



番茄废弃物水热炭溶解性有机质的光谱特征分析

李凌瑶, 郭旋, 李钰飞, 李吉进, 孙钦平, 王平, 郎乾乾

引用本文:

李凌瑶, 郭旋, 李钰飞, 李吉进, 孙钦平, 王平, 郎乾乾. 番茄废弃物水热炭溶解性有机质的光谱特征分析[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(8): 1816–1824.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0103>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物质炭对紫色土耕地土壤中溶解性有机物含量和组成特征的影响

刘慧云, 鲜青松, 刘琛, 唐翔宇

农业环境科学学报. 2017, 36(4): 718–726 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1538>

旱伞草水热炭的稳定性特征及固碳潜能

王雨婷, 陈冠益, 李磊, 崔孝强

农业环境科学学报. 2022, 41(3): 639–647 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0728>

热处理后水稻土溶解性有机质光谱特征的变化

庞燕华, 陈莉娜, 张晟, 涂保华, 张文艺, 黄兆琴, 胡林潮

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 505–514 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1026>

微生物陈化可提升麦秆水热炭对Cd²⁺吸附性能

花昀, 刘杨, 冯彦房, 何华勇, 杨根, 杨林章, 薛利红

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1613–1622 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0008>

秸秆和Eh对稻田土壤溶解性有机质组成及金属释放的影响

罗雪婷, 周丰武, 詹娟, 张雨, 胡鹏杰, 徐德福, 李振炫, 吴龙华, 骆永明

农业环境科学学报. 2022, 41(6): 1221–1229 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1432>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李凌瑶, 郭旋, 李钰飞, 等. 番茄废弃物水热炭溶解性有机质的光谱特征分析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1816–1824.

LI L Y, GUO X, LI Y F, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter released from tomato waste hydrochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(8): 1816–1824.



开放科学 OSID

番茄废弃物水热炭溶解性有机质的光谱特征分析

李凌瑶^{1,2}, 郭旋², 李钰飞², 李吉进², 孙钦平², 王平^{1*}, 郎乾乾^{2*}

(1. 甘肃农业大学资源与环境学院, 兰州 730070; 2. 北京市农林科学院植物营养与资源环境研究所, 北京 100097)

摘要:为探究水热炭中具有高反应活性的溶解性有机质(DOM)在不同条件下的释放行为及化学特性,本研究采用三维荧光光谱-平行因子分析(PARAFAC)和紫外-可见光谱,分析了水热温度(180、200 °C及220 °C)和浸提环境(去离子水、盐溶液、酸溶液及碱溶液)对番茄废弃物水热炭(分别记为H-180、H-200及H-220)DOM的释放行为及光谱特征的影响。结果表明:H-220释放的DOM含量最高(52.1~70.5 mg·g⁻¹),且所有水热炭均在碱性环境中释放的DOM最多(66.6~77.0 mg·g⁻¹)。3种水热炭DOM的释放行为遵循二级动力学模型($R^2>0.95$),且均在短时间内(0.25 h)释放大量DOM(65.7%~85.8%)。通过PARAFAC分析可知,水热炭DOM共解析出3种荧光组分,包括2种类腐殖质组分(C1和C2)和1种类蛋白与可溶性微生物降解产物的混合组分(C3)。水热炭DOM的荧光强度随水热温度升高而逐渐升高。水热温度和浸提环境均会影响水热炭DOM中3种荧光组分的相对分布,且对所有DOM而言,C1的相对占比均最高(40.4%~53.6%)。提高水热温度(180~220 °C)增强了水热炭DOM的腐殖化程度(6.1%~42.5%),降低了DOM的生物可利用性(5.5%~22.2%)。此外,碱性环境促进了水热炭DOM中高芳香性及疏水性组分的释放。主成分分析结果表明,水热温度和浸提环境尤其是碱性环境对水热炭DOM的光谱特征有较大影响。

关键词:蔬菜废弃物;水热炭;溶解性有机质(DOM);光谱特征;平行因子分析(PARAFAC)

中图分类号:O657.3;X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)08-1816-09 doi:10.11654/jaes.2022-0103

Spectral characteristics of dissolved organic matter released from tomato waste hydrochar

LI Lingyao^{1,2}, GUO Xuan², LI Yufei², LI Jijin², SUN Qinping², WANG Ping^{1*}, LANG Qianqian^{2*}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China; 2. Institute of Plant Nutrition, Resources and Environment, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China)

Abstract: This study examined the release behavior and chemical properties of highly reactive dissolved organic matter (DOM) in hydrochar under different conditions. To do so, three-dimensional fluorescence spectroscopy with parallel factor analysis (PARAFAC) and UV-Vis spectroscopy were employed to analyze the effects of hydrothermal carbonization (HTC) temperatures (180, 200 °C and 220 °C) and extraction conditions (deionized water, salt solution, acidic solution, and alkaline solution) on the release kinetics and spectral characteristics of DOM in tomato waste hydrochar (H-180, H-200, and H-220). The results show that H-220 released the highest levels of DOM content (52.1~70.5 mg·g⁻¹), and each hydrochar released the maximum amount of DOM in alkaline solutions (66.6~77.0 mg·g⁻¹). The release kinetics of DOM from the hydrochars followed a second-order model ($R^2>0.95$), and the hydrochars released a large amount of

收稿日期:2022-01-27 录用日期:2022-04-28

作者简介:李凌瑶(1997—),女,河北保定人,硕士研究生,主要研究方向为农业废弃物的资源化利用。E-mail:LLY970927@163.com

*通信作者:王平 E-mail:wp1826@126.com; 郎乾乾 E-mail:lqq20160920@163.com

基金项目:北京市农林科学院青年基金项目(QNJJ202125);北京市农林科学院植物营养与资源环境研究所所长基金项目(YZS202101);国家重点研发计划项目(2017YFD0801400);财政部和农业农村部:国家现代农业产业技术体系;北京市奶牛创新团队项目(BAIC06-2021)

