

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0642

薛爽, 王茜, 仇付国, 等. 2016. 冻融作用对土壤中溶解性有机物的光谱学特性的影响[J]. 环境科学学报, 36(5): 1824-1832

Xue S, Wang Q, Qiu F G, et al. 2016. Effect of freezing-thawing on the spectroscopic characteristics of dissolved organic matter in soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(5): 1824-1832

冻融作用对土壤中溶解性有机物的光谱学特性的影响

薛爽^{1,*}, 王茜¹, 仇付国², 刘强¹, 徐苏南¹, 姜磊¹, 陈静¹

1. 辽宁大学 环境学院, 沈阳 110036

2. 北京建筑大学可持续环境生物技术研发中心, 北京 100044

收稿日期: 2015-06-18

修回日期: 2015-09-07

录用日期: 2015-09-07

摘要:以受季节性冻融过程影响显著的辽宁省棕壤和暗棕壤为研究对象, 考察了冻结温度、融化温度、冻结时间和冻融次数对土壤中溶解性有机物(DOM)的光谱学特性的影响。结果表明:冻融处理条件下土壤中的溶解性有机碳(DOC)含量、波长 254 nm 处的紫外吸光度(UV-254)和单位浓度 DOC 的紫外吸收值(SUVA)的变化规律相似, 均随冷冻和融化温度的升高而增大, 随冷冻时间的延长先减小后增大, 随冻融次数的增多而减小。冻融作用使 DOM 的腐殖化程度提高, 分子量减小。随着冷冻时间的延长, DOM 中类富里酸荧光物质和类腐殖酸荧光物质的含量先减少后增多; 随着冻融次数的增多, DOM 中荧光物质的含量逐渐减少。研究成果对于准确掌握冻融条件下土壤中 DOM 的变化规律, 以及实施有效的土壤生态环境和地表水流域环境管理具有重要的理论意义和实用价值。

关键词:冻融; 溶解性有机物; 土壤; 紫外-可见光谱; 荧光光谱

文章编号: 0253-2468(2016)05-1824-09

中图分类号: X131.3

文献标识码: A

Effect of freezing-thawing on the spectroscopic characteristics of dissolved organic matter in soil

XUE Shuang^{1,*}, WANG Qian¹, QIU Fuguo², LIU Qiang¹, XU Sunan¹, JIANG Lei¹, CHEN Jing¹

1. School of Environmental Science, Liaoning University, Shenyang 110036

2. R&D Center for Sustainable Environmental Biotechnology, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044

Received 18 June 2015;

received in revised form 7 September 2015;

accepted 7 September 2015

Abstract: The effect of freezing and thawing temperatures, freezing time, and times of freeze-thaw cycles on the spectroscopic characteristics of dissolved organic matter (DOM) in dark-brown and brown earths in Liaoning Province was investigated. The results showed that variations of dissolved organic carbon (DOC) contents, absorbance of ultraviolet light at 254 nm (UV-254), and specific ultraviolet light absorbance (SUVA) soil caused by freezing-thawing were similar. They increased with increasing freezing and thawing temperatures, decreased initially and then increased with increasing freezing time, and decreased with increasing times of freezing-thawing cycles. The humidification degree of DOM increased and the molecular weight of DOM decreased as a result of freezing-thawing. The contents of fulvic and humic acid-like fluorescent materials in DOM decreased initially and then increased with increasing freezing time. The contents of fluorescent materials in DOM decreased with increasing times of freezing-thawing cycles. The research results are of important theoretical significance and practical value for the accurate grasp of variations of DOM in soil resulted from freezing-thawing, and are helpful for carrying out effective managements of soil ecological environment and surface water basin environment.

Keywords: freezing-thawing; dissolved organic matter; soil; UV-Vis spectroscopy; fluorescence spectroscopy

1 引言(Introduction)

溶解性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)是陆地生态系统中极为活跃的有机组分, 是土壤圈

层与相关圈层(如生物圈、大气圈、水圈和岩石圈)发生物质交换的重要形式, 也是影响土壤形成、矿物风化和污染物迁移的重要因素之一, 在碳、氮、磷和硫等营养元素的地球生物化学过程、成土过程、

基金项目: 国家自然科学基金(No.21107039); 辽宁省教育厅科学技术研究项目(No.L2011002); 辽宁省科学技术计划项目(No.2011230009)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.21107039), the Science and Technology Research Project of Liaoning Provincial Education Department (No.L2011002) and the Science and Technology Plan Project of Liaoning Province (No. 2011230009)

作者简介: 薛爽(1977—), 女, 副教授(博士), E-mail: xueshuang666@sina.com.cn; * 通讯作者(责任作者)

Biography: XUE Shuang (1977—), female, associate professor(Ph.D.), E-mail: xueshuang666@sina.com.cn; * Corresponding author

