

牛粪发酵沼液 DOM 与 Fe(III)离子络合机制研究

刘玉丹,谢鑫,谢莉鸿,田媛媛,杨梦,郭旭晶* (成都信息工程大学资源与环境学院,四川 成都 610225)

摘要: 采用荧光光谱、红外光谱、平行因子(PARAFAC)分析及二维相关光谱(2D-COS)分析来解释 Fe(III)与牛粪发酵 DOM 的络合异质性及机制.结果表明,PARAFAC 能够识别 6 个荧光组分,包括类蛋白(C2)、类富里酸(C1)、类腐殖酸(C4、C5)、类蛋白与类富里酸和类腐殖酸结合的荧光组分(C3、C6).2D-SYS-COS 分析仅能识别类蛋白和类富里酸荧光物质,DOM 中类蛋白荧光为主要的荧光组分.2D-COS 分析表明,在 334nm 处的类富里酸荧光组分优先与 Fe(III)离子发生络合作用,络合次序为 334nm→306nm.DOM 中能够优先与 Fe(III)发生络合作用的为仲胺基-NH₂ 基团,各官能团组分与 Fe(III)发生络合作用次序为 2265→2771→1528→1310→1805→1479cm⁻¹.双对数模型计算结果表明牛粪发酵沼液 DOM 能够与 Fe(III)形成高化学稳定性的络合物,其络合常数在 4.34~7.03 之间,研究结果能够为沼液施用土壤金属离子的形态分布和迁移转化提供理论指导.

关键词: 发酵沼液; DOM; 络合; 平行因子分析; 二维相关光谱

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)02-0771-07

Investigation of binding mechanism of Fe(III) with digestate DOM derived from anaerobic fermentation of cow manure. LIU Yu-dan, XIE Xin, XIE Li-hong, TIAN Yuan-yuan, YANG Meng, GUO Xu-jing* (College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China). *China Environmental Science*, 2021,41(2): 771~777

Abstract: In this work, the binding heterogeneities and mechanism of Fe(III) with digestate dissolved organic matter (DOM) derived from anaerobic fermentation of cow manure was investigated through fluorescence spectra, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), parallel factor analysis (PARAFAC) and two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS). The results showed that six fluorescent components, including protein-like (C2), fulvic-like (C1), humic-like (C4 and C5), a combination of protein-like and fulvic-like (C3), a combination of protein-like and humic-like (C6) could be identified by PARAFAC model. However, only protein-like and fulvic-like components could be identified by 2D-SYS-COS, and protein-like were dominant fluorescent component in DOM. 2D-COS analysis revealed that fulvic-like substances showed a preferential affinity with Fe(III) at 334nm, and the preferential bonding followed the order: 334nm→306nm. The -NH₂ group of secondary ammonium could preferentially combine with Fe(III), and the preferential binding of Fe(III) to the digestate DOM followed the order: 2265→2771→1528→1310→1805→1479cm⁻¹. The results of double log equation indicated that highly chemically stable DOM-Fe(III) complexes could be formed, whose logarithmic conditional stability ranged from 4.34 to 7.03. The work herein could provide a theoretical guide for the species distribution, migration and transformation of metal ions when digestate was applied to soils.

Key words: digestate; DOM; complexation; parallel factor analysis; two-dimensional correlation spectroscopy

厌氧发酵主要利用生物质为原料在厌氧环境下产生能源产品沼气,厌氧发酵过程中会产生大量的沼液.沼液中含有丰富的氮磷钾和多种植物生长需要的氨基酸、蛋白质、赤霉素等成分^[1-2],能够为农业生产提供了优质肥源,提高土壤肥力^[3-4].溶解性有机物(DOM)是厌氧发酵沼液中主要的有机组分.DOM 中包含众多的可以生物利用的营养元素(C、N、P、S)以及多种活性官能团组分(-CH₂、O-H、羧基、酰胺等)^[5-6],是一种极其活跃的有机组分.

