调查了泥炭沼泽源水体可溶性总铁、亚铁、水溶性总酚等理化指标.同时,测定了泥炭中酚酸的组成及含量,分析对比泥炭与土壤中铁的主要赋存形态.并开展了酚铁相互作用模拟实验,研究了泥炭沼泽源水体中酚铁相互作用机制.结果表明:哈尼泥炭沼泽水体中亚铁浓度与水溶性总酚浓度显著相关,说明水溶性总酚对亚铁的存在及运移有重要影响.哈尼泥炭中含有原儿茶酸、咖啡酸、没食子酸、龙胆酸、丁香酸、阿魏酸、对羟基苯甲酸、对香豆酸、水杨酸、香草酸等多种酚酸.其中,具有儿茶酚或没食子酰基结构的原儿茶酸、咖啡酸和没食子酸能与亚铁形成稳定螯合物,是泥炭沼泽源水体中Fe(II)保持稳定并可以远距离迁移的关键.研究还表明,原儿茶酸、咖啡酸、没食子酸和龙胆酸对Fe(III)有显著的还原作用,有利于沼泽区水体中的保持较高Fe(III)和Fe(II)浓度.哈尼泥炭中铁主要以活动态(可交换态、络合态和无定形态)为主,为铁的迁移、转化和循环奠定了基础.鉴于泥炭沼泽在全球的分布面积巨大以及亚铁对海洋生物有促进作用,酚酸对铁的作用机制对陆地系统向海洋输送生物可利用铁具有重要意义,并对碳循环、硫循环以及气候变化有重要影响.

关键词:哈尼;泥炭沼泽;酚酸;铁;环境地质;地球化学.

中图分类号: P59

文章编号: 1000-2383(2016)04-0683-09

收稿日期: 2015-09-16

Effect of Phenolic Acids Derived from Peatland on Surface Behavior of Iron and Its Significance: A Case Study in Hani Peatland

Wu Yu¹, Xiang Wu^{1,2*}, Fu Xianfang¹, Li Qili¹, Su Jing¹, Gong Wen¹, Wang Han¹

1. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The influence of dissolved organic matters as metal chelators on the bio-available iron input to the ocean has been widely reported by several studies. However, natural dissolved organic matters, especially the phenolics originated from peatlands and geochemical interactions with iron remains poorly understood. Hani peatland, as the national nature reserve in Jilin Province, is located in the central Longgang Mountain on the west side of Changbai Mountains. Physiochemical characteristics of water samples collected from rivers in Hani, including total dissolved iron, ferrous iron, dissolved organic carbon and pH etc., were detected in the field. Inner connections of these indexes were demonstrated through multivariate statistical analysis and simulation experiments on geochemical interactions between iron and phenolic acids were conducted in laboratory. Results show that total dissolved phenol plays an important role in the existence and transportation of ferrous iron. Ten phenolic acid, including protocatechuic acid, caffeic acid, gallic acid, gentisic acid, syringic acid, ferulic acid, p-hydroxybenzoic acid, p-coumaric acid, salicylic acid and vanillic acid, were detected by high performance liquid chromatography. Simulation experiments

基金项目:国家自然科学基金项目(No.41172330).

作者简介:郇钰(1990-),女,硕士研究生,主要从事环境地球化学研究.E-mail: wuyu_cug@126.com

* **通讯作者:**向武, E-mail: bgegwx@aliyun.com

引用格式:郇钰,向武,傅先芳,等,2016.东北哈尼泥炭沼泽中酚酸的组成、酚铁相互作用及其环境意义.地球科学,41(4):683-691.

reveal that phenolics bearing either catechol or galloyl moiety groups (protocatechuic acid, caffeic acid and gallic acid) could chelate ferrous iron, which is the geochemical cause of high concentration of dissolved iron and is crucial for iron transport in peatland. Reducing action of phenolics to Fe(III) is also responsible for maintaining high concentration of Fe(II) and Fe(III) in rivers drained from peatland. Considering the wide distribution of peatlands globally, the higher concentration of Fe in peatlands, and the enhancement of marine organisms by Fe, the complexation and reductive actions between iron and phenolics originated from peatlands are of important significance to global iron cycle coupled with other element cycles, such as carbon and sulfur, which can significantly influence global ecological balance.

Key words: Hani; peatland; phenolic acid; iron; environmental geology; geochemistry.

0 引言

铁是地壳中最丰富的金属元素之一,是生物不可缺少的元素,也是海洋中初级生产力的限制性元素(Martin and Fitzwater, 1988; Martin *et al.*, 1990).在海洋中,生物细胞的各种功能包括固氮、光合作用、合成叶绿素等都需要大量的铁(Witter and Luther, 1998).已经发现世界大洋中存在光线充足、营养盐丰富,但生物量却很低的高营养盐、低叶绿素(High Nutrient Low Chlorophyll, HNLC)海域,正是溶解性铁的不足限制了 HNLC 海域的初级生产力(Martin and Fitzwater, 1988; Martin *et al.*, 1991).

河流输入是海洋铁源的主要途径之一(Matsunaga *et al.*, 1998; Raiswell, 2006; Saitoh *et al.*, 2008).Krachler *et al.*(2010)调查发现沼泽性河流输入海洋中的可溶性铁的浓度约为 3 300 nmol/L,比世界河流输入到海洋中铁浓度的平均值(约 40 nmol/L)高两个数量级.沼泽性河流中含有大量的溶解有机碳(dissolved organic carbon, DOC),与铁离子能够形成有机络合物(Powell and Wilson-Finelli, 2003).这些铁-有机络合物是沼泽流域水体中保持高浓度溶解性铁的主要原因(万翔等, 2013a).万翔等(2013b)的研究结果已经证实酚类物质是沼泽 DOC 中与铁络合的主要配体.然而,许多研究表明 DOC 与溶解性铁并不存在稳定的正相关性,这反映铁-有机物相互作用的复杂性(Powell *et al.*, 1996; Windom *et al.*, 1999; Falkowski *et al.*, 2000).酚类物质是泥炭沼泽中 DOC 的重要组成部分.沼泽中微生物能分解泥炭中的木质素等有机质释放出大量酚类,许多植物根系还能直接分泌酚类物质(Graham, 1991).酚类物质的芳香环具有较高键能,不易被生物直接降解(Harwood and Parales, 1996),因而在厌氧还原的沼泽中普遍存在较高浓度的酚类物质.

