2018,37(3):505-514

庞燕华,陈莉娜,张 晟,等. 热处理后水稻土溶解性有机质光谱特征的变化[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3):505-514.
 PANG Yan-hua, CHEN Li-na, ZHANG Sheng, et al. Changes in the spectral characteristics of dissolved organic matter from paddy soil after heating[J].
 Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(3): 505-514.

热处理后水稻土溶解性有机质光谱特征的变化

庞燕华¹,陈莉娜^{1,2},张 晟¹,涂保华¹,张文艺¹,黄兆琴³,胡林潮^{1,2*}

(1.常州大学环境与安全工程学院,江苏 常州 213164; 2.常州市环境科学研究院,江苏 常州 213022; 3.江苏城市职业学院城市 科学系,南京 210036)

摘 要:土壤溶解性有机质(DOM)由胡敏酸、富里酸等组成。为了解热处理对土壤 DOM 的结构和组分的影响,将水稻土样品在温度 200℃、250℃、300℃和时间 2、4、6 h 下进行加热,对热处理前后的水稻土 DOM 进行了紫外光谱、三维荧光和红外光谱分析。结果表明,对于紫外-可见光光谱的特征指标 250 nm 和 365 nm 紫外吸光度比值 E₂/E₃,随着加热温度增加而逐渐增加,而单位溶解性有机碳浓度下 254、260、280 nm 处波长 SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀和 SUVA₂₆₀则逐渐减少,表明随着加热温度增加,DOM 的芳香性和疏水性降低;加热后 DOM 在 253 nm 与 203 nm 吸光度的比值 A₂₅₃/A₂₀₃ 由低到高,表明未加热时 DOM 组分芳香环取代基以脂肪链为主,加 热后脂肪类物质大量分解。样品加热后的三维荧光光谱发生蓝移现象,荧光强度增加,同时紫外区类富里酸荧光峰值与可见区类富 里酸荧光峰值的比值 r(A/C)降低,表明加热后土壤 DOM 芳香性降低,分子量降低。红外光谱特征表明,加热后 DOM 中羧酸类物质 增多;200℃和 250℃加热时,DOM 中脂肪族类物质增加,300℃加热时脂肪族类物质减少。 关键词:溶解性有机物;热处理;腐殖程度;水稻土;光谱特征

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)03-0505-10 doi:10.11654/jaes.2017-1026

Changes in the spectral characteristics of dissolved organic matter from paddy soil after heating

PANG Yan-hua¹, CHEN Li-na^{1,2}, ZHANG Sheng¹, TU Bao-hua¹, ZHANG Wen-yi¹, HUANG Zhao-qin³, HU Lin-chao^{1,2*}

(1.School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.Changzhou Academy of Environmental Science, Changzhou 213022, China; 3.College of Environmental and Ecologic, Jiangsu Open University, Nanjing 210036, China) **Abstract**: Dissolved organic matter(DOM) is an important soil component. It consists of low-molecular-weight free amino acids, carbohydrates, organic acids, and high-molecular-weight enzymes, amino sugars, humus, and so on. It plays an important role in many chemical and biological processes in the soil. In this study, UV-VIS spectra, three-dimensional fluorescence, and infrared spectroscopy were used to analyze the effect of heat treatment on the structure and composition of DOM in different soils. The paddy soil samples were heated at 200 °C, 250 °C, and 300 °C for 2 h, 4 h, and 6 h, respectively. SUVA₂₅₄, SUVA₂₆₀, and SUVA₂₈₀ were the absorption coefficients for unit dissolved organic carbon concentrations at 254, 260, and 280 nm, respectively. The results showed that the ultraviolet absorbance ratio (E_2/E_3) increased and the SUVA₂₅₄, SUVA₂₆₀, and SUVA₂₈₀ values decreased when the temperature rose. They also indicated that the DOM aromaticity and hydrophobicity decreased when the temperature increased. Furthermore, the A_{25}/A_{203} absorbance ratio increased when the temperature rose. This indicated that the aromatic ring substituents of the DOM component were mainly aliphatic chains when unheated and that the fatty substances were decomposed in large quantities when heated. The three-dimensional fluorescence peak value of fulvic acid in the ultraviolet re-

收稿日期:2017-07-24 录用日期:2017-12-19

作者简介:庞燕华(1992—),男,江苏启东人,硕士研究生,从事土壤修复研究。E-mail:863383065@qq.com

^{*}通信作者:胡林潮 E-mail:linchao.hu@hotmail.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41403095);江苏省自然科学基金项目(BK20150265);江苏省教育厅基金项目(15KJB610002)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41403095); The Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China(BK20150265); The Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China(15KJB610002)

农业环境科学学报 第 37 卷第 3 期

gion and the fluorescence peak in the visible region decreased. This result showed that the soil aromaticity and the molecular weight decreased after heating. The infrared spectra results showed that the amounts of carboxylic acid substances increased after heating. The aliphatic substances content increased at 200 % and 250 %, but decreased at 300 %. These results will provide a basis for assessing the environmental risk of contaminants in soils under the influence of heat treatment.