微生物的生长代谢过程、土壤有机质分解过程及土壤中污染物的迁移中有重要作用(刘微等,2011).它还影响环境的酸碱特性、营养物质的有效性、污染物质的环境行为特性(如污染物质的毒性、迁移转化特性及生物可降解性等)(陈同斌等,1998);同时,DOM 与水体富营养化及温室气体的排放也有着密切的联系(沈宏等,1999).DOM 在土壤中的动态变化不但与其来源密切相关,也受陆地生态系统中各种环境条件变化的影响.东北地区位于我国温带湿润、半湿润季风气候区,土壤具有季节冻结和融化的过程.秋-冬和冬-春交替季节是土壤季节性冻融过程发生强烈的时期.冻融作用可使土壤的物理、化学和生物性质发生明显的变化(Fitzhugh *et al.*, 2001; Joseph *et al.*, 2008),如使土壤的疏松度增加,促进有机物质和细菌的接触及增强酶的活化效应,加强有机物的矿化作用等(王洋等,2007).以往的研究多是围绕冻融交替对温室气体的排放、土壤的物理性质、土壤微生物、土壤氮和碳矿化作用的影响而展开的(Freppaz *et al.*, 2007).关于冻融作用对土壤中 DOM 的影响的研究虽然较少,但仍有成果报道.刘淑霞等(2008)考察了冻融作用下黑土有机碳数量的变化,发现冻融交替对黑土总有机碳及易氧化有机碳影响不大,但对于溶解性有机碳(Dissolved Organic Carbon, DOC)的影响较大;汪太明等(2011)利用三维荧光分析交替冻融对黑土 DOM 光谱特性的影响,并基于光谱特征的改变,评价了交替冻融对黑土活性腐殖质和腐殖化程度的影响.他们认为交替冻融能够引起黑土和暗棕壤腐殖化程度加大,水稻土则相反(汪太明等,2011).王恩姮等(2010)研究了季节性冻融对典型黑土区土壤团聚体特征的影响,发现典型黑土区季节性冻融增强了土壤团聚体的水稳定性.然而,目前关于冻融处理参数对土壤中 DOM 光谱学特性的影响的研究还较少.因此,本文以受季节性冻融过程影响显著的辽宁省的棕壤、暗棕壤为研究对象,考察冻结温度、融化温度、冻结时间和冻融次数对土壤中 DOM 光谱学特性的影响.研究成果有助于人们了解季节性冻融条件下土壤中 DOM 的变化规律,为增加土壤 DOM 的固定,提高土壤肥力,减少温室气体的排放,改善生态环境提供理论依据;还可以为土壤生态环境、地表水流域环境等的研究做出资料的积累;同时,对于合理利用 DOM 对土壤污染进行控制与修复具有重要的指导作用.

2 材料与方法(Meterials and methods)

2.1 样品采集

采样点分别位于辽宁省沈阳市苏家屯区陈相村(41°30'36"N,123°30'12"E)和沈阳市沈北新区石佛村(42°6'18"N,123°18'18"E).沈阳市位于中国东北地区,辽宁中部,以平原为主,属温带半湿润地区,全年气温在-35~36℃之间,受季风影响,温差较大,四季分明,土壤类型以棕壤、暗棕壤为主.2014年3月中旬,分别在陈相村和石佛村采样点采集0~15 cm 的表层棕壤、暗棕壤土样各 10 kg,装入塑料袋中带回,采样工具为铁铲,土壤样品性质见表 1.

表 1 土壤样品性质

Table 1 Characteristics of soil samples

土壤类型	pH	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	DOC/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	UV-254/ cm^{-1}
棕壤(CX)	6.13	506.1	61.88	0.07
暗棕壤(SF)	5.89	573.9	56.24	0.13

2.2 实验设计

将采集的暗棕壤、棕壤剔除杂物后混匀,分别平均分成 15 份,棕壤样品记为 CX0~CX14,暗棕壤样品记为 SF0~SF14.CX0 与 SF0 为对照样品,不做冻融处理,其余 1~14 号样品分为 4 组.第一组 1~3 号样品冷冻温度不同,冷冻温度分别设为-26、-20 及-14℃,融化温度均设为 15℃.第二组 4~5 号样品融化温度不同,融化温度分别为 4℃和 15℃,冷冻温度都设为-20℃.第三组 6~10 号样品冷冻时间不同,冷冻时间分别设为 1、5、10、17、30 d,冷冻温度均设为-20℃,融化温度设为 15℃.第四组 11~14 号样品冻融次数不同,冻融次数分别设为 1、3、5、10 次,冷冻温度都设为-20℃,融化温度设为 15℃.该组实验中每个冻-融循环中冻结和融化各 24 h,即 2 d 为一个冻融周期.经冻融处理后的样品在阴凉处风干,研磨,过 2 mm 筛.将筛下样品以 40 g 土:300 mL 蒸馏水的比例进行稀释溶解,恒温磁力搅拌 0.5 h,静置 24 h 后上清液过 0.45 μm 滤膜,用棕色玻璃瓶收集后,置于 4℃冰箱内保存.

2.3 分析方法

2.3.1 DOC 的测定 DOC 采用 Shimadou TOC-5000 (日本岛津公司)型总有机碳分析仪测定.

2.3.2 紫外-可见吸收光谱分析 调节水样 pH=7,然后将水样置于 1 cm 石英比色皿中,用紫外-可见分光光度计(Cary 50,美国 Varian 公司)进行紫外-

可见吸收光谱扫描,扫描范围为 190~900 nm,用高纯水作空白。

2.3.3 三维荧光光谱分析 三维荧光光谱用 CARY Eclipse EL0507-3920 型分光荧光计(美国 Varian 公司)测定.测定荧光光谱时,将各个水样调节 pH=7,以消除 DOM 的 pH 对荧光光谱的影响.用光程为 1 cm 的石英荧光比色皿盛装样品.三维荧光光谱图的激发波长扫描范围为 220~400 nm,发射波长扫描范围为 280~550 nm,激发和发射狭缝宽度均为 5 nm,扫描速度为 1200 nm·min⁻¹,扫描间隔为 1 nm.同步荧光光谱的波长扫描范围为 190~600 nm,所采用的扫描间隔为 60 nm.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 不同冻融处理条件下土壤中 DOC 含量的变化