本次研究以东北长白山西麓哈尼泥炭沼泽为研究对象,采集并测试研究区水体铁、水溶性总酚、DOC 等指标,多元统计分析阐明其中内在联系;利用高效液相色谱法测定泥炭样品中酚酸的组成与含量,采用连续提取法测定泥炭中主要铁赋存形态,结合室内模拟实验结果,探讨泥炭沼泽中酚酸与铁的相互作用机制及其环境意义.

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析

哈尼泥炭沼泽隶属中国东北吉林省柳河县凉水乡(图 1),地理位置为 $42^{\circ}12'20''\sim 42^{\circ}13'45''\text{N}$, $126^{\circ}3'\sim 126^{\circ}38'\text{E}$,地处长白山高峰西麓龙岗山脉中部,面积为 $1.68\times 10^7\text{ m}^2$,汇水面积约为 $3\times 10^7\text{ m}^2$,海拔高约为 900 m,为哈尼河的源头.泥炭地发育在晚更新世南坪期火山喷发物堰塞形成的山间低洼谷地上,是典型的熔岩堰塞湖成因类型.哈尼泥炭堆积层厚约 4 m,最厚可达 9.6 m,是中国泥炭积累最厚

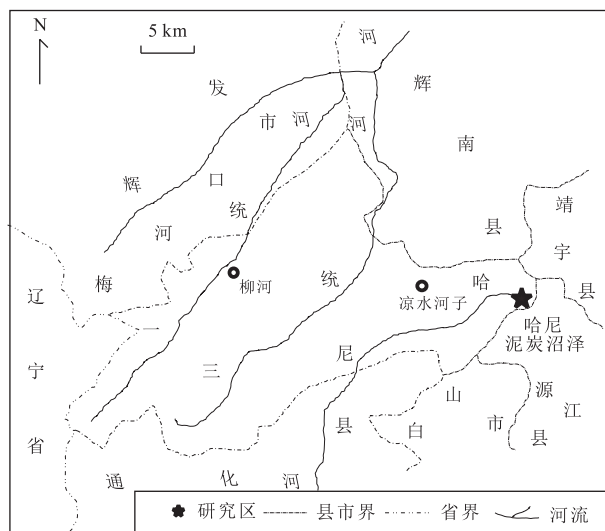


图 1 哈尼泥炭沼泽区位置

Fig.1 Location of Hani peatland

的泥炭沼泽之一(乔石英,1993)。同时,哈尼泥炭沼泽为吉林国家级自然保护区,受人为干扰相对较小,保存良好,生态系统较为原始,是较为理想的研究区。哈尼沼泽植物群落具有明显的分带性,群落间过渡现象明显,中心部位以苔草—泥炭藓为主,藓丘不连续分布;外围林木较为密集,为长白落叶松—油桦—修氏苔草群落,两者之间是呈渐变的过渡性植物群落(黄庭,2013)。本次研究中泥炭样品的采集主要选择苔草—泥炭藓泥炭。

笔者于2014年5月,在中国东北哈尼泥炭沼泽中采集了8个沼泽水体样本、4个泥炭样品以及21个源于哈尼河的水样。水样采集过程中,用采样点河流中的水润洗取样瓶3次,将水样装满取样瓶后加盖密封避光保存,带回驻地并在6h内测试水样的理化指标。水体样本以及泥炭样本密封保存带回实验室。水样避光保存在4℃培养箱内,泥炭样本避光培养在恒温12℃人工智能气候箱中两周后进行进一步研究。

1.2 样品分析

野外利用美国任氏电子 JENCO 便携式酸碱度计/氧化还原计 6230M 测定水样 pH、ORP 和温度;采集样品回到驻地后,利用北京普析通用 PORS-15V 便携式水质快速测定仪测定可溶性总铁、亚铁,总铁测定方法浓度范围为 0.1~3.0 mg/L,亚铁测定方法浓度范围为 0.05~3.00 mg/L;将密封的样品带回实验室后,利用紫外分光光度计测定水样 UV_{254} , TOC 分析仪测试样品 DOC;Folin-Ciocalteu 法测定水溶性总酚,线性范围为 0.1~5.0 mg/L;利用离子色谱测试水体样品中的 NO_3^- 等的离子浓度,高效液相色谱法测定泥炭样品中的酚酸种类和含量(孙兴庭,2011)。对土壤和泥炭样品中可交换态铁、络合态铁、无定形铁、残渣态铁等主要的铁赋存形态进行提取,并用原子吸收光谱法测定浓度(邹元春和姜明,2008)。

1.3 酚铁相互作用室内模拟实验

1.3.1 酚酸对 Fe(II) 保护作用模拟实验 本次研究中,酚酸与铁相互作用涉及 10 种酚酸(原儿茶酸、对羟基苯甲酸、香草酸、龙胆酸、咖啡酸、阿魏酸、没食子酸、丁香酸、水杨酸和对—香豆酸)。分别配制 0.1 mmol/L 的 10 种酚酸溶液,分别与 0.1 mmol/L 的六水合硫酸亚铁铵($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) 溶液等体积混合,加入 NaOH 溶液(4 g/L)调节混合溶液的 pH 为 8.0 ± 0.1 。取 0.1 mmol/L 的六水合硫酸亚铁铵溶液与等体积的二次蒸馏水混合,调节