Project supported: Youth Fund Project from Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences (QNJJ202125); The Director Fund Project from Plant Nutrition and Resources Research Institute, Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences (YZS202101); The National Key Research and Development Program of China (2017YFD0801400); China Agriculture Research System of MOF and MARA; Beijing Dairy Industry Innovation Team Project(BAIC06-2021)

DOM(65.7%~85.8%) in a short time(0.25 h). Three fluorescent components were identified in the hydrochar DOM by PARAFAC: two humic-like components(C1 and C2) and a mixed component(C3) of protein-like and soluble microbial by-product-like substances. The fluorescence intensity of hydrochar DOM gradually increased with increasing HTC temperature. The HTC temperature and extraction conditions both influenced the relative distribution of the three fluorescent components in the hydrochar DOM, and C1 had the highest relative fractional distribution(40.4%~53.6%) of all the hydrochar DOMs. Elevated HTC temperatures(180~220 °C) increased the humification degree(6.1%~42.5%) and decreased the bioavailability(5.5%~22.2%) of the hydrochar DOM. Moreover, alkaline conditions promoted the release of substances with high aromaticity and hydrophobicity in the hydrochar DOM. Principal component analysis showed that the HTC temperature and extraction conditions (especially alkaline conditions) both exerted significant effects on the spectral characteristics of the hydrochar DOM.

Keywords: vegetable waste; hydrochar; dissolved organic matter(DOM); spectral characteristics; parallel factor analysis(PARAFAC)

随着我国蔬菜产业的迅猛发展,全国蔬菜种植面积已超过 $2.00\times10^7\text{ hm}^2$ ^[1],因此每年会产生大量蔬菜废弃物。据统计,目前我国蔬菜废弃物的年产量已超过 $3.60\times10^8\text{ t}$ ^[2]。蔬菜废弃物是一种高含水率、高养分含量且易腐烂分解的有机固体废弃物,其自然分解过程中会释放大量温室气体^[3],且随意堆积产生的渗滤液会污染周围土壤和地下水。因此,寻求一种安全高效的蔬菜废弃物管理策略,提高蔬菜废弃物的资源化利用率,已成为减轻环境污染、实现蔬菜产业绿色可持续发展的必经之路。

水热炭是指生物质在中等温度(180~260 °C)和自生压力下,以水为反应介质,经水解、脱水、脱羧、缩聚及芳香化等过程产生的生物炭,该反应过程被称为水热炭化^[4]。由于反应过程需要水作为反应介质,因此水热炭化非常适合处理高含水率的废弃物,如餐厨垃圾^[5]、畜禽粪便^[6]及污泥^[7]等。与热解炭相比,水热炭的制备成本相对较低($0.1\sim0.2\text{ \text{\$} \cdot kg^{-1}}$)^[8],且具有丰富的孔结构和表面含氧官能团等^[9],能钝化土壤重金属^[10],减少温室气体排放^[11\sim12],提高土壤肥力、养分利用效率及作物产量^[13\sim14]等,因此将水热炭用作土壤改良剂受到越来越多的关注。

施于土壤中的生物炭会向周围环境释放溶解性有机质(DOM)。具有高迁移能力和高反应活性的DOM易被土壤微生物利用,进而影响土壤养分循环、微生物群落结构及污染物迁移转化等^[15\sim16]。与热解炭相比,稳定性较低的水热炭施于土壤中会释放更多的DOM^[17]。因此,综合评价水热炭DOM的释放行为及化学特性对于水热炭的土壤应用具有非常重要的意义。然而,现有研究多探究水热炭的理化性质^[18\sim21],关于其DOM含量及化学特性的研究却较少。DOM结构复杂,目前多采用荧光光谱和紫外可见光谱分析其化学特性。例如,HU等^[22]发现核桃壳水热

炭DOM含有3种荧光组分,且DOM含量随水热温度(160~240 °C)升高呈上升趋势。但SONG等^[17]发现猪粪水热炭DOM含有4种荧光组分,且DOM含量随水热温度(170~190 °C)升高而降低。此外,JI等^[23]发现水热炭DOM的含量及其荧光特征受环境条件影响较大,其中碱性环境会显著提高DOM含量,且不同原料水热炭在相同浸提环境下也表现出不同的荧光特征。因此,水热炭原料、水热温度及浸提环境均会直接影响水热炭DOM的含量及化学特性。

番茄不仅是中国的主要蔬菜之一,也是种植面积居世界第二(高达 $4.80\times10^6\text{ hm}^2$)的重要蔬菜作物^[24]。作为番茄种植的主要副产物,番茄废弃物通常被倾倒在田间,易传播病害并造成资源浪费。番茄废弃物产量大、含水率高且极易腐烂,非常适合转化为水热炭,用作土壤改良剂。因此,本研究以番茄废弃物为典型蔬菜废弃物制备水热炭,探究不同温度制备的水热炭DOM在不同环境下的释放行为及化学特性,以期为蔬菜废弃物水热炭的土壤利用提供科学依据,也为蔬菜废弃物的高值化利用提供新途径。

1 材料与方法

1.1 水热炭制备及DOM提取

本研究使用的新鲜未腐烂的番茄废弃物(粉宴1号,不含果实,生育期为2020年8月到2021年3月)取自北京市农林科学院连栋温室,将其自然风干后粉碎过0.90 mm筛。经检测,所用番茄废弃物的含水率为92.3%,pH为6.11,电导率为 $15.0\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,总碳含量 $256\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,总氮含量 $43.6\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,总磷含量 $8.86\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,总钾含量 $83.9\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。称取一定量样品与去离子水均匀混合后(固液比1:6)置于2 L高温高压反应釜(KCF-2,北京世纪森朗实验仪器有限公司)中,分别于180、200 °C及220 °C反应1 h。反应结束后,通冷

却水迅速将反应釜冷却至室温,然后将水热产物经真空抽滤进行固液分离,固体水热炭于60℃烘24 h后,研磨过0.25 mm筛并置于干燥皿中备用。将于180、200℃及220℃下制备的水热炭分别记作H-180、H-200及H-220。每个实验均重复3次。