从图 1 可以看出,暗棕壤与棕壤 DOC 含量不同,但变化规律相似.经冻融处理后,暗棕壤(SF)第一组 1~3 号样品冷冻温度由 -26 °C 逐渐升高至 -14 °C,DOC 含量随之升高,与对照样品 SF0 相比,DOC 含量由未冻融时的 61.88 mg·kg⁻¹ 依次变化为 55.93、59.62、68.29 mg·kg⁻¹.棕壤(CX)第一组样品 DOC 含量依次变为 45.97、48.45、59.34 mg·kg⁻¹,DOC 含量随冷冻温度的升高呈增大趋势.SF 与 CX 第二组样品融化温度由 4 °C 变为 15 °C,DOC 含量分别增加了 2.86、11 mg·kg⁻¹.SF 第三组样品在冷冻 1 d 后,其 DOC 含量与未冻融样品相比变大,之后随冷冻时

间的增加而减少,在冷冻 17 d 后达到最小,为 42.7 mg·kg⁻¹,之后呈上升趋势,到 30 d 时增加到 79.58 mg·kg⁻¹.与未冻融样品相比,升高了 22.2%.CX 第三组样品 DOC 含量变化规律与 SF 相似,但 DOC 含量最小值出现在 10 d 左右,之后逐渐升高.与未冻融时相比,CX10 样品 DOC 含量升高了 21.2%.第四组 11~14 号样品随冻融次数增多,SF 样品在第一次冻融后 DOC 含量变大,之后逐渐减少至 41.02 mg·kg⁻¹,降低了 33.7%;CX14 样品在经过 10 次冻融循环以后,DOC 含量由未冻融时的 56.24 mg·kg⁻¹ 减少至 39.87 mg·kg⁻¹,减少了 29.1%.由实验结果分析可知,冻融作用改变了土壤结构,大分子难溶有机物暴露出来被微生物降解成可溶性有机物(曹军等,1999);过低的冷冻温度冻死了土壤中部分微生物,使微生物量碳转化为可溶性有机碳,从而使可溶性有机碳含量增加(汪太明等,2011).冻融作用改变了土壤结构,细根死亡导致土壤中活性物质的输入,适宜的冻融温度提高了微生物的活性,从而使土壤中易分解的有机碳含量增加(刘淑霞等,2008).低温使土壤中不耐寒的微生物致死,同时,冻融作用使与土壤结合的大分子量有机碳中氢键破裂或引起土壤与有机碳结合部位的破坏,微生物量碳就被溶解释放出来.耐寒微生物随着冻融次数的增加而逐渐增多,DOC 逐渐被分解转化,因而土壤中 DOC 含量逐渐减少.

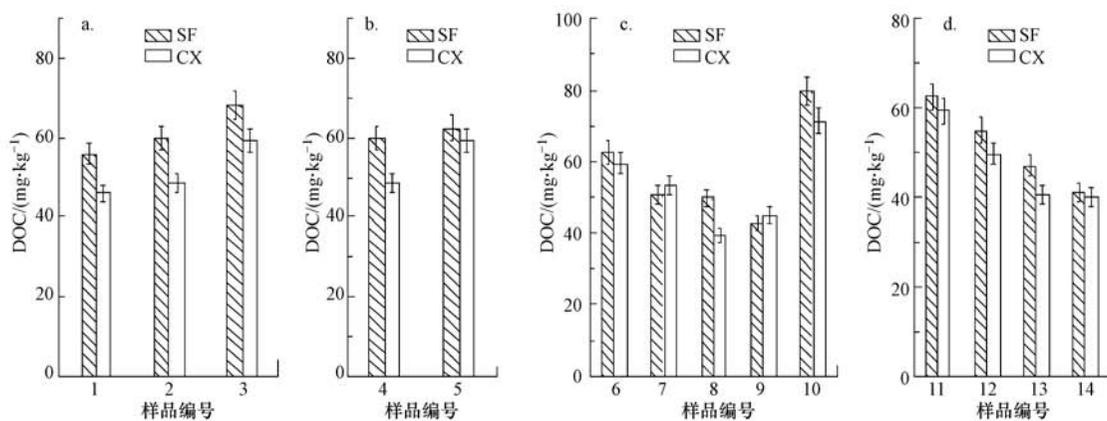


图 1 不同冷冻温度(a)、不同融化温度(b)、不同冷冻时间(c)、不同冻融次数(d)条件下冻融导致的土壤中 DOC 含量的变化

Fig.1 Changes in DOC in soil caused by freezing-thawing treatments with different freezing temperatures(a), different thawing temperatures(b), different freezing time(c), and different times of freezing-thawing cycles(d)

3.2 不同冻融处理条件下土壤中 DOM 的紫外-可见吸收光谱特性的变化

DOM 对光的吸收特性可通过紫外-可见吸收光

谱等光谱学手段进行表征(Mladenov *et al.*, 2010). DOC 浓度可以提供 DOM 的定量信息(Mann *et al.*, 2012),而光谱学性质则可提供定性信息(Inamdar

et al., 2012). 由于 DOM 组分结构复杂(吴志皓等, 2005), 多种官能团相互干扰, 其紫外-可见吸收光谱均无明显特征吸收峰。

UV-254 是指在波长为 254 nm 处的单位比色皿光程下的紫外吸光度, 其值能够反映所测样品中腐殖质类大分子有机物及含 C=C 双键和 C=O 双键的芳香族化合物的多少(Leenheer *et al.*, 2003). SUVA 可以反映出水中有机物的某些特性, 如芳香性及不饱和双键或芳香环有机物的相对含量的多少等(Leenheer *et al.*, 2003). Nishijima 等(2004) 研究认为, 有机物在 254 nm 下的紫外吸收主要代表包括芳香族化合物在内的具有不饱和碳碳键的化合物, 相同 DOC 浓度的有机质在该波长下吸光值的增加意味着非腐殖质向腐殖质的转化。 E_2/E_3 为波长在 250 nm 和 365 nm 处的吸光比(李鸣晓等, 2010), 该比值可以很好地反映 DOM 的腐殖酸的腐殖化、团聚程度和分子量分布状况(Wang *et al.*, 2009), E_2/E_3

