



小分子量腐殖酸氧化还原能力及其氧化还原官能团的分布研究

研究生姓名：杨湔；导师姓名：姜杰 副教授

研究背景

- 腐殖质 (humic substances) 是具有氧化还原活性的有机化合物广泛存在于土壤，水体等自然环境中在生物地球化学循环中扮演重要的角色。
- 腐殖质能够被化学 (H_2) 或微生物还原，还原后腐殖质比原态腐殖酸具有更强的氧化还原能力。还原态腐殖质将电子转移给高价金属氧化物或有机污染物，借此加速或抑制金属离子及污染物的迁移转化。
- 腐殖质的氧化还原能力取决于氧化还原电位分布范围和氧化还原官能团。醌基是腐殖酸最主要的氧化还原官能团。
- 最新研究发现腐殖质的结构是由其中的小分子通过氢键和非共价键，自我装配形成的超分子联合体而非此前所描述的通过紧密卷曲所形成的多聚合分子模型。
- 本研究以标准腐殖酸 (humic acids, HA) 为研究对象借助透析实验分离不同分子量腐殖酸，进一步量化不同分子量腐殖酸氧化还原能力，再结合三维荧光技术检测不同分子量腐殖酸氧化还原官能团特性。建立不同分子量腐殖酸与氧化还原能力之间的关系，全面了解腐殖质作为土壤中最重要电子载体的环境效应。
- 实验设计中透析膜孔径能够匹配土壤环境中的土壤孔径，分离出LMWF直径小于1.25 nm, 能够进入土壤微孔中影响局部土壤的氧化还原电位进一步影响残存在土壤微孔中污染物的迁移和转化。

研究方法

实验材料

标准腐殖酸 Pahokee Peat humic acids Standard (PPHA)

标准腐殖酸 Elliott Soil humic acids Standard (ESHA)

标准腐殖酸 Leonardite humic acids Standard(LHA)

实验方法

- 腐殖酸透析实验
- 微生物/化学还原量化氧化还原能力
- 腐殖酸与不同铁矿物反应确定氧化还原电位范围
- 光谱法表征腐殖酸氧化还原官能团特征



图1 腐殖酸分子分离透析装置

结果与讨论

不同分子量HA氧化还原能力及氧化还原官能团分布研究

选定不同类型的标准腐殖酸Pahokee Peat Humic Acid (PPHA), Elliott Soil Humic Acid Standard (ESHA), Leonardite Humic Acid Standard (LHA)。

研究结果发现所测得腐殖酸样品中，小分子腐殖酸 (LMWF) 仅占所有腐殖酸分子量的1.8%-2.2%。

表1. 原液及小分子量腐殖酸组分 (LMWF) TOC浓度比较

腐殖酸样品	原液 ^a [mg C/L]	14000-LMWF ^a [mg C/L]*	3500- LMWF ^a [mg C/L]*	14000- LMWF / 原液 [%]	3500- LMWF / 原液 [%]
PPHA	215.0	4.7	4.1	2.2	1.9
ESHA	196.4	4.2	4.0	2.2	2.1
LHA	229.3	4.2	4.1	1.8	1.8

