

# 河岸带土壤溶解性有机质垂直分布特征及其性质研究

王育来<sup>1</sup>, 孙即梁<sup>1,2</sup>, 杨长明<sup>1</sup>, 崔恒钊<sup>1</sup>, 李建华<sup>1\*</sup>

(1. 同济大学 长江水环境教育部重点实验室 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 中国海诚工程科技股份有限公司, 上海 200031)

**摘要:** 河岸带有机质(Soil organic matter, SOM)的迁移转化在有机碳从陆地生态系统向水域生态系统中迁移转化及污染物的迁移转化中起到了重要的作用。以崇明岛典型河岸带为研究对象, 分析了不同区域河岸带土壤有机碳(Soil organic carbon, SOC)、土壤溶解性有机碳(Soil dissolved organic carbon, SDOC)垂直分布特征和三维荧光光谱(Excitation-Emission matrix, EEM)特征, 探讨了河岸带对土壤溶解性有机质(Soil dissolved organic matter, SDOM)性质及其潜在环境影响。结果表明: 表层土壤(0~30 cm)SOC 储量占采样深度土壤 SOC 的 40%左右, SDOC 占 SOC 的 5%左右, 从陆上区域到缓冲区域表层土壤 SDOC 呈累积效应。河岸带有机质主要来自河岸带植物残体及其代谢产物, 地下水也可能是河岸带土壤 DOM 的另一来源, 河岸带土壤中大部分类腐殖质被表层矿物质所吸附。在土壤系统中, 综合应用荧光指纹指数[荧光指数(Fluorescence index, FI), 生源指数(The index of recent autochthonous contribution, BIX)和腐殖化指数(Humification index, HIX)]可以有效地揭示其来源和特性, 但在土壤体系中单独应用指纹指数需审慎。

**关键词:** 崇明岛; 河岸带; 溶解性有机质; 三维荧光光谱; 荧光指数

**中图分类号:** X171.5    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1672-2043(2013)12-2413-09    doi:10.11654/jaes.2013.12.014

## Distribution of Dissolved Organic Matter and Its Properties in Soils Across Different Riparian Zones

WANG Yu-lai<sup>1</sup>, SUN Ji-liang<sup>1,2</sup>, YANG Chang-ming<sup>1</sup>, CUI Heng-zhao<sup>1</sup>, LI Jian-hua<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. China Haisum Engineering CO., LTD, Shanghai 200031, China)

**Abstract:** Soil dissolved organic matter(SDOM) plays important roles in carbon cycling and transports of organic and inorganic contaminants in a riparian buffer zone. Here we measured soil organic carbon(SOC) and soil dissolved organic carbon(SDOC) contents, excitation-emission matrix(EEM) fluorescence spectrum of SDOM and optical indices in the samples collected across the typical riparian zones in Chongming Island, China. Soil organic carbon in the surface layer(0~30 cm) accounted for 40% of that in the whole soil profile(0~80 cm), and SDOC was 5% of SOC and increased from the upland to the buffer zone. SDOM contains humic-like and protein-like substances, mainly derived from recently dead plant debris. Ground water might also contribute to the SDOM in the riparian zone. Most of humic-like substances were adsorbed on soil minerals.

**Keywords:** Chongming Island; riparian zone; dissolved organic matter(DOM); excitation-emission matrix(EEM); fluorescence index(FI)

土壤有机质(Soil organic matter, SOM)是极其复杂的非生命有机物质, 主要包括动、植物和微生物的残体、排泄或分泌物及其分解产物。由于物理、化学和生物的作用, 土壤有机质呈现时间序列上连续的特性<sup>[1]</sup>。SOM 的周转周期长短不一, 从几天到数千年。而土壤溶解性有机质(Soil dissolved organic matter, SDOM)是土壤有机质中最简单的化学组分, 也是 SOM 中最

不稳定的组分。Jiao 等<sup>[2]</sup>研究表明 SDOM 由于微生物矿化作用很容易转变成为无机组分, Bol 等<sup>[3]</sup>报道 SDOM 的周转周期小于 1000 d。

SDOM 是 SOM 中最为活跃的部分, 在生物地球化学过程中起着很重要的作用。一方面, SDOM 是生态系统中能量和物质循环的重要途径, 是异氧微生物碳源和能源的主要提供者<sup>[4]</sup>, SDOM 还能与有机或无机环境污染物发生化学反应, 导致其迁移转化、稳定性和生物可利用性等表观特性<sup>[5]</sup>, 进而改变其潜在生态风险; 另一方面, 作为溶解性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)和溶解性有机氮(Dissolved organic nitrogen, DON)的载体, SDOM 影响着全球有机碳和有机氮循环。

收稿日期: 2013-04-08

基金项目: 上海市科委计划项目: 青草沙水库藻类演替规律与蓝藻暴发驱动因子研究(13DJ100104)

作者简介: 王育来(1982—), 男, 安徽人, 博士研究生, 主要从事水域生态学。E-mail: tjwangyulai@gmail.com

\* 通信作者: 李建华 E-mail: leejianhua@tongji.edu.cn

由于 SOM 和 SDOM 通常具有一定的碳含量,土壤有机碳 SOC 和 SDOC 含量可以作为 SOM 和 SDOM 的定量表征方法<sup>[6]</sup>。据估算,全球 1 m 深的土壤储存的 SOC 为 1500 Pg C<sup>[7]</sup>,是陆地植被储存量(550 Pg C)的 3 倍左右<sup>[8]</sup>。河流是连接陆地生态系统和海洋生态系统重要的廊道,在全球有机碳循环中,每年大约有 1.9 Pg C 的陆地生态系统有机碳输入到内陆河流,其中又有 0.9 Pg C 的有机碳被最终输送到海洋,从而参与海洋有机碳循环<sup>[9]</sup>。有机碳从陆地生态系统向水域生态系统的迁移转化过程中,河岸带起到了重要的作用,然而关于河岸带对有机碳迁移转化的“质”和“量”的影响却鲜有报道。

SDOM 在土壤介质中的行为和特性受土壤基质吸附和微生物降解的影响<sup>[10]</sup>,而这些吸附和降解的过程又与土壤的理化性质和 SDOM 的化学组成有关,关于 SDOM 的生物降解在过去的十多年中有较为深入的研究<sup>[11-13]</sup>。河岸带作为流域中的重要组成部分,其对生源要素迁移、转化的重要性已被广大科研工作者所关注<sup>[14]</sup>。过去的十年中,河岸带在河流中的遮阴效果、河岸带的稳定性、为陆生和水生生物提供栖息地以及截留农业面源污染等作用有了进一步的认识<sup>[15-16]</sup>,然而关于河岸带这一生物地球化学最活跃的区域 SDOM 化学组成和特性研究却鲜有报道。

