

水铁矿对土壤溶解性有机质的吸附固持作用

麦富生, 李晓雯, 吕睿, 沈倩, 杨健, 赵好轩, VÄHÄTALO Anssi V., 肖宜华

引用本文:

麦富生, 李晓雯, 吕睿, 沈倩, 杨健, 赵好轩, VÄHÄTALO Anssi V., 肖宜华. 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.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0545>

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>

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>

酶/蛋白质与土壤组分界面作用的研究进展

李艳, 谭文峰, 陈义, 吴春艳, 唐旭, 计小江

农业环境科学学报. 2018, 37(2): 205–214 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1210>

天然有机质不同分子量组分对紫色土镉吸附-解吸的影响

叶碧莹, 柏宏成, 刘高云, 魏世强

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1963–1972 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1578>

生物炭对好氧发酵水溶性有机物及重金属形态的影响

王鑫宇, 张曦, 丁京涛, 沈玉君, 孟海波, 周海宾, 程红胜, 王健, 李冉

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2372–2382 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0684>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

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, LÜ R, et al. Adsorption and sequestration of soil-dissolved organic matter by ferrihydrite [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(3): 627-635.



开放科学 OSID

水铁矿对土壤溶解性有机质的吸附固持作用

麦富生, 李晓雯, 吕睿, 沈倩, 杨健, 赵好轩, VÄHÄTALO Anssi V., 肖宜华*

(青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛 266000)

摘要:基于水解法将氯化铁和氢氧化钠合成了一种水铁矿,通过不同浓度水铁矿与土壤溶解性有机质(DOM)的混合避光培养实验,研究了水铁矿对土壤DOM的吸附固持作用。结果表明:在水铁矿浓度为10~30 g·L⁻¹范围内,水铁矿对土壤DOM的吸附能力与其浓度呈正相关。随着培养时间的延长,DOM的光谱斜率($S_{275-295}$)显著降低,表明水铁矿优先吸附土壤DOM中的大分子芳香族化合物。三维荧光光谱耦合平行因子模型(EEM-PARAFAC)分析表明,土壤DOM包含类腐殖质组分(C1)($E_x/E_m=240/410$)、类色氨酸组分(C2)[$E_x/E_m=290(240)/350$]及类酪氨酸组分(C3)($E_x/E_m=270/300$)3种荧光组分。3种组分荧光强度均随着培养时间延长呈现明显降低趋势,且类腐殖质组分的下降最为明显。被水铁矿吸附后,土壤DOM的腐殖化指数(HIX)显著降低且生物源指数(BIX)明显升高,表明随着吸附作用的进行,土壤DOM的腐殖质组分相对占比下降,而自生源组分相对占比上升。研究表明,水铁矿对土壤DOM有显著的吸附固持作用,且对大分子腐殖质物质吸附作用强于对小分子类蛋白组分,水铁矿对土壤DOM分子的固持作用能够提高土壤有机质的生物可利用度,改善土壤环境。

关键词:水铁矿;溶解性有机质;土壤;紫外-可见吸收光谱;平行因子分析

中图分类号:S153.6 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)03-0627-09 doi:10.11654/jaes.2023-0545

Adsorption and sequestration of soil-dissolved organic matter by ferrihydrite

MAI Fusheng, LI Xiaowen, LÜ Rui, SHEN Qian, YANG Jian, ZHAO Haoxuan, VÄHÄTALO Anssi V., XIAO Yihua*

(College of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266000, China)

Abstract: A ferrihydrite was synthesized from ferric chloride and sodium hydroxide using the hydrolysis method. The adsorption behavior of soil-dissolved organic matter (DOM) on ferrihydrite was studied by mixing different concentrations of ferrihydrite with soil-extracted DOM solution. UV-Vis absorption spectra analysis showed that in the range of 10–30 g·L⁻¹ ferrihydrite concentration, the adsorption capacity of ferrihydrite to soil DOM is positively correlated with ferrihydrite concentration. The significant decrease in the absorption slope $S_{275-295}$ indicates that ferrihydrite preferentially adsorbs macromolecular aromatic compounds in soil DOM. Three-dimensional fluorescence spectra coupled parallel factor model (EEM-PARAFAC) analysis showed that soil DOM comprises three fluorescent components. They were humus-like component C1 ($E_x/E_m=240/410$), tryptophan-like component C2 [$E_x/E_m=290(240)/350$], and tyrosine-like component C3 ($E_x/E_m=270/300$). The fluorescent intensity of the three components showed a significant decreasing trend with incubation time. The decrease in the humic-like C1 component was greater than for the protein-like components of C2 and C3. After adsorption, soil DOM's humification index (HIX) decreased significantly. Meanwhile, the biological index (BIX) increased significantly, indicating that the relative proportion of humus fraction in soil DOM decreased and the relative proportion of autogenetic fraction increased with the process of

收稿日期:2023-07-10 录用日期:2023-09-18

作者简介:麦富生(1999—),男,辽宁大连人,硕士研究生,从事土壤溶解性有机质循环研究。E-mail:18742518027@163.com

*通信作者:肖宜华 E-mail:yihua.xiao@qut.edu.cn

基金项目:山东省泰山学者青年专家项目(tsqn201909126);山东省自然科学基金项目(ZR2021MD125)

Project supported: Taishan Scholar Foundation of Shandong Province (tsqn201909126); Natural Science Foundation of Shandong Province, China (ZR2021MD125)

adsorption. In conclusion, ferrihydrite has a significant adsorption and removal effect on soil DOM, and the adsorption effect on macromolecular humus is more potent than that of small molecular amino acids. The retention of soil DOM molecules by ferrihydrite can increase the bioavailability of soil organic matter and improve the soil environment.

