姚舒馨,钟寅华,徐忆欣,等.生物质热解烟雾衍生 DOM 在水铁矿表面的分子分馏特性 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5422−5434.
Yao S X, Zhong Y H, Xu Y X, et al. Molecular fractionation characteristics of biomass-pyrogenic smoke-derived dissolved organic matter on the surface of ferrihydrite [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5422−5434.

生物质热解烟雾衍生 DOM 在水铁矿表面的分子分馏特性

姚舒馨 [1],钟寅华 [1],徐忆欣 [1],张慧颖 [1],陈卫锋 [2*],倪进治 [1,2],魏 然 [1,3] (1.福建师范大学地理科学学院,福建 福州 350007；2.福建师范大学地理研究所,福建省植物生理生态重点实验室,福建 福州 350007；3.福建师范大学,湿润亚热带生态地理过程教育部重点实验室,福建 福州 350007)

摘要：为探明生物质热解烟雾衍生的溶解性有机质(BSDOM)在水铁矿上的分馏特征及机制,本研究选取 3 种生物质来源(杉木、水稻秸秆和苜蓿)的 BSDOM 开展水铁矿吸附实验,通过紫外、红外和三维荧光光谱等技术分析了分馏前后溶液中 BSDOM 的有机组成和分子变化特征.研究发现 BSDOM 主要由类蛋白物质(57%~75%)构成,吸附机制以阳离子−π 相互作用为主.分子量大、高芳香性物质更易吸附在水铁矿上,且多酚类物质优先被吸附.酸性条件可增强水铁矿与 BSDOM 之间的阳离子−π 相互作用和配体交换,有利于吸附.而在高 pH 值(10.0~12.0)下,多酚类和短波类蛋白物质的吸附比增加,归因于氢键作用,长波类蛋白物质和类腐殖酸的吸附比降低是由于静电斥力的增强.本研究从分子角度揭示了 BSDOM 在水铁矿表面的分馏特征,有助于深入了解 BSDOM 在地表环境中的跨介质环境行为.

关键词：生物质热解烟雾衍生的溶解性有机质；水铁矿；分子分馏；有机组分；pH 值
中图分类号：X51 **文献标识码**：A **文章编号**：1000−6923(2025)10−5422−13

Molecular fractionation characteristics of biomass-pyrogenic smoke-derived dissolved organic matter on the surface of ferrihydrite.

YAO Shu-xin[1], ZHONG Yin-hua[1], XU Yi-xin[1], ZHANG Hui-ying[1], CHEN Wei-feng[2*], NI Jin-zhi[1,2], WEI Ran[1,3] (1.School of Geographical Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China；2.Institute of Geography, Fujian Provincial Key Laboratory for Plant Eco-physiology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China；3.Key Laboratory for Humid Subtropical Eco-Geographical Processes of the Ministry of Education, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5422~5434

Abstract：In order to explore the fractionation characteristics and mechanisms of biomass-pyrogenic smoke-derived dissolved organic matter (BSDOM) on ferrihydrite, this study selected BSDOM derived from three biomass sources (fir-wood chips, rice straw, and alfalfa) to investigate its adsorption on ferrihydrite. The organic compositions and molecular variations of BSDOM in the solution before and after fractionation were characterized using ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and three-dimensional excitation-emission matrix (3D-EEM) fluorescence spectroscopy. The results indicated that BSDOM primarily consisted of protein-like substances(57%~75%), with cation-π interactions identified as the dominant adsorption mechanism. High molecular weight and highly aromatic compounds exhibited stronger adsorption affinity to ferrihydrite, with polyphenols being preferentially adsorbed. The results demonstrated that acidic conditions enhanced cation-π interactions and ligand exchange between ferrihydrite and BSDOM, thereby promoting adsorption. At high pH(10.0~12.0), the adsorption of polyphenols and short-wave protein-like substances increased, likely due to hydrogen bonding. In contrast, the adsorption of long-wave protein-like substances and humic-like substances decreased, primarily because of increased electrostatic repulsion. This study elucidates the fractionation characteristics of BSDOM on ferrihydrite surfaces at a molecular level, providing insights into the cross-media environmental behavior of BSDOM in surface environments.

Key words：biomass-pyrogenic smoke-derived dissolved organic matter；ferrihydrite；fractionation；organic components；pH

由于全球植被大火(如:森林大火、草原大火)的频发以及农林废弃物的肆意焚烧,大量生物质被燃烧并向大气中排放烟雾衍生的溶解性有机质,即生物质热解烟雾衍生的溶解性有机质(BSDOM).它们是大气气溶胶的重要组成部分[1-2],显著影响着大气环境质量[3-5].因此,目前关于 BSDOM 的研究集中于其在大气中的环境行为和效应(如:引起严重的雾霾天气,载带有毒有机化合物迁移,对太阳辐射的吸收

收稿日期：2025−03−10
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42077130);福建省自然科学基金资助项目(2024J01447)
* 责任作者, 副研究员, fengweichen1986@163.com

作用).然而,大气环境并非BSDOM的最终归宿,全球每年约有 0.31×10^{12}~0.95×10^{12}kg 的 BSDOM 沉降到地表环境(土壤和水体环境)中,使得地表环境成为 BSDOM 的最终归宿地[6-8].进入地表的 BSDOM 必然与广泛存在的矿物发生相互作用.一方面,BSDOM 与矿物发生作用能够影响矿物介导的污染物的环境行为和风险.例如,研究表明,BSDOM 能够通过静电相互作用、阳离子桥接作用、配体交换等机制与土壤胶体(含有矿物胶体)相互作用,改变胶体的表面性质,从而影响土壤胶体对 Cd^{2+}离子的吸附能力,提升土壤胶体介导的 Cd^{2+}在地表环境中的的迁移潜力[9].另一方面,BSDOM 与矿物相互作用可以影响其自身的矿化,从而影响碳的生物地球化学循环.因此,明确 BSDOM 与矿物的相互作用特征,对于全面准确认识BSDOM跨介质环境行为及其环境风险具有重要的指导意义.

水铁矿是一种结晶度较差的(氢)氧化铁纳米矿物,具有粒径小(3~6nm)、比表面积大、反应活性高等特点[10-11],广泛分布在地表环境中,对 DOM 和污染物都具有较强的吸附亲和力[12-14].水铁矿作为 DOM 的吸附剂,可导致其分子分馏(选择性吸附)[15-17],这一过程对全球碳循环和污染物的环境行具有重要意义. DOM 在水铁矿上的吸附机理主要包括静电相互作用、内层络合、氢键、阳离子桥接和配体交换等[18-20],这些机制可能在DOM和水铁矿之间诱导不同的结合亲和力,最终导致 DOM 的分馏[21-22].研究表明,芳香族和类木质素类分子更易被水铁矿吸附[20],而含有高度不饱和结构或含氧官能团较多(如羰基和羧基)的 DOM 组分对氧化铁表现出更强的亲和力,含氧基团较少的化合物则优先保留在溶液中[14].另有研究表明,水铁矿胶体对高分子量天然 DOM 组分(>1kDa)的吸附能力更强,导致残留天然DOM溶液的芳香性增强[23].因此, DOM的组分及其理化性质显著影响其在水铁矿表面的分子分馏行为[22].BSDOM与天然DOM一样,含有大量活性官能团,可在水铁矿表面发生分馏并形成有机质-矿物复合体.然而,BSDOM 的分子组成与天然 DOM 存在显著差异,如芳香性较低、极性较高、分子量较小且类蛋白物质占比更高[24],从而导致其分馏行为不同.此外,BSDOM 的性质受生物质来源和燃烧温度的影响:木本植物衍生的 BSDOM 比草本植物衍生的 BSDOM 芳香性更低、极性更高、类蛋白物质更多.而燃烧温度升高会进一步降低木本 BSDOM 的分子量并增加草本BSDOM的类蛋白物质含量[25].虽然 BSDOM 在黏土矿物上的分馏机制(如氢键、疏水相互作用和孔隙填充效应)已有研究[26],但其在水铁矿上的分馏特征尚不明确.

因此,本研究以环境中广泛存在的水铁矿作为吸附剂,选择杉木、水稻秸秆和苜蓿 3 种不同类型的生物质,分别代表森林火灾、作物秸秆焚烧和草原大火中产生的 BSDOM 来源,在 600°C 下燃烧制备 BSDOM.同时,利用紫外-可见光谱(UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC)等光谱分析方法对 BSDOM 的性质(包括芳香性、官能团和分子大小)和有机成分进行分析.首先进行批量吸附实验,探究水铁矿对不同 BSDOM 的吸附能力;其次,结合多种光谱手段(UV-Vis、FTIR 和 EEM-PARAFAC)对分馏前后 BSDOM 溶液性质差异进行分析,阐明 BSDOM 在水铁矿表面的分子分馏特征及组分变化;最后,探讨溶液 pH 值对 BSDOM 在水铁矿表面吸附和分馏的影响.研究结果对于深入理解 BSDOM 地表环境过程以及评估 BSDOM 跨介质环境风险具有重要意义.