混合溶液的 pH 为 8.0 ± 0.1 ,制得对照组。不考虑碱性条件以及酚铁相互作用的条件下,等体积混合后的初始铁理论浓度均为 3 mg/L。样品避光保存在 12℃ 条件下。在酚铁溶液混合 24 h、48 h 和 72 h 后用 0.45 μm 的水系滤膜过滤并测定过滤后样品中可溶性亚铁和总铁的浓度。利用邻菲罗啉分光光度法测定可溶性亚铁浓度,检出限为 0.05 mg/L,同时,利用 IRIS Interpid II XSP 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪,选择检测波长为 259.94 nm,测定样品中可溶性总铁的含量,检出限为 0.002 mg/L。利用紫外—可见光谱法(型号:UV2300)测定模拟实验中 10 种酚酸在加入亚铁溶液前后紫外—可见吸收光谱的变化。10 种酚类物质、六水合硫酸亚铁铵以及其他所用试剂均为分析纯。

1.3.2 酚酸对 Fe(III) 的还原作用模拟实验

0.1 mmol/L 的 10 种酚酸分别与 0.1 mmol/L 的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液等体积混合,按照 1.3.1 节的方法调节 pH 并制得对照组。不考虑酚铁相互作用的条件下,混合后理论初始 Fe^{2+} 浓度为 0 mg/L,初始 Fe^{3+} 理论浓度为 2.5 mg/L。样品保存方法同上。在酚铁混合 24 h、48 h 和 72 h 后用 0.45 μm 的水系滤膜过滤并测定过滤后样品中可溶性亚铁的浓度,以考查不同酚酸对 Fe^{3+} 的还原作用。

1.4 数据分析与统计

多元统计分析采用 SPSS 19.0 提供的分析程序;利用 Sigma Plot 12.5 和 Coreldraw 14.0 绘制图表;利用 Mineql+ 软件在 25℃ 无机开放体系中及 CO_2 分压数值($\log PCO_2$)为 -3.5 的条件下,模拟计算无机环境 pH=8.0 时 Fe(II)和 Fe(III)各形态的理论存在浓度。

2 结果与讨论

2.1 哈尼湿地泥炭沼泽水体的理化特征

野外及室内分析测试了哈尼泥炭沼泽源水体样品中亚铁、可溶性总铁、DOC、 UV_{254} 、水溶性总酚等指标。 UV_{254} 值反映的是水中天然存在的腐殖质类大分子有机物以及含 C=C 双键和 C=O 双键的芳香族化合物的多少。 UV_{254} 与水体高锰酸盐指数、TOC、DOC 值之间都具有良好的相关性,是 TOC、DOC,以及 THMs 前驱物的替代参数,可以作为有机物的控制参数(蒋绍阶和刘宗源,2002)。利用 Pearson 相关分析对哈尼泥炭沼泽源水体理化指标的测定结果进行多元统计分析,结果见表 1,可以看出,哈尼泥

表 1 铁与其他指标的相关性分析

Table 1 Correlation analysis of iron and various chemical indexes

	氟离子	氯离子	硝酸根	硫酸根	亚铁	总铁	总酚	UV ₂₅₄	DOC
氟离子	1	0.570**	-0.369	-0.401*	0.523**	0.531**	0.415*	0.566**	0.132
氯离子		1	-0.313	-0.209	0.480*	0.401*	0.312	0.353	0.360
硝酸根			1	0.378	-0.551**	-0.604**	-0.585**	-0.714**	-0.649**
硫酸根				1	-0.133	-0.741**	-0.717**	-0.636**	-0.529**
亚铁					1	0.547**	0.489**	0.703**	0.354
总铁						1	0.923**	0.929**	0.706**
总酚							1	0.897**	0.773**
UV ₂₅₄								1	0.709**
DOC									1

注: **在 0.01 水平(双侧)上显著相关; *在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

炭沼泽源水体中亚铁、可溶性总铁的浓度与水溶性总酚、UV₂₅₄、DOC 的浓度都具有显著相关的关系。这表明泥炭沼泽源水体中,酚类物质对亚铁的存在和运移有重要的作用。

2.2 哈尼湿地泥炭中酚酸的组成与含量

取约 10 g 泥炭样品,加入 70 mL 柠檬酸钠溶液(pH=7)后放入圆周摇床中以 200 rpm 匀速振荡 12 h 后,静置并取上部混合液;重复两次,并将两次获得的上部混合液合并后高速离心后,取上清液用 2 kg·m/s² 的盐酸调节 pH=2,静置并用 0.45 μm 水系滤膜过滤。向过滤后的清液中加入 20 mL 乙酸乙酯,用垂直振荡器振荡约 10 min,静置分层后分离水相和有机相;重复振荡萃取 3 次(孙兴庭, 2011)。将有机相合并后通过减压旋转蒸发仪处理至近干,加入 5 mL 含 0.5% 冰乙酸的甲醇溶液,超声溶解后进行高效液相色谱分析(万翔等, 2013b)。

本次研究选取了原儿茶酸、咖啡酸、没食子酸、龙胆酸、丁香酸、阿魏酸、香草酸、对一香豆酸、对羟基苯甲酸和水杨酸 10 种酚酸进行测试。测试结果显示:在哈尼泥炭样品中分别检测出了以上 10 种酚酸,各酚酸的平均含量分别为:原儿茶酸(2.849×10^{-6})、咖啡酸(0.171×10^{-6})、没食子酸(0.576×10^{-6})、龙胆酸(0.503×10^{-6})、丁香酸(4.693×10^{-6})、阿魏酸(0.498×10^{-6})、香草酸(3.443×10^{-6})、对一香豆酸(0.429×10^{-6})、对羟基苯甲酸(8.733×10^{-6})和水杨酸(1.257×10^{-6})。