E_3 越大, DOM 的分子量越小。有研究表明, 富里酸(FA)的 E_2/E_3 值在 4 左右(Barreto *et al.*, 2004), 胡敏酸(HA)的 E_2/E_3 值要比富里酸(FA)低(Wang *et al.*, 2009)。

从图 2 及图 3 的 CX 与 SF 中的 UV-254、SUVA 及 E_2/E_3 结果可以看出, CX 与 SF 第一组 1~3 号样品 UV-254 与 SUVA 值变化趋势一致, 呈增大趋势, 这说明 DOC 的增加幅度不如 UV-254 的增加幅度明显。CX 与 SF 的 E_2/E_3 值都在 2 号样品达到最低, 说明该冷冻温度下, DOM 分子量达到最大。第二组 4~5 号样品 UV-254 与 SUVA 变大, 说明 5 号样品与 4 号相比, 该条件下芳香性物质含量增多, 腐殖质转化增多。CX 与 SF 的 4 号及 5 号样品 E_2/E_3 值与对照组相比均下降, 由 4.13 降至 3.4、3.4。这说明适宜的融化温度能使土壤中富里酸(FA)不同程度地向胡敏酸(HA)转化。第三组 6~10 号样品 UV-254 与 SUVA 随冷冻时间的增长先逐渐减少, 后增大, 而

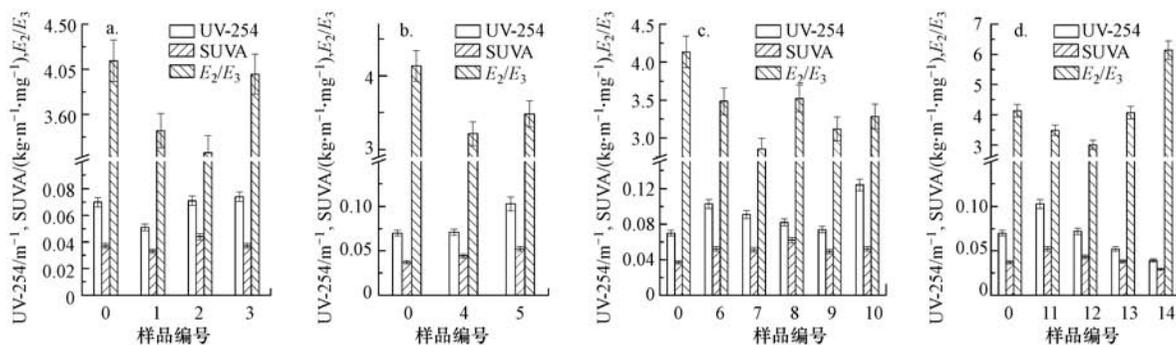


图 2 不同冷冻温度(a)、不同融化温度(b)、不同冷冻时间(c)、不同冻融次数(d)条件下冻融导致的 CX 中的 UV-254、SUVA、 E_2/E_3 值的变化

Fig.2 Changes in values of UV-254, SUVA, E_2/E_3 in CX caused by freezing-thawing treatments with different freezing temperatures(a), different thawing temperatures(b), different freezing time(c), and different times of freeze-thaw cycles(d)

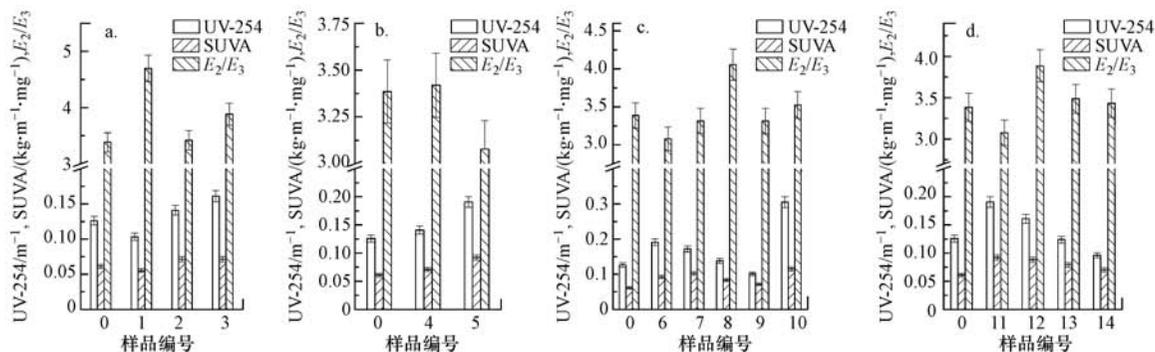


图 3 不同冷冻温度(a)、不同融化温度(b)、不同冷冻时间(c)、不同冻融次数(d)条件下冻融导致的 SF 中的 UV-254、SUVA、 E_2/E_3 值的变化

Fig.3 Changes in values of UV-254, SUVA, E_2/E_3 in SF caused by freezing-thawing treatments with different freezing temperatures(a), different thawing temperatures(b), different freezing time(c), and different times of freeze-thaw cycles(d)

E_2/E_3 值大致保持动态平衡,这说明土壤微生物在长时间的冷冻环境下有了耐寒性,降解与产生芳香性物质与腐殖质达到平衡状态.第四组 11~14 号样品 UV-254 与 SUVA 随冻融次数的增加逐渐减小.这可能说明循环冻融激发了微生物的降解活性,改变了腐殖质类物质的稳定性,导致腐殖质类物质不断向非腐殖质类物质转化与芳香性物质的减少. E_2/E_3 的值却随冻融次数的增加而呈现增大趋势,这说明土壤 DOM 中分子量不同程度的减少,这与冻融作用激发了微生物的降解活性这一结论不谋而合.