荧光光谱由于其简便且不会破坏其原有组分等特点而被广泛应用于 DOM 的化学组成和特性的研究<sup>[17]</sup>。本研究拟通过荧光光谱参数研究河岸带不同区域 SDOM 的特征,分析河岸带断面 SDOM 的垂直分布特征及其与河岸带土壤和地形地貌的关系,进而探讨河岸带 SDOM 对环境的潜在影响。针对上述研究目标,本文着眼于以下两个问题的研究:(1)河岸带不同区域(陆上区、缓冲区和在水际交换区)SDOM 的“质”和“量”,并探讨环境因子对其分布的影响;(2)土壤体系中 DOM 的荧光指数(包括 FI、BIX 和 HIX)能否类似于水域系统指示其有机质的转化过程。通过本研究可以拓展荧光光谱在土壤系统中的应用,并为 SDOM 从陆地生态系统向水域生态系统迁移转化过程提供了新的研究思路。

## 1 方法与材料

### 1.1 研究区域概况及样品采集

崇明岛位于长江入海口,121°09'E~121°54'E,31°27'N~31°51'N,现有面积 1267 km<sup>2</sup>,东西长 80 km,南北宽 13~18 km,呈东南西北方向延伸的长椭圆状,

是次于台湾、海南的中国第三大岛,也是世界上最大的河口冲积岛之一。崇明岛全年平均气温在 2.7~27.6℃之间,年降雨量为 1025 mm,水域面积达到 9%,其中河网占到 8.05%。

土壤样品采集于崇明典型河岸带(31°43.26'N, 121°30.67'E)不同区域,包括陆上区、缓冲区和在水际交换区(图 1)。采样区土壤类型为粘性-沙性土壤。本研究中,土壤剖面于 2010 年 11 月分别取自 A、B、C、D 区(图 1),其中 A、B 和 C 土壤剖面深度为 80 cm, D 区土壤剖面深度为 60 cm。A 区植被主要为紫叶李(*Prunus cerasifera*)和香樟(*Cinnamomum camphora*),属于小乔木覆盖区;B 区植被主要为紫叶李(*Prunus cerasifera*)、狗尾草(*Setaria viridis*)和葎草(*Humulus scandens*),是小乔木和灌木覆盖区;C 区植被为狗尾草(*Setaria viridis*)、葎草(*Humulus scandens*)、野艾蒿(*Artemisia lavandulaefolia*)和加拿大一枝黄花(*Solidago canadensis*),属于草本覆盖区;D 区植被为芦苇(*Phragmites australis*),处于水生植物覆盖的水际交换区。

土壤剖面样品采用直径为 3 cm 的手动土壤采样器(04.02.SC, 荷兰)采集,在 A、B、C 区域中选取 3 m×3 m 的采样区, D 区选取 1 m×3 m 的采样区。A、B、C

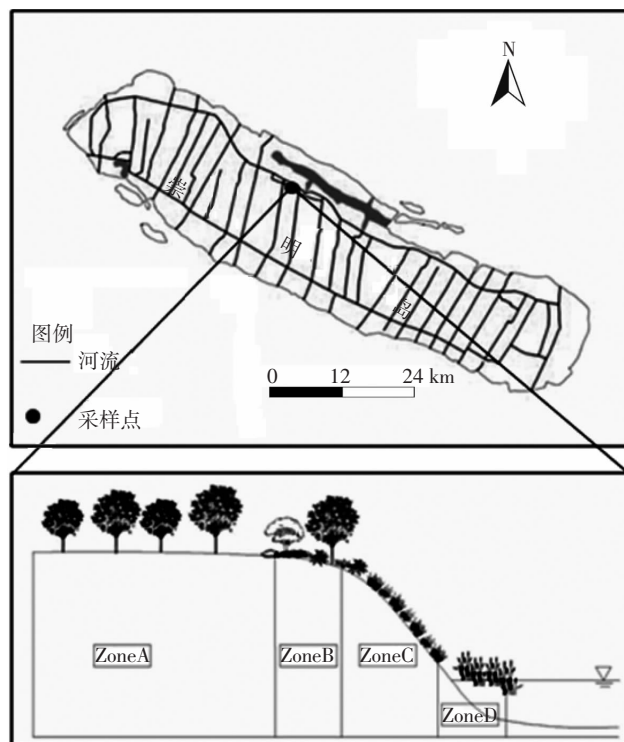


图 1 采样位点及河岸带不同区域示意图

Figure 1 Diagrammatic sketch of riparian zones and sampling sites in Chongming Island, China

区土壤样品均采集 3 个平行样品,D 区样品采集 4 个平行样品。A、B、C 区剖面每 10 cm 采集一个土样,而 D 区剖面每 5 cm 间隔进行采样,所有同一层样品当场混合均匀,分装于灭菌的铝盒中带回实验室,样品风干过筛(2 mm)后,于 4 ℃保存备用。土样理化性质见表 1。

### 1.2 样品分析与测定

SDOC 和 SDOM 的浸提方法参照 Ohno 与 Bro 的方法<sup>[18]</sup>。野外采集土壤样品,风干,研磨后过 0.25 mm 筛。以 1:10(固体/g:去离子水/mL)的比例,在 20 ℃条件下,以 150 r·min<sup>-1</sup> 的速度水平振荡 24 h,用于 SDOC 和 SDOM 的提取。振荡 24 h 后,混合溶液在 4 ℃条件下,以 8000 r·min<sup>-1</sup> 的速度离心 20 min,取上清液过 0.45 μm 经稀酸溶液浸泡的 GF/F 膜(Whatman,美国),滤液即为 SDOC 和 SDOM 溶液。

SDOC 的浓度采用 TOC 分析仪(TOC-VCPH, Shimadzu)高温燃烧进行分析,固体 SOC 采用 TOC-5000A 直接燃烧分析其固体有机碳含量。土壤含水率和电导率采用土壤三参数仪(WET-2, England)进行原位测定,土壤盐度和 pH 值采用哈希水质分析仪(HQ40, USA)对浸提液测定,土壤容重是通过原位土壤样品直接烘干(105 ℃)分析测定。