1　材料与方法

1.1　水铁矿与 BSDOM 的制备

水铁矿由 Fe^{3+}化学沉淀法制得[27],将 40.4g $Fe(NO_3)_3\cdot9H_2O$ 溶解在 800mL 去离子水中,使用 NaOH 将溶液 pH 值调节至 7.0~8.0,剧烈搅拌 2h,待悬浮液沉淀过夜(放置一晚)后,将透明的上清液虹吸去除,把剩余的悬浮液转移至透析袋中,放在去离子水中透析,每日更换数次去离子水,直到透析浴的电导率稳定.最后对样品进行冷冻干燥,收集后使用玛瑙研钵研磨成粉,以待使用.使用傅里叶变换红外光谱仪(Nexus 460)、X 射线衍射仪分析(Smart Lab-SE)、比表面积分析仪(ASAP 2460)和 Zeta - Plus 电位分析仪(Zetasizer nano ZS90)对水铁矿的官能团类型、晶体结构、比表面积和等电点(pH_{PZC})进行表征.水铁矿的 x 射线衍射(XRD)如图 1(a)所示,在 2θ=35°和 62°处有 2 个峰,证实了水铁矿的双线结构[28].水铁矿的红外光谱(FTIR)结果如图 1(b)所示,在 3410 和 1620cm^{-1} 附近的振动分别与表面-OH 基团

的伸缩振动和弯曲振动有关[23],而在 1385cm^{-1} 附近的振动与制备水铁矿时所用试剂含 NO_3^- 有关[29-31],710cm^{-1}的伸缩振动和600,460cm^{-1}附近的振动则与 Fe−O 键有关[32-33].水铁矿的化学成分、比表面积(SSA)、等电点 (pH_{PZC})见表 1.

表 1 水铁矿的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of ferrihydrite

名称	化学成分	SSA (m^2/g)	pH_{PZC}
水铁矿	$Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$	283.5	8.6

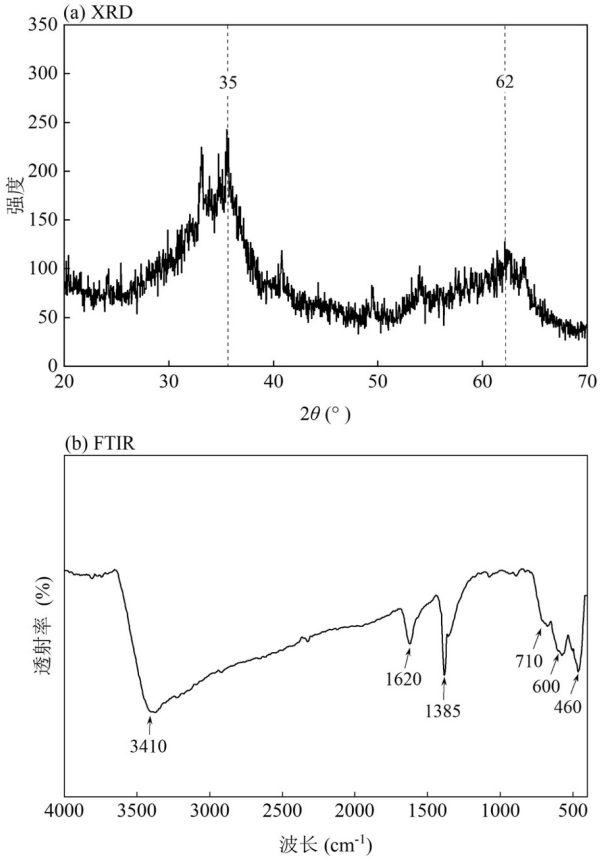


图 1 水铁矿的 XRD 和 FTIR 图

Fig.1 XRD and FTIR spectra of ferrihydrite

选取杉木屑、水稻秸秆和苜蓿作为生物质原料制备 BSDOM.将原料切割至<1cm 的长度,再用超纯水洗涤,并在 80℃下烘干.每种原料称取 100g 左右放至管式电子炉(O−KTF 1200)中,以空气为载气,气体流速为 0.5L/min,加热速率为 20℃/min,在 600℃燃烧 3h.燃烧过程中产生的烟雾首先通过未装溶液的缓冲玻璃瓶,再通过装有 0.5L 超纯水的玻璃瓶中,2 个玻璃瓶均放置在冰水浴中以冷却烟雾.燃烧完成后,对收集的溶液进行水浴超声 30min (100W),以促进非水溶性颗粒物中的 DOM 溶解.最后使用孔径为 0.45μm 的滤膜过滤溶液,滤液即为 BSDOM 溶液[24,34].采用 TOC 分析仪(Shimadzu)测定 BSDOM 溶液中 DOC 浓度(mg/L),每个样品设置 3 个平行.杉木、水稻秸秆和苜蓿来源的 BSDOM 分别被命名为 FF−DOM、FR−DOM、FA−DOM.

1.2 吸附实验

通过批量吸附实验,得到 BSDOM 在水铁矿上的吸附等温线.首先,在 40mL 离心瓶中加入 0.1g 水铁矿和 20mL 的超纯水,在恒温 25℃,200r/min 的条件下振荡 24h.之后使用 NaOH 或 HCl 溶液将其 pH 值调至(6.0±0.2),再次放入振荡箱恒温振荡 24h,重复数次,直至溶液 pH 值稳定.再分别加入 20mL 不同 DOC 浓度(2~50mg/L)BSDOM 溶液(pH:(6.0±0.2)).离心瓶在恒温 25℃和 200r/min 的条件下振荡 24h 并重复调节 pH 值直至稳定在(6.0±0.2).之后在恒温振荡箱中连续振荡 72h.振荡结束后,将样品从振荡箱中取出,以 8000r/min 离心 15min.振荡完成后,测定溶液的 pH 值,并取上清液过 0.45μm 的滤膜,滤液中 BSDOM 的 DOC 浓度采用 TOC 分析仪(Shimadzu)测定.样品的每种浓度设置 3 个重复,同时设置不添加水铁矿的空白对照.此外,对提取的滤液进行紫外和荧光光谱检测,剩余固体冷冻干燥后用于红外光谱分析.

此外,还研究了不同 pH 值条件下水铁矿对 BSDOM 的吸附.使用初始 DOC 浓度为 25mg/L 的 BSDOM 和 5 个不同的 pH 值(4.0、6.0、8.0、10.0 和 12.0),实验过程与批量吸附等温线实验相同.吸附平衡后,测定 BSDOM 的 DOC 浓度、溶液 pH 值以及荧光和紫外光谱.每个设计共设 3 个重复样品.

1.3 紫外光谱分析

采用紫外−可见光谱仪(Shimadzu)对吸附前后 BSDOM 溶液进行分析.为避免内滤效应[24-25],在分析前,将 BSDOM 溶液的 DOC 浓度稀释至 10mg/L 以下.同时,以超纯水为背景溶液.紫外−可见光谱仪的扫描波长为 190~800nm,光程距离为 1cm,扫描间隔为 0.5nm.通过紫外−可见光谱计算可得到吸收系数(a_m, m^{-1})、含氮化合物指数(A_{220}/A_{254})、芳香度指数($SUVA_{254}$,L/(mg·m))和分子大小指数($S_{275\sim295}$)[25,35].$SUVA_{254}=a_{254}/C_{DOC}$, C_{DOC}(mg/L)为 BSDOM 溶液的

DOC 浓度;$SUVA_{254}$ 与 DOM 芳香度呈正相关[24,36];$A_{220}/A_{254}=a_{220}/a_{254}$,其值随着含氮有机质的增加而增加[37-38].$S_{275\sim295}$ 为在波长 275~295nm 范围内对指数吸收系数进行线性拟合得到的光谱斜率,$S_{275\sim295}$ 值越高,表明其分子量越小[36,39].

1.4　三维荧光和 EEM−PARAFAC 分析

在荧光测定前,将 BSDOM 溶液的 DOC 浓度稀释至 10mg/L 以下,以去除内滤效应[40-42],用荧光光谱仪(Hitachi)测量 BSDOM 溶液.荧光扫描参数设置:200~550nm 激发波长(E_x),扫描间隔 5nm;220~600nm 发射波长(E_m),扫描间隔 2nm;激发和发射狭缝宽度固定为 10nm;光电倍增管探测器电压固定在 640V.同时,以超纯水为背景进行拉曼校正,以消除拉曼散射效应[40,43].荧光数据的 EEM−PARAFAC 分析在 MATLAB R2020a 中使用 DOMFluor 工具箱进行分析[44].通过拆半分析、残差分析和目视检查等方法确定正确的荧光组分数量[45].采用非负性约束进行 PARAFAC 建模,分析过程中未发现异常样品[46].最终从 180 个 BSDOM 样品中提取 4 种荧光组分(C1~C4).采用最大荧光强度作为各荧光组分的代表值,各荧光组分的最大荧光强度在 4 种有机组分的最大荧光强度的总和中的占比,即为各荧光有机组分的相对丰度.此外,通过荧光光谱得到 BSDOM 的 HIX 指数,该指数常用于指示物质的腐殖化程度,其值越大,腐殖化程度越高[42].HIX 值为当 E_x=254nm 时,E_m 分别为 434~480nm 区域积分值与 300~346nm 区域积分值的比值[47].