Keywords: dissolved organic matter; heating; humification degree; paddy soil; spectral characteristics

溶解性有机物(DOM)是指自然环境中能通过孔 径为 0.45 μm 滤膜的一类具有不同结构及分子量大 小的有机物的连续体或混合体^Π。DOM 在土壤有机质 中含量一般不超过 1%,主要来自动植物残体分解、根 系分泌物、土壤微生物生物量及腐殖质等,由低分子 量的游离氨基酸、碳水化合物、有机酸以及大分子量 的酶、氨基糖、腐殖质等组成^[2],它经地表径流、淋溶等 途径进入水体并成为水体的一部分,是土壤中的重要 组分,在土壤的很多化学和生物进程中起重要作用^[3]。

土壤受火(或热处理)事件较常见,一般分为人为 原因(比如秸秆焚烧、污染土壤热处理工艺等)和自 然原因(森林大火、草原野火等)两类。火烧可以使土 壤理化性质发生明显的变化^[4],同时对土壤有机质的 含量和组成产生极大的影响,其变化与火烧强度、持 续时间等诸多因素有关^[5]。国内外对热处理影响土壤 的研究多停留在理化性质,而热处理对土壤 DOM 的 组成、结构等诸方面的影响及其带来的环境影响尚不 清楚。

国内外已有不少学者利用紫外-可见光谱(UV-VIS)和三维荧光光谱(3DEEM)相结合研究水体、沉 积物和土壤中 DOM 的光学特性、组成结构和来源^[6-8], 但只有 Vergnoux 等¹⁹将其运用于受热之后土壤 DOM 光学特性的研究中,并且发现了热处理后土壤 DOM 的三维荧光图发生蓝移现象。由于 DOM 中含大量能 产生荧光现象的基团,因此可以应用 3DEEM 分析土 壤 DOM 的化学和物理性质^[10]。过去通常是利用核磁 共振、红外光谱等手段对 DOM 进行分析,目前,随着 仪器分析技术的发展,越来越广泛地采用光谱技术对 DOM 进行表征。与前者相比,3DEEM 灵敏度高,不破 坏样品结构,需要样品量更少,分析 DOM 效果更显 著[11]。紫外光谱通常被用来表征自然有机质,芳香结 构可以通过 UV-VIS 光谱的分析确定,其具有方便、 易操作并可随时监测等优势,紫外吸收的曲线特征、 不同浓度的吸收值以及特定波长的吸收值之间的比 值等对有机质的来源和组成结构分析等也具有一定 的价值[12]。

本文利用 UV-VIS 光谱、3DEEM 和红外光谱技

术分析热处理对土壤 DOM 的影响,并基于光谱特征 变化,探讨热处理作用对土壤 DOM 结构和组分的影响,初步分析热处理后土壤 DOM 变化带来的环境风险,同时为热影响下土壤中污染物的环境风险评估提 供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

2016 年 7 月上旬,分别在长江中下游流域江苏 省南通市(31°50′48″N,121°41′50″E)和常州市(31° 40′35″N,119°58′42″E)按蛇形采样法随机采集 0~15 cm 表层水稻土壤,剔除草根及其他杂物,风干后过 2 mm 筛于 4 ℃避光保存备用,分别记为水稻土 A 和 B。

分别将两种土壤样品平均分成 10 份。其中一份 为对照样品(CK),不作加热处理。其他样品放入带盖 的 25 mL 陶瓷坩埚中,接着将坩埚放入马弗炉,在不 同温度(200、250、300 ℃)和不同时间(2、4、6 h)下进 行加热。样品在马弗炉达到目标温度后再加入,最后 在干燥器中冷却至室温。处理后的土壤样品分别进行 DOM 提取及相关光谱表征。供试土样的基本理化性 质见表 1。土壤 pH 采用电位法测定(土水质量比为 1: 2.5); 土壤总有机碳含量采用重铬酸钾--硫酸外加热 法测定;土壤总 N 采用凯氏定氮法测定;田间持水率 采用环刀法测定。

1.2 土壤 DOM 提取和分析

取 5 g 处理后的土壤样品,加入超纯水 50 mL(电 阻率为 18.2 MΩ·cm⁻¹),水土比 10:1,20 ℃下在黑暗处 200 r·min⁻¹ 振荡 5 h 后离心分离 30 min(4000 r·min⁻¹), 取上层清液过 0.45 µm 滤膜,过滤后的液体即为 DOM 浸提液。其中 DOM 中的总有机碳(DOC)和总氮 (DN)的测定采用 TOC5000 型总有机碳分析仪(Shimadzu,日本);紫外光谱采用 UV1800 紫外-可见分光