### 1.3 三维荧光光谱测定和荧光光谱指数计算

荧光分光光度计(日立 F-4500, 日本)用于 SDOM

样品的三维荧光光谱测定,扫描光谱波长范围为  $E_x=220\sim400$  nm,间隔 3 nm;  $E_m=200\sim500$  nm,间隔 2 nm。所得三维荧光光谱扣除空白样品(Milli-Q 超纯水)的光谱信号后,进行拉曼归一化,所得相对荧光强度以拉曼单位(R.U., nm<sup>-1</sup>)表示。三维荧光光谱特征能够为海洋、淡水和土壤生态系统中的 DOC 来源提供有效信息<sup>[19-20]</sup>。Jiang 等<sup>[20]</sup>研究表明,天然有机质均具有类腐殖质和类蛋白物质的特征峰,其中类腐殖质的特征峰主要存在于  $E_x/E_m$  为 250~260 nm/380~480 nm(紫外区)和 290~350 nm/380~480 nm(可见光区),而类蛋白物质的特征峰主要存在于  $E_x/E_m$  为 220~230 nm/320~350 nm(类色氨酸物质)和  $E_x/E_m$  为 270~280 nm/300~310 nm(类酪氨酸物质)。

荧光光谱指数能为 DOM 的组成和性质提供有效的信息<sup>[21-23]</sup>。FI 是表征微生物来源有机质占总有机质的比例,用于判别 SDOM 中腐殖质的来源,可以通过激发波长为 370 nm 时发射波长为 470 nm 和 520 nm 荧光强度的比值计算;BIX 是表示微生物来源有机质与外源有机质的比例,衡量新近自生源的贡献,可以通过激发波长为 310 nm 时发射波长为 380 nm 荧光强度与 430 nm 时荧光强度的比值计算;HIX 用来表征有机质腐殖化的程度,可以通过激发波长为 254 nm 时发射波长为 435~480 nm 的峰值面积与 300~345 nm 的荧光峰值面积的比值计算。

表 1 河岸带不同区域土壤剖面受试样品的理化性质  
Table 1 General physicochemical properties of soil profiles in riparian zones

| 位点       | 电导/μS·cm <sup>-1</sup> | 盐度/‰ | pH 值 | 湿度/%  | 容重/g·cm <sup>3</sup> | 位点       | 电导/μS·cm <sup>-1</sup> | 盐度/‰ | pH 值 | 湿度/%  | 容重/g·cm <sup>3</sup> |
|----------|------------------------|------|------|-------|----------------------|----------|------------------------|------|------|-------|----------------------|
| A        |                        |      |      |       |                      | B        |                        |      |      |       |                      |
| 0~10 cm  | 99                     | 0.33 | 7.34 | 10.14 | 1.51                 | 0~10 cm  | 249                    | 0.68 | 7.63 | 8.68  | 1.35                 |
| 10~20 cm | 97                     | 0.33 | 7.26 | 12.33 | 1.47                 | 10~20 cm | 380                    | 0.99 | 7.82 | 11.60 | 1.47                 |
| 20~30 cm | 102                    | 0.34 | 7.53 | 12.70 | 1.84                 | 20~30 cm | 463                    | 1.19 | 7.97 | 13.03 | 1.40                 |
| 30~40 cm | 214                    | 0.60 | 7.62 | 17.42 | 1.51                 | 30~40 cm | 401                    | 1.04 | 8.15 | 13.21 | 1.66                 |
| 40~50 cm | 244                    | 0.67 | 8.06 | 18.11 | 1.88                 | 40~50 cm | 337                    | 0.89 | 8.07 | 18.22 | 1.83                 |
| 50~60 cm | 253                    | 0.69 | 8.10 | 18.52 | 1.95                 | 50~60 cm | 317                    | 0.84 | 8.12 | 17.62 | 2.04                 |
| 60~70 cm | 264                    | 0.72 | 8.13 | 19.41 | 1.89                 | 60~70 cm | 294                    | 0.79 | 8.43 | 19.61 | 1.81                 |
| 70~80 cm | 291                    | 0.78 | 8.41 | 21.12 | 1.70                 | 70~80 cm | 326                    | 0.87 | 8.19 | 24.81 | 1.64                 |
| C        |                        |      |      |       |                      | D        |                        |      |      |       |                      |
| 0~10 cm  | 128                    | 0.40 | 7.96 | 20.67 | 1.71                 | 0~10 cm  | 201                    | 0.57 | 8.02 | ND    | ND                   |
| 10~20 cm | 134                    | 0.41 | 8.05 | 23.92 | 1.69                 | 10~20 cm | 155                    | 0.46 | 8.17 | ND    | ND                   |
| 20~30 cm | 144                    | 0.44 | 8.54 | 26.11 | 1.75                 | 20~30 cm | 220                    | 0.61 | 8.59 | ND    | ND                   |
| 30~40 cm | 124                    | 0.39 | 8.20 | 26.50 | 1.69                 | 30~40 cm | 209                    | 0.59 | 8.76 | ND    | ND                   |
| 40~50 cm | 134                    | 0.41 | 8.26 | 26.98 | 1.66                 | 40~50 cm | 268                    | 0.73 | 8.91 | ND    | ND                   |
| 50~60 cm | 167                    | 0.49 | 8.28 | 28.63 | 1.45                 | 50~60 cm | 282                    | 0.76 | 8.62 | ND    | ND                   |
| 60~70 cm | 138                    | 0.42 | 8.33 | 31.36 | 1.49                 |          |                        |      |      |       |                      |
| 70~80 cm | 155                    | 0.46 | 8.39 | 27.07 | 1.63                 |          |                        |      |      |       |                      |

## 2 结果与分析

### 2.1 河岸带不同区域 SOC 与 SDOC 浓度变化

河岸带不同区域 SOC 和 SDOC 浓度差异显著(图 2)。SOC 平均浓度从高到低的顺序为 Zone A > Zone D > Zone C > Zone B, 不同区域之间呈显著差异( $P < 0.05$ )。表层土壤中(0~30 cm)储存了采样深度土壤约 40% 的 SOC, 其中 0~10 cm 土层的 SOC 浓度最高, 达到  $6.61 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。除 A 区根系生长区(深度为 30~50 cm 处)外, SOC 从表层到底层土壤中呈递减的变化趋势。双尾方差分析(Two-way ANOVA)表明河岸带土壤 SOC 受区域和土壤深度显著的交互影响(Interactive effect)( $P < 0.01$ )。