a.测定的TOC浓度来自三个平行样的TOC均值

三种标准腐殖酸 (PPHA,ESHA,LHA)解离小分子TOC含量随透析时间均呈上升趋势。标准腐酸小分子解离速率恒定，随透析时间的增加小分子线性解离。

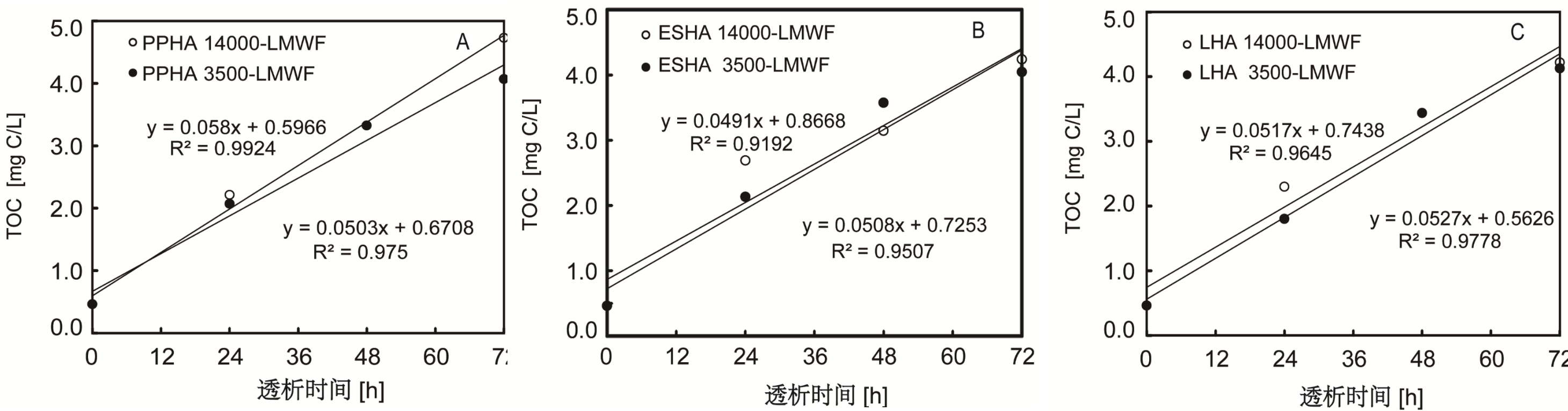


图2. 透析过程中LMWF (< 3,500 Da, < 14,000 Da) TOC变化 (A) PPHA (B) ESHA (C) LHA

课题来源：国家自然科学基金 “基于光谱学方法研究腐殖质氧化还原活性” (21307004)

主要研究成果：

- Zhen. Yang.; Meng Chan. Du.; Jie. Jiang*. Reducing Capacities and Redox Potentials of Humic Substances Extracted from Sewage Sludge [J]. *Chemosphere*, 2016, (144) 902-908 ;
- 杨湔,姜杰*.合成腐殖酸氧化还原能力与光学性质探究[J]. 环境化学, 2015, 34 (6):1134-1141.;
- 姜杰*,杨湔,任谦等.土壤腐殖酸氧化还原电位及其相对应电子转移能力分布[J]. 环境化学, 2015, 34 (2): 219-224.;
- Zhen. Yang.; Andreas Kappler.; Jie Jiang*. Reducing Capacities and Distribution of Redox-active Functional Groups in Low Molecular Weight Fractions of Humic Acids [J]. *Environ. Sci. & Technol.* 【在审】

原液、剩余液及LMWF氧化还原能力研究

- HA 还原后电子转移能力均明显增强
- 在小分子TOC含量仅占2% 情况下，标准化后单位碳下小分子的还原能力显著地强于剩余大分子和原液的还原能力
- LMWF 的总电子转移数是剩余大分子量HA 组分总电子转移数6-10倍(图4)。

