

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2020.149>



大九湖泥炭沼泽源铁有机配合物的络合稳定性及其生态环境意义

黄玉冰¹, 赵甜甜¹, 向武^{1,2*}, 赵云鹏¹, 刘洋¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

2. 流域关键带演化湖北省重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 为了研究泥炭沼泽源铁有机配合物的络合稳定性, 利用 pH 电位滴定法和荧光淬灭滴定法测定了大九湖泥炭沼泽中不同分子量段的 DOM 和 Fe²⁺、Fe³⁺ 的络合稳定常数。pH 电位滴定法结果(4.0~6.1)和荧光淬灭滴定法(1.5~4.1)差异较大, 这与高 pH 条件下 OH 被脱质子化及 Fe²⁺ 的氧化有关。相对而言, pH 滴定法更适用于探究不同分子量段 DOM 与铁的络合稳定性, 荧光淬灭法不改变样品酸碱条件, 更适于研究不同价态铁与 DOM 的络合稳定性。研究结果表明: DOM 与 Fe³⁺ 的络合稳定常数大于 Fe²⁺, 低分子量段(<3 kDa)的 DOM 与 Fe²⁺、Fe³⁺ 的络合稳定常数更大。泥炭沼泽源铁有机配合物具有较好的络合稳定性, 分子量相对较小的 DOM 与铁的络合能力更强。即便 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺, 仍能与 DOM 络合并保持较强的稳定性, 这有利于陆源溶解性铁向水生生态系统的输出。沼泽源铁有机配合物的络合稳定性还会影响铁的生物可利用性。

关键词: 络合稳定常数; pH 电位滴定; 荧光淬灭滴定; 溶解性有机质; 铁; 环境地球化学。

中图分类号: P66

文章编号: 1000-2383(2021)05-1862-09

收稿日期: 2020-11-07

Stability of Organic Iron Complexes in Dajiuhu Peats and Its Ecological Significance

Huang Yubing¹, Zhao Tiantian¹, Xiang Wu^{1,2*}, Zhao Yunpeng¹, Liu Yang¹

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

2. Hubei Key Laboratory of Critical Zone Evolution, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: In order to study the complexing stability of organic iron complexes from peat, the stability of DOM-Fe²⁺, Fe³⁺ in different molecular weights of Dajiuhu peatland was determined by potentiometric titration and fluorescence quenching titration. There are obvious differences between the results of potentiometric titration (4.0–6.1) and fluorescence quenching titration (1.5–4.1), which can be explained by the deprotonation of OH in high pH value and the oxidation of Fe²⁺ during the experiments. Potentiometric titration is suitable for studying the complexing stability of different molecular weights of DOM-Fe; the pH would not change during the experiment using fluorescence quenching titration method. Thus, the fluorescence method can be well applied to the element of variable valency. The results show that the complexing stability constants of DOM-Fe³⁺ is higher than that of Fe²⁺, and that of low-molecular-weight DOM with Fe²⁺ and Fe³⁺ is higher. The experiment indicates that high stability of DOM-Fe in peat, and relatively low-molecular-weight DOM has stronger ability to complex iron. Even Fe²⁺ is oxidized to Fe³⁺, it can still complex with DOM stably, which is conducive to the output of terrestrial dissolved iron to aquatic ecosystem. The complexing stability of iron organic complexes from peat will also affect the bioavailability of iron.

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos.41977263, 41472316)。

作者简介: 黄玉冰(1994—), 女, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学研究。ORCID: 0000-0003-4311-0587。E-mail: yubinghuang0812@163.com

***通讯作者:** 向武, ORCID: 0000-0002-6462-0933。E-mail: xiangw@cug.edu.cn

引用格式: 黄玉冰, 赵甜甜, 向武, 等, 2021. 大九湖泥炭沼泽源铁有机配合物的络合稳定性及其生态环境意义. 地球科学, 46(5):1862–1870.

Key words: stability constant; potentiometric titration; fluorescence quenching titration; dissolved organic matter; iron; environmental geochemistry.

0 引言

铁是地壳中含量最丰富的元素之一,但在氧化环境中铁的溶解度极低,使得铁成为海洋中关键限制性营养元素(Witter and Luther, 1998; Biller and Bruland, 2014).大量研究表明,全球尺度上,作为巨量碳储库的泥炭地是陆地溶解性铁的重要输出源(Krachler *et al.*, 2005).调查发现,流经泥炭地的河流中DFe(dissolved iron)含量高达3 300 nmol·L⁻¹,约为世界河流平均含量(~40 nmol·L⁻¹)的80倍.泥炭沼泽溶解有机质(dissolved organic matter, DOM)含有大量有机酸和酚类物质,能与铁形成有机络合物,是沼泽输出溶解铁的主要原因(Wang *et al.*, 2018a).即便在盐度较高的海水中,泥炭沼泽源铁有机络合物也能保持一定的稳定性(Wu *et al.*, 2016).研究证实,经雨养泥炭地输出的河流DFe,在有机络合作用下,可以显著减弱海水混合屏障的影响,保护了DFe长距离迁移,从而大大提高陆源铁向海洋的有效输出(Krachler *et al.*, 2005; 杨渭林等, 2018).有机络合态铁的稳定性可以间接影响铁的生物可利用性.99%的DFe都是与有机配体结合的,有机络合态铁通过一些转化过程,可转变为生物可利用铁(Kondo *et al.*, 2012; Kuhn *et al.*, 2014).普遍认为,将Fe(III)还原为Fe(II)有利于生物摄取(Wells *et al.*, 1983).Fe(II)配体亲和力较低,可以促进金属离子的释放和微生物的吸收(Morel *et al.*, 1991).若铁有机络合稳定性过低,容易发生氧化还原、降解和解离,若分解速度过快,释放的铁会快速沉淀,影响铁的生物有效利用.稳定性过强的铁有机络合物,则不易释放铁,在一定程度上也会影响其生物可利用性.例如Orlowska *et al.*(2017)研究了几种铁有机配合物对藻类生长的影响.水杨酸铁的稳定常数值为36.6,高于其他几种铁有机配合物,但其高稳定性影响了藻类对铁の利用,对藻类生长没有明显促进效果.同样,稳定常数过低的吡啶甲酸铁对藻类的生长促进作用有限.总的来说,稳定性过高或过低的铁有机配合物的生物可利用度相对有限.因此,铁与有机配体的络合稳定性在一定程度上决定了铁的生物可利用度,并且影响着DFe向水生生态系