3.3 不同冻融处理条件下土壤中 DOM 的三维荧光光谱特性的变化

三维荧光光谱是表征滤液 DOM 的重要参数,它能有效反映多组分复杂体系的物质组成(席北斗等,2009).三维荧光光谱比起普通的荧光光谱能够获得激发波长和发射波长同时变化时的荧光强度信息,可对多组分复杂体系中荧光光谱重叠的对象进行光谱表征(傅平青等,2005).图 4 各样品的三维

荧光光谱图显示有 3 个显著荧光峰和一片“肩峰”.第 1 个峰在激发波长/发射波长($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$) = 295~330 nm/411~434 nm 区域内,是类腐殖酸荧光峰;第 2 个荧光峰在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ = 245~260 nm/405~440 nm 区域内,是类富里酸荧光峰;第 3 个峰分布在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ = 280 nm/316~348 nm 区域内,是类溶解性微生物代谢产物荧光峰.第 4 个峰分布在激发波长 < 240 nm 的区域内,是类芳香族蛋白质荧光峰,但在本次实验中以“肩峰”形式存在.以上 4 个荧光区域中均有相应荧光峰出现,但类富里酸荧光峰及类腐殖酸荧光峰较为明显.这两类荧光峰来源于土壤 DOM 的腐殖化过程,其强弱和峰位置与腐殖质的腐殖化程度有关(席北斗等,2009),同时反映了外源有机碳的存在,而类溶解性微生物荧光峰反映了内源性有机碳的存在(郭瑾等,2007).表 2 给出了未冻融样品和经不同冻融处理后样品各主要荧光峰位置和强度.由图 4 和表 2 可以看出, CX 和 SF 土壤样品中以外源性有机物为主.

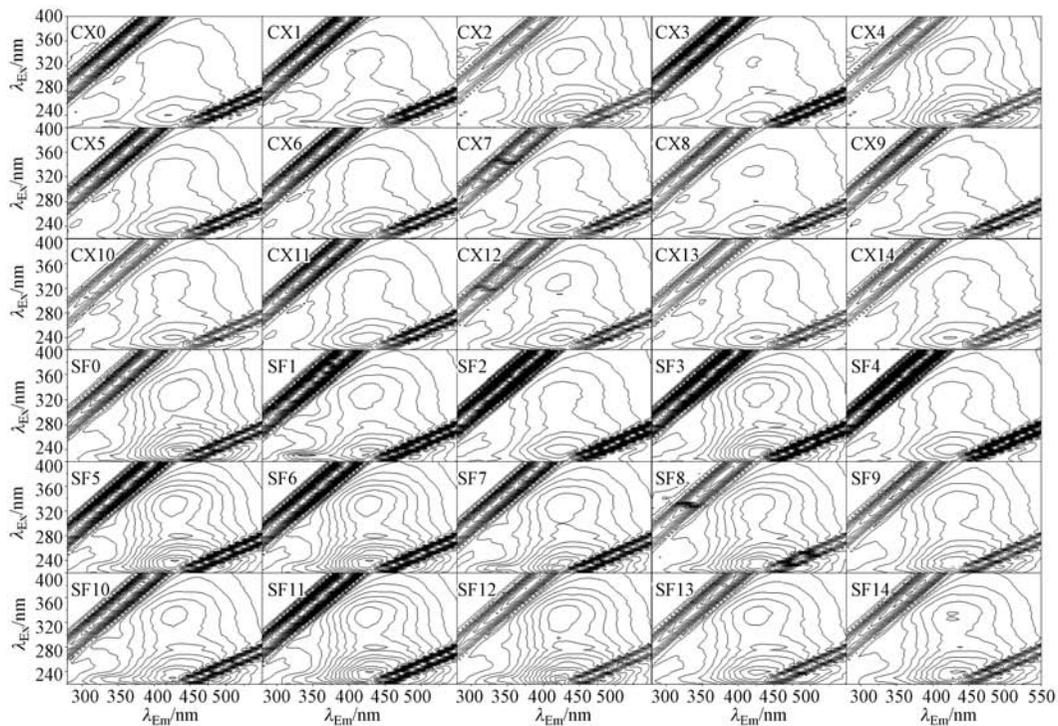


图 4 不同冻融处理前后各样品中 DOM 的三维荧光光谱图

Fig.4 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM in each sample before and after different freezing-thawing treatments

图 4 中 1~5 号样品反映了经过不同冻结和融化温度的冻融处理后,棕壤与暗棕壤中 DOM 的三维荧光光谱结果.与未冻融样品相比, CX 和 SF 的 1 号样品在 -14、4 °C 处理下样品各荧光峰首先发生了

红移,在融化温度一定,冷冻温度逐渐降低的情况下,类腐殖酸及类富里酸荧光峰都发生红移, SF1、SF2 样品中的类溶解性微生物代谢产物荧光峰消失(图 4 和表 2),可能是类富里酸荧光峰掩盖了此荧

光峰.红移说明冻融过程中产生了新物质,土壤有机物芳香化程度增高,峰强变大;CX 样品中的类溶解性微生物代谢产物荧光峰红移是由于冻融过程中产生了新物质,并形成新的荧光峰.它是由对应于高激发波长处的类色氨酸产生的(Baker *et al.*, 2002). 4、5 号样品经-20、4 °C 处理后类腐殖酸和类富里酸

荧光峰与未冻融样品相比均发生了蓝移.研究表明(张会平等,2006),荧光峰蓝移,也就是说短发射波长和高荧光强度与芳环上的给电子取代基(如羟基和甲氧基)有关,因为这些给电子基增加了基态和第一激发态之间的能量差.相反,长激发波长和低荧光值与芳环上的吸电子基(如羰基和羧基)有关.