Keywords: ferrihydrite; dissolved organic matter; soil; UV-Vis absorption spectrum; PARAFAC analysis

土壤是农业生产最基本的自然资源,包含了植物生长所必需的水分、养分和微生物等环境要素。土壤有机质能够促进农作物的生长发育并改善土壤结构,是土壤健康和优质农产品生产的重要保障。同时,土壤是全球生态系统最重要的碳库之一,约储存了 1.46×10^{15} kg的有机碳,是大气碳储量的2倍^[1]。土壤有着巨大的固碳潜力,目前全球每年排放的二氧化碳(CO₂)中约31%被土壤所固持^[2]。土壤有机质中碳的含量高于全部空气和植物中碳元素含量的总和,是自然界中碳元素重要的“汇”。因此土壤有机质的固持和转化研究对土壤生态环境保护和土壤固碳减排目标的实现均具有重要的指导意义。

土壤溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)是溶于水(或盐溶液)且能够通过0.2~0.7 μm滤膜的复杂有机物聚合物,主要由碳水化合物、氨基酸、蛋白质、糖、脂肪族聚合物和腐殖物质组成^[3-4]。DOM是土壤中最活跃的有机碳库,它不仅与土壤肥力密切相关,而且对土壤碳循环有巨大的影响^[5]。土壤DOM的来源分为内源和外源:内源DOM主要来源于植物根系和微生物的分泌物;外源DOM主要来自堆肥材料或生物固体中释放的可溶性化合物^[6]。土壤DOM来源的复杂性决定了其物质组成、化学结构和化学性质的复杂性^[7-9]。DOM的光谱性质及其衍生指数通常被用来推断DOM的来源和分子组成特征^[10],具有可操作性强和灵敏度高的特点。其中,紫外-可见吸收光谱常用来分析有色DOM(CDOM)的光吸收性质和分子特征;三维荧光光谱耦合平行因子分析技术(EEM-PARAFAC)是近年来发展较快的一种研究荧光DOM(FDOM)来源及组分特征的技术。紫外-可见吸收光谱和荧光光谱技术的结合能够有效识别土壤DOM迁移转化过程中活性组分的变化。

水铁矿是土壤中分布最为广泛的土壤矿物,是环境中晶质铁氧化物的前体^[11]。通过不同方法合成的新型水铁矿已逐渐应用至各个领域,如崔蒙蒙等^[12]运用新型吸附剂合成了一种水铁矿用于吸附除磷,并取得了很好的效果。马晓燕等^[13]用水热法合成磁性水铁矿并验证了其对有害物质二甲基亚砷酸的吸附性能,为污染水体的处理和净化提供了新的方法。

含铁矿物对DOM的吸附作用是土壤有机质固持的主要方式之一。研究表明,矿物对DOM的吸附是天然有机质在土壤和沉积物中稳定封存的重要机制^[14-15]。水铁矿因具有表面活性高、比表面积大等特点,相对针铁矿等含铁矿物具有对DOM更强的吸附分馏能力^[16]。但是目前有关水铁矿对土壤DOM不同活性组分的选择性吸附作用研究较少。

本实验通过室内合成水铁矿与土壤DOM溶液混合培养实验,研究培养过程中土壤DOM的紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱特征指数随时间的变化,探究水铁矿对土壤DOM不同组分的选择固持作用。结果可为深入认识含铁矿物参与的土壤碳循环提供基础支持。

1 材料与方法

1.1 土样采集及预处理

供试土样取自山东省青岛市黄岛区丁家河水库岸边肥沃土壤(35°58'14"N, 120°12'18"E),取样深度为地表下10~15 cm。土壤类型为棕壤,自然植被下表层粗有机质含量在6%左右,全剖面不含游离碳酸钙,土壤pH为6.0,是北方较好的农业土壤。实验土样去除石块和植物残体等杂质后放入鼓风干燥箱40℃烘干。烘干的土样用玛瑙研钵研磨,过80目筛网后置于干燥阴凉处避光储存。

1.2 水浸提法提取土壤DOM

以1:5(固体g:去离子水mL)的比例将土样和去离子水加入锥形瓶中,在室温避光条件下水平振荡24 h(150 r·min⁻¹)后,离心20 min(4℃, 8 000 r·min⁻¹),取上清液分别过5 μm和0.22 μm的聚碳酸酯PC滤膜(Millipore, 美国),滤液即为土壤DOM浸提液,浸提液于4℃避光保存备用。

1.3 水铁矿的制备

取26.76 g的FeCl₃·6H₂O固体置于1 L烧杯中,加入505 mL去离子水溶解,随后缓慢加入350 mL新配制的NaOH(1 mol·L⁻¹)溶液,最后边搅拌边滴加NaOH至pH=7.5。混合溶液静置12 h后倒去上清液,室温条件下离心15 min(8 000 r·min⁻¹)后除去上清液,加入去离子水混匀后离心,弃去上清液。按上述步骤重

复洗涤3次,弃去上清液后于冷冻干燥机(Labconco FreeZone-710201040,美国)中冻干24 h,将冻干的水铁矿样品置于干燥阴凉处保存。

1.4 吸附实验

实验设置3个水铁矿浓度处理组(10、20、30 g·L⁻¹水铁矿),每处理组设置3个平行。于室温、黑暗条件下振荡培养(150 r·min⁻¹)。分别于培养0、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9、10、12、24、36、48 h时取样15 mL,通过0.2 μm醋酸纤维滤膜(赛多利斯 Minisart,德国)的针式滤器过滤后,将滤液收集于20 mL离心管中,用于紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱的测定。

1.5 土壤DOM检测方法

1.5.1 紫外-可见吸收光谱的测定

紫外-可见吸收光谱采用紫外-可见分光光度计(岛津UV-1900i,日本)测定。测定参数设置为:扫描波长范围200~700 nm,扫描间隔为1 nm,使用超纯水(电阻率18.3 MΩ·cm)作为参比溶液,比色皿为光程10 mm的石英微量比色皿。吸收系数计算公式如下^[17]:

$$a_{\lambda}=2.303 \times (A_{\lambda}-A_0) / L$$

式中: a_{λ} 是指定波长 λ 处的吸收系数,m⁻¹;L是光程,即比色皿宽度,m; A_{λ} 是指定波长 λ 处的吸光度; A_0 是指定波长 λ 处超纯水的吸光度;2.303为校正系数。