表1 供试水稻土基本理化性质

Table 1 Physicochemical characteristics of the soils

供试土壤	$pH(H_2O)$	总C/g・kg ⁻¹	总 N/g・kg ⁻¹	田间持水率/%
水稻土 A	8.19	11.23	1.04	36.30
水稻土 B	7.56	14.34	1.19	34.53

光度计(Shimadzu,日本),扫描波长 200~400 nm,扫描 间隔 1 nm;荧光光谱分析利用 Cary Eclipse 型荧光分 光光度计(美国安捷伦)测定,测量波长范围:激发波 长(λex)220~400 nm,增量 5 nm;发射波长(λem)280~ 550 nm,增量 2 nm;狭缝宽度 5 nm,PMT 电压 800 V, 扫描速度 1200 nm·min⁻¹,样品在 1 cm 石英荧光比色 皿中测量。DOM 红外光谱采用 KBr 压片法测定,将 1 ng 冻干的 DOM 及其组分样品与 400 ng 干燥的 KBr 磨细混匀,在 10 t·cm⁻² 下压成薄片并维持 2 min,用 FTIR 光谱仪(Nicolet iS50,美国)测定并记录其光谱 扫描波数范围(500~4000 cm⁻¹),扫描精度为 4 cm⁻¹。

1.3 数据处理

采用 Origin8.5 获得 3DEEM 等高线图、紫外光谱 图和红外光谱图,试验数据采用 Excel 2010 软件进行 分析。采用单因子方差分析(One-Way ANOVA)对不 同温度下土壤 DOM 的总有机碳(DOC)和总氮(DN) 含量进行显著性差异检验。

2 结果与讨论

2.1 加热处理对土壤有机碳含量的影响

从图 1 可以看出,两种土壤在不同温度处理下的 有机碳含量变化趋势较为一致,有机碳含量均随温度 的升高和加热时间的增加而逐渐减少。200℃时较 CK时下降幅度不大,而 300℃时有机碳含量大幅减 少,其中水稻土 A 较 CK 减少了 76.6%~90.0%,水稻 土 B 减少了 79.5%~88.0%,说明 300℃时土壤中有机 碳含量已很少。此外,不同土壤加热后有机碳的稳定 性表现出较大差异。

2.2 加热处理对土壤 DOM 的 DOC 和 DN 的影响



heat treatment

热处理前后两种土壤的 DOC 和 DN 含量变化如 表 2,随着温度的升高,两种土壤 DOC 和 DN 均呈现 出先增加后减少的趋势,且 DOC 在 200 ℃或 250 ℃ 时最高,为未加热时的 1.92~2.22 倍,300 ℃时 DOC 的含量较 250 ℃存在显著差异(P<0.05),说明不同加 热温度下,土壤有机碳发生了不同程度的降解和转 化。此结果与 Fernandez^[13]等研究发现一致,其中 220

表 2 土壤 DOM 的溶解性总有机碳和总氮的变化
Table 2 Changes of DOC and DN in DOM of soils

阳南/90		$DOC/mg \cdot kg^{-1}$		$DN/mg \cdot kg^{-1}$		
温度/し	加恐时间/n	水稻土 A	水稻土 B	水稻土A	水稻土 B	
СК	0	40.12±2.59b	35.73±0.30c	10.07±0.16c	14.36±0.15b	
200	2	77.09±2.62a	78.07±0.65b	22.11±0.16a	$17.04 \pm 0.16 b$	
	4	75.80±5.06a	68.81±2.29b	22.97±0.47a	$18.55 \pm 0.23 \mathrm{b}$	
	6	74.41±1.15a	78.83±1.54b	19.70±0.07a	18.33±0.24b	
250	2	58.47±0.31b	91.97±9.12a	25.89±0.06a	29.05±0.24a	
	4	54.21±2.06b	84.43±13.42a	23.40±0.16a	22.73±0.71a	
	6	46.33±3.43b	62.10±6.33a	23.31±0.03a	21.12±0.28a	
300	2	$22.70{\pm}2.74{\rm c}$	47.07±5.37c	$18.15 \pm 0.48 \mathrm{b}$	$13.40 \pm 1.50 b$	
	4	15.45±0.62c	32.51±0.59c	$15.05 \pm 0.13 \mathrm{b}$	$11.58 \pm 0.17 \mathrm{b}$	
	6	14.44±0.59c	35.44±2.63c	13.16±3.27b	11.58±0.41b	