表 2 不同冻融处理前后各样品中 DOM 荧光峰的位置和强度

Table 2 Position and intensity of fluorescence peaks of DOM in each sample before and after different freezing-thawing treatments

样品	类腐殖酸荧光峰		类富里酸荧光峰		类溶解性微生物代谢产物荧光峰	
	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}/nm$	Intensity (a.u.)	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}/nm$	Intensity (a.u.)	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}/nm$	Intensity (a.u.)
CX0	335/423	54.2	240/416	72.4	280/317	44.5
SF0	335/432	79.8	240/434	124.7	285/329	37.5
CX1	325/420	60.3	240/426	78.8	285/328	50.4
CX2	335/428	61.3	240/437	98.6	285/325	25.7
CX3	320/421	64.4	240/423	85.0	280/315	52.3
SF1	325/420	92.9	240/430	122.6		
SF2	325/423	93.4	240/427	118.9		
SF3	330/429	110.3	240/428	149.4	290/328	62.45
CX4	335/428	61.3	240/437	98.6	285/325	25.7
CX5	325/424	62.3	240/422	87.5	285/322	40.7
SF4	325/423	93.4	240/427	118.9		
SF5	335/425	109.4	240/427	152.8	285/330	57.9
CX6	325/424	62.3	240/422	87.5	285/322	40.7
CX7	330/415	53.0	280/420	53.4	280/319	39.3
CX8	330/424	41.7	240/420	57.4	285/323	33.3
CX9	330/417	44.3	240/424	60.6	285/323	33.8
CX10	325/422	45.2	240/431	67.3	285/321	33.9
SF6	335/425	109.4	240/427	152.8	285/330	57.9
SF7	330/425	79.3	230/424	124.2	285/328	45.1
SF8	325/426	77.9	230/424	119.8	270/308	31.1
SF9	330/429	63.6	240/433	95.9	285/322	29.0
SF10	325/426	75.8	240/423	110.6	285/331	43.6
CX11	325/424	62.3	240/422	87.5	285/322	40.7
CX12	325/419	50.1	240/424	76.2	285/322	32.1
CX13	325/420	44.2	240/423	65.3	285/324	26.6
CX14	325/421	43.6	240/425	64.7	285/324	25.6
SF11	335/425	109.4	240/427	152.8	285/330	57.9
SF12	330/424	79.0	230/424	131.5	285/331	31.7
SF13	335/425	68.9	240/427	100.1	285/323	31.3
SF14	335/425	65.0	240/436	98.2		

CX 及 SF 的 6 ~ 10 号样品反映了经过不同冷冻时长的冻融处理后,土壤中 DOM 的三维荧光光谱结果.由结果可以看出,经过不同冷冻时长处理后,各荧光峰强度呈现先减小后增大的趋势.在冷冻 10 d 后,CX8 类富里酸荧光峰和类溶解性微生物代谢产物荧光峰的强度达到最低(图 4 和表 2).SF10

在冷冻 30 d 后,与未冻融样 SF0 相比,类腐殖酸荧光峰、类富里酸荧光峰和类溶解性微生物代谢产物荧光峰强度由原来的 79.8、124.7、37.5 变为 75.8、110.6、43.6,由此可以看出,类腐殖酸和类富里酸荧光物质减少,而类溶解性微生物代谢产物荧光物质增多.这可能说明冷冻初期,不耐寒微生物被冻死,

微生物体内溶解性有机质被释放,造成各荧光物质先升高,随着冷冻时间的变长,耐寒微生物逐渐适应,并进行繁殖,继续分解土壤中溶解性有机质,不断产生代谢产物.因而造成类腐殖酸和类富里酸荧光峰的蓝移,类溶解性微生物代谢产物的红移.

CX及SF的11~14号样品反映了经过不同冻融次数的冻融处理后,土壤中DOM的三维荧光光谱结果.从图4可以看出,第一次冻融之后CX11与SF11样品各荧光峰强度均比未冻融样品的荧光峰强度增大,随着循环冻融次数的增多,样品各荧光峰强度逐渐降低.CX14在经冻融循环10次以后,其类腐殖酸荧光峰位置由 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 335 \text{ nm}/423 \text{ nm}$ 蓝移至 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 425 \text{ nm}/421 \text{ nm}$;结合表2可以发现,荧光峰强度降低至43.6,与未冻融时的54.2相比,降低了19.9%;同时,类富里酸荧光峰位置由 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 240 \text{ nm}/416 \text{ nm}$ 红移至 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 240 \text{ nm}/425 \text{ nm}$,荧光峰强度与未冻融时相比则降低了11.9%.SF14经10次冻融循环以后,类腐殖酸荧光峰强度与未冻融时相比,降低了18.6%,类富里酸荧光峰强度则降低了21.2%.SF14样品类溶解性微生物代谢产物荧光峰消失,这可能是由于类芳香族蛋白质荧光峰变强,掩盖了此处荧光峰的形成.SF14在 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 230 \text{ nm}/425 \text{ nm}$ 处产生新峰,该荧光峰属于类富里酸荧光峰.该现象可能表明了循环冻融能促进微生物代谢活性,将相对稳定、高分子量的芳香性类物质逐渐分解转化为低分子量、高荧光效

率的有机物质.