将CDOM吸收系数经自然对数转化后与波长线性拟合得到光谱斜率:

$$a_{\lambda}=a_{\lambda_0} \exp[S(\lambda_0-\lambda)]$$

式中: a_{λ} 是指定波长 λ 处的吸收系数,m⁻¹;λ₀为参考波长,nm;S为光谱斜率,nm⁻¹。本文采用275~295 nm波长范围内的斜率($S_{275-295}$)来指示与水铁矿反应后土壤CDOM相对分子量的变化。

1.5.2 三维荧光光谱的测定

三维荧光光谱(EEM)采用荧光光谱仪(堀场FluoroMax-4,日本)测定。所有样品均在室温(25℃)下进行分析。测定参数设置为:激发波长(Ex)为220~450 nm,扫描间隔5 nm;发射波长(Em)为300~600 nm,扫描间隔2 nm;激发和发射狭缝宽度均设置为5 nm。样品测试前使用超纯水(电阻率18.3 MΩ·cm)作为空白三维荧光图谱。

本文采用腐殖化指数(HIX)和生物源指数(BIX)表征土壤DOM的腐殖化程度和自生源组分的变化。腐殖化指数是激发波长为254 nm时,荧光发射光谱中435~480 nm区域与其和300~345 nm区域发射强度积分之和的比值^[18]。生物源指数是激发波长为310 nm时,发

射波长在380 nm和430 nm处荧光强度的比值^[19]。

平行因子分析法(PARAFAC)又称规范分解法,是双线性主成分分析法的扩展。PARAFAC基于三线性分析理论将三维荧光光谱进行激发-发射-荧光强度3个载荷矩阵分解,通过交替最小二乘法求解荧光组分数。通过EEM-PARAFAC分析能够表征和识别FDOM中不同来源的荧光组分^[20],是目前研究FDOM使用最广泛的技术。

本实验中PARAFAC建模在EEMs-toolkit GUI1.2软件中完成,使用EEM-toolkit工具包。EEM数据的预处理包括空白扣除、内滤效应校正、波长校正和拉曼归一化,通过裂半分析检验确定荧光组分数。最终荧光组分强度使用归一化后的拉曼单位(R.U.)表示。

1.5.3 扫描电镜分析

收集培养48 h后的水铁矿进行冷冻干燥然后充分研磨,利用场发射扫描电镜(蔡司Sigma300,德国)对合成的初始水铁矿和培养48 h后收集的水铁矿进行扫描电镜(SEM)分析,观察水铁矿培养前后表面形貌的变化。

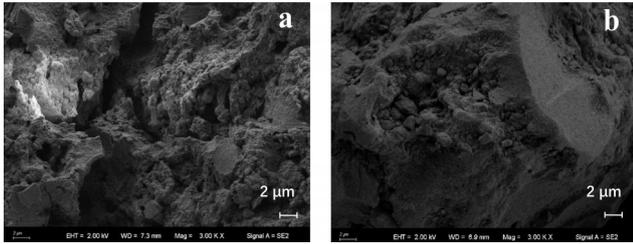
1.6 统计分析

实验数据采用平均值±标准方差(SD)表示。使用SPSS软件22.0版通过单因素方差分析(ANOVA)分析实验结果。利用主成分分析法(PCA)对土壤DOM紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱光学参数的相关性进行分析,PCA统计分析采用FactoMineR、factoextra及ggpubr工具包在Rstudio(version 4.3.0)中进行。

2 结果与讨论

2.1 水铁矿表面形貌的变化

通过培养前后水铁矿的扫描电镜图(图1a,20 g·L⁻¹水铁矿处理组)分析,可以看出实验室合成的水铁矿为无定形的聚合物,且粒径较小、表面有褶皱,与水铁矿颗粒小、比表面积大的特点相符合,满足实验要求。水铁矿极大的比表面积有利于它与土壤DOM的结合,提高土壤DOM的吸附固持效率。与土壤DOM反应48 h后,水铁矿表面褶皱减少,吸附的DOM分布密集,呈现聚集状态(图1b)。当水铁矿与土壤DOM混合培养时,水铁矿对DOM的吸附分馏作用能够改变DOM的分子多样性^[21-22],大量的有机分子通过氢键和疏水作用结合在一起,对矿物表面具有较高亲和力的分子被矿物吸附分布于水铁矿表面,而其他分子继续留在溶液中,表现为水铁矿表面褶皱减少(图1b)。



a: 初始水铁矿; b: 培养 48 h 后的水铁矿 (20 g·L⁻¹ 水铁矿处理组)
a: initial ferrihydrite; b: ferrihydrite with a concentration of 20 g·L⁻¹ was cultured for 48 h in the experimental group

图 1 培养前后水铁矿的扫描电镜图(×3 000 倍)

Figure 1 Scanning electron microscopy of ferrihydrite before and after culture(×3 000 times)

2.2 不同浓度水铁矿对土壤 DOM 紫外-可见吸收光谱的影响

2.2.1 水铁矿对土壤 DOM 吸收系数的影响

吸收系数 a_{254} 、 a_{410} 常用来表征紫外光区和可见光区的 CDOM 的相对浓度^[23]。图 2 为土壤 CDOM 吸收系数 a_{254} 和 a_{410} 在不同浓度水铁矿作用下随时间的变化。在培养时间为 2 h 时, 不同浓度水铁矿处理组 CDOM 吸收系数 a_{254} 由最初的 86.06 m⁻¹ (0 h), 分别下降到 54.60 m⁻¹ (10 g·L⁻¹)、14.81 m⁻¹ (20 g·L⁻¹)、2.90 m⁻¹ (30 g·L⁻¹), 下降百分比分别为 36.55%、82.79%、96.63%。与吸收系数 a_{254} 相比, 吸收系数 a_{410} 的下降同样明显。在培养 2 h 时, 各处理组 CDOM 吸收系数 a_{410} 的下降百分比分别达到了 38.32% (10 g·L⁻¹)、82.54% (20 g·L⁻¹)、96.38% (30 g·L⁻¹), 且不同浓度水铁矿之间存在显著差异 ($P < 0.05$), 表明水铁矿浓度越高, 吸附效果越好。总体来说, CDOM 吸收系数 a_{254} 、 a_{410} 均随着培养时间的增加而降低, 且在培养前期下降尤为显著。