℃加热土壤会使 70%~80%的纤维素和半纤维素、 50%的木质素、10%~25%的脂类物质完全分解。这些 碳水化合物的水合、降解产生结构简单的脂肪族物 质,使得 200℃时 DOC 含量较 CK 显著增加(P<0.05)。 Prokushkin 等¹¹⁴研究也发现了加热森林土壤和凋落物 对其中有机质的影响,结果发现 200℃时凋落物和土 壤中 DOC 分别增加了 4 倍和 3 倍。土壤 DOM 中 DN 的含量也与加热强度相关,200℃加热后 DOM 中 DN 的升高可能使土壤团聚体破坏,300℃时 DN 大幅下 降是因为含有机氮物质的氧化^{113]}。两种土壤DOM 的 DOC 和 DN 在各个温度段和时间段下降幅度各异,表 明不同土壤 DOM 由于其成分不同,热稳定性亦不 同。200℃和 250℃时 DOC 含量的增加可能是来源于 土壤其他有机质的转化,加热后土壤有机碳的含量一 直呈下降趋势。

2.3 加热对土壤 DOM 紫外-可见光谱特征的影响

土壤 DOM 紫外可见光谱见图 2,吸收光谱特征 和水体 DOM 类似,土壤 DOM 吸收光谱中无明显特



紫外可见光谱



农业环境科学学报 第 37 卷第 3 期

征峰,整体上样品吸光度随波长增加呈指数型减少, 在波长达到 400 nm 后吸收逐渐趋于零。光谱主要呈 现出两个吸收带,第一个位于波长 200~240 nm 处,第 二个位于 240~270 nm 波长处^[15-18]。加热后 DOM 低波 段的波形发生了显著变化,第一个波段吸光度变得更 高,这是因为含羧基化合物的存在^[9]。

250 nm 和 365 nm 紫外吸光度比值 E₂/E₃ 与 DOM 的分子量有很大的相关性,一般情况下,随着 E₂/E₃ 的 减小,分子量相对增大¹⁹。两种土壤 DOM 的 E₂/E₃ 值 变化如图 3 所示,加热后 E₂/E₃ 的值增加,其中水稻土 B 随着加热温度增加而增大。这表明加热后土壤 DOM 会表现出更低的分子量。同一温度下,随着加热时间的增加,E₂/E₃ 有时出现下降的现象,这可能是因 为部分易降解的小分子量物质加热降解为无机组分。

SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀、SUVA₂₈₀分别是单位溶解性有 机碳浓度下波长 254、260、280 nm 处的吸收系数, SUVA₂₅₄和 SUVA₂₈₀的大小可以反映芳香性的大小, 其值越小,芳香性越小¹⁹¹,SUVA₂₆₀可以表征 DOM 疏 水性组分含量,其值越大,疏水性越强¹⁷¹。如表 3 所示,



E₂/E₃的变化

Figure 3 E_2/E_3 of DOM in paddy soil A and B at different heating temperature

加热后 SUVA254、SUVA280 和 SUVA260 明显低于原样, 并且随着温度的升高逐渐减小,说明加热后温度越 高,DOM 芳香性越低,疏水性越弱。溶解性有机物在 253 nm 与 203 nm 吸光度的比值(A 253/A 203)可以反映 出芳香环的取代程度及取代基的种类^[19]。未加热前两 种土壤的 A 253/A 203 均很低, 说明 DOM 组分芳香环取 代基以脂肪链为主,加热后A254/A203升高,说明加热 后脂肪类物质大量分解,这与前面 200 ℃加热后脂肪 类物质分解的论述相符[13]。

表 3 加热后土壤溶解性有机质的紫外-可见光谱参数的变化 Table 3 UV-VIS absorption spectrum parameters of soil DOM at different heating temperature

			-	-		
土壤类型	温度/℃	时间/h	SUVA ₂₅₄	SUVA ₂₆₀	SUVA_{280}	A_{253}/A_{203}
水稻土 A	СК	0	6.8	6.3	5.1	0.006
	200	2	5.6	4.5	3.8	0.352
		4	5.6	4.1	2.7	0.371
		6	6.4	5.1	4.7	0.385
	250	2	4.7	3.7	2.7	0.441
		4	4.3	3.1	2.3	0.426
		6	4.5	3.6	2.7	0.450
	300	2	2.5	2.1	1.7	0.446
		4	1.9	1.7	1.5	0.307
		6	1.5	1.4	1.3	0.341
水稻土 B	СК	0	6.2	5.4	2.0	0.012
	200	2	4.9	2.3	1.9	0.363
		4	5.5	2.5	1.9	0.389
		6	5.1	2.2	1.5	0.372
	250	2	2.9	1.7	1.4	0.443
		4	3.6	1.5	1.2	0.429
		6	4.6	1.6	1.3	0.446
	300	2	1.7	1.0	0.8	0.354
		4	2.3	1.4	1.0	0.427
		6	1.8	1.1	0.9	0.402