3.4 不同冻融处理条件下土壤中DOM的同步荧光光谱特性的变化

三维荧光光谱包含了DOM的全部指纹,但由于DOM的组成非常复杂,多种组分的荧光光谱发生重叠,对三维荧光光谱中包含的DOM结构的潜在信息进行识别比较困难.而同步荧光法具有选择性好、干扰少、谱图简化、灵敏度高等特点,尤其适合对多组分混合物的分析(陈女等,2006).

同步荧光法在扫描过程中使激发波长和发射波长彼此间保持固定的波长间隔($\Delta\lambda = \lambda_{Em} - \lambda_{Ex} = \text{常数}$),在同步荧光法中, $\Delta\lambda$ 的选择十分重要,这将直接影响到同步荧光光谱的形状、带宽和信号强度.准确选择某种成分的 $\Delta\lambda$ 能够极大地提高同步荧光光谱对多组分复杂体系中该成分的选择性(Chen *et al.*, 2003; Alberts *et al.*, 2004).本次试验 $\Delta\lambda = 60 \text{ nm}$.

由图5可以看出,各样品DOM同步荧光谱图中均显示两个显著的特征峰I($\lambda_{syn} = 280 \sim 300 \text{ nm}$)和峰II($\lambda_{syn} = 330 \sim 350 \text{ nm}$).与三维荧光谱图比较可知,峰I位于类溶解性微生物代谢产物荧光区,Alberts等(2004)认为该峰表示的是芳香性氨基酸(色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸)类物质及含有芳香性氨基酸的蛋白质.峰II位于类腐殖酸荧光区,从图5可以看出,各样品同步荧光谱图中该峰为主要荧光峰,这与三维荧光谱图中所反映的类腐殖酸荧光物

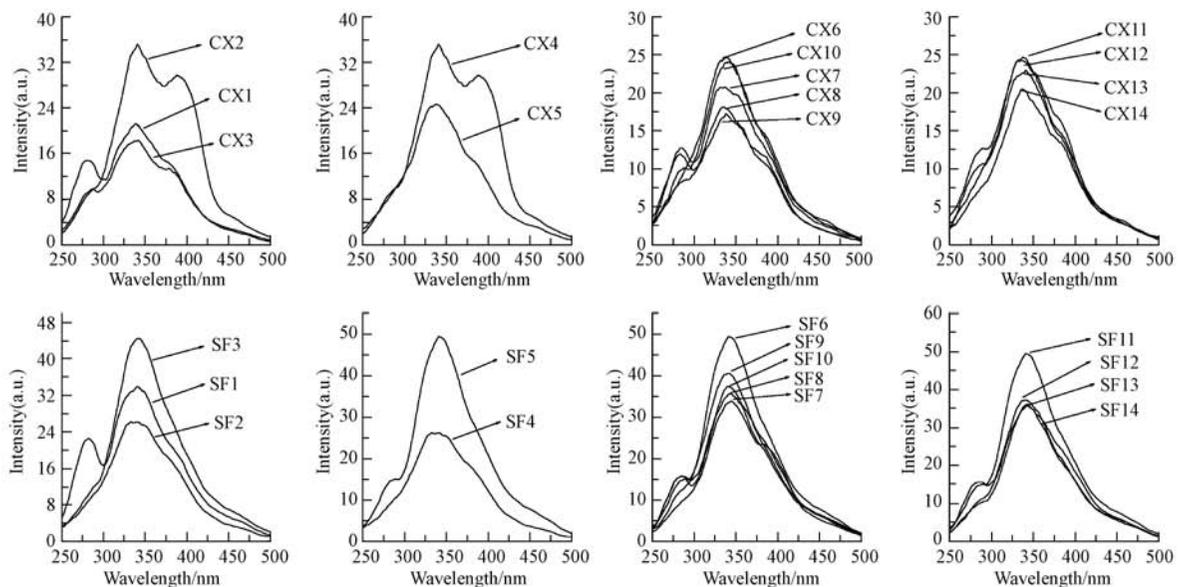


图5 不同冻融处理前后各样品中DOM的同步荧光谱图

Fig.5 Synchronous fluorescence spectra of DOM in each sample before and after different freezing-thawing treatments

质为主要荧光物质一致.在第三、四组实验中,CX 与 SF 在 $\lambda_{\text{syn}} = 380 \sim 400 \text{ nm}$ 处均可以观察到一片“肩峰”,该峰表示的是含有稠环结构的芳香性物质,而其他两组在该处的荧光信号较弱,这说明长时间冻结及循环冻融更易使土壤 DOM 中产生含有稠环结构的芳香性物质.图 5 第一组与第二组中峰 II 与三维荧光谱图中类腐殖酸荧光峰变化规律不同,可能是因为温度变化幅度较小,样品 DOM 荧光物质含量变化规律不明显,别的荧光峰“隐藏”了该峰结构特性信息的显示.第三组、第四组峰 II 的变化规律与三维荧光谱图类腐殖酸荧光峰的变化规律相似,长时间冻结及循环冻融对土壤 DOM 中各荧光物质影响较为显著,因而呈现相似规律.

4 结论(Conclusions)

1) 冻融处理条件下,土壤中的 DOC 含量随冷冻及融化温度的升高而增大,随冷冻时间的延长而先减小后增大,随冻融次数的增多而减小.

2) 冻融处理条件下,土壤中 UV-254 及 SUVA 的变化规律与 DOC 含量相似.冻融作用使 DOM 的腐殖化程度提高,分子量减小.