与水铁矿反应后, 土壤 DOM 吸收系数的下降表明水铁矿对土壤 DOM 有显著的吸附固持作用, 且水铁矿对 DOM 的吸附速率与其浓度呈正相关。在培养的前 4~12 h, CDOM 吸收系数 a_{254} 、 a_{410} 出现短暂升高, 这可能与 DOM 在水铁矿表面聚集达到饱和有关。随着培养时间的增加, 在反应 12 h 后不同浓度水铁矿实验组的吸附效果均达到相对稳定, 原因可能是土壤 DOM 与 Fe 金属氧化物之间的相互作用, 土壤 DOM 在含铁矿物表面的吸附表现为不可逆的过程^[24], 此时溶液中大部分的土壤 DOM 已被吸附固持在水铁矿表面, 这与水铁矿的扫描电镜结果一致。

2.2.2 DOM 吸收光谱斜率变化

特定波段的光谱斜率可以反映 DOM 分子的相对分子量、芳香性以及聚合度等性质^[10]。其中 $S_{275-295}$ 主要被用来表征 CDOM 的相对分子量, 也能反映 DOM 中的芳香性特征, 是提供 DOM 分子组成信息、表征 DOM 相对分子量大小的重要参数。 $S_{275-295}$ 与 DOM 相对分子量大小成反比。不同浓度水铁矿处理组的 $S_{275-295}$ 随培养时间的变化总体呈现出上升趋势 (图 3)。在培养初期, $S_{275-295}$ 逐渐上升且在 4 h 左右达到较高值, 分别为 0.019 nm⁻¹ (10 g·L⁻¹)、0.023 nm⁻¹ (20 g·L⁻¹)、0.022 nm⁻¹ (30 g·L⁻¹)。DOM 由一系列不同分子量的有机分子组成, 当土壤溶液中的 DOM 与水铁矿表面接触时, 矿物表面对一些分子的外力大于 DOM 分子间作用力, 原有的 DOM 复合体就会遭到破坏^[16]。由于 DOM 中不同组分对矿物表面的亲和力不同, DOM 在矿物-水界面上发生分子分异, 高分子量、芳香环较多的 DOM 分子或羧基和酚羟基含量高的 DOM 分子优先被吸附在矿物表面^[25], 从而使 DOM 分

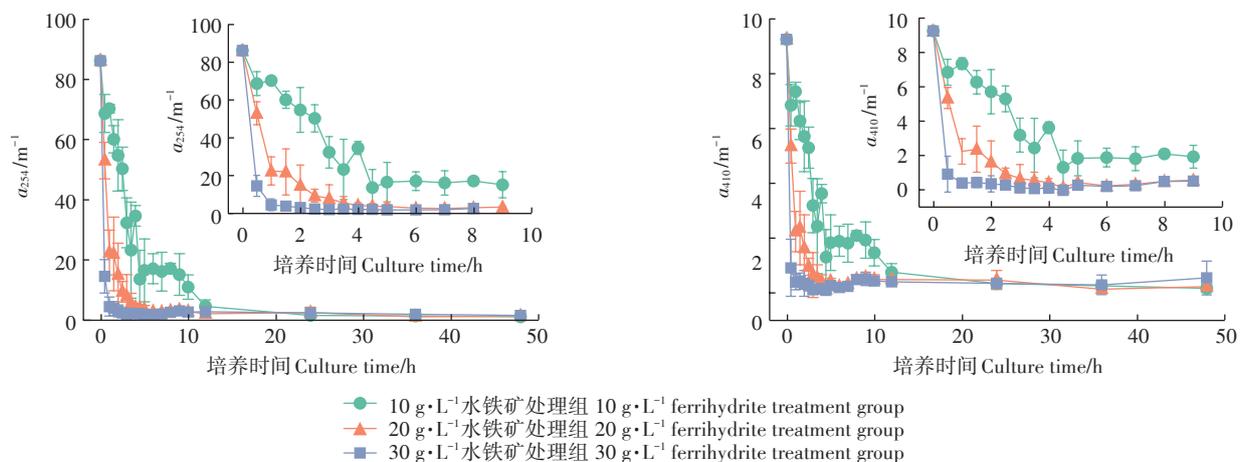


图 2 不同浓度水铁矿处理组 DOM 吸收系数 a_{254} 、 a_{410} 随时间的变化

Figure 2 Variation of DOM absorption coefficients a_{254} and a_{410} in different concentration ferrihydrite treatment groups over time

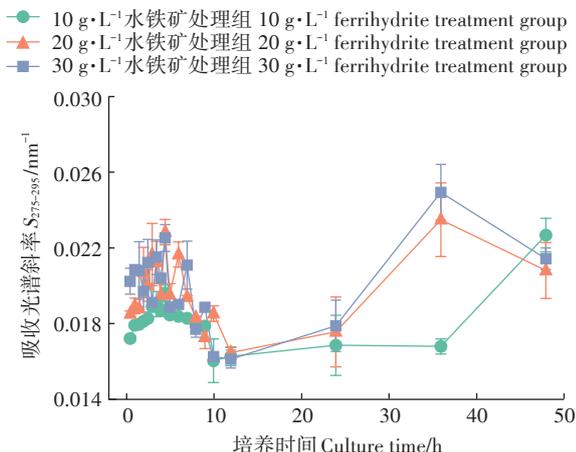


图3 不同浓度水铁矿处理组 DOM 吸收光谱斜率 $S_{275-295}$ 随时间的变化

Figure 3 Variation of DOM absorption spectral slope $S_{275-295}$ over time in different concentration ferrihydrite treatment groups

子量下降,表现为 $S_{275-295}$ 的上升。

在培养中期4~12 h内, $S_{275-295}$ 呈现短暂下降,表明DOM的相对分子量增加,这与CDOM吸收系数 a_{254} 、 a_{410} 在相同培养时间的表现基本一致,此时聚集于水铁矿表面的DOM达到饱和,DOM相对分子量呈现小幅上升。