SDOC 占 SOC 的 5% 左右, 其浓度变化幅度较大, 在  $0.07 \sim 0.27 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  范围内变化。河岸带土壤 SDOC 浓度垂直变化明显, 除 A 区土壤根系生长区有明显的升高外, 从表层到底层呈现逐步减少的趋势, 从陆上区域向缓冲区表层土壤 SDOC 有逐步累积的趋势。但水际交换区由于侵蚀和稀释等作用 SDOC 的累积效果消失。不同功能区和土壤深度对 SDOC 的影响不及其对 SOC 的影响, SDOC 在不同土壤深度和功能区的分布并不具有显著性差异。

### 2.2 土壤溶解性有机质荧光光谱特征

河岸带土壤剖面中, SDOM 的三维荧光光谱特征包含了许多水域生态系统和陆域生态系统中的特征峰(图 3)。本研究河岸带土壤中包含两大类明显的荧光基团: 类腐殖质(A 峰和 C 峰); 类蛋白质(B 峰和 T 峰)。然而, 类蛋白质只存在于表层土壤中。

陆上区(A 区)和水际交换区(D 区)河岸带土壤的类腐殖质物质从表层到底层呈现明显的变化趋势。在陆上区, 表层土壤(0~10 cm)和 中层土壤(30~40 cm)类腐殖质物质含量最高, 水际交换区类腐殖质随着深度的变化出现了累积现象。然而, 对于缓冲区 B 和 C 而言, 表层土壤类腐殖质含量最高, 底层类腐殖质组分含量相对稳定。总体来说, 类腐殖质含量与 SOC 和 SDOC 的变化趋势类似。然而色氨酸或与生物地球化学相关的类蛋白质和酪氨酸仅存在离水体较远的 A 区和 B 区的表层土壤。研究表明高等植物体内含有较为丰富的色氨酸和酪氨酸<sup>[24-25]</sup>, 其均属于芳香族氨基酸。这表明乔木比灌木和草本类植物产生更多的芳香性有机物。