统的输入.系统研究泥炭沼泽源铁有机配合物的络合稳定性具有重要的生态环境意义.

研究铁有机络合物络合稳定性有多种方法,如CLE-ACSV法(竞争性配体交换吸附阴极溶出伏安法)广泛用于研究海水中铁有机配合物.Bundy *et al.*(2015)使用CLE-ACSV测定了配体浓度和铁有机配合物的络合稳定常数,并以此对配体进行分类.pH电位滴定法是最常应用的测量络合稳定常数的电化学方法,不仅用于单核混合络合物的研究,也用于多核络合物的研究(保学明和于天仁, 1978; Boguta and Sokołowska, 2016).滴定法可用于测量特定pH下可变表面电荷的变化,以及测定表观解离常数和特定官能团数量,对于研究腐殖酸的反应性变化非常方便(Gondar *et al.*, 2005; Campitelli *et al.*, 2006; Janoš *et al.*, 2008).保学明(1987)曾系统研究土壤溶液与水溶性亚铁络合物的稳定常数,但其实验过程中很大一部分二价铁被氧化.此外,体系中的Fe³⁺也可能被配体还原,而很多研究中并没有考虑这一点(黄剑聆等, 1992).DOM的组成甚为复杂,无从得知其与铁离子的络合步骤,因此,只能测得DOM-Fe表观稳定常数.尽管pH电位滴定法已被证明是测定络合稳定常数的有效方法,但在研究天然DOM和金属络合物方面仍存在一定不足,滴定过程中pH的变化会导致络合稳定常数的变化(Stevenson *et al.*, 1973; Boguta and Sokołowska, 2016).荧光光谱法是研究DOM和金属离子相互作用比较灵敏而有效的方法之一(Lu and Jaffe, 2001; 傅平青等, 2004).腐殖酸中与金属结合的官能团具有一定荧光特性(Elkins and Nelson, 2001),可以提供有关腐殖物质结构、构象和非均质性的有用信息,以及与其他物种分子内和分子间相互作用有关的动力学性质(Cabaniss, 1992).金属离子对DOM荧光的淬灭为研究金属-DOM络合作用提供了新的手段(Shin *et al.*, 2001; Hernandez *et al.*, 2006).

大九湖湿地位于长江和汉水的分水岭上,在汉江流域的堵河上游,不断地向汉江输出营养物质.大九湖湿地是向河流水生态系统输出铁和营养物质的重要来源(黄咸雨等, 2017; Wang *et al.*, 2018b),大九湖泥炭沼泽是本文实验的研究对象.本文的主要目的是通过测定铁

与泥炭 DOM 的络合稳定常数,了解大九湖泥炭沼泽中 DOM 和铁的配位作用,以期进一步揭示泥炭源 DOM 对铁的生物可利用性的影响.实验选择了 pH 电位滴定法和荧光淬灭滴定法两种方法进行研究,以确保结果的可靠性.

1 材料与方 法

1.1 样品采集与处理

大九湖是中国典型的中低纬度亚高山湿地,发育有多种泥炭沼泽类型.采样点位于神农架大九湖湿地,主要发育泥炭藓型泥炭沼泽.样品采集于 2018 年.剥离表面活藓层后,采集 0~20 cm 的表层泥炭样品.采样完成后将样品装入无菌密封袋,放入 4 °C 冰箱中保存.本实验选取了其中 3 组自然样品,编号分别为 A、B、C.其中 A 样品植物根系多,含水量高;B 样品植物根系较少,水分含量略高,其中有少许泥炭呈铁锈红色;C 样品基本无植物根系,含水量低.

1.2 实验设计

泥炭样品 DOM 用超纯水提取,使 DOM 样品通过 H 型阳离子交换柱,去除样品中主要的金属离子.用 Millipore 8400 型超滤杯及 Millipore 超滤膜(1 kDa、3 kDa)处理样品,分别得到分子量大于 3 kDa、1~3 kDa 和 <1 kDa 的 DOM 样品.三组样品按不同分子量段 <1 kDa、1~3 kDa、>3 kDa 分别记为 1、2、3,获得相应的 DOM,分别记为 A1、A2、A3、B1、B2、B3、C1、C2、C3,即 A1 为第一组(A 组)样品分子量 <1 kDa 的 DOM.所有实验用水均为超纯水,样品的荧光强度采用 Infinite M PLEX+ 型酶标仪测定,水溶性总酚的浓度采用 Folin-Ciocalte 法检测.样品 TOC(total organic carbon, TOC)利用 Vario TOC Select 型 TOC 分析仪测定;利用 pH 电位滴定仪进行 pH 滴定.