1.5　红外光谱分析

使用傅里叶变换红外光谱仪(Nexus 460)对 BSDOM、原始水铁矿和吸附 BSDOM 后的水铁矿进行了化学基团的测定.扫描波长范围为 400~4000cm^{-1},分辨率为 4cm^{-1},扫描频率为 32 次.测定前,将样品冷冻干燥后磨碎,然后按 1:100 的质量比与干燥的溴化钾在玛瑙研钵中进行混合并研磨,在 2T 的压力下压片 30s,形成透明无杂质的薄片,用于红外光谱扫描.

1.6　数据分析

BSDOM 在水铁矿上的吸附数据采用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型进行拟合[23,48-49]. Freundlich 模型和 Langmuir 模型分别如式(1)(2)所示:

$$Q=K_F\cdot C^n \quad (1)$$

式中:K_F 是 Freundlich 亲和力系数,mg^{1-n}L^n/g;n 是 Freundlich 线性指数,无单位;Q 是吸附平衡后水铁矿上 BSDOM 吸附的 DOC 量,mg/g;C 是吸附平衡后溶液中 BSDOM 的 DOC 浓度,mg/L.

$$Q=(Q_{max}\cdot K_L\cdot C)/(1+K_L\cdot C) \quad (2)$$

式中:Q_{max} 为 Langmuir 模型的最大吸附量, mg/g;K_L 为 Langmuir 吸附常数,L/mg;Q 和 C 见式(1).

本研究采用 SPSS 27.0 软件对数据进行差异性分析和显著性分析.

2　结果与讨论

2.1　BSDOM 的性质特征

不同 BSDOM 的光谱指数(芳香性指数、分子量指数和含氮指数)如图 2 所示.BSDOM 中含氮物质越多,A_{220}/A_{254}(含氮指数)越大[37-38].由图 2(a)可以看出,不同生物质来源的 BSDOM 含氮物质的含量不同,顺序为 FA−DOM>FF−DOM>FR−DOM.在图 2(b)中,不同生物质来源的 BSDOM 的 $SUVA_{254}$ 值越高,说明其芳香性越高[24-25].不同生物质来源的 BSDOM 芳香性表现为 FF−DOM>FR−DOM>FA−DOM.$S_{275\sim295}$ 值常用于表征 BSDOM 的分子量,其值越大,分子量越小[39,41-42].如图 2(c)所示,3 种 BSDOM 的 $S_{275\sim295}$ 值相同,说明不同生物质类型对 BSDOM 的分子量无显著影响.BSDOM 的腐殖化程度越高,其 HIX 数值越大[50].由图 2(d)可知,3 种 BSDOM 的 HIX 数值无显著差异,说明在实验条件下生物质类型对其腐殖化程度影响有限.这可能是由于高温燃烧促使有机物充分热解,导致不同生物质来源 BSDOM 的分子组成趋于均质化,从而弱化了生物质类型对 HIX 的影响[51].

图 3(a)~(d)为通过 EEM−PARAFAC 分析得到的四种组分的荧光特性.如图所示, C1 的主峰位于 E_x/E_m:215~225nm/305~315nm 处,代表多酚类物质[50].C2 的主峰位于 E_x/E_m:270~280nm/310~320nm 处,代表类蛋白物质[52-53].C3 的主峰位于 E_x/E_m:290~300nm/370~380nm 处,次峰位于 E_x/E_m:230~240nm/370~380nm 处,该组分代表类蛋白物质[54-55].C3 的荧光峰位置相比于 C2 发生了红移,这可能是由于 C3 具有较高的芳香性、疏水性和更大的分子量[56-57]. C4 的主峰位于 E_x/E_m: 320~330nm/ 410~420nm 处,代表类腐殖酸物质[45,58].其次峰位于 E_x/E_m:240~250nm/

410~420nm 处,代表典型的类富里酸物质[59].由于 E_x/E_m:320~330nm/410~420nm 处的荧光强度明显大于 E_x/E_m:240~250nm/410~420nm 处的荧光强度,因此将 C4 归为类腐殖酸物质.这些结果表明, BSDOM 由多酚类物质、类蛋白物质和类腐殖酸物质组成.4 种组分的相对丰度如图 3(e)所示,从原料类型来看, FA−DOM 与其他 2 种 BSDOM 所含物质含量差异较大.FA−DOM 是 3 种 BSDOM 中 C3 组分含量最高,占总组分的 29%,但其 C1 组分含量最低,占总组分的 16%.而在 FF−DOM 和 FR−DOM 中,C2 组分含量最高,分别占总组分的 69%和 56%,C4 组分含量最低,分别占总组分的 4%和 10%.总体而言,BSDOM 主要由多酚类和类蛋白物质组成,且有机组分含量与生物质类型有关,这与前人的研究结论一致[24-25].

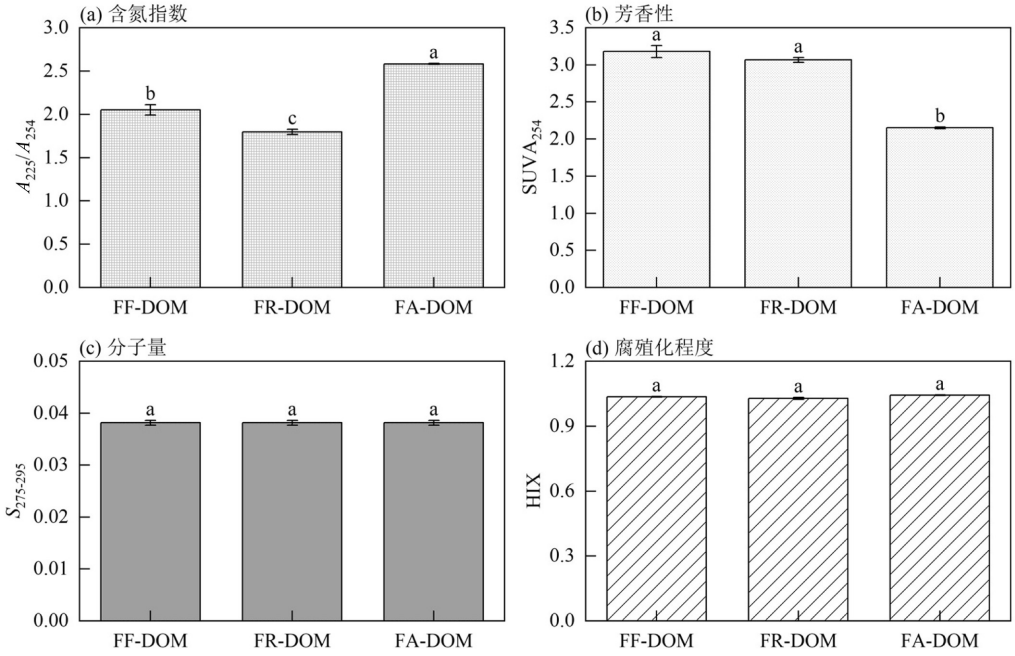
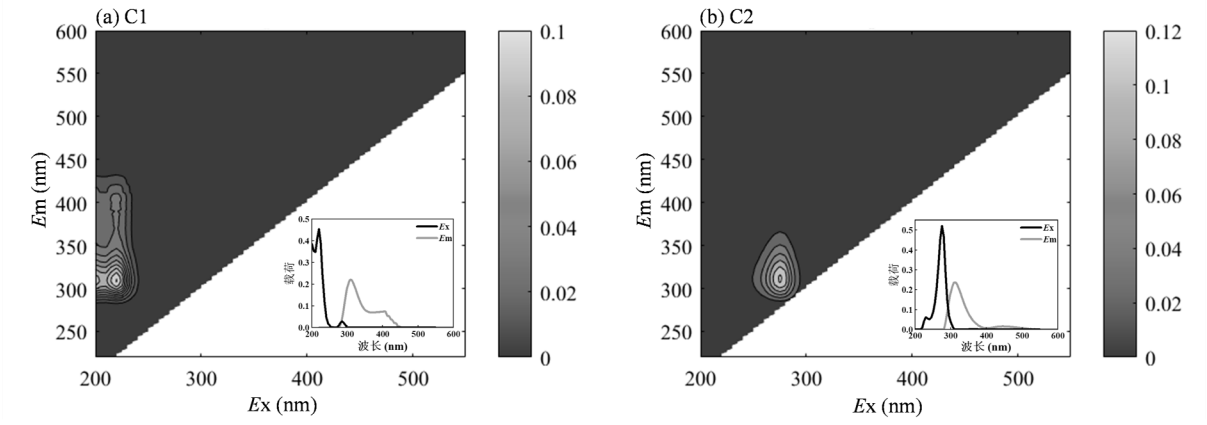


图 2 BSDOM 的紫外光谱指数

Fig.2 UV−vis spectral indices of BSDOM

不同小写字母表示 3 种 BSDOM 的紫外光谱指数之间存在显著性差异

图 3(f)为 BSDOM 的红外光谱图,展示了 3 种 BSDOM 中官能团的存在情况.如图所示,所有 BSDOM 都具有−OH/−NH_2(3300~3400cm^{-1})、脂肪族的 C−H(~2900cm^{-1})、−C=O(~1700cm^{-1})、芳环 C=C(~1600cm^{-1})和 C−O−C/C−O(900~1250cm^{-1})基团[60-62].此外,FF−DOM 和 FR−DOM 中−OH/−NH_2(3300~3400cm^{-1})和芳环 C=C(~1600cm^{-1})伸缩振动强于 FA−DOM,说明 BSDOM 的化学基团特征与原料类型有关.综上所述,不同 BSDOM 具有不同的性质(芳香性和化学基团)和有机成分(含氮物质含量和荧光组分丰度),这可能对其在水铁矿上的分馏行为产生影响.