2.4 加热对土壤 DOM 的三维荧光光谱特征的影响

图 4 给出了未加热水稻土 A 和 B 的 DOM 的三 维荧光扫描结果。从图 4 中可知,水稻土 A 和 B 主要 出现了 4 个荧光峰。λEx/Em=325/420 nm 附近出现的 荧光峰属于可见区类富里酸荧光峰(Visible fulviclike)的 C 峰, 水稻土 A 三维荧光图中 λEx/Em=240/ 430 nm 附近和水稻土 B 中 λEx/Em=240/410 nm 附近 出现的荧光峰属于紫外区类富里酸荧光峰(UV fulvic-like)A 峰,水稻土 A 三维荧光图中 λEx/Em=220/ 310 nm 处和水稻土 B 中 λEx/Em=220/300 nm 处的组 分是类酪氨酸荧光峰 B 峰, 而水稻土 A 和 B 中 λEx/

Em=225/340 nm 处的组分是类色氨酸荧光 T 峰^[11,20]。 形成酪氨酸和色氨酸荧光峰可能是由于生物降解,这 部分微生物活性较高,各种有机质成分之间转换较为 频繁,有利于提高土壤肥力[21];形成富里酸和腐植酸 荧光峰的特征与土壤自身的腐殖质发育程度有关。两 种水稻土 DOM 荧光峰的强度都是类腐殖质荧光峰 A 峰和 C 峰,远远大于类色氨酸荧光峰 T 峰和类酪氨 酸荧光峰 B 峰, 类腐殖质荧光峰 A 峰的强度又大于 类腐殖质荧光峰C峰。本研究主要针对类腐殖质荧 光峰 A 峰和C 峰进行探讨分析。



图 4 未加热水稻土 A 和 B 的溶解性有机质的三维荧光图 Figure 4 3D fluorescence EEM diagram of DOM in unheated paddy soil A and B

图 5、图 6 为两种水稻土 200、250、300 ℃的 3 个 加热时间段的三维荧光图。表4给出了加热前后土壤 样品各组分荧光峰的荧光值和各组荧光峰的位置。从 各组荧光峰的位置明显发现,两种水稻土的 A 峰和 C 峰,均发生了蓝移现象,反映了 DOM 各组分在加热 过程中发生了化学变化,芳香烃结构被破坏,大分子 转化为小分子[22-24]。Vergnoux 等[9]研究森林火对 DOM 的三维荧光光谱影响时也发现了蓝移现象。

农业环境科学学报 第 37 卷第 3 期

表 4 土壤溶解性有机质的荧光峰位置及荧光强度

Table 4 The fluorescence peak position and its intensity of soil DOM

土壤	温度/℃	时间/h	C 峰峰强	C 峰位置(Ex/Em)/nm	A峰峰强	A 峰位置(Ex/Em)/nm	r(A/C)
水稻土 A	СК	0	36	325/430	93	240/425	2.66
	200	2	280	325/420	365	240/420	1.30
		4	435	325/420	430	240/420	0.99
		6	480	325/420	470	240/420	0.98
	250	2	385	310/420	553	225/420	1.44
		4	580	320/420	750	225/420	1.29
		6	480	320/410	650	225/420	1.35
	300	2	513	320/400	660	225/415	1.29
		4	344	320/400	545	225/415	1.58
		6	364	320/400	620	225/415	1.70
水稻土 B	СК	0	315	325/435	160	240/425	2.75
	200	2	203	325/420	260	225/420	1.28
		4	310	325/420	370	225/420	1.19
		6	379	325/420	450	225/410	1.18
	250	2	535	325/410	583	220/415	1.09
		4	638	320/405	730	220/410	1.14
		6	805	320/405	880	220/410	1.09
	300	2	435	320/400	600	225/410	1.38
		4	350	320/400	510	220/410	1.46
		6	285	320/400	450	220/405	1.58



Figure 5 3D fluorescence EEM diagrams of DOM in paddy soil A heated at 200 $^\circ$ C, 250 $^\circ$ C and 300 $^\circ$ C