1.2.1 pH 滴定法测络合稳定常数 DOM 中能与金属离子(M)络合的官能团主要是羧基和酚羟基,因此 DOM 可以看做是一种弱酸.当金属离子与 DOM 络合时,金属离子与酸性官能团结合,会释放出一定浓度的氢离子,所以氢离子和金属离子之间存在竞争反应.电位滴定法是最常用的测定络合稳定常数的方法,但由于泥炭 DOM 成分十分复杂,加质子数和浓度难以准确获得.本研究参考黄剑聆等(1992)、保学明和于天仁(1978)的方法.测得的加质子数是表观加质子数,所以最终测得的是表观稳定常数.

测定 DOM 表观加质子常数步骤:每份待测溶液包含 35 mL 的 DOM,用 2 mL 的 0.1 mol/L 的 KCl 维持离子强度,加纯水定容到 50 mL,分别对 3 个段的 DOM 进行滴定.使用电位滴定仪,选择终点滴定,预设终点 pH=7,滴定的最小体积为 0.01 mL,滴定液为 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液.

测定 DOM 与金属离子的表观络合稳定常数步骤:将每份溶液中加入 35 mL 的 DOM, 0.01 mol/L 的金属离子溶液,与 DOM 的物质质量比为 1:1(即步骤 1 中滴定到 pH 为 7 时消耗的 NaOH 的体积),用 KCl 保持离子浓度为 0.1 mol/L,定容到 50 mL,用 0.01 mol/L 的 NaOH 进行滴定.将 DOM 样品分别与 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 进行上述操作,用半整数法计算不同分子量段的 DOM 与不同的金属离子的表观络合稳定常数.

1.2.2 荧光法测络合稳定常数 荧光淬灭是指荧光物质在理化性质发生改变后发生的荧光强度、相关激发峰位或荧光峰位的变化,DOM 的某些官能团能够在特定的激发波长下发射荧光,加入金属离子以后,如果这些官能团和金属离子产生络合,那么官能团所发荧光强度就会降低,据此可判断金属离子与 DOM 的络合强度(傅平青等, 2004).实验根据 DOM 三维荧光光谱特征,确定了在激发波长 260 nm 时对 280~450 nm 范围发射波长进行扫描,并利用 Stern-Volmer 方程:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{sv}[Q], \quad (1)$$

其中, F_0 和 F 分别是未加入淬灭剂和加入淬灭剂时的荧光强度, $[Q]$ 为淬灭剂的浓度, K_{sv} 为 Stern-Volmer 的斜率即淬灭常数.对实验荧光数据进行拟合,方程斜率即为络合稳定常数.

实验步骤:取若干个 10 mL 的离子管,分别加入 5 mL 的 DOM,每个分子量段加入不同浓度的金属离子溶液,使离子浓度呈 11 个浓度梯度.根据预实验的结果,为达到较好的淬灭效果,配制 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的浓度分别为 0.1 mol/L 和 0.01 mol/L,向不同分子量段的 DOM 中加入相同的金属离子,使金属离子浓度分布如下:

Fe²⁺ 系列 1~11 的浓度梯度为:0、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5 mmol/L; Fe³⁺ 系列 1~11 的浓度梯度为:0、0.04、0.06、0.09、0.12、0.15、0.18、0.21、0.24、0.27、0.30 mmol/L.

荧光强度用酶标仪测得.在酶标板的每个孔加入 200 μ L 的溶液,设置激发波长(E_x)为

260 nm, 在 230~400 nm 之间每隔 5 nm 进行发射波长 (E_m) 的波长扫描。

2 结果与讨论

2.1 泥炭 DOM 的基本参数

泥炭 DOM 的 TOC 含量和总酚含量列于表 1 中, 从结果可以看出样品 A 的 TOC 含量和总酚含量较高, B、C 样品的较低。TOC 含量越高, 总酚含量一般也越高。不同样品初始 pH 略有不同, 基本在 4.1~4.6 之间。

2.2 泥炭 DOM 的荧光特征

荧光特性是描述水环境中溶解有机质的来源和组成的重要参数 (Coble, 1996; Baker, 2001; Wu and Tanoue, 2001)。三维荧光光谱特征表明 (图 1), DOM 样品具有 3 个明显的荧光峰 (A、B 和 C)。根据以往的研究, A 峰 ($E_x/E_m=350/450$) 被定义为类腐殖酸荧光峰 (Qin *et al.*, 2020); B 峰 ($E_x/E_m=275/340$) 为类蛋白荧光峰 (Chen *et al.*, 2003); C 峰 ($E_x/E_m=260/450$) 为类富里酸荧光峰 (Chen *et al.*, 2003; Fu *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2017)。原始 DOM 样品 (图 1a) 在加入 Fe(II) 后 (图 1b) 三个主峰的荧光强度都有所下降, 表明 Fe(II) 和 DOM 发生了配位作用。

2.3 pH 滴定法测定泥炭 DOM 的络合稳定常数

实验计算得到的泥炭不同分子量 DOM 加质子常数 (对数值) 列于表 2。数据显示, A、B、C 三组样品不同分子量段的加质子常数高值主要分布在 <1 kDa 或 1~3 kDa, 说明分子量较

表 1 泥炭 DOM 的 TOC 和总酚含量

Table 1 TOC and total phenol content of DOM from peat

| 样品编号 | TOC(mg/L) | 总酚(mg/L) |
|------|-----------|----------|
| A1 | 30.62 | 1.12 |
| A2 | 6.20 | 1.03 |
| A3 | 14.02 | 2.46 |
| B1 | 8.81 | 0.58 |
| B2 | 2.45 | 0.42 |
| B3 | 3.91 | 0.87 |
| C1 | 2.20 | 0.48 |
| C2 | 1.82 | 0.46 |
| C3 | 2.93 | 0.50 |