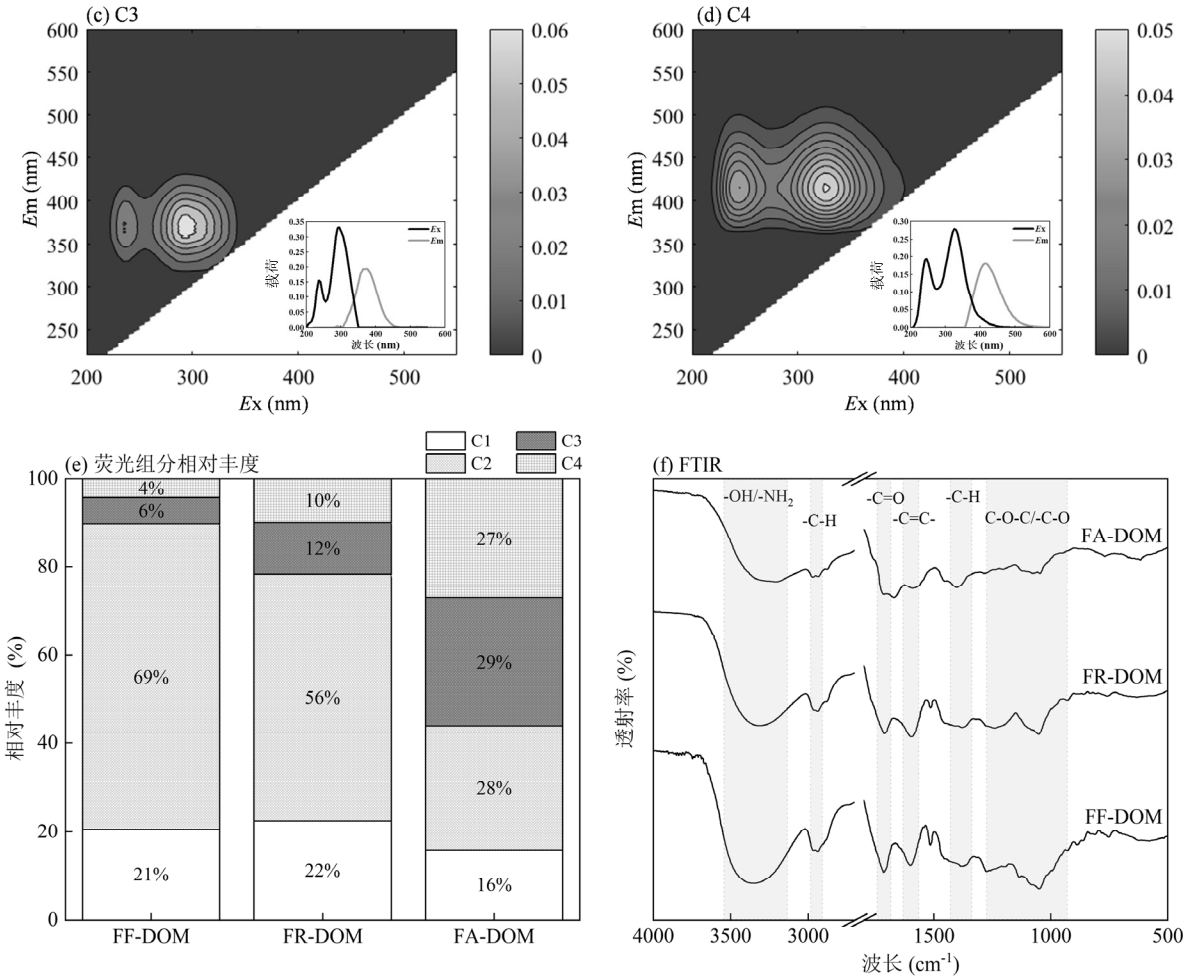


图 3　BSDOM 中 4 种荧光组分的光谱与载荷图、相对丰度及其官能团组成

Fig.3　Fluorescence spectra, loading plots, relative abundance of four BSDOM components and FTIR spectra of BSDOM

2.2　BSDOM 在水铁矿表面的吸附

BSDOM 在水铁矿上的吸附等温线如图 4 所示.在初始 DOC 浓度为 10~30mg/L 时,水铁矿能吸附 3 种 BSDOM,但在低 DOC 浓度(2~5mg/L)和高 DOC 浓度(40~50mg/L)时,水铁矿能仅吸附 FF−DOM 和 FR−DOM.吸附等温线分别用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型进行.经拟合后发现,FF−DOM 和 FR−DOM 在水铁矿上的吸附数据仅适用于 Freundlich 模型.此外,FA−DOM 在水铁矿上的吸附数据两种模型均无法拟合.由表 2 可以看出,用 Freundlich 模型可以很好地拟合 FF−DOM 和 FR−DOM 在水铁矿上的吸附数据,R^2>0.9 且 n 值接近或>1.0.结果表明,FF−DOM 和 FR−DOM 在水铁矿上的吸附为多层吸附[63-65].DOM 分子之间的相互作用和生物质类型是影响 BSDOM 在水铁矿上吸附的重要因素.由表 1 可知,水铁矿的 pH_{PZC} 为 8.6,当溶液 pH 值为 6.0 时,其表面带正电荷.同时,FF−DOM 和 FR−DOM 因富含羧基(−COOH),其在 pH=6.0 条件下完全解离为带负电的−COO^-,使得 BSDOM 整体显负电性.此时,水铁矿表面的正电荷区域可通过静电作用吸引 BSDOM 中的−COO^-.此外,水铁矿表面的铁离子可以通过阳离子−π 键与有机质中的芳香环结构相互作用[66].因此,静电相互作用和阳离子−π 相互作用是水铁矿吸附 FF−DOM 和 FR−DOM 的主要机制.由图 4 可知,水铁矿对 FF−DOM 的吸附等温线位于 FR−DOM 之上,说明水铁矿对 FF−DOM 的吸附能力大于 FR−DOM,这可能是由于 FF−DOM 芳香性较高,具有更稳定的 π 电子体系,与水铁矿之间的阳离子−π 相互作用更强.而 FA−DOM 具有较高含量的氨基(−NH_2)[67],当 pH 值为 6.0 时,氨基主要以质子化形式(−NH_3^+)存在,且其含量超过羧基,导致 FA−DOM 整体带正电荷.这使得 FA−DOM 与水铁矿表面的正电荷之间产生静电斥力,不利于水铁矿吸附 FA− DOM.因此,阳离子−π 相互作用是水铁矿吸附 BSDOM 的

主要机制.

表 2 分馏实验 Freundlich 模型的拟合参数

Table 2 The fitting parameters from Freundlich model of fractionation experiment

BSDOM	Freundlich 模型		
	K_F[(mg^{1-n} · L^n)/g]	n	R^2
FF-DOM	0.0796	1.2148	0.9724
FR-DOM	0.1151	1.0236	0.9579
FA-DOM	-	-	-

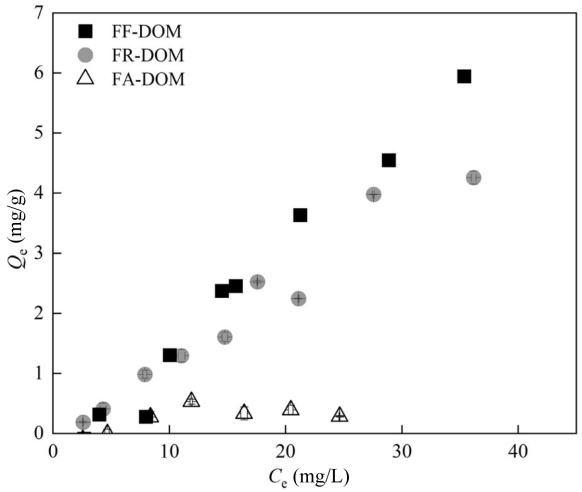


图 4 不同 BSDOM 在水铁矿上的吸附等温线

Fig.4 The adsorption isotherms of various BSDOM on ferrihydrite

总体而言,FF-DOM 和 FR-DOM 在水铁矿上的吸附量随着 DOC 浓度增加而增加,水铁矿对 FF-DOM 的吸附能力略高于 FR-DOM,且远高于 FA-DOM.结果表明,水铁矿对木质-BSDOM (FF-DOM)和秸秆-BSDOM(FR-DOM)的吸附能力显著高于高岭土和蒙脱土[26].具体而言,水铁矿的吸附量分别为 0.28~5.95mg/g(木质-BSDOM)和 0.19~4.26mg/g(秸秆-BSDOM),而高岭土(木质:0~0.36mg/g;秸秆:0.1~1.18mg/g)和蒙脱土(木质:0.16~1.15mg/g;秸秆:0.15~1.04mg/g)的吸附量较低.这种差异可能与矿物的比表面积有关.如表 1 所示,水铁矿的比表面积为 283.5m^2/g,分别是高岭土(约 15.8 倍)和蒙脱土(约 4.5 倍)比表面积的数倍[26].较大的比表面积使水铁矿具有更多的活性位点和更高的反应性,从而能够吸附更多的 BSDOM.对于 FA-DOM,水铁矿上的吸附量(0.26~0.52mg/g)高于高岭土(0~0.62mg/g),但低于蒙脱土(0.26~1.3mg/g).这一差异可能与矿物表面电荷特性和吸附机制有关:在 pH 值为 6.0~7.0 时,水铁矿表面带正电荷,与带正电的 FA-DOM 产生静电斥力,从而限制了吸附;而蒙脱土表面带负电荷,可以通过静电相互作用和孔隙填充作用增强对 FA-DOM 的吸附[68].相比之下,高岭土则由于疏水位点和孔隙填充位点较少,其吸附能力最弱.