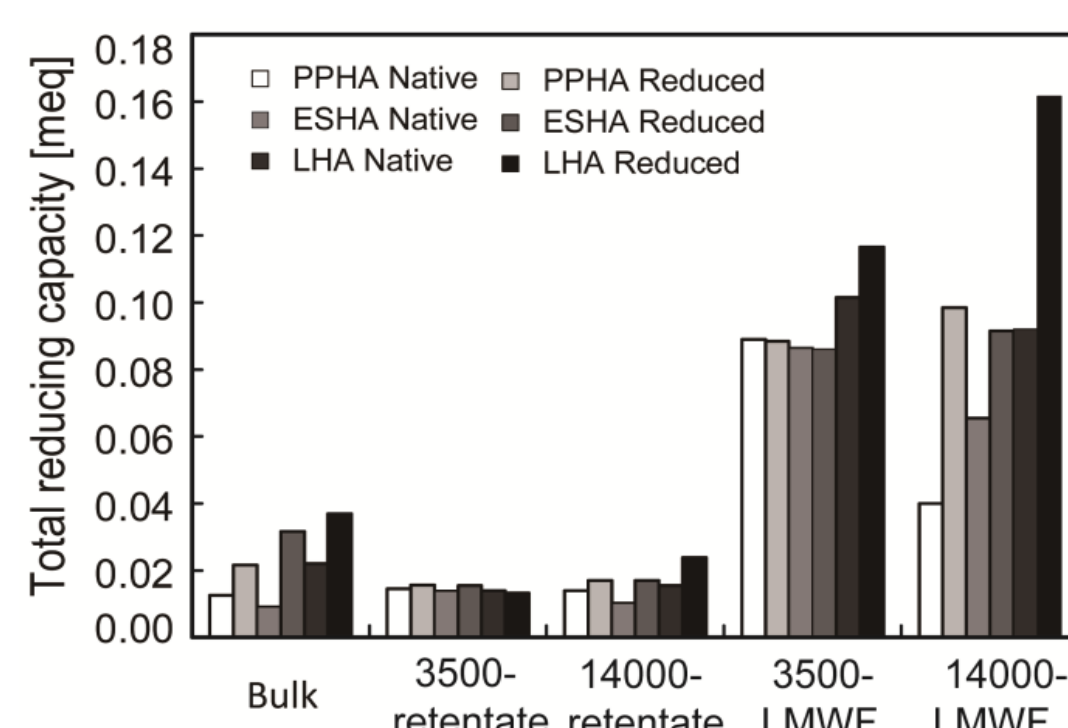


图4. Bulk PPHA, ESHA, LHA, retentates 及 LMWF在整个装置中的电子转移总数比较

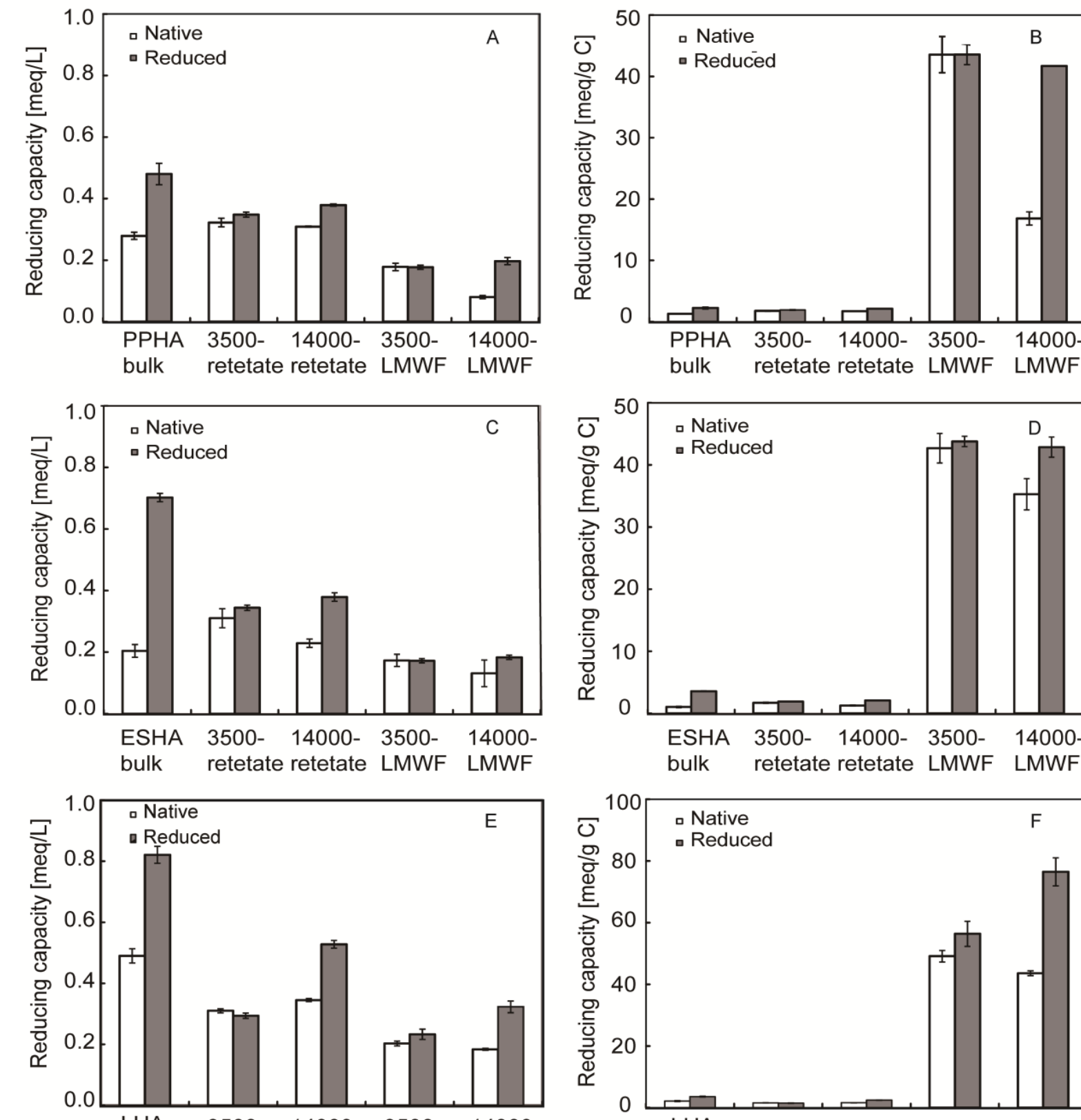


图3. 不同分子量腐殖酸与铁氰化钾反应氧化还原能力比较

- (A) (C) (F) HA 单位体积氧化还原能力
(B) (D) (F) HA 单位克碳氧化还原能力

小分子量腐殖酸还原前后氧化还原官能团特征

- 腐殖酸类荧光团是小分子量HA最主要的氧化还原荧光团
- 醌基是小分子量HA 还原过程的主要腐殖酸类荧光团
- 醌 $\pi-\pi^*$ 到 苯 $\pi-\pi^*$ 跃迁是小分子量HA 还原过程中醌荧光团的主要跃迁区域