### 2.3 河岸带土壤荧光指纹特征

荧光指纹特征指数被广泛地应用于示踪类腐殖物质的来源和特性研究<sup>[21-23]</sup>。河岸带土壤 SDOM 荧光

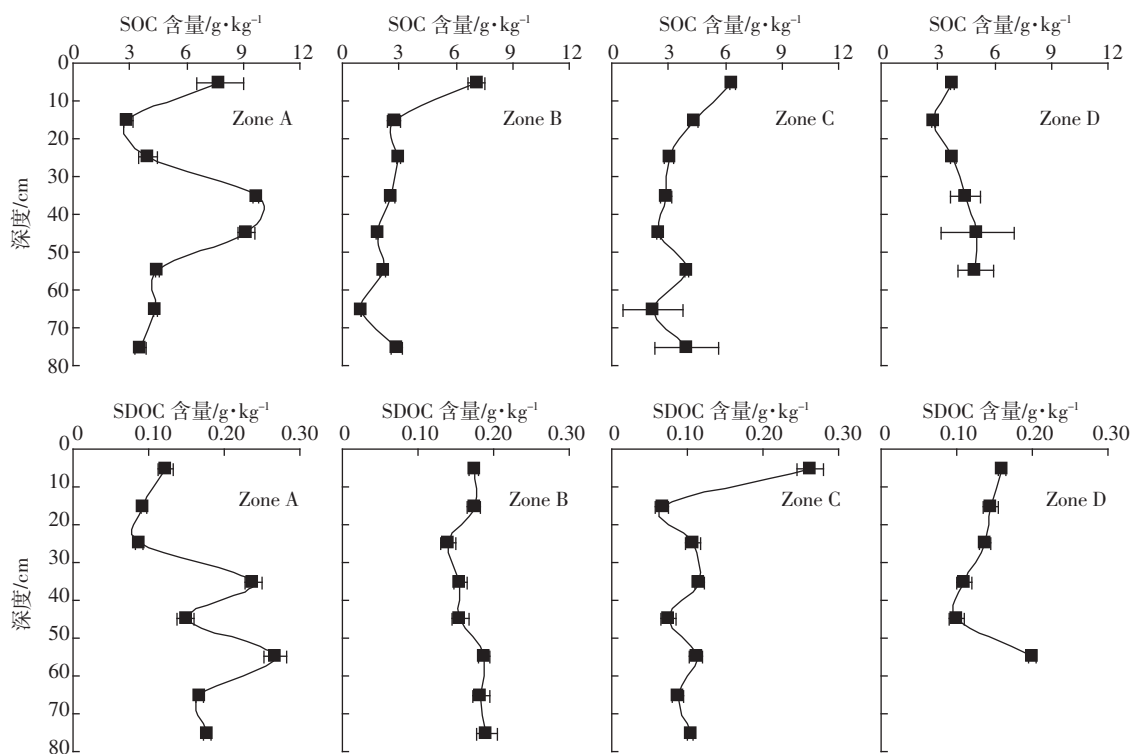


图 2 河岸带不同功能区域 SOC 和 SDOC 浓度垂直分布特征

Figure 2 Vertical distribution of SOC and SDOC in riparian soils

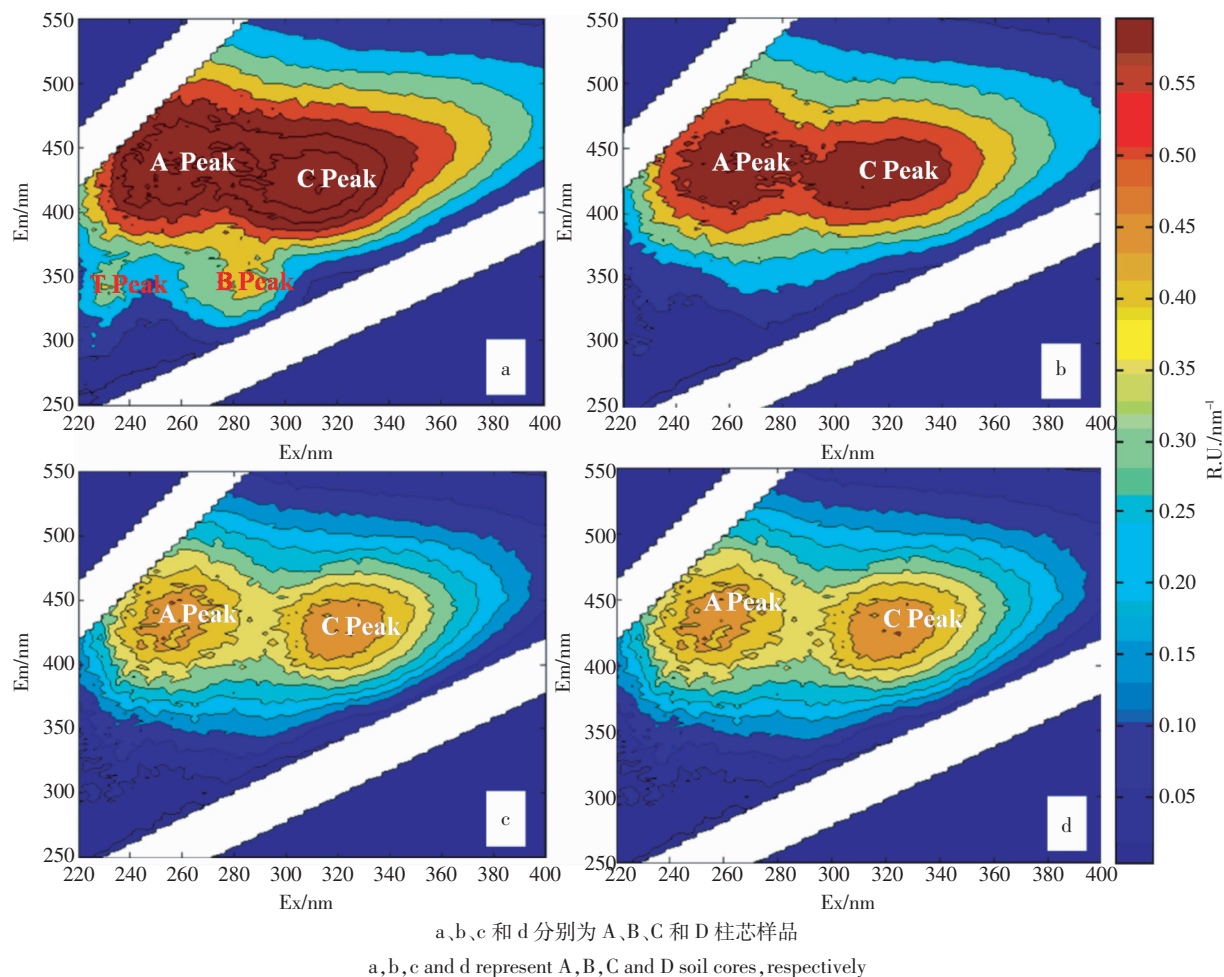


图 3 河岸带不同土壤剖面 0~10 cm 土壤样品 SDOM 三维荧光光谱比较  
Figure 3 Excitation-emission matrices (EEMs) for soil cores (0~10 cm)

指数 FI 在 1.79~2.54 之间(图 4),表层土壤 SDOM 荧光指数较高。本研究中大部分样品 FI>1.9,且 FI 值受到土壤理化性质和河岸带地形的影响,与土壤有机碳浓度、深度和距水面距离呈显著相关,相关系数分别为  $r=0.454$  ( $P<0.01$ ),  $r=0.549$  ( $P<0.01$ ) 和  $r=0.360$  ( $P<0.05$ ),但 FI 随着 pH 值增加而显著下降( $r=-0.473$ ,  $P<0.01$ ),如图 5 所示。

河岸带土壤 BIX 值从 0.51 到 0.78 之间变化,与 FI 值相反,表层 BIX 值最低。在 36 个样品中有 30 个样品 BIX 在 0.6~0.7 之间,BIX 值随着 SOC 显著降低( $r=-0.507$ ,  $P<0.01$ ),而 BIX 随着土壤湿度呈显著正相关( $r=0.427$ ,  $P<0.05$ ),如图 5 所示。

腐殖化指数 HIX 的趋势比较复杂,但总体上 HIX 与 SDOC、土壤的理化性质(包括电导率、盐度和 pH 值)以及河岸带的地形(土壤深度)呈显著相关。与 FI 和 BIX 不同的是,HIX 在不同区域之间差异显著( $P<0.05$ )。

### 3 讨论

#### 3.1 河岸带 SDOM 的来源

SOC 在不同区域呈现显著差异,说明河岸带不同的覆被类型能影响输入到土壤中有有机碳的“质”和“量”。河岸带不同区域植物生产力是导致河岸带表层土壤有机碳差异的主要原因之一。SOC 和 SDOC 浓度随着河岸带断面的二维空间(包括河岸带土壤深度和到水体的水平距离)呈现较大的变化(图 6),SOC 和 SDOC 浓度从表层到亚表层呈现急剧下降趋势,这主要是地表的枯落物与根系分泌物所导致的影响,而到底层其浓度则相对稳定(根系生长区除外)。根系生长区土壤有机碳含量较高是由于作物根系分泌物和一些细小的死根对土壤有机碳的输入起到了重要的作用。在河岸带土壤中,SOC 或 SDOC 因土壤微生物异氧呼吸而矿化的部分表征了活性有机碳部分,易被微生物分解,而稳定存在于土壤中的有机碳则表征惰