两个荧光峰的强度总体上随着加热时间的增加 而增加,C峰强度增加是因为部分具有荧光效应的基 团加热降解而进入溶液中,或大分子类腐殖质具有刚 性和共平面性的结构在降解过程中增加,减少溶剂或 其他溶质分子的相互作用和外转移能量的损失,从而 增强荧光信号^[2]。荧光峰 A 主要是由一些低分子量高 荧光效率腐殖物质引起的, 而荧光峰 C 峰则来自相 对稳定的高分子量腐殖组分^[20]。大分子量组分比小分 子量组分更容易受热降解,DOM 中具有较低分子量 组分具有较强的荧光效应,荧光峰 A 强度的增加可 能是大分子转化为小分子的原因。A 峰强度 300 ℃前 随着加热时间和温度不断增强,主要是由于大分子类 腐殖质组分被降解为低分子量组分^[23-24],300 ℃时 A 峰强度有所下降,表明 300 ℃时小分子组分会被继续 降解。C峰强度 300 ℃时下降,表明此温度时大分子 转化和降解。荧光峰强度的增加也印证了前文 DOM 的增加来源于有机质分解的论述[25]。

类富里酸在紫外区与可见区中荧光峰值的比值 r(A/C)是一个与有机质结构和成熟度相关的指标, r(A/C)值可用来反映腐殖组分发育程度^[55]。加热后水稻土的r(A/C)较未加热时降低(表4),表明加热后土壤 DOM 的芳香性降低;300℃时r(A/C)会略有上升,且随着加热时间的增加而逐渐增加,可能是因为此时非/弱芳香类物质逐步被消耗而导致富含芳香环结构的腐殖质比例逐渐上升,腐殖程度略有提高^[26]。

2.5 加热对土壤 DOM 红外光谱特征的影响

图 7 为两种水稻土热处理前后 DOM 的红外光 谱,尽管加热前后存在着相同的官能基团,但是某些 峰的强度已发生较大改变,说明某些基团的含量发生 变化。两种水稻土加热 200 ℃和 250 ℃后,2920 cm⁻¹ 和 1420 cm⁻¹ 附近的峰强增强而 300 ℃时明显减弱, 表明 200 ℃和 250 ℃加热时脂肪族类物质增加而 300 ℃加热时明显减少,与前面 220 ℃下水合、降解产生 脂肪族物质的现象一致;1620 cm⁻¹ 附近吸收峰为醛、 酮中的 C=O 伸缩振动或芳香基上的 C=C 伸缩振动, 加热后 1620 cm⁻¹ 峰强随温度增加明显增强,表明含 更多的 C=O、C=C 官能团,羧酸类物质增多。C=C 与 C-H 的相对强度之比与芳香化合物的含量密切相



图 7 不同热处理温度下水稻土 A和 B 溶解性有机质的红外光谱图

Figure 7 FT-TR spectra of DOM extracted from paddy soil A and B at different temperatures

关。2920 cm⁻¹ 与 1620 cm⁻¹ 吸收强度之比代表 C=O/ C-H^[27],250°时 C 最大,300 ℃时最小(表 5),表明 250 ℃ DOM 结构脂肪碳含量增多,芳香碳含量相对减少; 300 ℃时则反之。300 ℃时包括脂肪族和氨基酸的非 芳香类物质减少导致芳香性相对增加,印证了上文提 出的富含芳香环结构的腐殖质比例逐渐上升的论述。 2.6 **主成分分析**

由于指标过多,统计数据得到的结果在一定程度 上有重叠,综合以上分析结果,对r(A/C)、E₂/E₃、SU-VA₂₅₄、SUVA₂₆₀、SUVA₂₈₀、A₂₅₃/A₂₀₃、I₂₉₂₀/I₁₆₂₀ 评价指标进 行主成分分析。由图 8 可知,两种土壤主成分分析均 产生 2 个主成分,水稻土 A 中主成分 1(PCA1)累积 方差贡献率为 63.64%,与r(A/C)、SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀、 SUVA₂₈₀有很强的正相关性,与E₂/E₃、A₂₅₃/A₂₀₃有很强 的负相关性。主成分 2(PCA2)累积方差贡献率为 27.13%,与I₂₉₂₀/I₁₆₂₀有很强的正相关性,与r(A/C)有 很强的负相关性。两者累积方差贡献率为 90.77%;水 稻土 B 中则分别为 74.86%、22.70%和 97.56%,与 PCA1 有强相关性的指标与水稻土 A 一样,PCA2 只

表 5 土壤溶解性有机质红外光谱图 3	Ξ要吸收峰强度
---------------------	---------

Table 5 Intensity of main absorption peak of

FT–TR spectra of soil DOM

土壤类型	温度/℃	I_{2920}	I_{1620}	I_{2920}/I_{1620}
水稻土 A	СК	81.71	60.22	1.36
	200	90.73	74.42	1.22
	250	60.12	30.14	1.99
	300	25.23	40.56	0.62
水稻土 B	СК	90.15	70.79	1.27
	200	82.61	63.25	1.31
	250	80.15	46.87	1.71
	300	64.17	96.44	0.67