表 2 泥炭不同分子量段 DOM 的加质子常数对数值

Table 2 Logarithm of proton addition constant of DOM in different molecular weight segments of peat

| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | B1 | B2 | B3 | C1 | C2 | C3 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\lg K^H$ | 5.42 | 5.39 | 4.93 | 4.95 | 5.47 | 5.29 | 4.02 | 4.83 | 4.67 |

小的样品加质子常数更大。

DOM 与不同金属离子的络合稳定常数测定结果表明: DOM 与 Fe^{3+} 的络合稳定常数明显高于 Fe^{2+} (表 3)。样品 A 的 DOM 与金属离子的络合稳定常数随着分子量的增加而减小, 样品 B 和 C 的则是中间分子量段 1~3 kDa 的最大, 整体上, 三个样品 DOM 的分子量在 <3 kDa 的络合稳定常数较大。

2.4 荧光淬灭法测定泥炭 DOM 的络合稳定常数

在不同 DOM 溶液中加入 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 离子后,

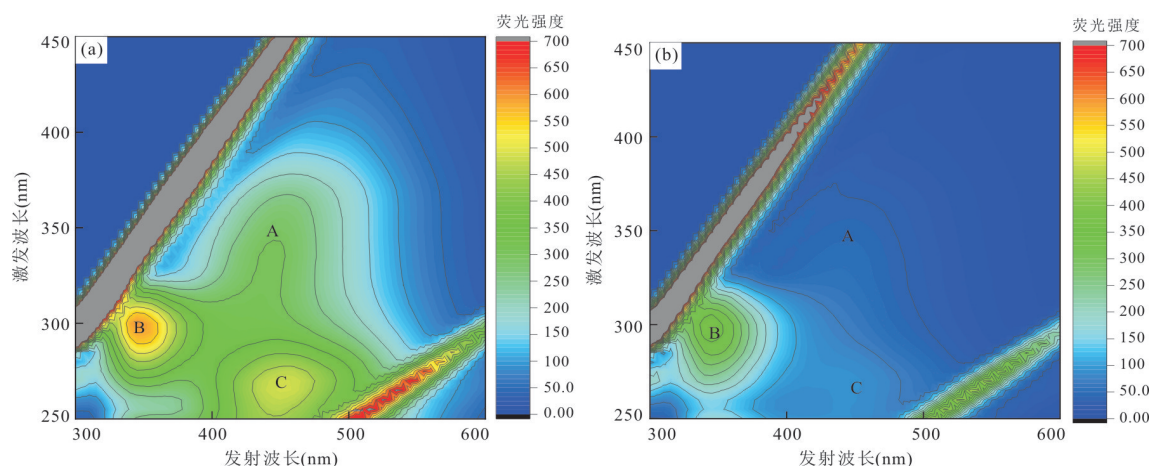


图 1 大九湖 DOM 样品三维荧光光谱图 (3DEEM)

Fig. 1 Three-dimensional fluorescence spectrogram (3DEEM) of DOM sample from Dajihu

a. 原始 DOM 样品; b. 加入 Fe(II) 后的三维荧光光谱图

表 3 pH 电位滴定法测得不同分子量段泥炭 DOM 与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的络合稳定常数对数值 ($\lg K$)

Table 3 Logarithm of complexing stability constants of DOM, Fe^{2+} , Fe^{3+} in different molecular weight segments of peat measured by potentiometric titration

| 金属离子 | 样品编号 | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | A1 | A2 | A3 | B1 | B2 | B3 | C1 | C2 | C3 |
| Fe^{2+} | 5.27 | 4.93 | 4.07 | 4.34 | 4.60 | 4.37 | 4.01 | 4.50 | 4.46 |
| Fe^{3+} | 5.81 | 5.75 | 4.83 | 5.45 | 6.10 | 5.70 | 4.51 | 5.57 | 5.32 |

其荧光强度出现不同程度的降低. 本次研究中, 铁离子浓度设置了 11 个梯度. 即, Fe^{2+} 的浓度范围为 0~5 mmol/L, Fe^{3+} 的浓度范围为 0~0.3 mmol/L. 以 A 样品为例, 图 2 是 A1~A3 分别与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的荧光淬灭梯度效果, 可以看出三价铁离子的荧光强度下降的最多, 变化也最大. 二价铁的变化相对较小. 荧光淬灭曲线变化直观反映了 DOM 与金属离子结合能力的强弱.

图 2 显示, 对于不同的样品、不同分子量以及

不同金属离子, 相应的荧光强度峰值略有不同, 但最大值都在 300 nm 处. 利用 Stern-Volmer 方程进行拟合. 以 A 样品为例, 其拟合结果如图 3 所示. 当金属离子浓度过高时, 会影响 Stern-Volmer 方程的适用性和测量值的稳定性. 因此, 对于 DOM- Fe^{3+} , 本文将实验数据做了分段拟合, 最终结果只选取了第一段曲线, 以确保数值的准确性. 实验结果表明, 方程的 $R^2 > 0.8$, 具有很强的线性关系.

利用 Stern-Volmer 方程拟合后计算得到的络合稳定常数见表 3 和表 4, 可以看出三价铁的络合稳定常数较大, 二价铁相对较小, 与荧光淬灭的曲线变化一致. 对于同一金属离子, 样品络合稳定常数最大值均出现在 < 1 kDa 或者 1~3 kDa 的 DOM 分子量段, 因此, 分子量 < 3 kDa 的 DOM 具有较强的铁络合能力. 低分子量的 DOM 的络合能力强与其结合位多有关 (Han and Thompson, 1999).