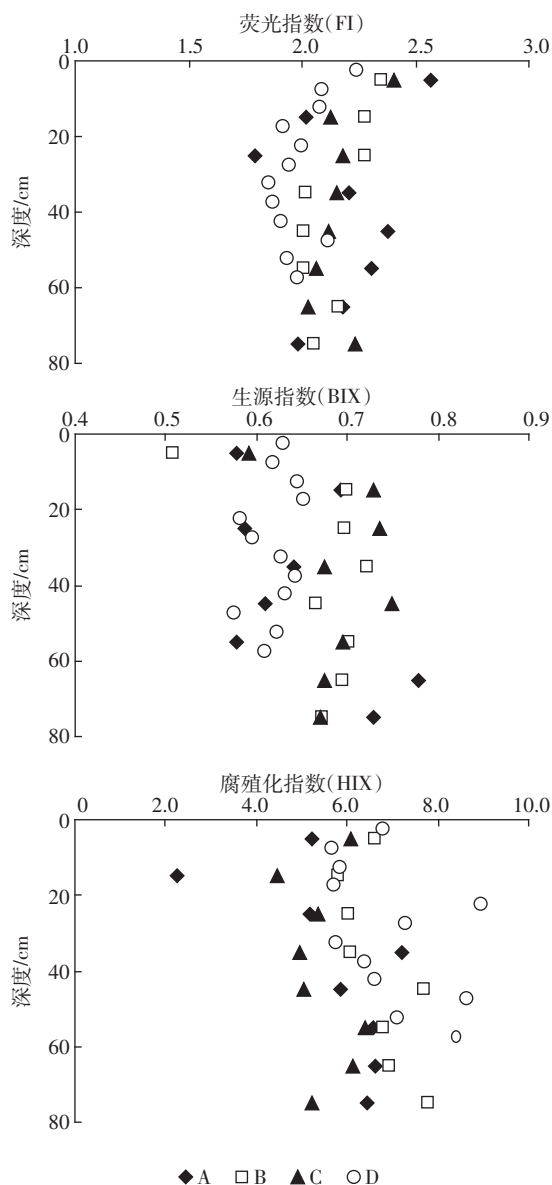


图4 河岸带土壤3种荧光指纹指数垂直分布特征

Figure 4 Values for fluorescence indices in riparian soils

性有机碳部分。

在河岸带生态系统中,由于DOC的渗滤和生物降解作用,表现出表层土壤中SDOC浓度较高而后随着深度逐步降低。这可能是因为疏水性物质容易与土壤矿物质形成化学键稳定地保留在土壤表层,而大量的亲水性有机质则被土壤微生物降解或矿化<sup>[26-28]</sup>。土壤微生物活动,包括微生物降解和微生物矿化,能有效地控制土壤中SDOC的动态过程,这些土壤微生物能将大分子分解成小分子有机物,通过一系列的代谢活动将有机物分解成无机物或代谢中产物。本研究结果表明河岸带土壤中SOC或SDOC的主要来源为植物残体、根系分泌物及其代谢产物。同时,我们发现

B、C、D区剖面底层样品中SOC和SDOC浓度有略微升高的趋势。这表明地下水也能为深层土壤有机质提供来源,其可能原因是河流生态系统中存在一个地表水和地下水的过渡生物带,这个水力活动活跃区域内地表水和地下水发生交汇并充分混合,为河岸带深层土壤有机质提供了另一个来源。

### 3.2 土壤体系中荧光光谱指数特征

荧光指纹指数能表征DOM的来源和性质。在本研究中,与蔡明红等<sup>[29]</sup>关于北极孔斯峡湾表层沉积物的研究类似,河岸带土壤SDOM大部分FI都大于1.9,表明DOM在河岸带的转化中微生物活动是主要的驱动力,而芳香性腐殖质占的比例不高则说明类腐殖有机质是微生物新近产生的。虽然FI值能定性地表征SDOM的来源和特性,但并不能定量的分析微生物来源有机质占总有机质的比例,这可能是土壤SDOM的分离方法和土壤体系本身比较复杂等原因造成的。BIX在0.51~0.78范围内变化,与大部分研究类似<sup>[29]</sup>,跟FI值的结论也具有 consistency。这说明通过BIX值也能判断其腐殖质的来源,并且在不同分离方法和不同环境体系中均有可适性。HIX值主要受微生物矿化的程度和土壤基质的影响,本研究中几乎所有的HIX值均大于4.0(A区的一个样品除外),在FI和BIX的指数相关结论的基础上,我们通过HIX值判断腐殖质来源于新近微生物对植物残体的降解,但大部分的有机质被土壤所吸附。因此,本研究表明FI、BIX和HIX三类荧光参数可用以综合地分析土壤DOM的来源,并定性分析其性质和转化历程。

FI值随着SOC显著升高,而BIX随着SOC显著降低,说明在土壤中微生物来源有机质受SOC总量的控制,且活性有机质占总有机质的比例不高。而HIX与SOC的关系并不明显,但与SDOC显著相关,说明有机质的微生物矿化是腐殖化的前提,因为其生物可利用性为SDOM的腐殖化提供了可能。

同样地,土壤的理化性质和河岸带的地形也对SDOM的特性产生了重要的影响。FI值随着土壤深度的增加而增加,随着离水体距离的增加而减少,可能是因为在陆上区域乔木和灌木的根系能达到较深的土层,根系分泌物的增加导致了根际微生物活性的增强,而在离水体较近的C区和D区,由于土壤含水量大导致了厌氧条件,从而抑制了土壤微生物活性。土壤的理化性质决定了微生物的活性,从而影响了微生物来源有机质的特性,而有机质微生物矿化是其腐殖化的前提,HIX势必受到土壤理化性质和DOM形成