为了探究番茄废弃物水热炭DOM在不同环境中的释放行为及化学特性,本研究将3种水热炭分别于4种浸提环境中进行振荡提取DOM(180 r·min⁻¹, 24 h),4种浸提环境分别为去离子水、0.1 mol·L⁻¹ NaCl溶液、0.1 mol·L⁻¹ HCl溶液及0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液,固液比为1:20,上清液经0.45 μm滤膜过滤后测定可溶性有机碳(DOC)含量,并进行光谱分析。

1.2 水热炭DOM的释放动力学研究

为了研究水热炭DOM随时间的释放行为,将不同水热炭与去离子水均匀混合后(固液比1:20)于180 r·min⁻¹分别振荡0.25、0.5、1、2、4、12、24 h,上清液经0.45 μm滤膜过滤后测定其DOC浓度。利用一级动力学模型和二级动力学模型对水热炭DOM的释放行为进行动力学分析^[25]。

一级动力学方程为:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

二级动力学方程为:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

式中:t为释放时间,h;q_t为t时刻水热炭DOM的释放量,mg·g⁻¹;k₁和k₂分别为水热炭DOM的释放速率常数,h⁻¹和g·mg⁻¹·h⁻¹;q_e为平衡时水热炭DOM的释放量,mg·g⁻¹。

1.3 指标测定方法

样品DOC含量采用总有机碳分析仪(Multi N/C 3100 TOC/TN, Analytikjena)测定,为了便于比较,将其转换为DOM的含量(mg·g⁻¹)。所有样品进行光谱测定前,需将DOC浓度用去离子水稀释至10.0 mg·L⁻¹。荧光光谱特征采用荧光光度计(F-7000, Hitachi)

分析,以去离子水为空白,激发波长(Ex)和发射波长(Em)的范围分别为200~500 nm和200~550 nm,激发和发射光谱的步长间隔均为5 nm,并计算荧光指数(Fluorescence Index, FI)、自生源指数(BIX)和腐殖化指数(HIX)。紫外-可见光谱特征采用紫外-可见光分光光度计(TU-1810,普析通用)测定,以去离子水为空白,用10 mm石英比色皿在200~700 nm范围内扫描,步长为1 nm。计算样品单位DOC浓度在254 nm和260 nm处的吸收系数(SUVA),分别记为SUVA₂₅₄和SUVA₂₆₀。各参数的含义及其计算方法见表1。

1.4 数据分析

利用荧光光谱软件FL WinLab software进行数据收集,使用Matlab R2019a软件去除拉曼散射和瑞利散射,利用DOM Fluor工具包进行平行因子分析,并进行离群值检验和对半分析,通过残差最小确定荧光组分数后利用分半检验确定结果的可靠性。使用SPSS 25对数据进行单因素方差分析(Duncan检验)和Pearson相关性分析,使用Canoco 5进行主成分分析。采用Origin 2018进行图形绘制。

2 结果与讨论

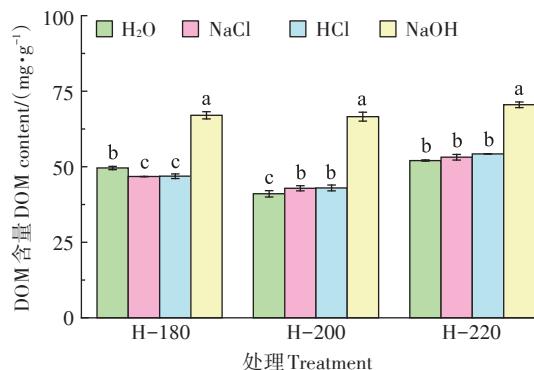
2.1 番茄废弃物水热炭中的DOM含量

3种番茄废弃物水热炭在4种浸提环境中的DOM含量如图1所示。结果表明,3种水热炭于不同浸提环境中释放的DOM含量为41.0~70.5 mg·g⁻¹,远高于热解炭的DOM含量(0.05~28.4 mg·g⁻¹)^[29]。这可能是由于较低的水热温度导致大量DOM未被聚合或矿化^[17]。在相同提取环境下,水热炭的DOM含量顺序为H-220>H-180>H-200。SONG等^[17]发现随着水热温度升高(170~190℃),猪粪水热炭的DOM含量明显降低;HU等^[22]却发现升高水热温度(160~280℃)提高了核桃壳水热炭的DOM含量。不同的研究结果可能是因为水热原料的性质和水热条件不同。此外,H-180、H-200和H-220 3种水热炭均在碱性环境中释放

表1 三维荧光属性及紫外-可见光谱参数描述

Table 1 Descriptions of three-dimensional fluorescence properties and UV-Vis spectral parameters

属性或参数 Property or parameter	计算方法及意义 Calculation method and significance	参考文献 Reference
FI	Ex(370 nm)/Em(470 nm)与Ex(370 nm)/Em(520 nm)荧光强度之比,常用于表征DOM中腐殖质的来源。	[26]
BIX	Ex(310 nm)/Em(380 nm)与Ex(310 nm)/Em(430 nm)荧光强度之比,用于表征DOM中类蛋白组分的比例及生物可利用性。	[27]
HIX	Ex(254 nm)/Em(435~480 nm)与Ex(254 nm)/Em(300~345 nm)积分之比,常用于表征DOM的腐殖化程度。	[26~27]
SUVA ₂₅₄	单位DOC浓度在波长254 nm处的吸收系数,代表DOM的芳香性。	[26, 28]
SUVA ₂₆₀	单位DOC浓度在波长260 nm处的吸收系数,代表DOM中疏水性组分的含量。	[28]



不同小写字母代表不同浸提环境下差异显著($P<0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate significant differences among different extraction conditions ($P<0.05$). The same below

图1 不同水热炭释放的DOM含量

Figure 1 DOM contents released from the different hydrochars

的DOM最多,分别高达 67.02 、 $66.58 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $70.51 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,是其他环境中的 $1.30\sim1.62$ 倍,这可能是由于水热炭表面富含大量酸性含氧官能团(如羧基、羟基等),使水热炭呈弱酸性,更易溶于碱性环境。JI等^[23]也发现碱性环境会明显促进水热炭DOM的释放。