2.3 分馏对 BSDOM 分子性质和组分的影响

如图 5(a)所示,当 DOC 浓度从 2mg/L 增加到 10mg/L 时,BSDOM 的 $SUVA_{254}$ 值增加或略有变化,而当 DOC 浓度从 10mg/L 增加到 50mg/L 时, $SUVA_{254}$ 值显著降低,说明在高 DOC 浓度时, BSDOM 的高芳香物质在水铁矿上的吸附率大于在低 DOC 浓度时的吸附率.这可能是因为在低 DOC 浓度下,低芳香性物质上的-COOH 基团会与水铁矿表面的-OH 基团发生配体交换,形成稳定的络合物[68].然而,在高 DOC 浓度下,具有较大 π 电子云的高芳香性物质可以通过阳离子-π 相互作用吸附到水铁矿表面,成为主要的吸附机制.因此,BSDOM 在水铁矿上的吸附可能导致溶液中芳香族化合物和非芳香族化合物的分馏[14],导致吸附后溶液 $SUVA_{254}$ 值降低.由图 5(b)可以看出,当 DOC 浓度在 2~15mg/L 时,BSDOM 的 $S_{275\sim295}$ 值持续升高,但随着 DOC 浓度从 15mg/L 持续增加到 50mg/L 时, BSDOM 的 $S_{275\sim295}$ 值基本保持不变.结果表明,在低 DOC 浓度(2~15mg/L)下,分子量较大的 BSDOM 倾向于吸附在水铁矿上,但在高 DOC 浓度(15~50mg/L)下,DOM 的分子大小对 BSDOM 在水铁矿上的吸附无显著影响.这可能是由于分子量较大的 BSDOM 具有高芳香性和大量官能团(如芳香族、苯酚等)的特征,这些官能团可以强烈竞争水铁矿表面的吸附位点,从而增强水铁矿对其的吸附能力[23].但随着 DOC 浓度的增加,水铁矿表面的吸附点位达到饱和,因此,在高 DOC 浓度下,水铁矿吸附后 BSDOM 的 $S_{275\sim295}$ 值基本保持不变.如图 5(c)所示,从总体而言,3 种 BSDOM 的 HIX 值依次为:FA-DOM>FF-DOM> FR-DOM.与原始 DOM(图 2)相比,BSDOM 的 HIX 值无明显变化,说明水铁矿吸附后,DOC 浓度的变化对 BSDOM 的腐殖化程度无显著影响.综上所述, BSDOM 在水铁矿上的分馏主要受其芳香性和分子量的影响,分子量大、高芳香性物质优先吸附在水铁矿上[69-71].这一规律与 BSDOM 在黏土矿物(如高岭土、蒙脱土)上的吸

附行为相似[26],进一步表明有机质的结构特性是控制其在矿物表面吸附的关键因素.

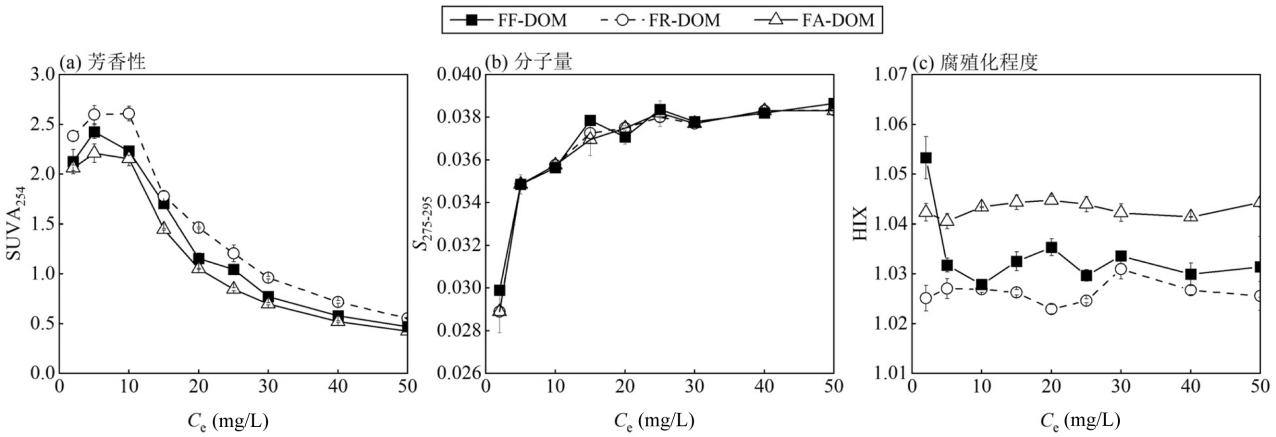


图 5　BSDOM 在水铁矿表面分馏后紫外光谱指数随 DOC 浓度增加而变化

Fig.5　UV−vis spectral indices of BSDOM in solution varying with the increasing DOC concentration after ferrihydrite adsorption

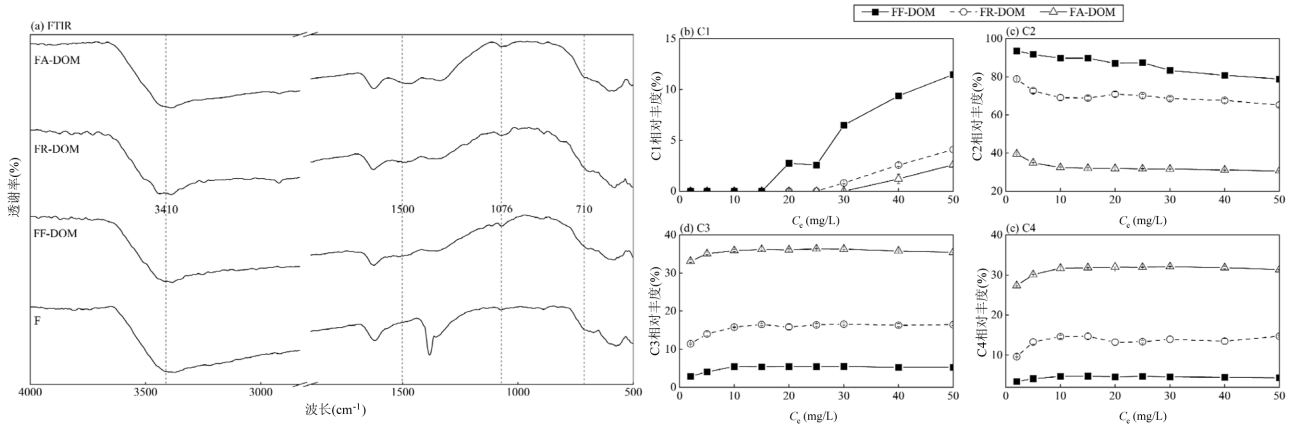


图 6　水铁矿吸附 BSDOM 前后的 FTIR 光谱及 BSDOM 的荧光组分丰度变化

Fig.6　FTIR spectra of ferrihydrite and changes in fluorescence component abundance of BSDOM before and after BSDOM adsorption

图 6(a)展示了水铁矿吸附 BSDOM 前后官能团的变化情况.如图所示,水铁矿吸附后,在 1500cm^{-1} 附近出现新的特征吸收峰,可能与芳环 C=C 伸缩振动有关,表明 BSDOM 中的芳香族组分被水铁矿吸附.而 C−O 伸缩振动峰从 1076cm^{-1} 红移至 1066cm^{-1},且 710cm^{-1} 处的 Fe−O 弯曲减弱,说明 BSDOM 的含氧官能团可能通过配体交换与水铁矿的表面位点发生反应[72].此外,水铁矿吸附 BSDOM 后,3410cm^{-1} 处的−OH 伸缩振动峰发生偏移,表明 BSDOM 与水铁矿之间发生了氢键作用[73].