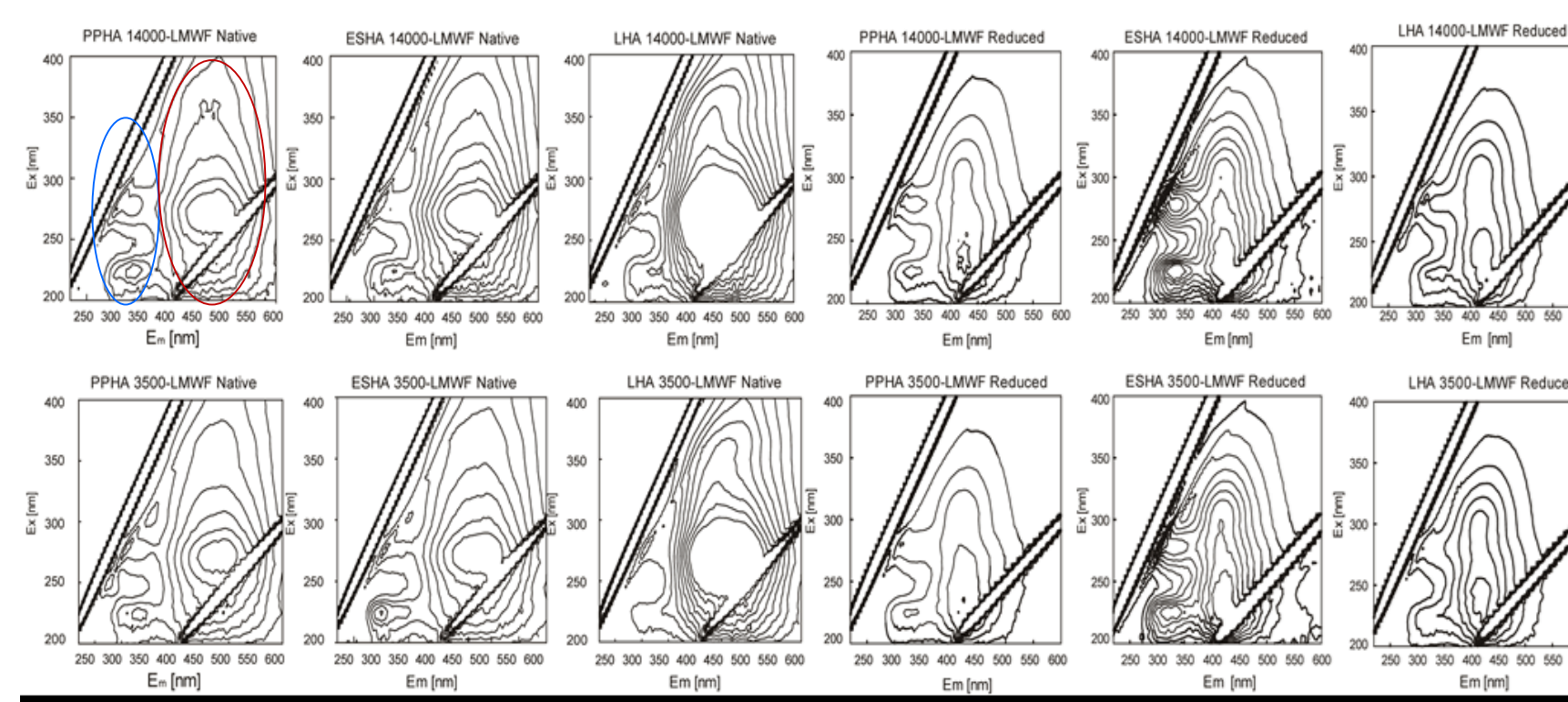


图5. 小分子量腐殖酸还原前后三维荧光对比图

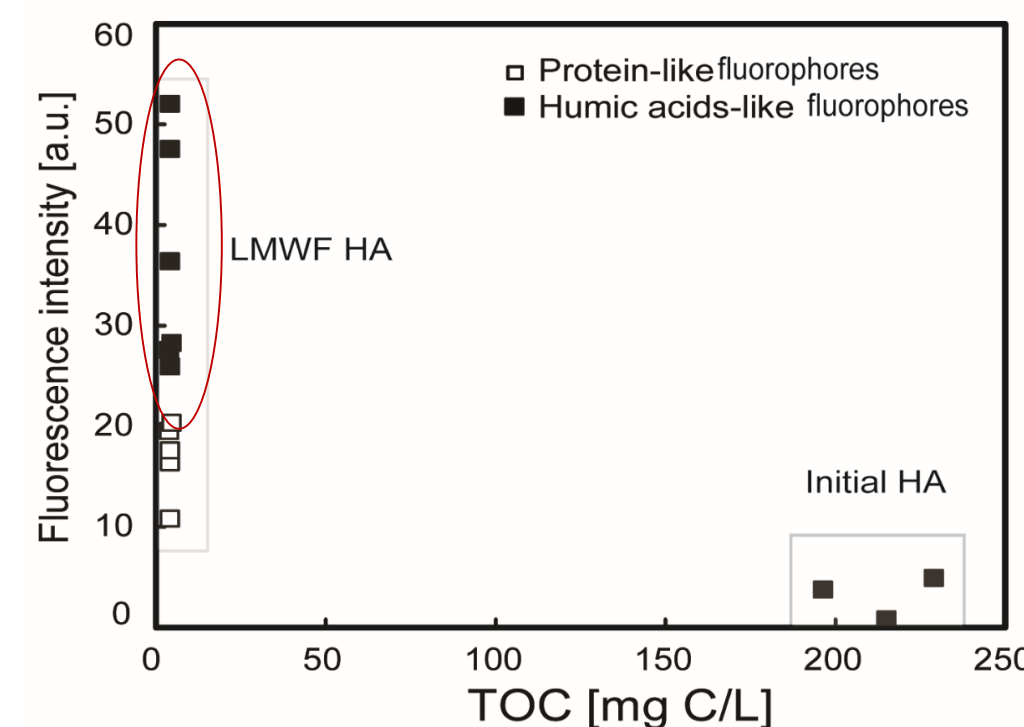


图6. 不同TOC下腐殖酸在不同官能团处荧光强度

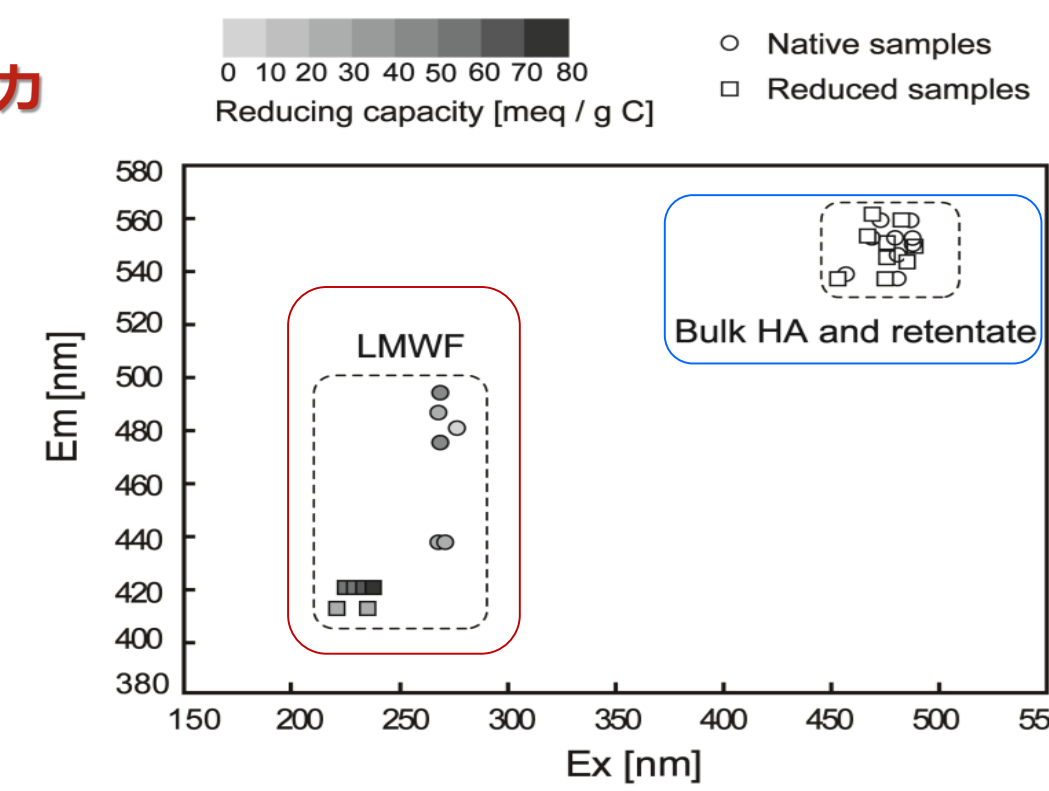
表2. 小分子量标准腐殖酸的荧光团跃迁信息

	3500- LMWF Native				3500- LMWF Reduced			
	Ex / Em [nm]	intensity[a.u]*	Peak Type	transition section	Ex / Em [nm]	intensity [a.u]*	Peak Type	transition section
PPHA	220 / 330	7.92	Tryptophan-like		225 / 315	18.39	Tryptophan-like	
	275 / 305	8.46	Tyrosine-like		270 / 300	13.58	Tyrosine-like	
	270 / 495	18.00	quinone-like	quinonoid $\pi-\pi^*$	225 / 415	28.19	quinone-like	benzenoid $\pi-\pi^*$