2.2 番茄废弃物水热炭DOM的释放动力学

3种水热炭DOM的释放动力学曲线如图2所示,释放动力学参数如表2所示。整体而言,3种水热炭DOM均呈现出初期快速、中期缓慢、最后趋于平稳的

释放特征。其中,H-180、H-200及H-220在前 0.25 h 释放的DOM含量分别为 39.0 、 27.1 、 $44.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,分别占DOM释放总量的 80.4% 、 65.7% 、 85.8% ,随着时间延长至 1 h ,三者的DOM释放量分别占释放总量的 92.3% 、 95.0% 、 95.7% 。以上结果表明番茄废弃物水热炭会在短时间内释放大量DOM。因此,水热炭用作土壤改良剂带来的环境效应(如温室气体排放和土壤污染物的迁移转化等)值得重点关注。此外,由表2可知,二级动力学模型能更好地模拟番茄废弃物水热炭DOM的释放动力学过程(R^2 均大于0.95),且DOM的释放速率顺序为H-220>H-180>H-200。

2.3 番茄废弃物水热炭DOM的三维荧光光谱及平行因子分析

采用平行因子分析法对所有水热炭DOM的三维荧光光谱数据进行分析后得到3种组分的荧光谱图(图3),各荧光组分的类型及对应波长如表3所示。结果表明,组分C1有两个激发峰和一个发射峰,分别代表类腐殖质中的类富里酸和类胡敏酸^[30-31];组分C2有两个激发峰和一个发射峰,均代表类胡敏酸^[32];组分C3有两个激发峰和一个发射峰,分别代表类蛋白中的类酪氨酸和可溶性微生物降解产物^[33]。HU等^[22]发现核桃壳水热炭含有3种荧光组分,分别为类蛋白、疏水性类腐植酸及富里酸,而SONG等^[17]发现猪

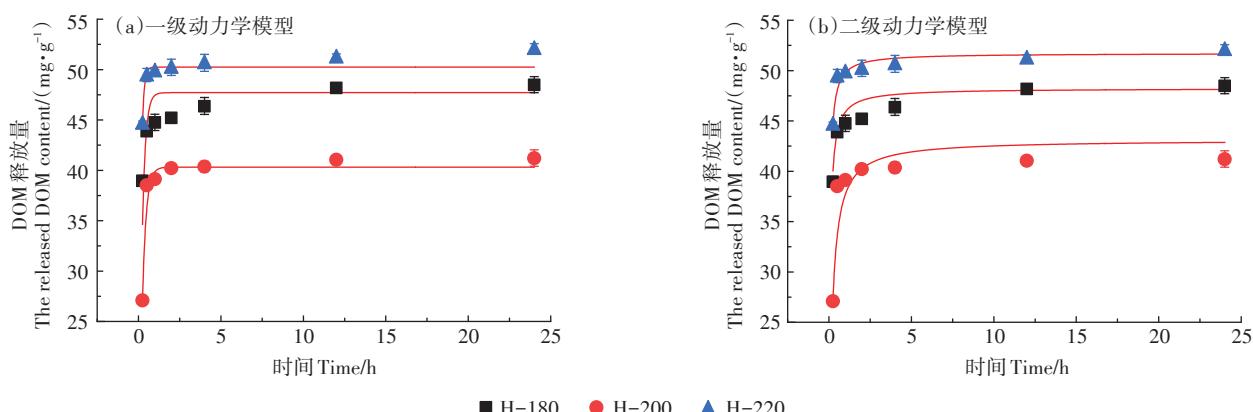


图2 水热炭DOM的释放动力学曲线

Figure 2 Release kinetic curves of DOM in the hydrochars

表2 水热炭DOM的释放动力学参数

Table 2 Release kinetic parameters of DOM in the hydrochars

处理 Treatment	一级动力学模型 First order kinetic model			二级动力学模型 Second-order kinetic model		
	$q_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	R^2
H-180	47.7	5.18	0.84	48.2	0.41	0.95
H-200	40.3	4.49	0.99	43.1	0.16	0.98
H-220	50.3	8.77	0.94	51.7	0.50	0.98