图 6(b)~(e)展示了随着 DOC 浓度的增加,水铁矿吸附后 BSDOM 呈现出不同的组分分馏行为.如图所示,当 DOC 浓度>25mg/L 时,水铁矿吸附后,BSDOM 中多酚类物质(C1)丰度随着 DOC 浓度的增加而升高.当 DOC 浓度为 2~10mg/L 时,水铁矿吸附后,BSDOM 中短波类蛋白物质(C2)丰度持续降低,BSDOM 中长波类蛋白物质(C3)和类腐殖酸(C4)物质丰度持续增高.当 DOC 浓度为 10~50mg/L 时,3 种组分丰度略有下降或保持不变.这一现象主要是由于在低 DOC 浓度下,多酚类物质的酚羟基(Ph− OH)易与水铁矿表面的部分未质子化的 Fe−OH 发生配体交换,从而吸附在水铁矿上.而随着 DOC 浓度的不断增加,水铁矿表面的吸附点位逐渐趋于饱和,各物质之间开始竞争有限的吸附点位.此时,多酚类物质吸附效率受到限制,而长波类蛋白物质和类腐殖酸物质由于分子量较大和结构复杂,使得它们在吸附

过程中面临更大的空间位阻和吸附位点竞争.相比之下,短波类蛋白物质(如类酪氨酸和类色氨酸)因其结构简单和官能团反应活性高,能够更高效地占据水铁矿表面的吸附位点,从而表现出更强的吸附能力.与原始 DOM 相比,水铁矿吸附后 3 种 BSDOM 中多酚类物质(C1)丰度降低,短波类蛋白物质(C2)和类腐殖酸(C4)物质丰度增加,FR-DOM 和 FA-DOM 中长波类蛋白物质(C3)丰度增加,FF-DOM 中长波类蛋白物质(C3)丰度则略有降低,说明不同来源的 BSDOM 在与水铁矿相互作用时表现出不同的吸附行为.水铁矿吸附后,FA-DOM 和 FR-DOM 中各组分占比顺序均为:C2>C3>C4>C1.当 DOC 浓度在 2~30mg/L 时,FF-DOM 中各组分占比顺序与其余 2 种 BSDOM 相同.而当 DOC 浓度在 30~50mg/L 时,FF-DOM 中各组分占比顺序变为: C2>C1>C3>C4,与原始 FF-DOM 中各组分占比顺序相同.结果表明,除了 C1 外,相比于原始 DOM,其余 3 种组分(C2~C4)在 BSDOM 中的相对占比顺序无显著变化,说明 BSDOM 水铁矿上的分馏并未明显影响其类蛋白质和类腐殖酸物质的占比顺序.这与 BSDOM 在黏土矿物表面的分馏存在显著差异:对于木质-BSDOM 和秸秆-BSDOM 而言,类腐殖酸和类富里酸物质是黏土矿物的主要吸附组分;但对于 FA-DOM,黏土矿物则主要通过氢键作用和疏水效应(或孔隙填充效应)优先吸附类蛋白物质和类腐殖酸物质[26].结果表明,多酚类物质(C1)优先吸附在水铁矿上[74].这一现象可能是由于水铁矿表面的-OH 基团可与 BSDOM 中的-COOH 基团发生强烈的配体交换,而多酚类物质中的芳香结构可增加-COOH 基团的电子密度,促进配体交换反应的发生[16,75],从而导致溶液中 BSDOM 多酚类物质丰度降低.

2.4 溶液pH值对BSDOM在水铁矿表面分馏的影响

由图 7(a)可见,当溶液 pH 值为 4.0~12.0 时,水铁矿对 3 种 BSDOM 的吸附量随 pH 值升高而降低.这是由于酸性条件下,水铁矿表面的 Fe-OH 基团会与溶液中的 H^+结合,形成 $Fe-OH_2^+$,水铁矿表面正电荷密度增加[76],其与 BSDOM 之间发生较强的阳离子-π 相互作用,促使 BSDOM 被吸附到水铁矿表面.此外,H 促进 BSDOM 中部分官能团的解离,通过配体交换形成稳定的表面络合物,从而提高吸附量[77].但随着溶液 pH 值不断升高,水铁矿表面带负电荷,活性位点减少,静电斥力导致吸附量持续下降.

如图 7(b)所示,水铁矿吸附后,FF-DOM 和 FR-DOM 的芳香性($SUVA_{254}$ 值)随着溶液 pH 值从 4.0 增加到 8.0 时逐渐降低,说明芳香性物质在水铁矿上的吸附比增高.反之,当溶液 pH 值从 8.0 增加到 12.0 时,其在水铁矿上的吸附比降低.FA-DOM 的 $SUVA_{254}$ 值随溶液 pH 值呈先降低后升高,当 pH 值为 6.0 时,其值最小.由表 1 可知,水铁矿的 pH_{PZC} 为 8.6,当溶液 $pH<pH_{PZC}$ 时,水铁矿带正电荷,且随着溶液 pH 值的升高,BSDOM 的-OH 基团去质子化并带负电荷,其与水铁矿之间的静电引力增强,导致 BSDOM 在溶液中的芳香性降低.而当溶液 $pH>pH_{PZC}$ 时,水铁矿与 BSDOM 之间的静电斥力增强,溶液芳香性增高.从图 7(c)可以看出,随着溶液 pH 值从 4.0 增加到 8.0 时,溶液中 BSDOM 的 $S_{275\sim295}$ 值变化不大,当溶液 pH 值从 8.0 增加到 12.0 时,溶液中 BSDOM 的 $S_{275\sim295}$ 值显著降低,说明溶液中 BSDOM 的分子量增大,较大的 BSDOM 分子的吸附比降低.这可能是因为当 pH>8.0 时,水铁矿表面的负电荷和溶液中阴离子浓度增加,水铁矿对较大的 BSDOM 分子产生更强的静电斥力,使其更难接近水铁矿的吸附位点[78].因此,较小的 BSDOM 分子吸附在水铁矿上.图 7(d)展示了不同溶液 pH 值条件下,水铁矿吸附后溶液中 BSDOM 的腐殖化程度变化.结果表明,FR-DOM 和 FA-DOM 的 HIX 值随 pH 值变化不显著,而 FF-DOM 变化明显,说明生物质来源可能影响 BSDOM 与水铁矿的相互作用.

由图 7(e)~(h)所示,水铁矿吸附后溶液中 BSDOM 的组分丰度呈现出显著的 pH 依赖性.与原始 DOM (图2)相比,吸附后溶液中多酚类物质(C1)丰度普遍降低,其中 FF-DOM 的 C1 丰度随 pH 值升高呈下降趋势,而 FA-DOM 的多酚类物质则完全吸附于水铁矿表面且不受 pH 值的影响.当 pH 值为 4.0~10.0 时,类蛋白物质和类腐殖酸物质(C2~C4)丰度保持相对稳定.但当 pH 值升至 12.0 时,短波类蛋白物质(C2)丰度显著降低,长波类蛋白物质(C3)和类腐殖酸物质(C4)的丰度显著增高.结果表明,在较高的 pH 值条件下,水铁矿对短波类蛋白物质和多酚类物质吸附比增加,而对长波类蛋白物质和类腐殖酸物质的吸附比降低.这是因为高 pH 值条件下水铁矿表面带负电荷,难以与溶液中 BSDOM 的去质子化官能团发生配体交换,吸

附主要依赖氢键或静电相互作用[79].多酚类物质通过未解离的 Ph–OH 与水铁矿 Fe–O 中的氧原子形成弱氢键而被优先吸附.分子量小的短波类蛋白物质则因其较小的空间位阻和–NH_2 的氢键作用而更易被吸附[68].相比之下,大分子量的长波类蛋白物质和富含–OH 基团和–COOH 基团的类腐殖酸物质由于增强的静电斥力和空间位阻效应[65],在高 pH 值条件下更倾向于保留在溶液中.

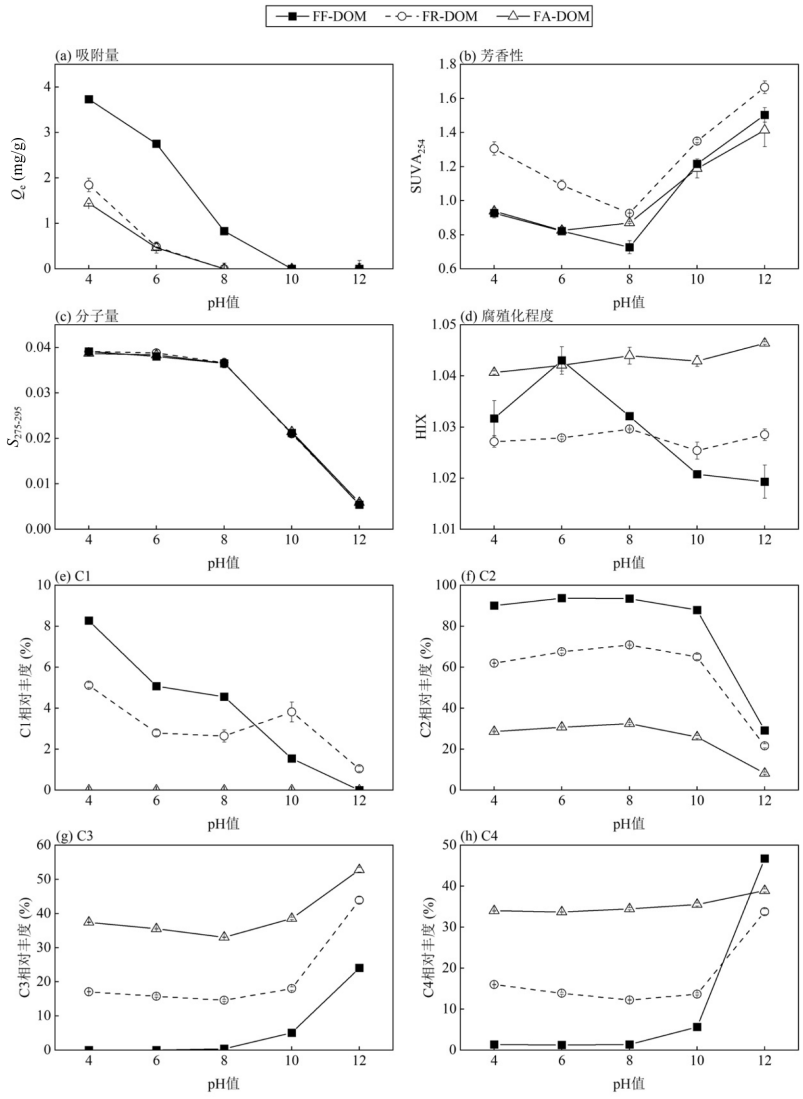


图 7　溶液 pH 值对 BSDOM 在水铁矿上吸附量及溶液中 BSDOM 分子性质与组分丰度的影响

Fig.7　Effects of solution pH on the BSDOM adsorption quantity on ferrihydrite and the molecular properties and component abundances of BSDOM in solution