图 8 主成分分析各组分载荷图

Figure 8 Principal components analysis factor loadings of all components

2018年3月 庞燕华,等:热处理后水稻土溶解性有机质光谱特征的变化

与 r(A/C)有很强的负相关性。说明 r(A/C)、SUVA₂₆₀、 *I*₂₂₂₀/*I*₁₆₂₀ 这 3 个分别代表荧光、紫外和红外光谱的参数能够一致反映受热后土壤 DOM 的性质特征。其中, SUVA₂₆₀ 与 PCA1 的相关性最好,说明 SUVA₂₆₀ 是最能 反映土壤 DOM 性质的关键光谱参数。

3 结论

(1)加热处理会改变土壤中 DOM 含量及组成, 不同土壤的热稳定性亦不同。不同加热强度对土壤 DOM 造成的影响也不同,温度达到 200 ℃和 250 ℃ 时,有机碳含量显著提高;300 ℃时有机碳含量减少。 DOM 的增加来源于加热后有机质的分解和迁移。

(2)紫外光谱显示加热后土壤 DOM 的 SUVA₂₅₄ 减小,A₂₅₃/A₂₀₃升高,表明加热后土壤 DOM 分子量降 低,脂肪类物质大量分解。加热后三维荧光图中类富 里酸在可见区和紫外区的荧光峰都发生蓝移现象,荧 光强度增加,r(A/C)降低,表明加热后 DOM 分子量和 芳香性变小,DOM 增加来源于加热后有机质的分解 和迁移。土壤 DOM 红外光谱图显示加热后羧酸类物 质增加,脂肪族物质 200℃时显著增加,300℃时开始 减少,这与紫外光谱的结果一致。

(3)土壤加热后,特别是 200 ℃和 250 ℃时,有机碳含量显著提高,土壤有机碳库的活动性增强,分子量减小,芳香性降低,富含羧基等强络合能力活性官能团,预示着其可能会增加相关污染物的环境风险。

参考文献:

- Kalbita K. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review[J]. Soil Sci, 2000, 165(4):277–304.
- [2] 王美丽,李 军,朱兆洲,等. 土壤溶解性有机质的研究进展[J]. 矿物 岩石地球化学通报, 2010, 29(3):304-310.
 WANG Mei-li, LI Jun, ZHU Zhao-zhou, et al. Advances in research on dissolved organic matter in soils[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology
- and Geochemistry, 2010, 29(3): 304–310.[3] Chantigny M H. Dissolved and water –extractable organic matter in
- soils: A review on the influence of land use and management practices [J]. *Geoderma*, 2003, 113(3/4):357–380.
- [4] 张 喜,朱 军,崔迎春,等.火烧对黔中喀斯特山地马尾松林土壤 理化性质的影响[J]. 生态学报, 2011, 31(19):5809-5817.
 ZHANG Xi, ZHU Jun, CUI Ying-chun, et al. Influence of fire on a *Pi-nus massoniana* soil in a karst mountain area at the center of Guizhou Province, China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2011, 31(19):5809-5817.
- [5] 耿玉清,周荣伍,李 涛,等.北京西山地区林火对土壤性质的影响[J].中国水土保持科学,2007,5(5):66-70.

GENG Yu-qing, ZHOU Rong-wu, LI Tao, et al. Influences of forest fire on soil properties in Xishan area of Beijing[J]. Science of Soil and Water Conservation, 2007, 5(5):66-70.

- [6] Bi R, Lu Q, Yu W, et al. Electron transfer capacity of soil dissolved organic matter and its potential impact on soil respiration[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(9):1553–1560.
- [7] 吴东明, 刘景坤, 李勤奋, 等. 热带地区 3 类不同来源水溶性有机质的光谱特征[J]. 腐植酸, 2015(5):11-18.

WU Dong-ming, LIU Jing-kun, LI Qin-fen, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matters from three different kinds of sources in torrid zone[J]. *Humic Acid*, 2015(5):11–18.

[8]常单娜,曹卫东,包兴国,等.西北灌漠土长期不同施肥改变土壤可 溶性有机质的化学及光谱学特性[J].光谱学与光谱分析,2016,36 (1):220-225.

CHANG Dan-na, CAO Wei-dong, BAO Xing-guo, et al. Long-term different fertilizations changed the chemical and spectrum characteristics of DOM of the irrigation-desert soil in North-western China[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(1):220-225.

- [9] Vergnoux A, Rocco R D, Domeizel M, et al. Effects of forest fires on water extractable organic matter and humic substances from Mediterranean soils:UV-vis and fluorescence spectroscopy approaches[J]. *Geoderma*, 2011, 160(3):434-443.
- [10] Milori D M B P, Galeti H V A, Martinneto L, et al. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(1):57–63.
- [11] 傅平青, 刘丛强, 尹祚莹, 等. 腐植酸三维荧光光谱特性研究[J]. 地 球化学, 2004, 33(3): 301–308.