此外,DOM 中还包含碳水化合物和众多有机酸,如氨基酸、类腐殖酸、类腐富里酸.这些有机成分能够被微生物利用,促进微生物的新陈代谢^[7-8].而重金属进入富含 DOM 的环境后必然会发生络合、离子

交换、吸附解吸的等物理化学过程.沼液 DOM 具有的官能团对重金属等离子体的吸附络合能力远远超过其他矿质胶体.当沼液施用于土壤后,能够对土壤重金属的迁移转化和最终归宿产生重要影响^[9].

铁元素(Fe)是地球上含量最多的金属元素,在植物生长过程中起着至关重要的作用,如叶绿素的合成、铁硫蛋白的重要组成元素、植物呼吸作用等都离不开铁元素^[10].植物中的铁元素主要来源于土壤,利用根系细胞对铁元素进行吸收利用,土壤中适量

收稿日期: 2020-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41503110);四川省科技重大专项资助(2018SZDX0024)

* 责任作者, 副研究员, guoxj@cuit.edu.cn

的铁元素是必须的,但铁元素一旦过量,就会造成土壤重金属污染,从而导致植物中的铁元素过量,影响植物发育.在施加沼液的土壤中,DOM 中的活性基团与 Fe 发生吸附、络合、氧化还原等一系列反应,使 Fe 由游离态转化为与有机物结合的稳定态,促进铁离子的富集.若对植物实行定点施肥,则在 DOM 的作用下,在植物周围 Fe 会较施肥前更快的速度向植物附近转移,有利于植物对铁元素的吸收^[11].此外,DOM 中的有机酸能够导致碳酸盐结合态 Fe 转化成离子交换态,而铁锰氧化态的 Fe 在厌氧环境中容易转化成离子交换态,从而增加了 DOM 与 Fe 发生络合作用的可能性^[9,12].

目前,在溶解性有机物 DOM 与重金属的研究中,大多数文献主要报道 DOM 对 Cu、Cd、Pb、Zn、Cr、Hg 等迁移转化的影响^[9,13-14],对金属 Fe 的研究甚少,尤其是沼液作为有机肥施用于土壤时,其 DOM 对土壤中 Fe 的迁移转化、形态分布和植物吸收与利用.因此,研究牛粪发酵沼液 DOM 和 Fe(III)络合作用显得尤为重要.光谱分析技术已经广泛的用于研究重金属与 DOM 的络合作用,如紫外、红外和荧光光谱结合平行因子(PARAFAC)分析及二维相关光谱(2D-COS)分析来解释重金属与 DOM 的络合异质性及机制^[9, 13].而多种光谱结合分析手段用于研究 DOM 与 Fe(III)的络合作用能够更好地理解荧光有机物对 Fe(III)的络合异质性和机制及络合点信息,从机理上揭示沼液 DOM 荧光有机物对土壤中 Fe(III)的迁移转化、形态分布和植物吸收与利用的影响.因此,本研究主要采用红外光谱和荧光光谱技术结合二维相关光谱技术分析对牛粪厌氧发酵液 DOM 与 Fe(III)络合机制,揭示沼液施用后 DOM 对 Fe(III)迁移和转化的影响,可为沼液施用土壤后对重金属迁移和转化过程提供依据.

1 材料与方法

1.1 样本收集与处理

沼液样本采集于某大型沼气工程正常运行时期所产生的沼液.沼气工程采用养牛场产生的牛粪为发酵原料.发酵温度为 35℃.沼液采用 5L 的棕色聚乙烯瓶收集,收集的沼液运回实验室后立即过 0.45μm 的有机滤膜提取 DOM 样本,并置于 4℃ 的冰箱中保存备用.

1.2 荧光猝灭滴定

荧光猝灭滴定前,采用 Milli-Q 超纯水将 DOM 溶液浓度调整到 6mg/L.沼气发酵过程中 pH 值的最适宜范围在 6.8~7.5,因此本实验 pH 值调整为 7.00±0.02.取一系列 20mL 的 DOM 样本置于 50mL 的离心管中,并实验设置一组平行实验.分别添加金属离子不同体积的 Fe(III)溶液于离心管中,添加金属溶液体积不能超过总体积的 5%.最终,金属离子的浓度在 0~150μmol/L.将样本置于水平振荡器,在 20℃ 避光条件下水平振荡反应 16h 后立即进行光谱测定.pH 值采用 pHs-3 型 pH 计测定(杭州奥龙仪器有限公司,中国).实验所用的 Fe(III)为分析纯硝酸盐.