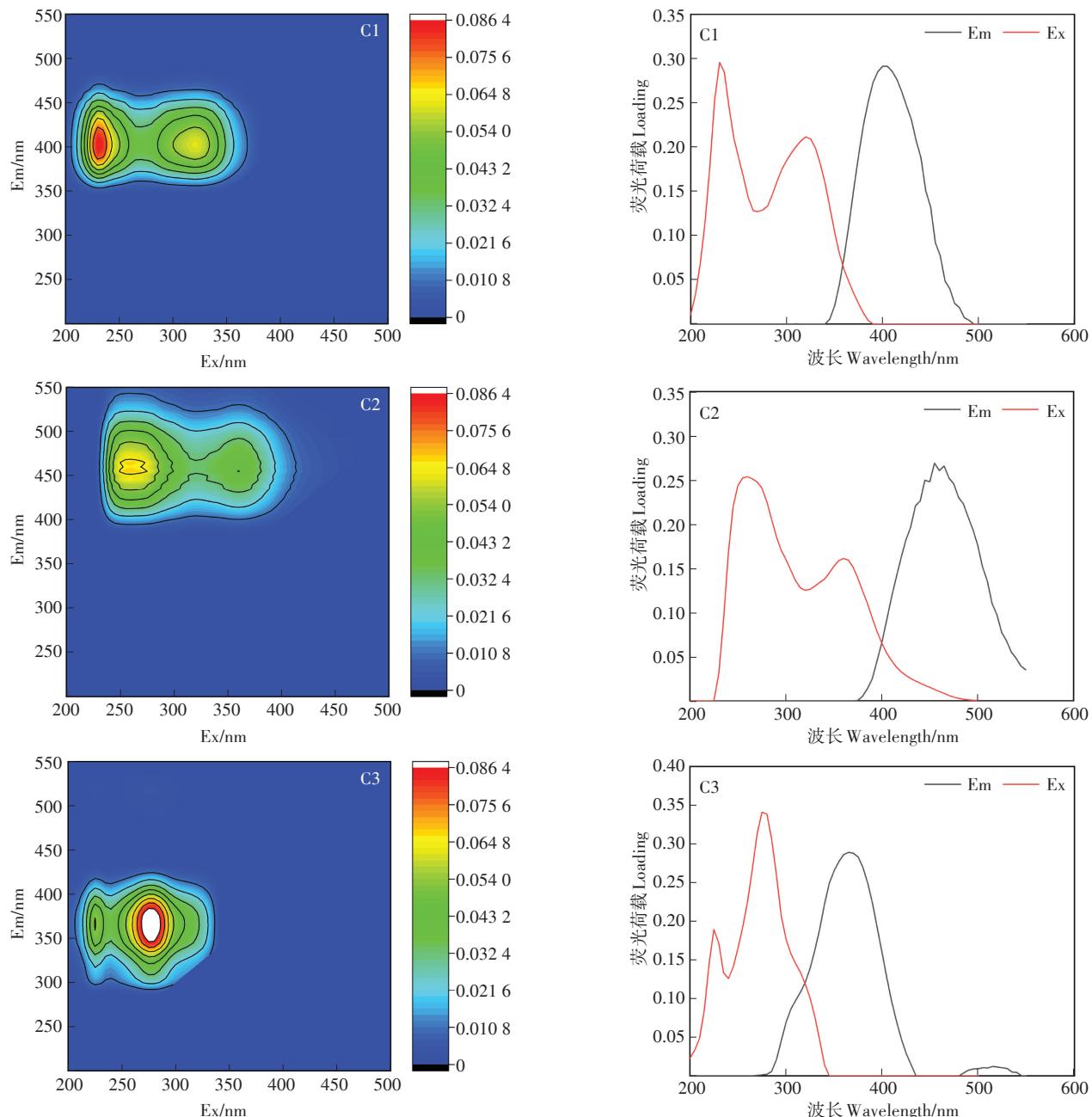


图3 水热炭DOM的3种荧光组分及平行因子分析

Figure 3 Three fluorescent components and parallel factor analysis of DOM released from the hydrochars

表3 水热炭DOM的荧光组分特征^[30]

Table 3 Characteristics of fluorescence components of DOM in the hydrochars^[30]

组分 Component	激发峰/发射峰 Ex/Em	荧光物质 Fluorescent substance
C1	230 nm(320 nm)/400 nm	类富里酸/类胡敏酸
C2	260 nm(360 nm)/455 nm	类胡敏酸
C3	225 nm(275 nm)/365 nm	类酪氨酸/可溶性微生物降解产物

粪水热炭含有4种荧光组分。因此,水热炭DOM的荧光组分与水热原料密切相关。

图4为水热炭DOM的总荧光强度(TFI)及3种荧光组分的相对占比。结果表明随着水热温度由180 °C升高到220 °C,水热炭DOM在不同浸提环境中的荧光强度分别提高了55.9%(水溶液)、68.1%(盐溶液)、83.8%(酸溶液)和61.3%(碱溶液),说明较高的水热温度促进了水热炭DOM中荧光物质的产生。此外,H-180和H-200的DOM荧光强度在碱性环境中最大,而H-220的DOM荧光强度在酸性环境中最大,这可能是由于酸性环境大幅提高了H-220中组分C1

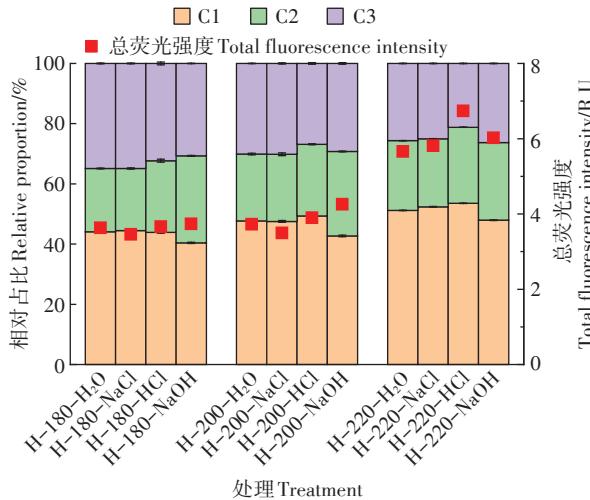


图4 水热炭DOM 3种组分的相对占比和总荧光强度

Figure 4 Relative proportions of three components and total fluorescence intensities of DOM in the hydrochars

的释放,导致总荧光强度升高。对所有水热炭DOM而言,3种组分中C1的相对占比最高(40.4%~53.6%),其次为C3(25.0%~34.9%,H-220-HCl除外),且较高的水热温度提高了水热炭DOM中C1和C2的相对占比,降低了C3的相对占比(碱溶液除外)。以水溶液为例,与H-180相比,H-220的DOM中C1和C2的相对占比分别提高了16.1%和10.2%,而C3的相对占比降低了26.5%。此外,浸提环境也会影响水热炭DOM中各组分的相对占比,其中碱性环境中C1的相对占比最低。

水热炭DOM的FI、BIX和HIX如图5所示。图5(a)表明所有水热炭DOM的FI均大于1.90,说明番茄废弃物水热炭DOM自生源特征较明显,且芳香碳含量较低^[26]。随着水热温度升高,水热炭DOM的FI出现一定程度的升高。此外,与其他浸提环境相比,碱性环境降低了水热炭DOM的FI,可能是由于碱性环境促进了陆源DOM的释放^[21]。BIX用于表征DOM中类蛋白的比例及生物可利用性,较高的BIX意味着DOM具有较高的生物可利用性^[21,27]。图5(b)表明较高的水热温度降低了水热炭DOM的BIX,因此,随着水热温度升高,水热炭DOM的生物可利用性降低,这可能是由于高水热温度降低了水热炭DOM中C3的比例(图4)。此外,与其他浸提环境相比,碱性环境降低了水热炭DOM的BIX(H-220除外),说明碱性环境可能导致提取过程中大量可生物降解DOM的非生物分解,导致DOM的生物可利用度降低^[23]。HIX常用于表征DOM的腐殖化程度,当HIX<4时,表明DOM