FU Ping-qing, LIU Cong-qiang, YIN Zuo-ying, et al. Characterization of humic acid by three-dimensional excitation emission matrix fluores-cence spectroscopy[J]. *Geochimica*, 2004, 33(3):301–308.

- [12] 胡琼丹. 太湖沉积物中 DOM 的分子量组成和光谱学特征[D]. 成都:四川师范大学, 2014.
 HU Qiong dan. Composition and spectroscopy characteristics of molecular weight fraction of dissolved organic matters in the sediment from Taihu Lake, China[D]. Chengdu:Sichuan Normal University, 2014.
- [13] Fernandez I, Cabaneiro A, Carballas T. Thermal resistance to high temperatures of different organic fractions from soils under pine forests[J]. *Geoderma*, 2001, 104(3):281–298.
- [14] Prokushkin A S, Tokareva I V. The influence of heating on organic matter of forest litters and soils under experimental conditions[J]. *Eurasian Soil Science*, 2007, 40(6):628–635.
- [15] Belin C, Quellec C, Lamotte M, et al. Characterization by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water. Application to fractions obtained by tangential ultrafiltration and XAD resin isolation[J]. *Environmental Technology*, 1993, 14(12):1131–1144.
- [16] Fuentes M, González-Gaitano G, García-Mina J M. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(12):1949–1959.
- [17] Kang K H, Shin H S, Park H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications[J]. Water Research, 2002, 36(16):4023.
- [18] Senesi N, Miano T M, Provenzano M R, et al. Spectroscopic and com-

农业环境科学学报 第 37 卷第 3 期

positional comparative characterization of I. H. S. S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin[J]. *Science of the Total Environment*, 1989, 81(1):143–156.

- [19] 范春辉, 张颖超, 王家宏. pH 值对秸秆腐殖化溶解性有机质紫外光 谱和荧光光谱的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2015(7):1933-1937. FAN Chun-hui, ZHANG Ying-chao, WANG Jia-hong. Effect of pH on the ultraviolet spectra and fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the process of straw humification[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015(7):1933-1937.
- [20] 高 洁,江 韬,李璐璐,等. 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质 (DOM)吸收及荧光光谱特征[J].环境科学, 2015(1):151-162. GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, et al. Ultraviolet-visible(UV-Vis) and fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter(DOM) in soils of water-level fluctuation zones of the Three Gorges Geservoir Region[J]. Environmental Science, 2015(1):151-162.
- [21] 訾园园, 孔范龙, 郗 敏, 等. 胶州湾滨海湿地土壤溶解性有机质的 三维荧光特性[J]. 应用生态学报, 2016, 27(12): 3871-3881.
 ZI Yuan-yuan, KONG Fan-long, XI Min, et al. Three dimensional fluorescent characteristics of soil dissolved organic matter(DOM) in Jiaozhou Bay coastal wetlands, China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2016, 27(12): 3871-3881.
- [22] Bridgeman J, Bieroza M, Baker A. The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterisation in drinking water treatment[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2011, 10(3):277–290.

- [23] 傅平青, 吴丰昌, 刘丛强, 等. 太阳辐射对溶解有机质荧光光谱特征的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(3):471-474.
 FU Ping-qing, WU Feng-chang, LIU Cong-qiang, et al. Effect of sunlight irradiation on fluorescence properties of dissolved organic matter
 [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(3):471-474.
- [24] 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.
- [25] 李必才,杨 敏,何连生,等.不同密度沉水植物腐解过程中水体 DOM 变化特征[J]. 环境工程学报, 2013, 7(5):1754–1760.
 LI Bi-cai, YANG Min, HE Lian-sheng, et al. Characteristics of water DOM change in process of decomposition of submerged plant in different densities[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(5):1754–1760.
- [26] 杨承虎, 刘洋之, 朱亚先, 等. 铜绿微囊藻胞内 DOM 光降解及其对 芘结合能力的影响[J]. 中国环境科学, 2016, 36(6):1850–1858. YANG Cheng-hu, LIU Yang-zhi, ZHU Ya-xian, et al. Photodegradation of intracellular DOM from *Microcystis aeruginosa* and its effect on the binding of pyrene[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(6): 1850–1858.
- [27] Bu X L, Wang L M, Ma W B, et al. Spectroscopic characterization of hot-water extractable organic matter from soils under four different vegetation types along an elevation gradient in the Wuyi Mountains[J]. *Geoderma*, 2010, 159(1):139–146.