培养12 h后, $S_{275-295}$ 又表现出明显上升趋势,最高值分别达到了 0.023 nm^{-1} ($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、 0.024 nm^{-1} ($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、 0.026 nm^{-1} ($30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),此时化学吸附与分子分馏共同作用于水铁矿与溶液界面。研究表明,配体交换与静电吸引是铁氧化物吸附DOM的主要机制^[26],水铁矿表面的羟基可以与有机质上的羧基之间发生配体交换作用从而吸附有机质。在环境条件下,大多数DOM以阴离子形式存在,在水铁矿与DOM的混合培养中,水铁矿表面的正电荷与DOM表面的负电荷相结合,使DOM的相对分子量下降。

$S_{275-295}$ 的上升还表明土壤DOM芳香性的降低。研究表明,水铁矿优先吸附DOM中的芳香族化合物^[27-29]。芳香族化合物虽结构稳定,不易进行加成反应和氧化反应,但其芳香性在化学性质上表现为易进行亲电取代反应。DOM在水铁矿上的吸附可能导致芳香族化合物和非芳香族化合物的分馏^[16],大量芳香性化合物被水铁矿吸附,留在水溶液中的单位碳所含的芳香性化合物减少。综上,DOM中大分子量、芳香性化合物优先被水铁矿吸附固持,水铁矿浓度越高吸附效果越明显。

综合CDOM吸收系数 a_{254} 、 a_{410} 与 $S_{275-295}$ 数据表明,

水铁矿对土壤DOM产生了明显的吸附固持作用,而且水铁矿优先吸附大分子芳香族化合物,且水铁矿浓度越高,吸附速率越快。水铁矿对土壤DOM大分子组分的吸附固持作用可以分馏土壤有机质的组成,将相对分子量和芳香性低的DOM分子保留在土壤基质中,从而增加土壤DOM的生物可利用度,改善土壤环境。

2.3 不同浓度水铁矿对土壤DOM三维荧光光谱的影响

2.3.1 土壤DOM的PARAFAC荧光组分

对培养实验获取的DOM三维荧光光谱数据进行

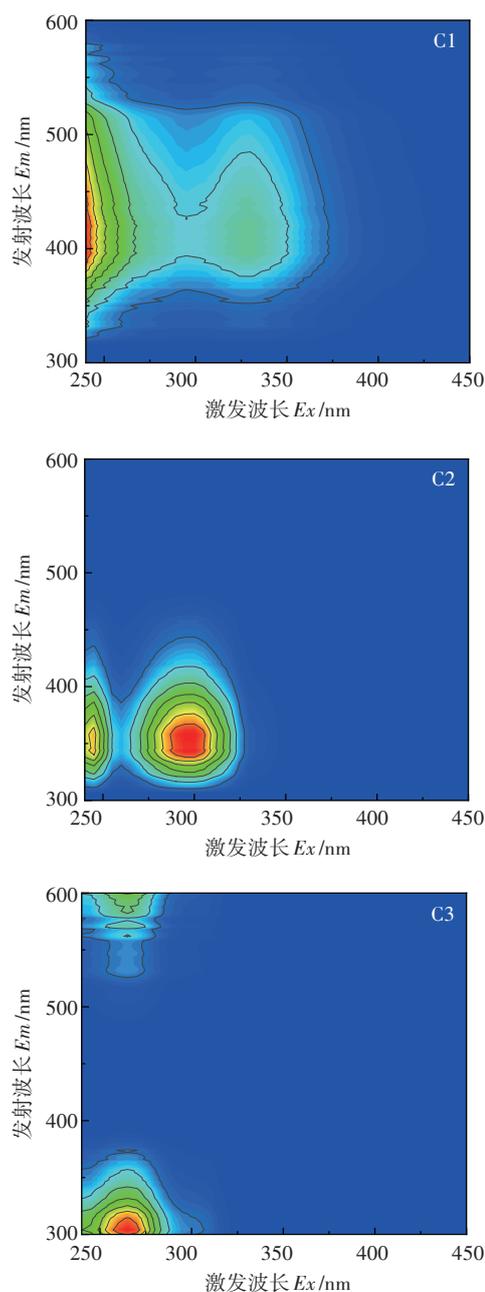


图4 土壤DOM 3种PARAFAC荧光组分特征

Figure 4 Characteristics of three PARAFAC fluorescence components of DOM in soil

PARAFAC分析(图4),识别出3个FDOM荧光组分,包括一种腐殖质组分(C1)和两种蛋白质组分(C2和C3)。其中C1($E_x/E_m=240/410$)为陆源类腐殖质荧光峰A,是具有一定芳香性的高分子聚合物^[30-31]。C2 [$E_x/E_m=290(240)/350$]和C3 ($E_x/E_m=270/300$)分别与文献中报道的荧光峰T和B相似,为类色氨酸和类酪氨酸组分^[32-33],是类蛋白类物质。C2组分与完整的蛋白质或较少降解的肽物质有关,C3组分更多与肽物质降解有关^[34]。

2.3.2 不同浓度水铁矿对土壤DOM的PARAFAC组分荧光强度的影响

通过土壤DOM吸收系数的变化(图2)分析可以得出,培养12 h后水铁矿对土壤DOM的吸附基本达到平衡,因此仅对培养前12 h的土壤DOM进行了三维荧光光谱分析(图5)。不同浓度水铁矿处理组的总荧光强度FDOM均随着培养时间的增加而下降,且水铁矿浓度越高荧光强度下降越快($P<0.05$)。培养12 h时,各浓度水铁矿处理组总荧光强度的下降百分比分别达到了92.84% ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、95.92% ($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、91.51% ($30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

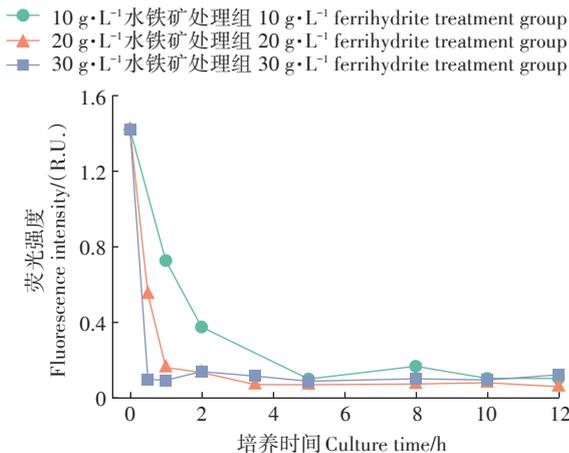


图5 不同浓度水铁矿处理组FDOM组分荧光强度随培养时间的变化

Figure 5 Changes of fluorescence intensity of FDOM components in different concentration ferrihydrite treatment groups with culture time