泥炭 DOM 的分子量对络合稳定常数的影响, 主要是不同分子量段 DOM 中的羧基和酚羟基的含

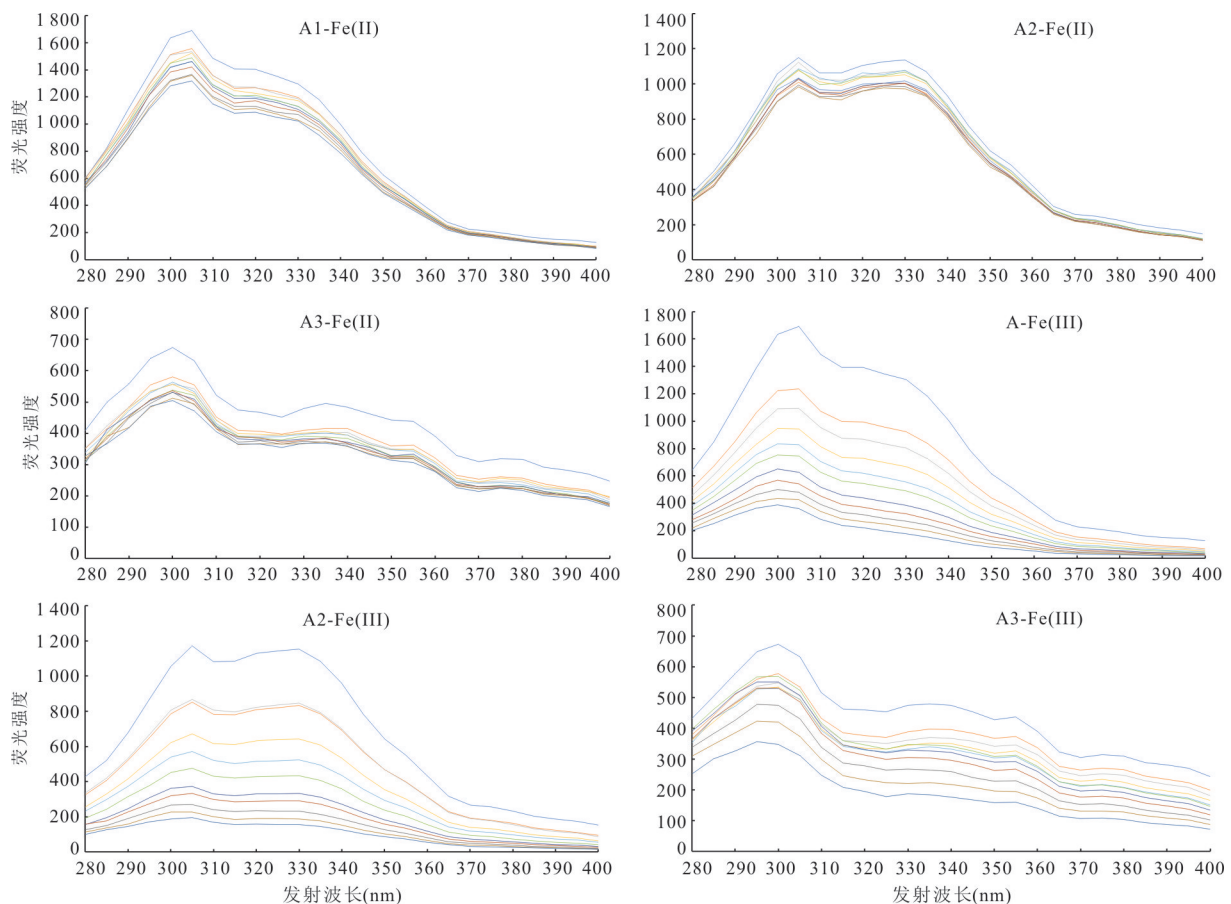


图 2 泥炭 DOM 与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的荧光淬灭曲线

Fig. 2 Fluorescence quenching curves of DOM- Fe^{2+} , Fe^{3+}

图中 11 条曲线是 DOM 样品中加入 11 个浓度梯度的 Fe 的荧光淬灭曲线

表 4 荧光淬灭法测得的 DOM 与不同金属离子的 lgK 值

Table 4 lgK of DOM-metal ions measured by fluorescence quenching method

| 样品编号 | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ |
|------|------------------|------------------|
| A1 | 1.63 | 3.92 |
| A2 | 1.61 | 3.96 |
| A3 | 1.53 | 3.68 |
| B1 | 1.61 | 4.35 |
| B2 | 1.50 | 4.32 |
| B3 | 1.46 | 3.93 |
| C1 | 1.53 | 4.20 |
| C2 | 1.65 | 4.36 |
| C3 | 1.59 | 4.30 |

量不同所致.研究表明,腐殖酸的络合能力强,主要因其酸性基团含量高,尤其是羧基的含量.泥炭 DOM 的羧基浓度和总酸度与 lgK 的相关性最强,含量越高,DOM 结合金属离子的能力就越强,其络合稳定常数越大.但是腐殖酸的基本性质(如羧基浓度、总酸度、憎水性等)都不能完全决定腐殖酸的络合能力.在影响腐殖酸络合

能力的因素中,腐殖酸的分子质量是非常重要的(Han and Thompson, 1999).

2.5 Fe²⁺、Fe³⁺与泥炭 DOM 络合稳定性

实验结果表明,pH 滴定法和荧光淬灭法的结果有较大差异,pH 滴定法测得的络合稳定常数对数值在 4.0~6.1,而荧光淬灭法的结果在 1.5~4.1,两者相差两个数量级.其主要原因是不同 pH 值范围内不同类型官能团解离程度不同.在 pH>8 时,腐殖酸完全解离,此时的 OH 基也被脱质子.滴定过程中 pH 增加会导致络合稳定常数偏大(Boguta and Sokołowska, 2016).此外,滴定过程中由于溶液充分接触氧气,Fe²⁺发生氧化,也导致了稳定常数增加.尽管这两种方法的测定结果存在差异,但仍能较好反映不同泥炭 DOM 与铁络合的稳定性.