2.3 泥炭和土壤样品中铁的主要赋存形态

泥炭湿地是铁循环的热点区域(Liesack *et al.*, 2000; Roden and Wetzels, 2002)。铁作为氧化还原性质活泼的过渡金属元素,对土壤的理化性质、土壤微生物以及其他多种元素的生物地球化学循环过程有显著影响(姜明等, 2006; 范德江等, 2014)。土

壤中铁的赋存形态根据不同的分类方法可以归纳出很多种,在本次研究选取了可交换态、络合态、无定形态和残渣态 4 个主要赋存形态。可交换态铁以吸附在腐殖质、粘土或其他活性土壤成分的交换位上为主,易于迁移和转化,对环境变化敏感(刘文科, 2001);络合态铁与土壤有机质络合,该形态铁容易被释放;无定形态铁具有较大的比表面积和活性;以上 3 种赋存形态的铁在一定条件下能被活化,而残渣态铁因与原生或次生矿物牢固结合不易被释放而具有较低活性。

在传统的不同形态分别浸提的基础上,本次研究采用连续浸提法提取(邹元春和姜明, 2008),利用原子吸收法测试土壤样品和泥炭中 4 种赋存形态铁的含量,并统计各形态占总量的百分比例。结果(图 2)表明:土壤中(1~3 号)铁赋存形态以活性较低的残渣态为主,其所占比例达 83%;在哈尼泥炭中(4~10 号),铁赋存形态以活动态为主(即:交换态、

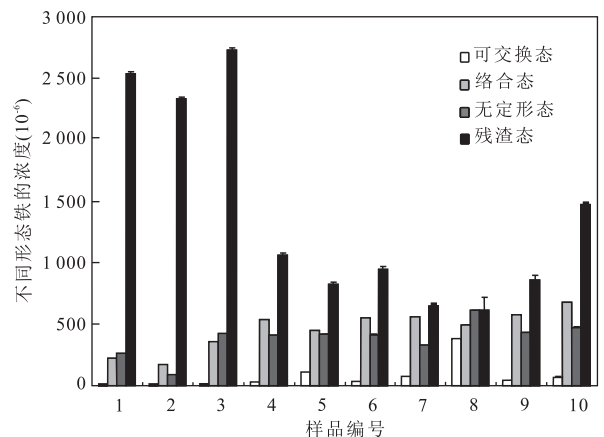


图 2 土壤(1~3 号)和泥炭(4~10 号)样品中铁的赋存形态及含量

Fig.2 Different speciations and concentration of iron in soil(No.1-3) and peat(No.4-10) samples

络合态和无定形态),活动态铁所占比例平均为 55%,为泥炭沼泽中铁的释放、迁移、转化和循环奠定了基础。

2.4 泥炭沼泽中酚铁相互作用

2.4.1 酚酸对 Fe(II) 的络合保护作用

自然环境下,水体的 pH 通常为 5~9,而空气氧化 Fe²⁺ 的速率受到 pH 影响,pH>4.5 时氧化速率随着 pH 值增大而增大,当环境 pH>7.0 时,亚铁在 10 min 内会完全被氧化(徐绍龄等,1986)。利用 Mineql+ 软件模拟计算的结果见表 2。模拟计算在 pH=8 时的无机环境下,铁以 Fe(OH)_{2(aq)} 和 Fe(OH)⁺ 两种形式存在并且理论含量极低,分别为 3.06×10⁻²³ mol/L 和 3.83×10⁻²⁰ mol/L。

本次研究中,选择泥炭样品中已检测出原儿茶酸、对羟基苯甲酸、香草酸、龙胆酸、咖啡酸、阿魏酸、没食子酸、丁香酸、水杨酸和对-香豆酸这 10 种酚酸为研究对象,进行模拟实验,讨论其与铁的相互作用。定义酚酸对铁的保护能力为不同时间段测试的铁浓度与初始铁浓度的比值。模拟实验结果(图 3)显示:在亚铁极易被氧化的碱性条件下(pH=8.0±0.1),各酚铁混合体系的亚铁含量均出现降低。其中,对羟基苯甲酸、龙胆酸、丁香酸、对香豆酸、香草酸、水杨酸、阿魏酸和对照组样品在与亚铁溶液混合调节 pH=8.0±0.1 后的 24 h、48 h 和 72 h 时可溶性亚铁和总铁含量均低于检出限;而咖啡酸、没食子酸和原儿茶酸对亚铁表现出较强的保护作用,分别保护了 69%、64%和 33%的初始亚铁含量(3 mg/L)。

$$\alpha = \frac{\text{不同时刻测得铁浓度}}{\text{初始混合铁浓度}} \times 100\%$$

为探究没食子酸、咖啡酸和原儿茶酸维持高含量亚铁的原因,利用紫外-可见光谱法在分别测试 3 种纯酚酸溶液在加入亚铁溶液前后溶液的紫外-可见吸收光谱。由测试结果可知,没食子酸、咖啡酸和原儿茶酸在 200~350 nm 波长范围内有明显的最大吸收特征峰。随着 Fe²⁺ 的加入,3 种酚酸在 400~700 nm 波长范围内均检测出一个新的低峰吸收谱带,并该谱带分别在 500~600 nm 波长范围内达到吸光度的最大值。随着铁的加入,在 200~350 nm 波长范围内 3 种酚酸的最大吸收特征峰出现了明显的红移(表 3)。增加的低峰吸收谱带说明 3 种酚酸与分别铁结合形成了有特定可见颜色的螯合物(Andjelkovi *et al.*, 2006)。其余 7 种酚酸在加入铁之后,其最大吸收特征峰以及在较大波长范围内的吸收光谱未显示任何变化。