3　结论

3.1　通过紫外–可见光谱和荧光光谱对 3 种不同生物质来源的 BSDOM 的性质进行分析,3 种 BSDOM 含氮物质的含量大小为 FA–DOM>FF–DOM> FR–DOM, 芳香性大小为 FF–DOM>FR–DOM>FA–DOM. 3 种 BSDOM 的分子量大小和其腐殖化程度均无显著差异.通过 EEM–PARAFAC 分析对 3 种 BSDOM 的荧光物质组成进行鉴定,且 BSDOM 主要以类蛋白物质构成.BSDOM 在水铁矿上的吸附机制主要是阳离子–π 相互作用.

3.2　在水铁矿表面分馏后,溶液中 BSDOM 的 $SUVA_{254}$ 值(芳香性)降低,$S_{275\sim295}$ 值(分子量)增高,表明芳香性高、分子量大的 BSDOM 更倾向于吸附在水铁矿上.水铁矿吸附后,BSDOM 分子组分丰度发生变化,多酚类物质优先被水铁矿吸附.这些都与水

铁矿和BSDOM之间阳离子−π相互作用和各官能团之间的配体交换有关.

3.3 溶液pH值对BSDOM在水铁矿表面分馏行为有显著影响.本研究发现酸性条件更有利于水铁矿对BSDOM的吸附,可以增强BSDOM与水铁矿之间的阳离子−π相互作用和配体交换.在高pH值条件下,非芳香性物质和较小的BSDOM分子的吸附比增强.多酚类和短波类蛋白物质的吸附比增加,这一结果归因于多酚类物质和短波类蛋白质物质与水铁矿之间的氢键作用.而长波类蛋白物质和类腐殖酸的吸附比降低则是两者之间静电斥力的增强所致.

参考文献:

[1] Fan X, Wei S, Zhu M, et al. Comprehensive characterization of humic-like substances in smoke $PM_{2.5}$ emitted from the combustion of biomass materials and fossil fuels [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016,16(20):13321-13340.

[2] Wang Y, Hu M, Lin P, et al. Molecular characterization of nitrogen-containing organic compounds in humic-like substances emitted from straw residue burning [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(11):5951-5961.

[3] David L, Ravishankara A, Brey S, et al. Could the exception become the rule? 'Uncontrollable' air pollution events in the U.S. due to wildland fires [J]. Environmental Research Letters, 2021,16(3):034029.

[4] Nelson J, Chalbot M C G, Tsiodra I, et al. Physicochemical characterization of personal exposures to smoke aerosol and PAHs of wildland firefighters in prescribed fires [J]. Exposure and Health, 2021,13(1):105–118.

[5] Xue C, Krysztofak G, Ren Y, et al. A study on wildfire impacts on greenhouse gas emissions and regional air quality in South of Orléans, France [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024,135:521–533.

[6] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,9(173): 5155-5236.

[7] Kanakidou M, Duce R A, Prospero J M, et al. Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2012,26(3):3026.

[8] Godoy-Silva D, Nogueira R F P, Campos M L A M. A 13-year study of dissolved organic carbon in rainwater of an agro-industrial region of sao paulo state (Brazil) heavily impacted by biomass burning [J]. Science of the Total Environment, 2017,609:476-483.

[9] Chen J, Zhang H, Wei Q, et al. Mobility of water-soluble aerosol organic matters (WSAOMs) and their effects on soil colloid-mediated transport of heavy metal ions in saturated porous media [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,440:129733.

[10] Mallet M, Barthelemy K, Ruby C, et al. Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013,407:95-101.

[11] Sowers T D, Holden K L, Coward E K, et al. Dissolved organic matter sorption and molecular fractionation by naturally occurring bacteriogenic iron (oxyhydr)oxides [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(8):4295-4304.

[12] Antelo J, Fiol S, Perez C, et al. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010,347(1):112-119.

[13] Yang Y, Lohwacharin J, Takizawa S. Hybrid ferrihydrite-MF/UF membrane filtration for the simultaneous removal of dissolved organic matter and phosphate [J]. Water Research, 2014,65:177-185.

[14] Lv 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.

[15] Zhang P, Liu A, 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] 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 L F, Yang Y, Sun K. Co-precipitation triggered molecular fractionation of dissolved organic matter at the ferrihydrite/water interface [J]. Acta Pedologica Sinica, 2022,59(3):767-775.

[17] Wang M, Zhang Q, Lu T, et al. Colloid-mediated transport of tetracycline in saturated porous media: Comparison between ferrihydrite and montmorillonite [J]. Journal of Environmental Management, 2021,299:113638.

[18] Kaiser K, Guggenberger G. Mineral surfaces and soil organic matter [J]. European Journal of Soil Science, 2003,54(2):219-236.

[19] Sodano M, Lerda C, Nistico R, et al. Dissolved organic carbon retention by coprecipitation during the oxidation of ferrous iron [J]. Geoderma, 2017,307:19-29.

[20] Coward E K, Ohno T, Sparks D L. Direct evidence for temporal molecular fractionation of dissolved organic matter at the iron oxyhydroxide interface [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(2):642-650.

[21] Linkhorst A, Dittmar T, Waska H. Molecular fractionation of dissolved organic matter in a shallow subterranean estuary: The role of the iron curtain [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(3):1312-1320.

[22] Wang Y, Zhang Z, Han L, et al. Preferential molecular fractionation of dissolved organic matter by iron minerals with different oxidation states [J]. Chemical Geology, 2019,520:69-76.

[23] Xu H, Ji L, Kong M, et al. Molecular weight-dependent adsorption fractionation of natural organic matter on ferrihydrite colloids in aquatic environment [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,363: 356-364.

[24] Zhang H, Ni J, Wei R, et al. Water-soluble organic carbon (WSOC) from vegetation fire and its differences from WSOC in natural media: Spectral comparison and self-organizing maps (SOM) classification [J]. Science of the Total Environment, 2023,895:165180.

[25] Zhang H, Wu L, Qian W, et al. Spectral characteristics of dissolved organic carbon derived from biomass-pyrogenic smoke (SDOC) in the aqueous environment and its solubilization effect on hydrophobic

organic pollutants [J]. Water Research, 2021,203:117515.

[26] Zhong Y, Cheng Y, Zhang H, et al. Adsorption and fractionation of biomass-burning smoke-derived dissolved organic matters on the surface of clay minerals: Variations of molecular properties and components [J]. Science of the Total Environment, 2024,931:172971.

[27] Grafe M, Eick M J, Grossl P R, et al. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon [J]. Journal of Environmental Quality, 2002,31(4): 1115-1123.

[28] Vaughan G, Brydson R, Brown A. Characterisation of synthetic two-line ferrihydrite by electron energy loss spectroscopy [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2012,371:01207.

[29] Ye C, Ariya P A, Fu F, et al. Influence of Al(III) and Sb(V) on the transformation of ferrihydrite nanoparticles: Interaction among ferrihydrite, coprecipitated Al(III) and Sb(V) [J]. Journal of hazardous materials, 2020,408:124423.

[30] Salama W, Aref E M, Gaupp R. Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015,136:1816-1826.

[31] Jia Y, Xu L, Wang X, et al. Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006,71(7):1643-1654.

[32] Zhao L, Basly P J, Baudu M. Simultaneous adsorption of chromate and arsenate onto ferrihydrite/alginate composite beads: Competition and mechanism [J]. Environmental research, 2024,250:11844.

[33] Li L, Gan D, Du Y, et al. Immobilization and transformation behavior of V(IV) and V(V) by ferrihydrite and lepidocrocite [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025,194:511-522.

[34] Li X, Xiao M, Xu X, et al. Light absorption properties of organic aerosol from wood pyrolysis: Measurement method comparison and radiative implications [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54:7156-7164.

[35] Kida M, Kojima T, Tanabe Y, et al. Origin, distributions, and environmental significance of ubiquitous humic-like fluorophores in Antarctic lakes and streams [J]. Water Research, 2019,163:114901.

[36] Li P, Hur J. Utilization of UV-vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOC) studies: A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2017, 47(3):131-154.