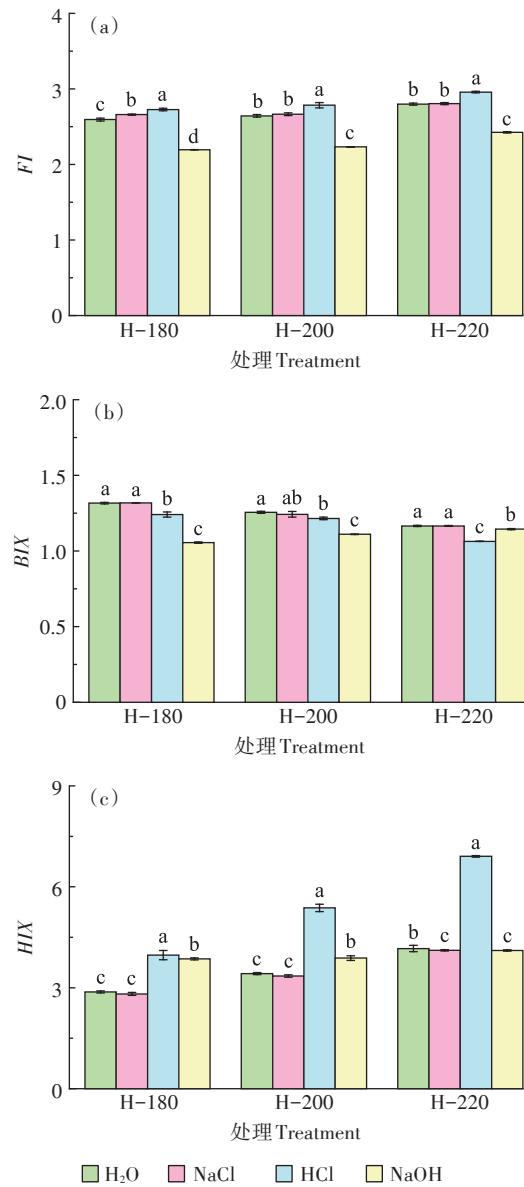


图5 水热炭DOM的荧光指数、自生源指数和腐殖化指数

Figure 5 FI, BIX and HIX of DOM in the hydrochars

的腐殖化程度较低,而HIX值越高,说明DOM的腐殖化程度越高,结构越复杂^[26]。由图5(c)可知,对H-180和H-200而言,DOM的HIX均小于4(酸性环境除外),而H-220的DOM的HIX均大于4(4.08~6.91),因此提高水热温度能增强水热炭DOM的腐殖化程度。

2.4 番茄废弃物水热炭DOM的紫外-可见光谱分析

DOM的紫外可见吸收特征与其不饱和键和芳香结构有关。一般而言,DOM的SUVA₂₅₄值越大,说明其芳香性越强^[27]。各处理水热炭DOM的SUVA₂₅₄如图6(a)所示。结果表明水热炭DOM的SUVA₂₅₄为3.42~5.74 L·mg⁻¹·m⁻¹,且随着水热温度升高,SUVA₂₅₄呈增大趋势,这可能是由于有机物经水解产生的单体

物质发生了聚合及芳香化反应^[17]。此外,水热炭DOM的SUVA₂₅₄在碱溶液中最大,说明碱性环境有利于水热炭DOM中芳香物质的释放。SUVA₂₆₀可用于表征DOM中疏水性组分的含量,SUVA₂₆₀值越大,代表DOM中疏水性组分的含量越高^[27]。图6(b)表明水热炭DOM的SUVA₂₆₀随水热温度和浸提环境的变化与SUVA₂₅₄相似,因此,较高的水热温度提高了水热炭DOM中疏水性组分的含量,且碱性环境促进了水热炭中疏水性组分的释放。

2.5 相关性分析

将番茄废弃物水热炭的DOM含量和9个光谱特征参数进行Pearson相关性分析,结果如表4所示。其中,DOM含量与C2、SUVA₂₅₄及SUVA₂₆₀呈极显著正相关,与FI和BIX呈极显著负相关。在荧光光谱特征参数中,C1与C3呈极显著负相关;TFI与C1呈极显著正相关,而与C3呈极显著负相关;FI与C1呈极显著正相关,而与C2呈极显著负相关;HIX与BIX呈极显著负相关,说明水热炭DOM的腐殖化程度越高,其生

物可利用性越低。在紫外光谱特征参数中,SUVA₂₅₄和SUVA₂₆₀呈极显著正相关,说明水热炭DOM的腐殖化程度越高,疏水性组分含量越高。

将番茄废弃物水热炭的DOM含量及光谱特征参数进行主成分分析,得到两个主成分。主成分1的方差贡献率为51.6%,主成分2的方差贡献率为33.6%,累积方差贡献率达85.2%(图7)。主成分1与TFI、HIX有很强的正相关性,与BIX和C3有很强的负相关性,因此主成分1主要代表水热炭DOM的总荧光强度和腐殖化程度。主成分2与SUVA₂₅₄和SUVA₂₆₀有很强的正相关性,与FI有很强的负相关性,说明主成分2主要代表水热炭DOM的芳香性程度和疏水性组分的含量。由图7可知,不同温度下制备的水热炭在不同浸提环境下的DOM的载荷之间有明显的区分,说明水热温度对DOM的光谱特征有很大影响^[34]。对3种水热炭而言,碱性环境下(样品4、8和12)主成分2的载荷均大于0.60,远大于其他浸提环境下的载荷。说明碱性环境下水热炭DOM的组成