不同分子量 DOM 对金属离子有机络合稳定性的影响既取决于羧基和酚羟基等含量差异,还与所结合金属离子的种类和价态有关.一般羧基等基团含量越高,结合金属离子的能力就越强,随着分子量的降低,DOM 络合 Cu 的能力显著增加(Han and Thompson, 1999).pH 滴定法研究结果表明,泥炭

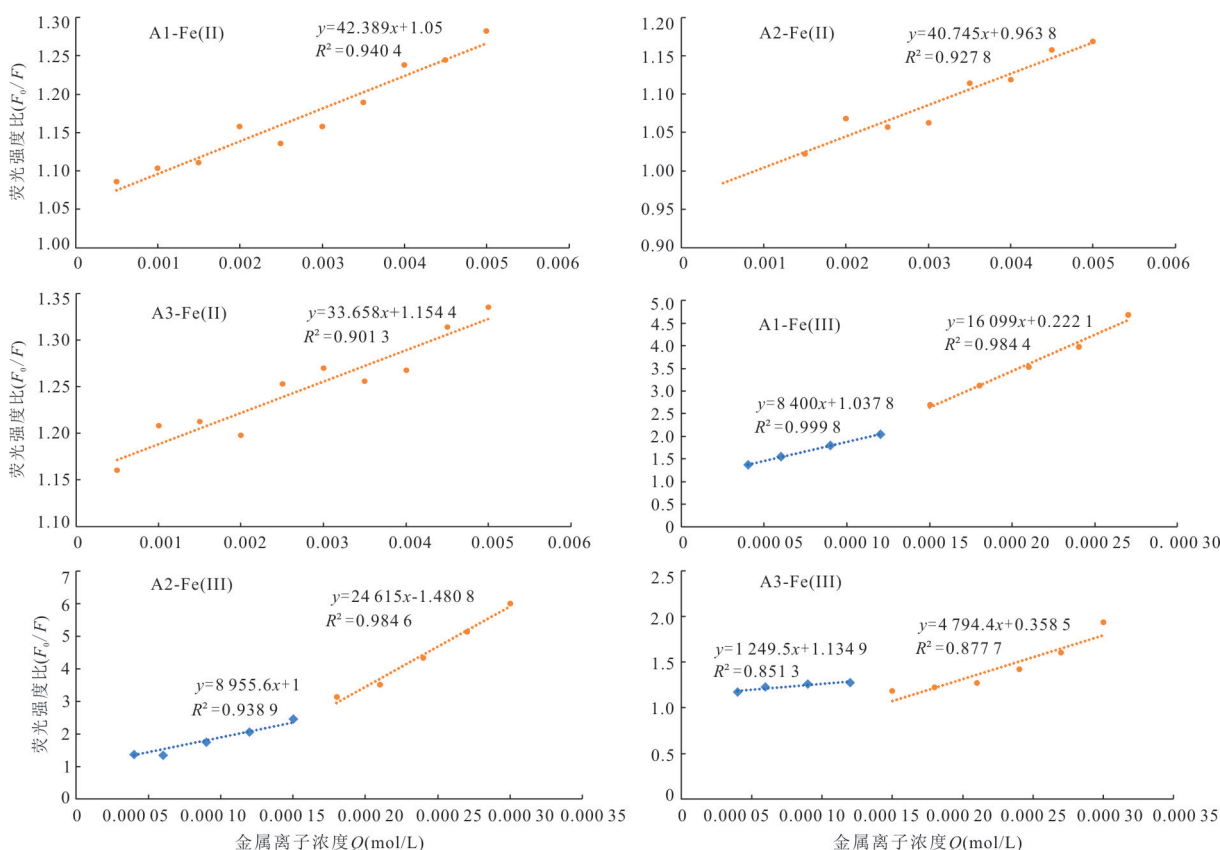


图 3 样品 A 不同分子量 DOM 与 Fe²⁺、Fe³⁺络合用荧光淬灭法 Stern-Volmer 方程拟合曲线

Fig.3 Fitting curves of Stern-Volmer equation of fluorescence quenching method for complexing sample A with different molecular weights DOM-Fe²⁺, Fe³⁺

DOM 与 Fe^{3+} 的络合稳定性大于 Fe^{2+} . 络合能力的差别主要与离子性质有关, Fe^{3+} 对有机配体亲和力更强, 络合点位和配位数也多于 Fe^{2+} , Fe^{3+} 络合能力强也为其他研究所证实(黄剑聆等, 1992; 杨春文, 2004). 此外, 分子量相对较小的 DOM 络合铁的能力更强. 实验表明, 不同分子量 DOM 对荧光淬灭法测定结果影响较小, 但最大值也集中在分子量 < 3 kDa 的范围. 因此, 泥炭源溶解有机质中低分子量 DOM 络合铁的能力相对较强. 根据 pH 滴定法结果, A 样品 < 1 kDa 的 DOM 的加质子常数最大, B、C 两个样品的加质子常数在 $1 \sim 3$ kDa 取得最大值, 这与络合稳定常数的结果一致. 加质子常数大说明其结合 H 离子的能力较强, 结合金属离子的能力也较强. 因此, DOM 分子量不是单一决定络合稳定常数大小的因素, 酸性官能团的含量和类型也要纳入考量范围.