[37] Leenheer J A, Croue J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003,37(1):18A-26A.

[38] Erlandsson M, Futter M N, Kothawala D N, et al. Variability in spectral absorbance metrics across boreal lake waters [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012,14(10):2643.

[39] Xu H, Guo L. Molecular size-dependent abundance and composition of dissolved organic matter in river, lake and sea waters [J]. Water Research, 2017,117:115-126.

[40] He C, He X, Li J, et al. The spectral characteristics of biochar-derived dissolved organic matter at different pyrolysis temperatures [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(5):106075.

[41] Yu M, Hua Y, Sarwar M T, et al. Nanoscale interactions of humic acid and minerals reveal mechanisms of carbon protection in soil [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(1):286-296.

[42] Yu S, Zhang H, Ni J, et al. Spectral characteristics coupled with self-organizing maps analysis on different molecular size-fractionated water-soluble organic carbon from biochar [J]. Science of the Total Environment, 2023,857(P2):159424.

[43] Christensen J, Hansen A, Mortensen J, et al. Characterization and matching of oil samples using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis [J]. Analytical Chemistry, 2005,77(7):2210-2217.

[44] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial [J]. Limnology And Oceanography: Methods, 2008,6(11):572-579.

[45] Gu N, Song Q, Yang X, et al. Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter (DOM) leached from non-point sources in southeastern China [J]. Environmental Pollution, 2020,258:113807.

[46] Huang M, Li Z, Huang B, et al. Investigating binding characteristics of cadmium and copper to DOM derived from compost and rice straw using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional FTIR correlation analyses [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018,344: 539-548.

[47] 周　浩,林跃胜,方凤满,等.水稻土溶解性有机质与 Cu^{2+}络合过程及机制研究 [J]. 农业环境科学学报, 2023,42(5):1071-1081.
Zhou H, Lin Y S, Fang F M, et al. Process and mechanism of complexation of dissolved organic matter(DOM) and Cu^{2+} in paddy soil [J]. Journal of Agro Environment Science, 2023,4(5):1071-1081.

[48] Saidy A R, Smernik R J, Baldock J A, et al. The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide [J]. Geoderma, 2013,209-210:15-21.

[49] Zhang L, Luo L, Zhang S. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2012,406:84-90.

[50] Fan T, Yao X, Sun Z, et al. Properties and metal binding behaviors of sediment dissolved organic matter (SDOM) in lakes with different trophic states along the Yangtze River Basin: A comparison and summary [J]. Water Research, 2023,231:119605.

[51] Chen W, Zhang H, Xu S, et al. New insights into the molecular characteristics-dependent light absorption variation of water-soluble organic matter in biomass burning smoke [J]. Atmospheric Research, 2025,316:107951.

[52] 程　玥,王志耿,代　琴,等.生物质热成烟气溶解性有机质与 Cu^{2+}和 Cd^{2+}的络合特性及机制研究 [J]. 环境科学学报, 2024,44(11):230-243.
Cheng Y, Wang Z G, Dai Q, et al. Binding characteristics and mechanism of biomass burning smoke-derived dissolved organic matter with Cu^{2+} and Cd^{2+} [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024, 44(11):230-243.

[53] Zhou Q, Liu Y, Li T, et al. Cadmium adsorption to clay-microbe aggregates: implications for marine heavy metals cycling [J]. Geochimica ET Cosmochimica Acta, 2020,290:124-136.

[54] Zhou Y, Liu M, Zhou L, et al. Rainstorm events shift the molecular composition and export of dissolved organic matter in a large drinking water reservoir in China: High frequency buoys and field observations [J]. Water Research, 2020,187:116471.

[55] 刘堰杨,秦纪洪,孙 辉.川西高海拔河流中溶解性有机质(DOM)紫外-可见光吸收光谱特征 [J]. 环境科学学报, 2018,38(9):3662-3671.
Liu Y Y, Qin J H, Sun H. UV-vis spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) of the natural alpine rivers in the western Sichuan Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018,38(9): 3662-3671.

[56] 张慧颖,陈卫锋,余姝含,等.不同气氛热解生物炭可溶性有机碳的光谱特征 [J]. 中国环境科学, 2023,43(6):2982-2992.
Zhang H Y, Chen W F, Yu S H, et al. Spectral characteristics of dissolved organic carbon from biochar pyrolysis in different atmospheres [J]. China Environmental Science, 2023,43(6):2982-2992.

[57] Cuss C W, Guéguen C. Determination of relative molecular weights of fluorescent components in dissolved organic matter using asymmetrical flow field-flow fractionation and parallel factor analysis [J]. Analutica Chimica Acta, 2012,733:98-102.

[58] Yang C, Liu Y, Sun X, et al. Characterization of fluorescent dissolved organic matter from green macroalgae (Ulva prolifera)-derived biochar by excitation-emission matrix combined with parallel factor and self-organizing maps analyses [J]. Bioresource Technology, 2019, 287:121471.

[59] Ye Q, Wang Y, Zhang Z, et al. Dissolved organic matter characteristics in soils of tropical legume and non-legume tree plantations [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2020,148:107880.

[60] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003,37(24): 5701-5710.

[61] Harvey O R, Herbert B E, Kuo L J, et al. Generalized two-dimensional perturbation correlation infrared spectroscopy reveals mechanisms for the development of surface charge and recalcitrance in plant-derived biochars [J]. Environmental Science & Technology, 2012,46(19):10641-10650.

[62] Chen W, Wei R, Yang L, et al. Characteristics of wood-derived biochars produced at different temperatures before and after deashing: Their different potential advantages in environmental applications [J]. Science of the Total Environment, 2019,651(P2):2762-2771.

[63] He C, Liu N, Meng W, et al. Characterization of metal-binding behavior of DOM component structure in biochar: Analysis of binding sites, binding sequences and impact pathways [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(5):113861.

[64] Wang J, Zhuang S. Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2017,47(23):2331-2386.

[65] Zaheer Z, AL-Asfar A, Aazam S E. Adsorption of methyl red on biogenic Ag@Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019,283:287-298.

[66] Fang M, Sun Y, Zhu Y, et al. The potential of ferrihydrite-synthetic humic-like acid composite as a soil amendment for metal-contaminated agricultural soil: Immobilization mechanisms by combining abiotic and biotic perspectives [J]. Environmental research, 2024,250:118470.

[67] Zhang H, Wang Z, Dai Q, et al. The heterogenous molecular characteristics of biomass-pyrogenic smoke dissolved organic matters (BPS-DOMs) binding with PAHs: Novel insights from combined analysis of FT-ICR MS and fluorescence variation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025,482:136547.

[68] Philippe A, Schaumann G E. Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: A review [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(16):8946-8962.

[69] Du Y X, Ramirez C E, Jaffé R. Fractionation of dissolved organic matter by co-precipitation with iron: Effects of composition [J]. Environmental Processes, 2018,5(1):5-21.

[70] Sowers T D, Holden K L, Coward E K, et al. Dissolved organic matter sorption and molecular fractionation by naturally occurring bacteriogenic iron (oxyhydr) oxides [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(8):4295-4304.

[71] Suo C, Zhao W, Liu S, et al. Molecular-level insight into the origin-dependent adsorption fractionation of dissolved organic matter on ferrihydrite in aquatic environment: Implications for carbon sink in eutrophic lakes [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,494:152960.

[72] Liu J, Zhu R, Xu T, et al. Interaction of polyhydroxy fullerenes with ferrihydrite: Adsorption and aggregation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018,64(2):1-9.

[73] Hui C, Zhang Y, Ni X, et al. Interactions of iron-based nanoparticles with soil dissolved organic matter: Adsorption, aging, and effects on hexavalent chromium removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,406:124650.

[74] Thomas R, Dominik Z, Harald B, 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.

[75] Bompoti N, Chrysochoou M, Machesky M. Surface structure of ferrihydrite: Insights from modeling surface charge [J]. Chemical Geology, 2017,464:34-45.

[76] Wang Q, Liao Z, Yao D, et al. Phosphorus immobilization in water and sediment using iron-based materials: A review [J]. Science of the Total Environment, 2021,767:144246.

[77] 文帅龙,刘静静,戴家如,等.铁(氢)氧化物介导的溶解性有机质、无机磷的固定及相互作用研究进展 [J]. 湖泊科学, 2022,34(5):1428-1440.
Wen S L, Liu J J, Dai J R, et al. Research progress on iron (hydro) oxide-mediated immobilization and interaction of dissolved organic matter and inorganic phosphorus [J]. Journal of Lake Sciences, 2022, 43(5):1428-1440.

[78] 麦富生,李晓雯,吕 睿,等.水铁矿对土壤溶解性有机质的吸附固持作用 [J]. 农业环境科学学报, 2024,43(3):627-635.
Mai F S, Li X W, Lv R, et al. Adsorption and immobilization effect of ferrihydrite on soil dissolved organic matter [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2024,43(3):627-635.

[79] Gu B, Schmitt J, Chen Z, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models [J]. Environmental Science & Technology, 1994,28(1):38-46.

作者简介：姚舒馨(2000-),女,江苏南京人,福建师范大学硕士研究生,研究方向为污染生态学.发表论文 1 篇.Yao0022777@163.com.