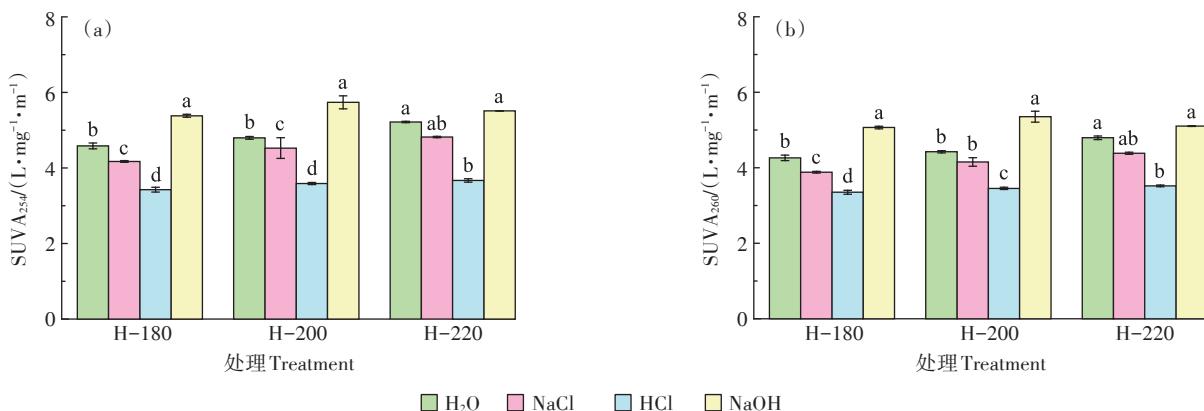


图6 水热炭DOM的SUVA₂₅₄和SUVA₂₆₀
Figure 6 SUVA₂₅₄ and SUVA₂₆₀ of DOM in the hydrochars

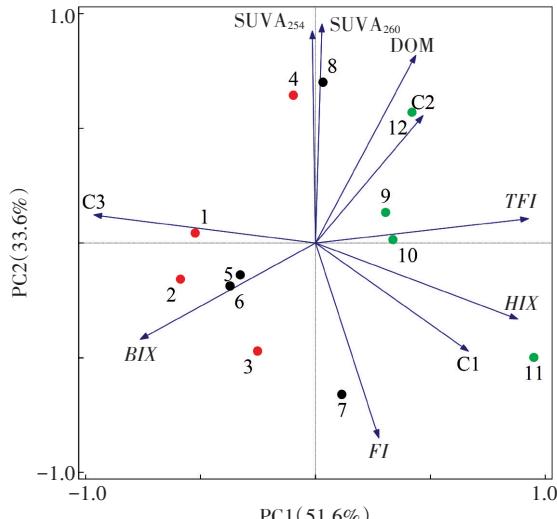
表4 水热炭DOM含量及光谱特征参数的Pearson相关矩阵($n=36$)

Table 4 Pearson correlation matrix for the content of DOM and its spectral characteristic parameters in the hydrochars ($n=36$)

参数 Parameter	DOM	C1	C2	C3	TFI	FI	BIX	HIX	SUVA ₂₅₄
C1	-0.267								
C2	0.794**	-0.308							
C3	-0.240	-0.799**	-0.325						
TFI	0.413*	0.739**	0.217	-0.871**					
FI	-0.673**	0.799**	-0.636**	-0.384	0.354				
BIX	-0.710**	-0.151	-0.860**	0.694**	-0.603**	0.267			
HIX	0.105	0.610**	0.361	-0.829**	0.659**	0.445*	-0.627**		
SUVA ₂₅₄	0.650**	-0.272	0.432*	-0.015	0.105	-0.708**	-0.347	-0.391	
SUVA ₂₆₀	0.689**	-0.302	0.487*	-0.019	0.097	-0.747**	-0.382	-0.370	0.982**

注:**表示在 $P<0.01$ 水平上(双侧)相关;*表示在 $P<0.05$ 水平上(双侧)相关。

Note:** indicates correlation at $P<0.01$ (bilateral); * indicates correlation at $P<0.05$ (bilateral).



1.H-180-H₂O, 2.H-180-NaCl, 3.H-180-HCl, 4.H-180-NaOH; 5.H-200-H₂O, 6.H-200-NaCl, 7.H-200-HCl, 8.H-200-NaOH; 9.H-220-H₂O, 10.H-220-NaCl, 11.H-220-HCl, 12.H-220-NaOH

图7 水热炭DOM含量及光谱特征参数的主成分分析

Figure 7 Principal component analysis of the content of DOM and its spectral characteristic parameters in the hydrochars

和光谱特征与其他3种环境下有很大差异,JI等^[23]对不同来源秸秆水热炭的DOM的研究也得出相似的结果。

3 结论

(1) 番茄废弃物水热炭DOM的释放行为遵循二级动力学模型($R^2>0.95$),均呈现初期快速、中期缓慢、最后趋于平稳的释放特征,约65.7%~85.8%的DOM会在0.25 h内被释放。

(2) 水热炭DOM包括3种荧光组分:C1(类富里酸和类胡敏酸)、C2(类胡敏酸)及C3(类酪氨酸和可溶性微生物降解产物),其中C1的相对占比最高(40.4%~53.6%)。

(3) 水热炭的DOM含量及光谱特征均受水热温度和环境条件影响,且高水热温度和碱性环境能提高番茄废弃物水热炭的DOM含量,促进DOM中芳香物质的释放,降低其生物可利用性。

参考文献:

- [1] ZHAO Y M, LV H F, QASIM W, et al. Drip fertigation with straw incorporation significantly reduces N₂O emission and N leaching while maintaining high vegetable yields in solar greenhouse production[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273: 116521.
- [2] CHEN M L, WANG C, WANG B R, et al. Enzymatic mechanism of organic nitrogen conversion and ammonia formation during vegetable

waste composting using two amendments[J]. *Waste Management*, 2019, 95(15): 306-315.