表 2 铁的理论形态和浓度(pH=8)

Table 2 Theoretical species and concentration of iron

理论形态	浓度(mol/L)
Fe(OH) ₃ ⁻	9.76×10 ⁻²⁴
Fe(OH) ⁺	3.83×10 ⁻²⁰
Fe(OH) ⁺²	1.17×10 ⁻²⁴
Fe(OH) ₂ ⁺	4.58×10 ⁻¹⁹
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	4.53×10 ⁻⁴⁷
Fe(OH) ₃ (aq)	4.95×10 ⁻¹⁹
Fe(OH) ₄ ⁻	4.64×10 ⁻²⁰
Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	3.00×10 ⁻⁶⁴
Fe(OH) ₂ (aq)	3.06×10 ⁻²³

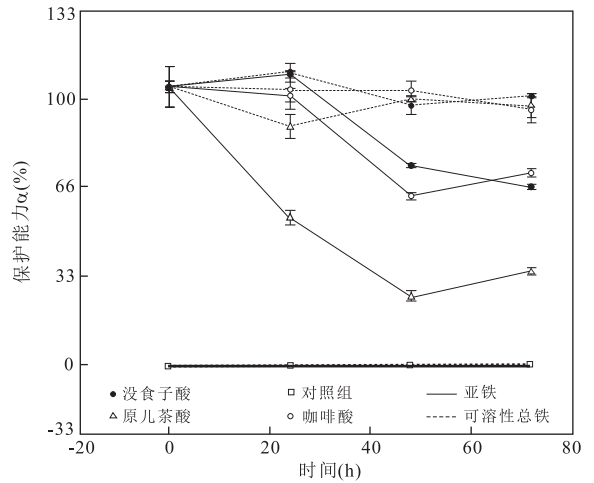


图 3 不同酚酸对亚铁的保护能力

Fig.3 Various phenolic acids' protective capacity for ferrous iron

表 3 没食子酸、咖啡酸和原儿茶酸加入亚铁前后特征峰波长变化

Table 3 Changes in absorption spectra for gallic acid, caffeic acid and protocatechuic acid before and after addition of Fe²⁺

酚酸	特征峰波长(nm)	加入亚铁后特征峰波长(nm)
没食子酸	220,260	230,290
咖啡酸	230,290,310	285,/,330
原儿茶酸	250,289	300

注:“/”代表数值在检测限以下。

为了阐述酚酸的结构对铁螯合能力的重要性,将本次研究中的 10 种酚酸分为两组:一组是含有没食子酰基或儿茶酚结构的酚酸,另一组为不含以上结构的酚酸。酚铁相互作用的模拟实验以及 UV-VIS 检测结果表明,含有没食子酰基或者儿茶酚结构的酚酸(没食子酸、咖啡酸和原儿茶酸)对亚铁有较强的保护作用,该保护作用源于这 3 种酚酸分别与铁形成了稳定的螯合物。而其余不含有以上结构

的 7 种酚酸则未显示出对亚铁的保护作用. Andjelkovic *et al.* (2006) 研究了羟基络醇、绿原酸、原儿茶酸、没食子酸、咖啡酸、丁香酸、香草酸、阿魏酸与 Fe^{2+} 的络合能力, 得到了与本次研究相似的结果. 因此, 具有儿茶酚 (catechol) 或没食子酰基 (galloyl moiety) 结构的酚类物质是促使泥炭沼泽源水体中 $\text{Fe}(\text{II})$ 的稳定存在和长距离迁移的关键.

2.4.2 酚酸对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原作用 与 $\text{Fe}(\text{II})$ 不同, $\text{Fe}(\text{III})$ 能与更多天然有机配体形成络合物, 且在开放河流体系中并不会迅速发生价态变化. $\text{Fe}(\text{III})$ 能与包括黄酮类在内的许多有机配体形成稳定的络合物, 其中一些与 $\text{Fe}(\text{II})$ 络合作用差的酚酸却能与 $\text{Fe}(\text{III})$ 形成稳定的酚铁络合物, 在弱碱性条件下 ($\text{pH}=7.7$) 比弱酸性条件下 ($\text{pH}=5.5$) 更稳定 (Moran *et al.*, 1997). 前人研究表明 $\text{Fe}(\text{III})$ 可以直接氧化儿茶酚和愈创木酚, 甚至矿化产生 CO_2 , 间苯二酚和对苯二酚则被氧化形成醌 (Pracht *et al.*, 2001). 除此之外, $\text{Fe}(\text{III})$ 有机络合物体系发生光化学反应, 通过金属配体电荷转移产生 $\text{Fe}(\text{II})$, 并产生强氧化性的自由基, 从而光催化氧化降解有机质.

定义酚酸对 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原能力为体系中还原得到的亚铁浓度与初始 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度的比值, 本次酚酸对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原作用的模拟实验结果表明: 碱性条件下 ($\text{pH}=8.0 \pm 0.1$), 在 10 种酚酸与 $\text{Fe}(\text{III})$ 混合的体系中, 原儿茶酸、没食子酸、咖啡酸和龙胆酸对 $\text{Fe}(\text{III})$ 有明显的还原作用, 在 72 h 时仍能够分别还原 83%、50%、44% 和 20% 的初始 $\text{Fe}(\text{III})$; 其余 6 种酚酸则未表现明显的对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原作用 (图 4).

$$\beta = \frac{\text{Fe}(\text{II}) \text{ 浓度}}{\text{Fe}(\text{III}) \text{ 初始浓度}} \times 100\%$$