3 结论

本研究采用 pH 电位滴定法和荧光淬灭滴定法测定了 DOM 与 Fe 的表观稳定常数, 探究了泥炭沼泽不同分子量段 DOM 与铁的相互作用, 并将两种方法做了对比. 结果表明: pH 滴定法和荧光淬灭法各有优缺点, 若要探究不同分子量段的 DOM 与金属离子的络合稳定常数, pH 滴定法的效果相对较好, 但该法易产生铁的氧化沉淀效应, 需要进一步改进实验条件, 在无氧条件下测定有利于提高准确性. 荧光法测定不同分子量络合物的稳定常数时区分度不大, 但不改变样品的酸碱条件, 有利于对比研究不同价态铁的络合稳定性. 总体上, 泥炭源 DOM 与 Fe^{3+} 的络合稳定性大于 Fe^{2+} , 可以减少 Fe^{3+} 的沉淀, 有利于 Fe 的有效输出. 低分子量段 (< 3 kDa) 的 DOM 与铁的络合稳定常数较大, 络合能力相对更强; 低分子量 DOM 络合态铁更有利于铁的有效输出及生物利用.

References

Baker, A., 2001. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Characterization of Some Sewage-Impacted Rivers. *Environmental Science & Technology*, 35(5): 948–953. <https://doi.org/10.1021/es000177t>

Bao, X. M., 1987. Stability Constants of Fe(II)- and Mn(II)-Complexes in Relation to the Molecular Weight of Complexing Agents. *Acta Pedologica Sinica*, 24(4): 313–317 (in Chinese with English abstract).

Bao, X. M., Yu, T. R., 1978. Studies on Oxidation-Reduction Processes in Paddy Soils VII: Characterization of the Water-Soluble Ferrous Iron. *Acta Pedologica Sinica*, 15(1): 13–22 (in Chinese with English abstract).

Billier, D. V., Bruland, K. W., 2014. The Central California Current Transition Zone: A Broad Region Exhibiting Evidence for Iron Limitation. *Progress in Oceanography*, 120(1): 370–382. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.11.002>

Boguta, P., Sokołowska, Z., 2016. Interactions of Zn(II) Ions with Humic Acids Isolated from Various Type of Soils. Effect of pH, Zn Concentrations and Humic Acids Chemical Properties. *PLoS One*, 11(4): e0153626. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0153626>

Bundy, R. M., Abdulla, H. A. N., Hatcher, P. G., et al., 2015. Iron-Binding Ligands and Humic Substances in the San Francisco Bay Estuary and Estuarine-Influenced Shelf Regions of Coastal California. *Marine Chemistry*, 173: 183–194.

Cabaniss, S. E., 1992. Synchronous Fluorescence Spectra of Metal-Fulvic Acid Complexes. *Environmental Science & Technology*, 26(6): 1133–1139. <https://doi.org/10.1021/es50002a018>

Campitelli, P. A., Velasco, M. I., Ceppi, S. B., 2006. Chemical and Physicochemical Characteristics of Humic Acids Extracted from Compost, Soil and Amended Soil. *Talanta*, 69(5): 1234–1239. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.048>

Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A., et al., 2003. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 37(24): 5701–5710. <https://doi.org/10.1021/es034354c>

Coble, P. G., 1996. Characterization of Marine and Terrestrial DOM in Seawater Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51(4): 325–346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)

Elkins, K. M., Nelson, D. J., 2001. Fluorescence and FT-IR Spectroscopic Studies of Suwannee River Fulvic Acid Complexation with Aluminum, Terbium and Calcium. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 87(1/2): 81–96. [https://doi.org/10.1016/s0162-0134\(01\)00318-x](https://doi.org/10.1016/s0162-0134(01)00318-x)

Fu, P., Wu, F., Liu, C., et al., 2007. Fluorescence Characterization of Dissolved Organic Matter in an Urban River and Its Complexation with Hg (II). *Applied Geochemistry*, 22(8): 1668–1679. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.041>

Fu, P. Q., Liu, C. Q., Wu, F. C., 2004. Three-Dimensional Excitation Emission Matrix Fluorescence