不同浓度水铁矿处理组PARAFAC组分荧光强度随时间变化如图6(左列)所示,C1、C2、C3的下降趋势与总荧光强度FDOM相似,各组分荧光强度随着培养时间的增加而下降。在12 h时,C1、C2、C3的平均去除率(以不同浓度水铁矿平均值计算)分别为95.92%、92.45%、91.29%。培养12 h时,不同浓度水

铁矿培养组C1的荧光组分占比(图6右列)由最初的37.91%分别下降到16.76% ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、30.40% ($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和25.94% ($30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),而蛋白质组分(C2+C3)的占比由最初的62.09%分别上升到83.24% ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、69.60% ($20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、74.06% ($30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),无论是从去除率还是荧光组分占比上分析,类腐殖质的下降速率都要高于类蛋白质,这表明水铁矿更倾向于对土壤DOM中类腐殖质的吸附固持。腐殖质在土壤中扮演着重要的角色,对土壤的结构、肥力和生物活性都有着显著的影响。研究表明类腐殖质组分与缩聚的酚类、芳香化合物有关^[35],而高分子质量和具有芳香性的有机质组分易被水铁矿优先吸附^[25]。本实验发现相较于类蛋白质组分(C2和C3),C1在同一时间段的荧光强度下降更快,表现出水铁矿对其优先吸附的特性,这与CDOM中 $S_{275-295}$ 的研究结果一致。在培养5 h以后,3种组分的荧光强度趋于平稳又存在小幅上升,这可能是由于水铁矿表面腐殖质和蛋白质组分又被少量释放到溶液中。综上所述,水铁矿对样品中的FDOM具有很强的吸附去除作用,水铁矿浓度越大,吸附能力越强,腐殖质类芳香性强的组分被水铁矿优先吸附。

2.3.3 土壤DOM的荧光指数分析

HIX可用于表征DOM腐殖化的程度^[10]。HIX与DOM的元素氢碳比值(H/C)相关,HIX值越高,氢与碳的比例越低,腐殖化程度越强,共轭双键结构越多,DOM越稳定^[18]。如图7a所示,土壤DOM的HIX随着培养时间的增加而降低,在培养12 h时3种浓度水铁矿下降处理组的HIX百分比均在50%以上,表明水铁矿的吸附固持使溶液中土壤DOM的腐殖化程度降低,这与之前的结果相一致,难降解的腐殖质分子的减少增加了土壤DOM的生物可利用度,对改善土壤环境起到了一定的积极作用。

BIX用于表征DOM自生源贡献率和DOM的生物可利用性^[19]。不同浓度水铁矿处理组的BIX随培养时间变化如图7b所示,土壤DOM初始BIX <1 ,说明混合培养前DOM的自生源占比较少,主要为陆源DOM组成^[10]。随着培养时间的增加,BIX值逐渐升高,表明较多的陆源DOM逐渐被水铁矿吸附,导致溶液DOM自生源指数升高。