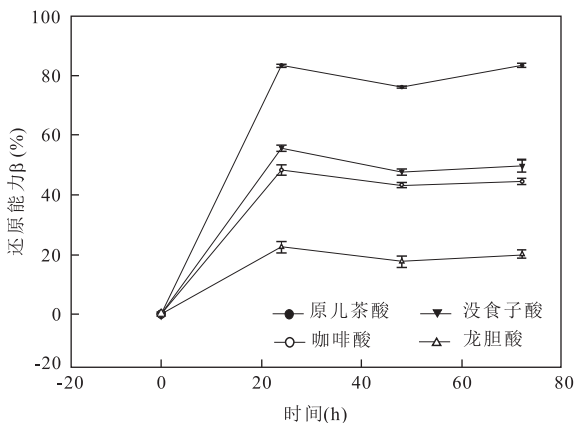


图 4 不同酚酸对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原

Fig. 4 Reductive actions between various phenolic acids and $\text{Fe}(\text{III})$

前人研究表明, 在酚类物质还原 Fe^{3+} 的同时, 产生的羟基自由基在碱性条件下与酚类物质形成酚氧自由基, 由于酚氧自由基十分稳定 (Dwibedy *et al.*, 1999), 使得酚类物质在中-碱性条件下成为很好的抗氧化剂 (Strlič *et al.*, 2002). 由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 与天然水体中的有机质具有广泛的结合能力, 同时在碱性条件下一定浓度的酚类物质又对 $\text{Fe}(\text{III})$ 在一定条件下具有还原作用, 使得沼泽区水体中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 能保持相对较高的浓度. 然而, Strlič *et al.* (2002) 研究发现当酚类物质与铁的比例较低时, 酚酸由于产生了羟基自由基而起氧化作用; 当比例较高时, 酚酸则主要起还原作用. 因而泥炭沼泽源水体中可溶性三价铁与有机质的相互作用并不能用简单的线性相关关系描述.

3 酚铁相互作用的环境意义

Martin (1990) 和 Martin *et al.* (1991) 通过大规模的大洋施铁试验以及室内模拟研究, 发现提高海水中生物可利用铁的浓度能够显著增加浮游植物的生长速率和生物量. 中尺度的铁施肥试验表明铁的供给限制着全球营养丰富的表层海水中 1/3 的初级生产力 (Boyd *et al.*, 2007). 提高海水中生物可利用性铁的浓度, 可以促进浮游植物的繁盛, 并能通过光合作用降低大气中 CO_2 而提高二甲基硫 (dimethyl sulphide, DMS) 的含量. DMS 的氧化涉及硫酸盐的形成, 而大气中的硫酸盐能够通过散射和吸收太阳辐射直接产生气候变冷的效应 (Turner *et al.*, 1996). 此外, 以浮游植物为食的动物量也会随之增长, 通过“海洋生物碳泵”的过程将大量有机碳从大洋表面输送到深部 (Falkowski *et al.*, 2000; 赵广明等, 2014). 因此, 铁循环对全球碳循环、硫循环以及气候变化具有重要意义.

Raiswell (2006) 的研究表明河流对海洋铁源的贡献量约为 $27 \times 10^6 \sim 48 \times 10^6$ t/a, 是海洋生物可利用铁的重要来源之一. Rose and Waite (2003) 对海岸水域中天然有机质与铁络合的动力学研究结果表明, 在缺少氧化剂的条件下, 亚铁与天然有机质的络合物可以相对稳定. 同时, 铁与陆源有机质的有机络合作用较强, 将会对海岸水域中铁的溶解度产生重要的影响. 而非沼泽性河流相比, 沼泽性河流中含有大量的溶解有机质, 能与铁整合形成较为稳定的络合物从而远距离迁移. 由于有机配体的保护作用, 铁能从河流源区迁移较远的距离并在海岸带仍能够

被生物利用(Powell and Wilson-Finelli, 2003)。因此,沼泽性河流可能是海洋生物可利用铁源的重要组成部分。泥炭沼泽在全球分布广泛,在北美、欧洲和亚洲,以泥炭藓为优势种的泥炭地面积约 $19 \times 10^6 \text{ km}^2$ (Gajewski, 2001)。鉴于泥炭沼泽面积巨大、泥炭沼泽源水体中较高含量的有机质和可溶性铁,以及铁对海洋生物的促进作用,酚酸与铁相互作用机制对陆地系统向海洋输送生物可利用铁具有重要意义。

4 结论

本次研究表明哈尼泥炭沼泽源水体中亚铁、可溶性总铁浓度与水溶性总酚具有显著相关的关系,说明酚类物质对亚铁的存在、运移有重要的作用。利用高效液相色谱对哈尼泥炭样品测试,证实含有原儿茶酸、咖啡酸、没食子酸、龙胆酸、水杨酸、对羟基苯甲酸、对-香豆酸、香草酸、丁香酸和阿魏酸 10 种酚酸;泥炭样品中铁的赋存形态以可交换态、络合态、无定形态等活动态为主,为铁的迁移、转化和循环奠定了基础。选取 10 种酚酸开展酚铁相互作用的室内模拟实验,结果证实:咖啡酸、没食子酸和原儿茶酸对亚铁表现出较强的保护作用,即便在亚铁极易被氧化沉淀的碱性条件下($\text{pH}=8.0 \pm 0.1$),仍能分别保护 69%、64% 和 33% 的初始亚铁,保护作用的机制源于 3 种酚酸分别与亚铁形成了相对稳定的络合物;对其结构的进一步分析表明,具有儿茶酚或没食子酰基结构的酚类物质是促使水体中 Fe(II) 的稳定存在和长距离迁移的关键。除此之外,酚酸对 Fe(III) 还原作用的实验结果说明原儿茶酸、没食子酸、咖啡酸和龙胆酸对 Fe(III) 有明显的还原作用,能够分别还原 83%、50%、44% 和 20% 的初始 Fe(III) ,使得沼泽区水体中的 Fe(III) 和 Fe(II) 均能保持较高浓度。然而,酚酸对铁的作用受到浓度比例的限制,其相互作用的机制并不能用简单的线性相关关系描述。鉴于沼泽性河流可能是海洋铁源的重要组成部分,并且泥炭沼泽在全球的分布面积巨大以及亚铁对海洋生物的促进作用,酚酸与铁的作用机制对陆地系统向海洋输送生物可利用铁具有重要意义,并对碳循环、硫循环以及气候变化有重要影响。