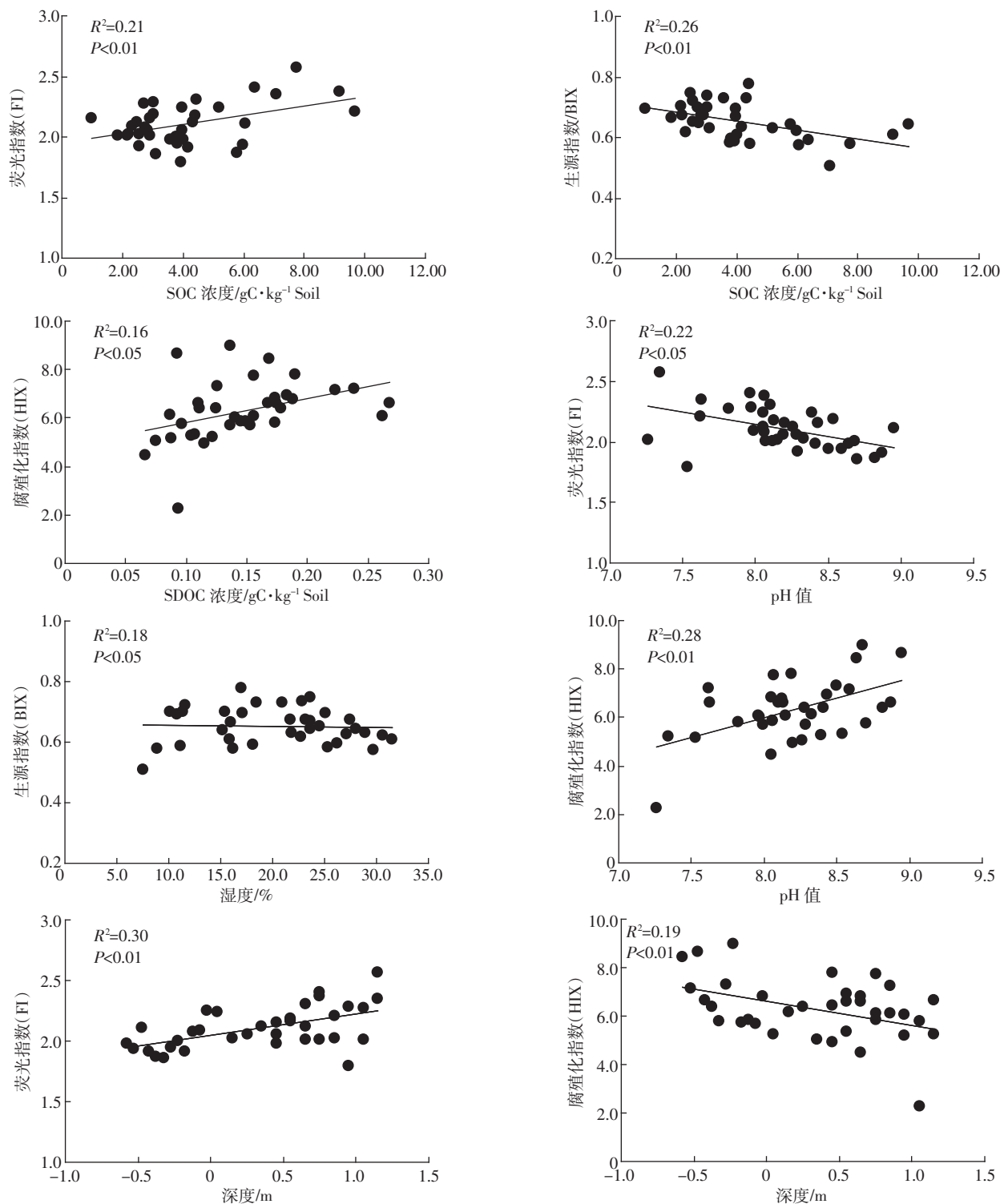


图5 荧光光谱指数与土壤理化性质和河岸带地形的关系

Figure 5 Relationships between fluorescence indices and soil physicochemical properties as well as riparian topography

的影响。

### 3.3 河岸带 SDOM 的潜在环境影响

河岸带植物产生了大量的有机碳,在光降解和微生物的作用下形成有机质。有机质一部分储存于土壤

中,一部分由于水文过程而进入水域生态系统,还有一部分因微生物的异氧呼吸而以  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  等的形式进入大气。

DOM 是一种复杂的化合物,在其支链上携带了

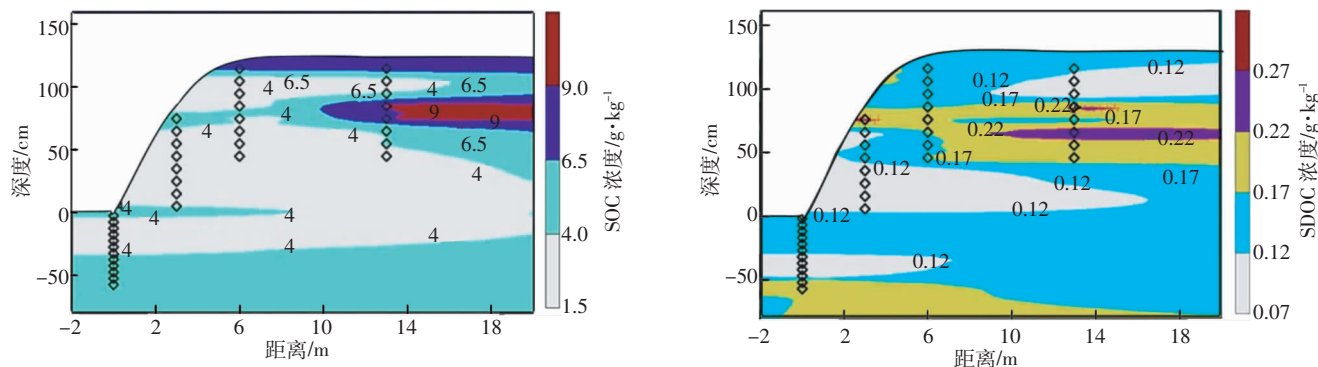


图 6 河岸带土壤有机碳和土壤溶解性有机碳空间分布特征

Figure 6 Spatial distribution of soil organic carbon and dissolved organic carbon across different riparian zones

亲水基团或疏水基团。亲水性 DOM 主要包括碳水化合物、羧酸和蛋白质或多肽物质；而疏水性有机质则主要是腐殖质物质、芳香族化合物和多酚类物质<sup>[30]</sup>。本研究中,我们发现河岸带土壤 DOM 主要为类腐殖质和类蛋白质(图 3),类腐殖质广泛存在于不同深度土壤中,而类蛋白质则只存在于 A 区表层土壤。然而 Wu 等<sup>[31]</sup>研究表明芳香性氨基酸在湖泊沉积物中随着深度保持稳定的浓度,与此不同的是本研究中深层土壤中并未发现芳香性氨基酸。这可能是我们的研究对象并不像湖泊沉积物存在生物扰动,有芳香性物质由于化学键的作用与土壤发生化学变化,从而能稳定地保留在表层土壤中,并不随水流等作用进入深层土壤。

类腐殖质是典型的疏水性有机质,疏水性污染物(如持久性污染物、类固醇激素类物质和重金属)能通过诸如氢键、电子转移、范德华力及离子交换等作用与 DOM 发生络合反应。这将降低其表观挥发性、生物可利用性以及吸附在颗粒物的表面,或增加其表观溶解度<sup>[32]</sup>,进而影响其进入水体的潜在生态风险,如在食物链中产生累积效应或破坏水生生物的内分泌功能。

另外,本研究采用生态系统净  $\text{CO}_2$  交换量开展了河岸带土壤-空气界面净  $\text{CO}_2$  交换的研究。结果表明不同空间河岸带土壤-空气界面净  $\text{CO}_2$  交换量为  $-0.081 \sim 0.20 \text{ g CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  (图 7),表明河岸带不仅是有机质的“汇”,也是温室气体的“源”。这主要是由于河岸带植物残体在形成有机质的过程中,土壤微生物将其易分解的有机物矿化成无机  $\text{CO}_2$ 。