- Spectroscopic Characterization of the Complexation between Mercury (II) and Dissolved Organic Matter. *Environmental Science*, 25(6): 140–144 (in Chinese with English abstract)
- Gondar, D., Lopez, R., Fiol, S., et al., 2005. Characterization and Acid-Base Properties of Fulvic and Humic Acids Isolated from Two Horizons of an Ombrotrophic Peat Bog. *Geoderma*, 126(3–4): 367–374.
- Han, N., Thompson, M.L., 1999. Copper-Binding Ability of Dissolved Organic Matter Derived from Anaerobically Digested Biosolids. *Journal of Environment Quality*, 28(3): 939. <https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800030026x>
- Hernandez, D., Plaza, C., Senesi, N., et al., 2006. Detection of Copper (II) and Zinc (II) Binding to Humic Acids from Pig Slurry and Amended Soils by Fluorescence Spectroscopy. *Environmental Pollution*, 143(2): 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.11.038>
- Huang, J. L., Sun, D. W., Ma, X. L., et al., 1992. Studies on Protonation Constants and Coordination Compounds Stability Constants of Tannins. *Journal of Nanjing Forestry University*, 16(1):13–18 (in Chinese with English abstract).
- Huang, X. Y., Zhang, Z. Q., Wang, H. M., et al., 2017. Overview on Critical Zone Observatory at Dajihu Peatland, Shennongjia. *Earth Science*, 42(6): 1026–1038 (in Chinese with English abstract).
- Janoš, P., Kříženecká, S., Madronová, L., 2008. Acid-Base Titration Curves of Solid Humic Acids. *Reactive and Functional Polymers*, 68(1): 242–247.
- Kondo, Y., Takeda, S., Furuya, K., 2012. Distinct Trends in Dissolved Fe Speciation between Shallow and Deep Waters in the Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 134–135: 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2012.03.002>
- Krachler, R., Jirsa, F., Ayromlou, S., 2005. Factors Influencing the Dissolved Iron Input by River Water to the Open Ocean. *Biogeosciences Discussions*, 2(3): 311–315. <https://doi.org/10.5194/bg-2-311-2005>
- Kuhn, K. M., Maurice, P. A., Neubauer, E., et al., 2014. Accessibility of Humic-Associated Fe to a Microbial Siderophore: Implications for Bioavailability. *Environmental Science & Technology*, 48(2): 1015–1022. <https://doi.org/10.1021/es404186v>
- Lu, X., Jaffe, R., 2001. Interaction between Hg (II) and Natural Dissolved Organic Matter: A Fluorescence Spectroscopy Based Study. *Water Research*, 35(7):1793–1803. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00423-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00423-1)
- Morel, F.M.M., Hudson, R.J.M., Price, N.M., 1991. Limitation of Productivity by Trace Metals in the Sea. *Limnology and Oceanography*, 36(8): 1742–1755. <https://doi.org/10.4319/lo.1991.36.8.1742>
- Orlowska, E., Roller, A., Pignitter, M., et al., 2017. Synthetic Iron Complexes as Models for Natural Iron-Humic Compounds: Synthesis, Characterization and Algal Growth Experiments. *The Science of the Total Environment*, 577: 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.109>
- Qin, X. Q., Yao, B., Jin, L., et al., 2020. Characterizing Soil Dissolved Organic Matter in Typical Soils from China Using Fluorescence EEM - PARAFAC and UV - Visible Absorption. *Aquatic Geochemistry*, 26(1): 71–88. <https://doi.org/10.1007/s10498-019-09366-7>
- Shin, H.S., Hong, K.H., Lee, M.H., et al., 2001. Fluorescence Quenching of Three Molecular Weight Fractions of a Soil Fulvic Acid by UO₂(II). *Talanta*, 53(4): 791–799. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00567-1](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00567-1)
- Song, F., Wu, F., Guo, F., et al., 2017. Interactions between Stepwise-Eluted Sub-Fractions of Fulvic Acids and Protons Revealed by Fluorescence Titration Combined with EEM-PARAFAC. *The Science of the Total Environment*, 605/606: 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.164>
- Stevenson, F.J., Krastanov, S.A., Ardakani, M. S., 1973. Formation Constants of Cu²⁺ Complexes with Humic and Fulvic Acids. *Geoderma*, 9(2): 129–141. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(73\)90048-7](https://doi.org/10.1016/0016-7061(73)90048-7)
- Wang, R. C., Wang, H. M., Xiang, X., et al., 2018a. Temporal and Spatial Variations of Microbial Carbon Utilization in Water Bodies from the Dajihu Peatland, Central China. *Journal of Earth Science*, 29(4): 969–976. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0818-5>
- Wang, Y., Xiang, W., Yang, W., et al., 2018b. Photo-Stability of Iron-Phenolic Complexes Derived from Peatland Upon Irradiation in Waters under Simulated Sunlight. *Chemical Geology*, 485: 14–23. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0818-5>
- Wells, M.L., Zorkin, N.G., Lewis, A.G., 1983. The Role of Colloid Chemistry in Providing a Source of Iron to Phytoplankton. *Journal of Marine Research*, 41(4): 731–746. <https://doi.org/10.1357/002224083788520478>
- Witter, A.E., Luther, 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): 241–258. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00044-9)
- Wu, F. C., Tanoue, E., 2001. Isolation and Partial Charac-

- terization of Dissolved Copper-Complexing Ligands in Streamwaters. *Environmental Science & Technology*, 35(18): 3646–3652. <https://doi.org/10.1021/es0019023>
- Wu, Y., Xiang, W., Fu, X. F., et al., 2016. Geochemical Interactions between Iron and Phenolics Originated from Peatland in Hani, China: Implications for Effective Transport of Iron from Terrestrial Systems to Marine. *Environmental Earth Sciences*, 75(4): 1–12. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5189-6>
- Yang, C. W., 2004. Complexation of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Fe^{2+} Metal Ions with Humic. *Journal of Gansu Lianhe University*, 18(3): 45–48 (in Chinese with English abstract).
- Yang, W. L., Xiang, W., Wang, Y. L., et al., 2018. Disolution of Fe-Organic Associations by Peatland-Derived Phenolic Acids and Its Environmental Significance. *Earth Science*, 43(11): 256–265 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 保学明, 1987. 铁锰络合物的稳定常数与有机络合剂的分子量的关系. *土壤学报*, 24(4): 313–317.
- 保学明, 于天仁, 1978. 水稻土中氧化还原过程的研究: VIII. 水溶态亚铁的区别. *土壤学报*, 15(1): 13–22.
- 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌, 2004. 三维荧光光谱研究溶解有机质与汞的相互作用. *环境科学*, 25(6): 140–144.
- 黄剑聆, 孙达旺, 马信亮, 等, 1992. 单宁加质子常数及其配合物稳定常数的研究. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 16(1): 13–18.
- 黄咸雨, 张志麒, 王红梅, 等, 2017. 神农架大九湖泥炭湿地关键带监测进展. *地球科学*, 42(6): 1026–1038.
- 杨春文, 2004. 腐殖酸与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 的络合作用. *甘肃联合大学学报*, 18(3): 45–48.
- 杨渭林, 向武, 汪亦柳, 等, 2018. 泥炭沼泽源酚酸对铁有机复合体的溶解作用及其环境意义. *地球科学*, 43(11): 4056–4065.