2.4 土壤DOM光谱参数的主成分分析

利用主成分分析法对土壤DOM的光谱参数进行相关性分析,结果如图8所示。主成分PC1和主成分PC2共同解释了90.1%的数据集的总方差。PC1解释

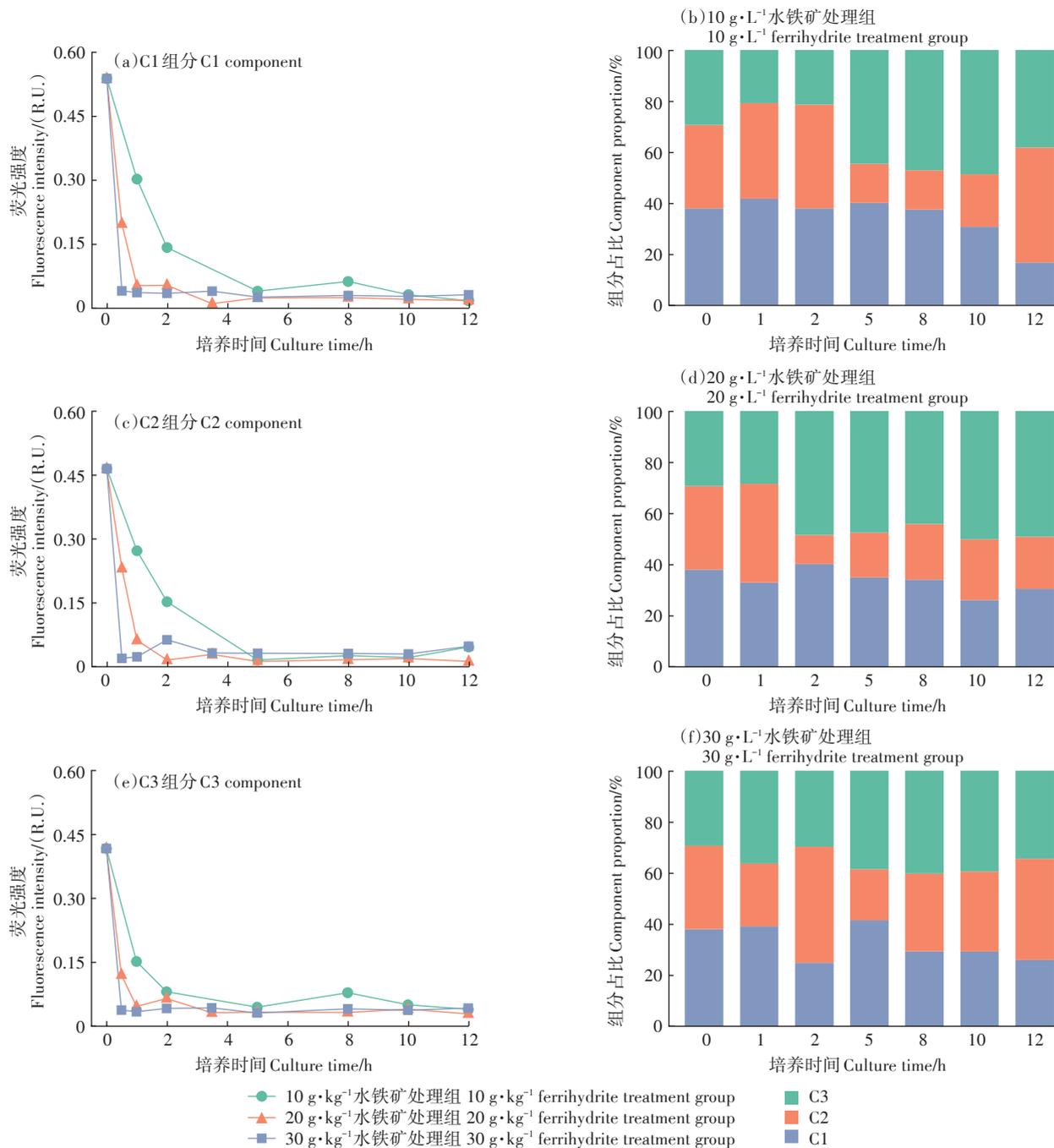


图6 不同浓度水铁矿处理组 PARAFAC 组分荧光强度相对比例随时间的变化

Figure 6 Changes of fluorescence intensity and relative proportion of PARAFAC components in ferrihydrite treatment groups with different concentrations over time

了总方差的 70.1%, 对吸收系数 a_{254} 、类腐殖质组分 C1、类蛋白质组分 (C2+C3) 等相关的参数表现出强烈的正加载。PC2 解释了总方差的 20.0%, 对 $S_{275-295}$ 、HIX 显示出强烈的正加载。吸收系数 a_{254} 、类腐殖质组分 C1、类蛋白质组分 (C2+C3) 的聚集表明土壤 CDOM 与 FDOM 呈强烈的正相关。土壤 DOM 的 HIX 与 BIX 呈显著负相关, 随着培养时间的增加, 样品腐

殖化程度逐渐减弱, 较多的陆源 DOM 逐渐被水铁矿吸附, 导致溶液 DOM 自生源指数升高。

3 结论

(1) 土壤 DOM 的紫外-可见吸收光谱结果表明, 水铁矿能够对土壤 DOM 产生明显的吸附固持作用。水铁矿优先吸附相对分子量大、芳香性高的土壤

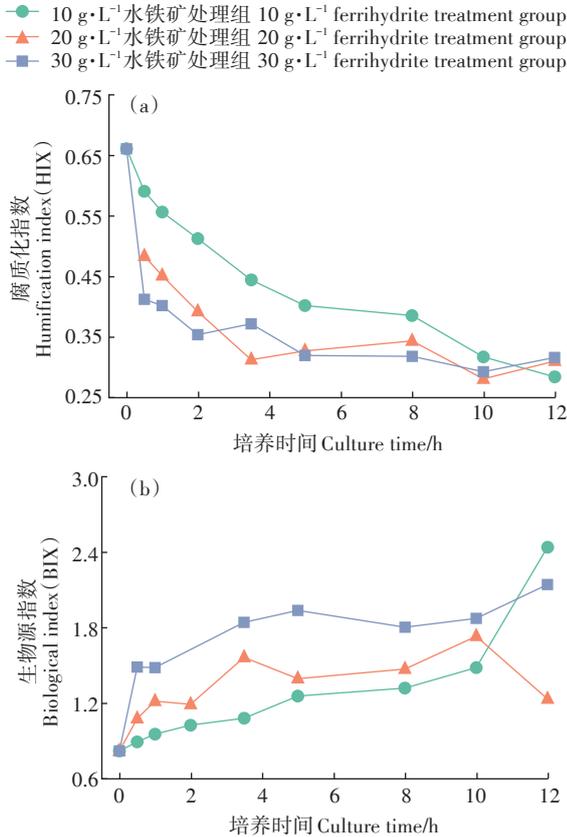


图7 不同浓度水铁矿处理组 HIX、BIX 指数随培养时间的变化
Figure 7 Changes of HIX and BIX indices in different concentrations of ferrihydrite treatment groups with culture time

DOM 分子。

(2)EEM-PARAFAC 模型解析出 1 种陆源类腐殖质组分 C1 和 2 种类蛋白组分(类色氨酸 C2 及类酪氨酸 C3),水铁矿对土壤 DOM 中类腐殖质组分(C1)的吸附固持作用明显强于类蛋白组分(C2+C3)。水铁矿的吸附固持作用使土壤 DOM 的腐殖化程度降低。

(3)与水铁矿反应后,土壤溶液中 DOM 分子的相对分子量降低,难降解的腐殖质分子减少,从而增加了土壤 DOM 的生物可利用度,提升了土壤的固碳能力。这有助于提高土壤质量、促进植物生长和提高农作物产量。

参考文献:

[1] SCHARLEMANN J P, TANNER E V, HIEDERER R, et al. Global soil carbon: understanding and managing the largest terrestrial carbon pool [J]. *Carbon Management*, 2014, 5(1):81-91.
[2] AMELUNG W, BOSSIO D, DE VRIES W, et al. Towards a global-scale soil climate mitigation strategy[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1):1-10.
[3] NELSON N B, SIEGEL D A. The global distribution and dynamics of