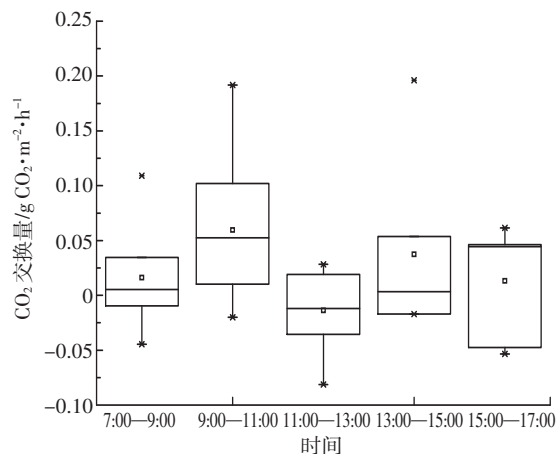
#### 4 结论

河岸带在不同覆被条件下,SOC 和 SDOC 浓度变

化明显。SOC 浓度从高到低的顺序为 Zone A>Zone D>Zone C>Zone B,表层土壤(0~30 cm)有机碳储量占 80 cm 深度土壤的 40%左右。SDOC 占 SOC 的 5%左右,表层土壤 SDOC 从陆上区域到缓冲区域呈累积效应,但水际交换区由于侵蚀和稀释作用累积效应不明显。综合分析认为,河岸带有机碳来源于枯落物、根系分泌物和地下水有机质。

河岸带土壤有机质含量及其性质与河岸带土壤理化性质和河岸带地形地貌有显著相关关系。河岸带覆被类型决定了河岸带土壤有机质的含量和性质,河岸带的地形决定了水文通道特征和微生物的活性,进而影响了其有机质的特性。

在土壤系统中,综合应用荧光指纹指数(FI、BIX 和 HIX)也可以有效地揭示其来源和特性,但在土壤体系中单独应用指纹指数需审慎。本研究通过 3 种指数互补分析河岸带有机质主要来自新近植物残体的降解产物,且大部分类腐殖质被表层土壤所吸附。

图 7 河岸带土壤-空气界面净  $\text{CO}_2$  交换量Figure 7 Net  $\text{CO}_2$  exchange at interface of riparian soil and atmosphere in riparian buffer zones

## 参考文献:

- [1] Baldock J, Skjemstad J. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(7):697-710.
- [2] Jiao N, Herndl G J, Hansell D A, et al. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter; Long-term carbon storage in the global ocean[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(8):593-599.
- [3] Bol R, Poirier N, Balesdent J, et al. Molecular turnover time of soil organic matter in particle-size fractions of an arable soil[J]. *Rapid Commun Mass Sp*, 2009, 23(16):2551-2558.
- [4] 陈蕾, 沈超峰, 陈英旭. 溶解性有机质与水生生物的直接相互作用研究进展[J]. 湖泊科学, 2011, 23(11):1-8.  
Chen L, Shen C F, Chen Y X. Direct interaction of dissolved organic matter with aquatic organisms [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2011, 23(1):1-8.
- [5] Hirose K. Metal-organic matter interaction; Ecological roles of ligands in oceanic DOM[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(8):1636-1645.
- [6] Leenheer J A, Croué J-P. Peer reviewed; Characterizing aquatic dissolved organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(1):18-26.
- [7] Intergovernmental Panel on Climate Change. Kiko Hendo ni Kansuru Seifukan Paneru (IPCC) dai 4-ji hyo ka ho kokusho; Seisaku ketteisha muke yo yaku. Tokyo; Monbu Kagakusho; Keizai Sangyo sho; Kankyo sho; Kisho cho, 2007.
- [8] Houghton R. Balancing the global carbon budget[J]. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 2007, 35(5):313-347.
- [9] Cole J, Prairie Y, Caraco N, et al. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. *Ecosystems*, 2007, 10(1):172-185.
- [10] Saadi I, Borisover M, Armon R, et al. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(3):530-539.
- [11] Kalbitz K, Solinger S, Park J-H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review[J]. *Soil Sci*, 2000, 165(4):277-304.
- [12] Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D, et al. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties[J]. *Geoderma*, 2003, 113(3):273-291.
- [13] Marschner B, Kalbitz K. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils [J]. *Geoderma*, 2003, 113(3):211-235.
- [14] Vidon P, Allan C, Burns D, et al. Hot spots and hot moments in riparian zones; Potential for improved water quality management[J]. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 2010, 46(2):278-298.
- [15] Lowrance R, Altier L S, Newbold J D, et al. Water quality functions of riparian forest buffers in Chesapeake Bay watersheds[J]. *Environmental Management*, 1997, 21(5):687-712.
- [16] Polyakov V, Fares A, Ryder M H. Precision riparian buffers for the control of nonpoint source pollutant loading into surface water: A review[J]. *Environmental Reviews*, 2005, 13(3):129-144.
- [17] Wilson H F, Xenopoulos M A. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 2(1):37-41.
- [18] Ohno T, Bro R. Dissolved organic matter characterization using multi-way spectral decomposition of fluorescence landscapes[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2006, 70(6):2028-2037.
- [19] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(24):5701-5710.
- [20] Jiang F, Lee FS-C, Wang X, et al. The application of excitation/emission matrix spectroscopy combined with multivariate analysis for the characterization and source identification of dissolved organic matter in seawater of Bohai Sea, China [J]. *Marine Chemistry*, 2008, 110(1):109-119.
- [21] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6):706-719.
- [22] Zhang Y, Zhang E, Yin Y, et al. Characteristics and sources of chromophoric dissolved organic matter in lakes of the Yungui Plateau, China, differing in trophic state and altitude[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(6):2645-2659.
- [23] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1):38-48.
- [24] Hiesel R, Wissinger B, Schuster W, et al. RNA editing in plant mitochondria[J]. *Science*, 1989, 246(4937):1632-1634.
- [25] Larson R A. The antioxidants of higher plants[J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(4):969-978.
- [26] Dowell W H. Kinetics and mechanisms of dissolved organic carbon retention in a headwater stream[J]. *Biogeochemistry*, 1985, 1(4):329-352.
- [27] McDowell W H, Likens G E. Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley[J]. *Ecological Monographs*, 1988, 58(3):177-195.
- [28] Kaiser K, Guggenberger G, Zech W. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils[J]. *Geoderma*, 1996, 74(3):281-303.
- [29] 蔡明红, 肖宜华, 王峰, 等. 北极孔斯峡湾表层沉积物中溶解有机质的来源与转化历史[J]. 海洋学报, 2012, 34(6):102-113.  
Cai M H, Xiao Y H, Wang F, et al. Retrieving the origin and transformation history of dissolved organic matter in the surface sediment from an Arctic fjord (Kongsfjorden, Svalbard)[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2012, 34(6):102-113.
- [30] Qualls R G, Haines B L. Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1991, 55(4):1112-1123.
- [31] Wu F, Tanoue E. Tryptophan in the sediments of lakes from South-western China Plateau[J]. *Chemical Geology*, 2002, 184(1):139-149.
- [32] Hassett J P. Dissolved natural organic matter as a microreactor[J]. *Science*, 2006, 311(5768):1723-1724.