References

Andjelkovi, M., van Camp, J., de Meulenaer, B., et al., 2006. Iron-Chelation Properties of Phenolic Acids Bearing

- Catechol and Galloyl Groups. *Food Chemistry*, 98(1): 23–31. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.05.044
- Boyd, P. W., Jickells, T., Law, C. S., et al., 2007. Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993–2005: Synthesis and Future Directions Will Ocean Fertilization Work? *Science*, 315(5616): 612–617. doi: 10.1126/science.1131669
- Dwibedy, P., Dey, G. R., Naik, D. B., et al., 1999. Pulse Radiolysis Studies on Redox Reactions of Gallic Acid: One Electron Oxidation of Gallic Acid by Gallic Acid OH Adduct. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(8): 1915–1918. doi: 10.1039/A809147A
- Falkowski, P., Scholes, R. J., Boyle, E., et al., 2000. The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science*, 290(5490): 291–296. doi: 10.1126/science.290.5490.291
- Fan, D. J., Ye, S. Y., Ding, X. G., et al., 2014. Authigenic Lepidocrocite and Greigite Particles in Aquatic Environment off the Yangtze River Estuary. *Earth Science*, 39(10): 1464–1470.
- Gajewski, K., 2001. Sphagnum Peatland Distribution in North America and Eurasia during the Past 21 000 Years. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(2): 297–310. doi: 10.1029/2000GB001286
- Graham, T. L., 1991. Flavonoid and Isoflavonoid Distribution in Developing Soybean Seedling Tissues and in Seed and Root Exudates. *Plant Physiol*, 95(2): 594–603.
- Harwood, C. S., Parales, R. E., 1996. The β -Ketoacid Pathway and the Biology of Self-Identity. *Annual Review of Microbiology*, 50(1): 553–590. doi: 10.1146/annurev.micro.50.1.553
- Huang, T., 2013. Peatland Archives of Holocene Volcanic Eruption Response to Paleoclimate in Northeast China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Jiang, M., Lü, X. G., Yang, Q., et al., 2006. Iron Biogeochemical Cycle and Its Environmental Effect in Wetlands. *Acta Pedologica Sinica*, 43(3): 493–499 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, S. J., Liu, Z. Y., 2002. The Meaning of UV_{254} as an Organic Matter Monitoring Parameter in Water Supply & Wastewater Treatment. *Journal of Chongqing Jianzhu University*, 24(2): 61–65 (in Chinese with English abstract).
- Krachler, R., Krachler, R. F., von der Kammer, F., et al., 2010. Relevance of Peat-Draining Rivers for the Riverine Input of Dissolved Iron into the Ocean. *Science of the Total Environment*, 408(11): 2402–2408. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.02.018