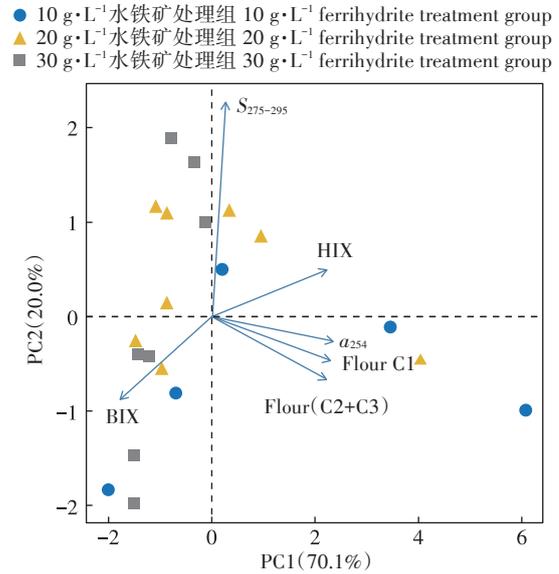


图8 土壤 DOM 光谱指标主成分分析(PCA) 负荷图
Figure 8 Principal component analysis(PCA) of soil dissolved organic matter spectral indices

chromophoric dissolved organic matter[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2013, 5:447-476.
[4] REPETA D J. Chemical characterization and cycling of dissolved organic matter[M]. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. 2nd Edition. Elsevier Inc, 2015:21-63.
[5] 李冰, 姚天琪, 孙红文. 土壤中有有机污染物生物有效性研究的意义及进展[J]. *科技导报*, 2016, 34(22):48-55. LI B, YAO T Q, SUN H W. Meaning and progresses of studies on bioavailability of organic contaminants in soil[J]. *Science & Technology Review*, 2016, 34(22):48-55.
[6] OREN A, CHEFETZ B. Sorptive and desorptive fractionation of dissolved organic matter by mineral soil matrices[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(2):526-533.
[7] HE W, CHOI I, LEE J J, et al. Coupling effects of abiotic and biotic factors on molecular composition of dissolved organic matter in a freshwater wetland[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 525-534.
[8] JIANG T, BRAVO A G, SKYLLBERG U, et al. Influence of dissolved organic matter(DOM) characteristics on dissolved mercury(Hg) species composition in sediment porewater of lakes from southwest China [J]. *Water Research*, 2018, 146:146-158.
[9] 卜鸡鸣, 何佳, 焦立新, 等. 滇池流域入湖河流溶解性有机质的分布及来源[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(8):2795-2804. BU J M, HE J, JIAO L X, et al. Analysis of distribution characteristics and source of dissolved organic matter in the rivers that flow into the Dianchi Lake Basin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(8):2795-2804.
[10] HANSEN A M, KRAUS T E C, PELLERIN B A, et al. Optical properties of dissolved organic matter(DOM): effects of biological and photolytic degradation[J]. *Limnol. Oceanogr*, 2016, 61(3):1015-1032.
[11] 王小明, 杨凯光, 孙世发, 等. 水铁矿的结构、组成及环境地球化学

- 行为[J]. 地学前缘, 2011, 18(2):339-346. WANG X M, YANG K G, SUN S F, et al. The structure and composition of ferrihydrite and its environmental geochemical behaviors[J]. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18(2):339-347.
- [12] 崔蒙蒙, 王殿升, 黄天寅, 等. 人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能[J]. 环境科学, 2016, 37(9):3498-3507. CUI M M, WANG D S, HUANG T Y, et al. Adsorption characteristics of phosphorus wastewater on the synthetic ferrihydrite[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9):3498-3507.
- [13] 马晓燕, 赵志西, 谢青青, 等. 磁性水铁矿的制备及其对二甲亚砷酸的吸附性能[J]. 化学通报, 2023, 86(2):207-215. MA X Y, ZHAO Z X, XIE Q Q, et al. Preparation of magnetic ferrihydrite and its adsorption performance on dimethylarsinous acid[J]. *Chemistry*, 2023, 86(2):207-215.
- [14] LALONDE K, MUCCI A, OUELLET A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483:198-200.
- [15] 吴宏海, 林怡英, 吴嘉怡, 等. 铁氧化物矿物对苯酚和溶解性有机质表面吸附的初步研究[J]. 地学前缘, 2008, 15(6):133-141. WU H H, LIN Y Y, WU J Y, et al. A preliminary study of surface adsorption of iron oxide minerals for phenol and DOM[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(6):133-141.
- [16] 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 and Technology*, 2016, 50(5):2328-2336.
- [17] HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(3):955-969.
- [18] OHNO T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(4):742-746.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [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 and Technology*, 2017, 51(3):1312-1320.
- [22] COWARD E K, OHNO T, PLANTE A F. Adsorption and molecular fractionation of dissolved organic matter on iron-bearing mineral matrices of varying crystallinity[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(3):1036-1044.
- [23] WEISHAAR J L, AIKEN G R, BERGAMASCHI B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(20):4702-4708.
- [24] KAISER K, ZECH W. Release of natural organic matter sorbed to oxides and a subsoil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1999, 63:1157-1166.
- [25] 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.
- [26] PHILIPPE A, SCHAUMANN G E. Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: a review[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(16):8946-8962.
- [27] LIU M, DING Y, PENG S, et al. Molecular fractionation of dissolved organic matter on ferrihydrite: effects of dissolved cations[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 16(2):137-148.
- [28] LI Y, LV J, CAO D, et al. Interfacial molecular fractionation induces preferential protection of biorefractory organic matter by ferrihydrite[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021, 5(5):1094-1101.
- [29] AVNERI-KATZ S, YOUNG R B, CHEN H, et al. Adsorptive fractionation of dissolved organic matter (DOM) by mineral soil: macroscale approach and molecular insight[J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 103:113-124.
- [30] MILBRANDT E C, COBLE P G, CONMY R N, et al. Evidence for the production of marine fluorescence dissolved organic matter in coastal environments and a possible mechanism for formation and dispersion[J]. *Limnol Oceanogr*, 2010, 55(5):2037-2051.
- [31] ISHII S K L, BOYER T H. Behavior of reoccurring parafac components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: a critical review[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(4):2006-2017.
- [32] DU Y X, LU Y H, ROEBUCK J A, et al. Direct versus indirect effects of human activities on dissolved organic matter in highly impacted lakes[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752:141839.
- [33] DANDRILLI J, MCCONNELL J R. Polar ice core organic matter signatures reveal past atmospheric carbon composition and spatial trends across ancient and modern timescales[J]. *Journal of Glaciology*, 2021, 67:1028-1042.
- [34] FELLMAN J B, HOOD E, SPENCER R G M. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: a review[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(6):2452-2462.
- [35] HUR J, LEE D, SHIN H. Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(10):1091-1099.