	365 / 470	7.94	quinone-like	quinonoid $\pi-\pi^*$	300 / 450	22.15	quinone-like	quinonoid $\pi-\pi^*$
ESHA	225 / 300	11.66	Tryptophan-like		225 / 335	17.98	Tryptophan-like	
	270 / 300	7.86	Tyrosine-like		270 / 300	18.44	Tyrosine-like	
	270 / 480	18.91	quinone-like	quinonoid $\pi-\pi^*$	235 / 420	22.84	quinone-like	benzenoid $\pi-\pi^*$
	360 / 485	8.64	quinone-like	quinonoid $\pi-\pi^*$	285 / 415	18.33	quinone-like	quinonoid $\pi-\pi^*$
LHA	225 / 305	4.30	Tryptophan-like		220 / 315	14.50	Tryptophan-like	
	275 / 305	6.50	Tyrosine-like		275 / 305	17.27	Tyrosine-like	
	270 / 450	32.67	quinone-like	quinonoid $\pi-\pi^*$	240 / 420	36.63	quinone-like	benzenoid $\pi-\pi^*$
	345 / 445	14.87	quinone-like	quinonoid $\pi-\pi^*$	295 / 415	30.35	quinone-like	quinonoid $\pi-\pi^*$

E_x/E_m - 氧化还原能力关系图预测不同分子量腐殖酸的荧光位置及其对应的氧化还原能力

- 原液及剩余大分子荧光官能团位于长波段
- 氧化还原能力较弱

- LMWF的主要氧化还原荧光团是醌类荧光团
- LMWF 荧光官能团位于短波处
- LMWF 具有高氧化还原能力



结论

- LMWF HA对还原能力贡献大，主要的氧化还原官能团为醌基官能团
- 醌 $\pi-\pi^*$ 到苯 $\pi-\pi^*$ 的跃迁主要发生在LMWF还原过程中
- 化学方法与光谱学方法结合，建立快速明确腐殖酸氧化还原能力-光谱图
- 小分子量腐殖酸对土壤微孔(<2nm) 中难降解有机物的去除，对原位污染土壤修复提供理论依据

致谢

- Dr. rer.nat. Jie Jiang
- Prof.Dr. Andreas Kappler