3) 三维荧光光谱结果显示,随着冷冻时间的延长,DOM 中类富里酸荧光物质和类腐殖酸荧光物质的含量先减少后增多,并能产生新的类溶解性微生物产物荧光物质;随着冻融次数的增多,DOM 中荧光物质的含量逐渐减少.同步荧光光谱结果显示,长时间冻结及循环冻融更易使土壤 DOM 中产生含有稠环结构的芳香性物质.

责任作者简介: 薛爽(1977—),女,副教授(博士),主要研究方向为低温环境中污染物的地球化学行为. E-mail: xueshuang666@sina.com.cn.

参考文献(References):

Alberts J J, Takacs M. 2004. Comparison of the natural fluorescence distribution among size fractions of terrestrial fulvic and humic acids and aquatic natural organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 35: 1141-1149

Baker A. 2002. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring[J]. *Water Research*, 36: 189-195

Barreto S R G, Nozaki J, Barreto W J. 2004. Origin of dissolved organic carbon studied by UV-vis spectroscopy[J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31(6): 513-518

曹军,陶澍. 1999. 土壤与沉积物中天然有机物释放过程的动力学研

究[J]. *环境科学学报*, 19(3): 297-302

陈女,吴倩,李佟茗. 2006. 几种椰壳活性炭材料的孔结构分析[J]. *上海化工*, 31(11): 13-16

陈同斌,陈志军. 1998. 土壤中溶解性有机质及其对污染物吸附和解吸行为的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 4(3): 201-210

Chen J, LeBoeuf E J, Dai S, et al. 2003. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions[J]. *Chemosphere*, 50: 639-647

Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 37(24): 5701-5710

Fitzhugh R D, Driscoll C T, Groffman P M, et al. 2001. Effects of soil freezing disturbance on soil solution nitrogen, phosphorus, and carbon chemistry in a northern hardwood ecosystem[J]. *Biogeochemistry*, 56: 215-238

Freppaz M, Williams B L, Edwards A C, et al. 2007. Simulating soil freeze/thaw cycles typical of winter alpine conditions: Implications for N and P availability[J]. *Applied Soil Ecology*, 35(1): 247-255

傅长青,刘丛强,吴丰昌. 2005. 溶解有机质的三维荧光光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 25(12): 2024-2028

郭瑾,马军. 2007. 天然有机物提取及表征技术近期发展动态[J]. *现代化工*, 27(2): 12-16

Inamdhar S, Finger N, Singh S, et al. 2012. Dissolved organic matter(DOM) concentration and quality in a forested mid-Atlantic watershed[J]. *Biogeochemistry*, 108(1/2/3): 55-76

Joseph G, Henry H A L. 2008. Soil nitrogen leaching losses in response to freeze-thaw cycles and pulsed warming in a temperate old field[J]. *Soil Biology Biochemistry*, 40(7): 1947-1953

Leenheer J A, Croue P. 2003. Characterizing dissolved aquatic organic matter[J]. *Environ Science Technology*, 37(1): 19-26

李鸣晓,何小松,刘骏. 2010. 鸡粪堆肥水溶性有机物特征紫外吸收光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 30(11): 3081-3085

刘淑霞,王宇,赵兰坡. 2008. 冻融作用下黑土有机碳数量变化的研究[J]. *农业环境科学学报*, 27(3): 984-990

刘微,王树涛. 2011. 土壤中溶解性有机物及其影响因素研究进展[J]. *土壤通报*, 42(4): 997-1002

Mann P J, Davydova A, Zimov N, et al. 2012. Controls on the composition and lability of dissolved organic matter in Siberia's Kolyma River basin[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 117(G1): 1-15

Mladenov N, Zheng Y, Miller M P, et al. 2010. Dissolved organic matter sources and consequences for iron and arsenic mobilization in bangladesh aquifers[J]. *Environmental Science and Technology*, 44(1): 123-128

Nishijima W, Speitel G J. 2004. Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon[J].

- Chemosphere, 56(2):113-119
- 沈宏,曹志洪,胡正义.1999.土壤活性有机碳的表征及其生态效应[J].生态学杂志,18(3):32-38
- 汪太明,王业耀,香宝.2011.交替冻融对黑土可溶性有机质荧光特征的影响[J].光谱学与光谱分析,8(31):2136-2140
- 王恩姮,赵雨森,陈祥伟.2010.季节性冻融对典型黑土区土壤团聚体特征的影响[J].应用生态学报,21(4):889-894
- 王洋,刘景双,王国平,等.2007.冻融作用与土壤理化效应的关系研究[J].地理与地理信息科学,23(2):91-96
- 王展,张良,党秀丽.2011.冻融作用对土壤镉吸附特征的影响[J].农业环境科学学报,30(6):1103-1107
- Wang L Y, Wu F C, Zhang R Y, *et al.* 2009. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau[J]. Journal of Environmental Sciences, 21(5):581-588
- 吴志皓,唐尧基,李桂敏,等.2005.荧光分析法在环境有机污染物分析中的应用[J].分析仪器,(3):13-17
- 席北斗,何小松,赵越.2009.填埋垃圾稳定化进程的光谱学特性表征[J].光谱学与光谱分析,29(9):2475-2479
- Yu X F, Zou Y C, Jiang M, *et al.* 2011. Response of soil constituents to freeze thaw cycles in wetland soil solution. Soil Biology & Biochemistry, 43(6):1308-1320
- 张会平,肖新彦,杨立春.2006. K_2CO_3 活化法制备椰壳活性炭[J].华南理工大学化学学报,34(3):63-66