- Liesack, W., Schnell, S., Revsbech, N. P., 2000. Microbiology of Flooded Rice Paddies. *FEMS Microbiology Reviews*, 24 (5): 625–645. doi: 10.1016/S0168-6445(00)00050-4
- Liu, W. K., 2001. The Studies on Fe Provision Mechanisms and Biological Effects of Compound Iron Fertilizer. Agricultural University of Hebei, Baoding (in Chinese with English abstract).
- Martin, J. H., 1990. Glacial-Interglacial CO₂ Change: The Iron Hypothesis. *Paleoceanography*, 5 (1): 1–13. doi: 10.1029/PA005i001p00001
- Martin, J. H., Fitzwater, S. E., 1988. Iron Deficiency Limits Phytoplankton Growth in the North-East Pacific Subarctic. *Nature*, 331 (6154): 341–343. doi: 10.1038/331341a0
- Martin, J. H., Gordon, R. M., Fitzwater, S. E., 1990. Iron in Antarctic Waters. *Nature*, 345(6271): 156–158. doi: 10.1038/345156a0
- Martin, J. H., Gordon, R. M., Fitzwater, S. E., 1991. The Case for Iron. *Limnol. Oceanogr.*, 36: 1793–1802. doi: 10.4319/lo.1991.36.8.1793
- Matsunaga, K., Nishioka, J., Kuma, K., et al., 1998. Riverine Input of Bioavailable Iron Supporting Phytoplankton Growth in Kesennuma Bay (Japan). *Water Research*, 32 (11): 3436–3442. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00113-4
- Moran, J. F., Klucas, R. V., Grayer, R. J., et al., 1997. Complexes of Iron with Phenolic Compounds from Soybean Nodules and Other Legume Tissues: Prooxidant and Antioxidant Properties. *Free Radical Biology and Medicine*, 22(5): 861–870.
- Powell, R. T., Landing, W. M., Bauer, J. E., 1996. Colloidal Trace Metals, Organic Carbon and Nitrogen in a South-eastern U. S. Estuary. *Marine Chemistry*, 55 (1–2): 165–176. doi: 10.1016/S0304-4203(96)00054-0
- Powell, R. T., Wilson-Finelli, A., 2003. Importance of Organic Fe Complexing Ligands in the Mississippi River Plume. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58 (4): 757–763. doi: 10.1016/S0272-7714(03)00182-3
- Pracht, J., Boenigk, J., Isenbeck-Schröter, M., et al., 2001. Abiotic Fe (III) Induced Mineralization of Phenolic Substances. *Chemosphere*, 44 (4): 613–619. doi: 10.1016/S0045-6535(00)00490-2
- Qiao, S. Y., 1993. A Preliminary Study on Hani Peat-Mire in the West Part of the Changbai Mountain. *Scientia Geographica Sinica*, 13 (3): 279–287 (in Chinese with English abstract).
- Raiswell, R., 2006. Towards a Global Highly Reactive Iron Cycle. *Journal of Geochemical Exploration*, 88 (1): 436–439. doi: 10.1016/j.gexplo.2005.08.098
- Roden, E. E., Wetzel, R. G., 2002. Kinetics of Microbial Fe (III) Oxide Reduction in Freshwater Wetland Sediments. *Limnology and Oceanography*, 47 (1): 198–211. doi: 10.4319/lo.2002.47.1.0198
- Rose, A. L., Waite, T. D., 2003. Kinetics of Iron Complexation by Dissolved Natural Organic Matter in Coastal Waters. *Marine Chemistry*, 84 (1–2): 85–103. Doi: 10.1016/S0304-4203(03)00113-0
- Saitoh, Y., Nakatsuka, T., Kuma, K., et al., 2008. Processes Influencing Iron Distribution in the Coastal Waters of the Tsugaru Strait, Japan. *Journal of Oceanography*, 64 (6): 815–830. doi: 10.1007/s10872-008-0068-3
- Strlič, M., Radovič, T., Kolar, J., et al., 2002. Anti- and Prooxidative Properties of Gallic Acid in Fenton-Type Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (22): 6313–6317. doi: 10.1021/jf025636j
- Sun, X. T., 2011. Effects of Hydrothermal Changes on Phenolic Compounds and Phenol Oxidase Activities in Peatlands (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Turner, S. M., Nightingale, P. D., Spokes, L. J., et al., 1996. Increased Dimethyl Sulphide Concentrations in Sea Water from In-Situ Iron Enrichment. *Nature*, 383 (6600): 513–517. doi: 10.1038/383513a0
- Wan, X., Xiang, W., Wu, Y., et al., 2013a. Causes of High Concentration Dissolved Iron in Plateau Peatland. *Environmental Science & Technology*, 36 (11): 7–11. doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2013.11.002
- Wan, X., Xiang, W., Yu, S., 2013b. Determination of Phenols from Peatland Water by Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 32 (10): 15–19. doi: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2013.0259
- Windom, H. L., Niencheski, L. F., Smith Jr, R. G., 1999. Biogeochemistry of Nutrients and Trace Metals in the Estuarine Region of the Patos Lagoon (Brazil). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48 (1): 113–123. Doi: 10.1006/ecss.1998.0410
- Witter, A. E., Luther III, G. W., 1998. Variation in Fe-Organic Complexation with Depth in the Northwestern Atlantic Ocean as Determined Using a Kinetic Approach. *Marine Chemistry*, 62 (3–4): 241–258. doi: 10.1016/S0304-4203(98)00044-9
- Xu, S. L., Duan, W. H., Liu, S. J., et al., 1986. A Study on the Ferrous Iron Oxidized by the Air in Aqueous Solution—I. The Effect of pH Value on the Oxidizing Rate and the Catalytic Mechanism of the “Screen Effect” on Hydrat-

ed Ferrous Ion Destroyed by the Hydrolytic Product of Ferric Ion, *Journal of Yunnan University*, 8(2): 191—197 (in Chinese with English abstract).

Zhao, G.M., Chen, B., Wang, L., et al., 2014. Sedimentary Environmental Partitioning of Holocene Strata and Assessment of Carbon Burial Rate of Various Paleo-Environments in the Yellow River Delta. *Earth Science*, 39(4): 451—461.

Zou, Y.C., Jiang, M., 2008. Comparison of Analysis and Determination Methods of Iron in Wetland Soil. *Wetland Science*, 6(2): 136—141 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

范德江, 陈彬, 王亮, 等, 2014. 长江口外悬浮颗粒物中自生纤铁矿和胶黄铁矿. *地球科学*, 39(10): 1464—1470.

黄庭, 2013. 东北泥炭记录的全新世火山喷发事件及其古气候响应研究(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.

姜明, 吕宪国, 杨青, 等, 2006. 湿地铁的生物地球化学循环及其环境效应. *土壤学报*, 43(3): 493—499.

蒋绍阶, 刘宗源, 2002. UV_{254} 作为水处理中有机物控制指标的意义. *重庆建筑大学学报*, 24(2): 61—65.

刘文科, 2001. 复混铁肥的供铁机理及其生物效应研究(硕士学位论文). 保定: 河北农业大学.

乔石英, 1993. 长白山西麓哈尼泥炭沼泽初探. *地理科学*, 13(3): 279—287.

孙兴庭, 2011. 水热条件变化对泥炭沼泽中酚类物质和酚氧化酶的影响及其意义(硕士学位论文). 武汉: 中国地质大学.

万翔, 向武, 邬钰, 等, 2013a. 高原泥炭沼泽区高浓度溶解性铁的成因研究. *环境科学与技术*, 36(11): 7—11.

万翔, 向武, 于桑, 等, 2013b. 固相萃取—高效液相色谱法同时测定泥炭沼泽源水体中 9 种酚类物质. *分析实验室*, 32(10): 15—19.

徐绍龄, 段维恒, 刘时杰, 等. 空气氧化水溶液中亚铁离子的研究——I. 溶液 pH 值对氧化速率的影响及铁的水解产物破坏水合亚铁离子“遮蔽效应”的催化机理. *云南大学学报(自然科学版)*, 8(2): 191—197.

赵广明, 叶思源, 丁喜桂, 等, 2014. 黄河三角洲全新世以来沉积环境的划分及各环境中碳埋藏速率的评价. *地球科学*, 39(4): 451—461.

邹元春, 姜明, 2008. 湿地土壤铁的分析测定方法比较. *湿地科学*, 6(2): 136—141.