- [3] SAHOO A, SARKAR S, LAL B, et al. Utilization of fruit and vegetable waste as an alternative feed resource for sustainable and eco-friendly sheep farming[J]. *Waste Management*, 2021, 128(1): 232-242.
- [4] 张曾,宋成芳,单胜道,等.猪粪水热炭对土壤有机碳矿化及土壤性质的影响[J].浙江农林大学学报,2021,38(4):765-773. ZHANG Z, SONG C F, SHAN S D, et al. Effects of swine manure hydrochar on soil organic carbon mineralization and soil properties[J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2021, 38(4): 765-773.
- [5] GUPTA D, MAHAJANI S M, GARG A. Investigation on hydrochar and macromolecules recovery opportunities from food waste after hydrothermal carbonization[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 142294.
- [6] LANG Q Q, ZHANG B, LIU Z G, et al. Co-hydrothermal carbonization of corn stalk and swine manure: Combustion behavior of hydrochar by thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 271: 75-83.
- [7] LIU X M, ZHAI Y B, LI S H, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: Effect of feed-water pH on hydrochar's physicochemical properties, organic component and thermal behavior[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 122084.
- [8] SHYAM S, ARUN J, GOPINATH K P, et al. Biomass as source for hydrochar and biochar production to recover phosphates from wastewater: A review on challenges, commercialization, and future perspectives[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131490.
- [9] LIU H, BASAR I A, NZIHOU A, et al. Hydrochar derived from municipal sludge through hydrothermal processing: A critical review on its formation, characterization, and valorization[J]. *Water Research*, 2021, 199: 117186.
- [10] XIA Y, LUO H N, LI D, et al. Efficient immobilization of toxic heavy metals in multi-contaminated agricultural soils by amino-functionalized hydrochar: Performance, plant responses and immobilization mechanisms[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114217.
- [11] HOU P F, FENG Y F, WANG N, et al. Win-win: Application of sawdust-derived hydrochar in low fertility soil improves rice yield and reduces greenhouse gas emissions from agricultural ecosystems[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 748: 142457.
- [12] YU S, XUE L H, FENG Y F, et al. Hydrochar reduced NH₃ volatilization from rice paddy soil: Microbial-aging rather than water-washing is recommended before application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 268: 122233.
- [13] CHU Q N, XUE L H, CHENG Y Q, et al. Microalgae-derived hydrochar application on rice paddy soil: Higher rice yield but increased gaseous nitrogen loss[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 717: 137127.
- [14] CHU Q N, XUE L H, SINGH B P, et al. Sewage sludge-derived hydrochar that inhibits ammonia volatilization, improves soil nitrogen retention and rice nitrogen utilization[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125558.
- [15] CHENG H, JI R T, YAO S, et al. Potential release of dissolved organ-

- ic matter from agricultural residue-derived hydrochar: Insight from excitation emission matrix and parallel factor analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 781:146712.
- [16] SUN Y Q, XIONG X N, HE M J, et al. Roles of biochar-derived dissolved organic matter in soil amendment and environmental remediation: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130387.
- [17] SONG C F, SHAN S D, YANG C, et al. The comparison of dissolved organic matter in hydrochars and biochars from pig manure[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720:137423.
- [18] LANG Q Q, ZHANG B, LIU Z G, et al. Properties of hydrochars derived from swine manure by CaO assisted hydrothermal carbonization [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 233(1):440–446.
- [19] LANG Q Q, GUO Y C, ZHENG Q F, et al. Co-hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and swine manure: Hydrochar properties and heavy metal transformation behavior[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266:242–248.
- [20] NZEDIEGWU C, NAETH M A, CHANG S X. Carbonization temperature and feedstock type interactively affect chemical, fuel, and surface properties of hydrochars[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 330:124976.
- [21] FU H B, WANG B Y, WANG H H, et al. Assessment of livestock manure-derived hydrochar as cleaner products: Insights into basic properties, nutrient composition, and heavy metal content[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 330:129820.
- [22] HU Z Y, SHI X Y, JIANG H. Correlating the chemical properties and bioavailability of dissolved organic matter released from hydrochar of walnut shells[J]. *Chemosphere*, 2021, 275:130003.
- [23] JI R T, SU L H, CHENG H, et al. Insights into the potential release of dissolved organic matter from different agro-forest waste-derived hydrochars: A pilot study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 319: 128676.
- [24] TORRES PINEDA I, LEE Y D, KIM Y S, et al. Review of inventory data in life cycle assessment applied in production of fresh tomato in greenhouse[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 282:124395.
- [25] ZHANG X Y, WU Y G, HU S H, et al. Effects of the release of soil organic matter on phenanthrene sorption by sediments[J]. *Water Environment Research*, 2016, 88(4):346–354.
- [26] 刘慧云, 鲜青松, 刘琛, 等. 生物质炭对紫色土耕地土壤中溶解性有机物含量和组成特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36 (4):718–726. LIU H Y, XIAN Q S, LIU C, et al. Effects of biochar application on content and characteristics of dissolved organic matter in arable land of purple soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4):718–726.
- [27] 李飞跃, 桂向阳, 许吉宏, 等. 生物炭中溶解性有机质的光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(11):3475–3481. LI F Y, GUI X Y, XU J H, et al. Spectral analysis of dissolved organic matter from biochar[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(11):3475–3481.
- [28] 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 Y H, CHEN L N, ZHANG S, 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.
- [29] LI L P, LIU Y H, REN D, et al. Characteristics and chlorine reactivity of biochar-derived dissolved organic matter: Effects of feedstock type and pyrolysis temperature[J]. *Water Research*, 2022, 211:118044.
- [30] 焦宇欣, 李东阳, 龚天成, 等. 基于光谱学分析热解温度对沼液生物炭DOM组成特性的影响[J]. 环境科学研究, 2021, 34(10): 2468–2476. JIAO Y X, LI D Y, GONG T C, et al. Effect of pyrolysis temperature on composition characteristics of DOM of biogas residue biochar based on spectral and chromatographic analyses[J]. *Environmental Science Research*, 2021, 34(10):2468–2476.
- [31] CHEN Y L, SUN K, SUN H R, et al. Investigation on parameters optimization to produce hydrochar without carbohydrate carbon[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 748:141354.
- [32] 李艳, 魏丹, 王伟, 等. 稻秆-牛粪发酵过程中溶解性有机质的荧光光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(9):2846–2852. LI Y, WEI D, WANG W, et al. Fluorescence spectroscopy characteristics of dissolved organic matter analysis of straw-cow dung fermentation in different proportion[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41 (9):2846–2852.
- [33] 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.
- [34] JAMIESON T, SAGER E, GUEGUEN C. Characterization of biochar-derived dissolved organic matter using UV-visible absorption and excitation-emission fluorescence spectroscopies[J]. *Chemosphere*, 2014, 103:197–204.

(责任编辑:宋潇)