1.3 光谱测定

同步荧光光谱(SYN)采用日立 F-7000 分子荧光光谱仪(Hitachi,Japan)进行测定.激发发射波长差为 60nm,扫描范围 250~500nm,扫描速度 240nm/min.Milli-Q 超纯水作为空白样本被扣除.将 DOM-Fe(III)络合物进行冷冻干燥得到粉末进行 FTIR 分析.红外光谱分析采用 Perkin-Elmer Spectrum One 傅里叶红外转换光谱仪(Perkin-Elmer,USA)进行分析,测试范围为 3600 到 400cm⁻¹.

1.4 络合模型

络合模型采用双对数猝灭模型^[15],络合参数可由下式确定:

$$\log[(F_0-F)/F]=\log K+n\log[Q] \quad (1)$$

式中: F_0 和 F 分别为未添加金属离子和添加了金属离子时的荧光强度值; $\log K$ 为对数条件稳定常数; n 络合位点数; $[Q]$ 为 DOM 中金属的浓度.

1.5 PARAFAC 分析

平行因子分析采用 DOM Fluor toolbox 在 Matlab 10.0 进行程序运算,共 108 个 DOM 金属络合物样本(包含 Cd、Pb、Cu、Zn、Cr 等金属与牛粪发酵沼液 DOM 络合样本)进行 PARAFAC 分析.模型可以识别出 6 个独立的荧光组分.

1.6 二维相关光谱分析

二维相关光谱是一种结合了实验设计和数据处理的技术,它强调由外界扰动(如温度、压力、浓度等)引起的光谱变化的细微特征,将光谱的吸收峰在二维尺度上展开,提高光谱分辨率,有可能区分在一维光谱上掩盖的小峰和弱峰,从而提高光谱的

解释能力^[16].二维相关光谱包括同步光谱和异步光谱,同步光谱关于主对角线对称,包含自动峰和交叉峰,而自动峰在主对角线上,交叉峰在主对角线两侧出现.异步光谱关于主对角线反对称,只包含交叉峰,不存在自动峰.Noda and Ozaki 已经对二维相关光谱分析原理进行了详细的介绍^[17].本文采用不同金属浓度作为外界扰动下的 SYS 及 FTIR 进行二维相关分析.“2D Shige”软件用于分析和绘制二维相关光谱图.

2 结果与讨论

2.1 DOM-Fe(III)络合物平行因子分析

图 1 表明,6 个荧光的组分能够被 PARAFAC 模型识别,组分 C1(component 1)在 Ex/Em 为 250nm/405nm 和 320nm/405nm 处,主要由类富里酸荧光引起的^[7].组分 C2(component 2)为类色氨酸荧光峰,在 Ex/Em 为 235nm/350nm 和 280nm/350nm 处,主要由

类蛋白质荧光引起的^[9].组分 C3(component 3)分别在发射波长为 360nm 和 420nm 处存在两组荧光峰.在 Ex/Em 为 230(275)/360nm 处的荧光峰主要由类色氨酸荧光导致的,而在 Ex/Em 为 230(275)/420nm 处的荧光峰是由类富里酸荧光物质引起的.结果表明,类色氨酸荧光物质能够与类富里酸荧光组分结合.组分 C4 和 C5(component 4 和 component 5)分别在发射波长 470nm 和 445nm 存在两个峰,这两个组分主要是由类腐殖酸荧光所导致的^[9,18-19].荧光组分 1、2、4 和 5 也能够 在 秸秆 发酵 沼液 和 牛 粪 稻草 混合 干 发酵 沼液 中 发现^[9,20].而组分 3 也存在于秸秆发酵沼液 DOM 中.这些结果表明,这些荧光组分能够在不同原料的厌氧发酵沼液中存在.组分 C6(component 6)由 1 个类色氨酸荧光基团和 1 个类腐殖酸荧光基团组成,分别在 Ex/Em 为 250nm/340nm 和 250nm/470nm 处,先前研究的厌氧发酵沼液中并未发现此类结合的荧光组分.

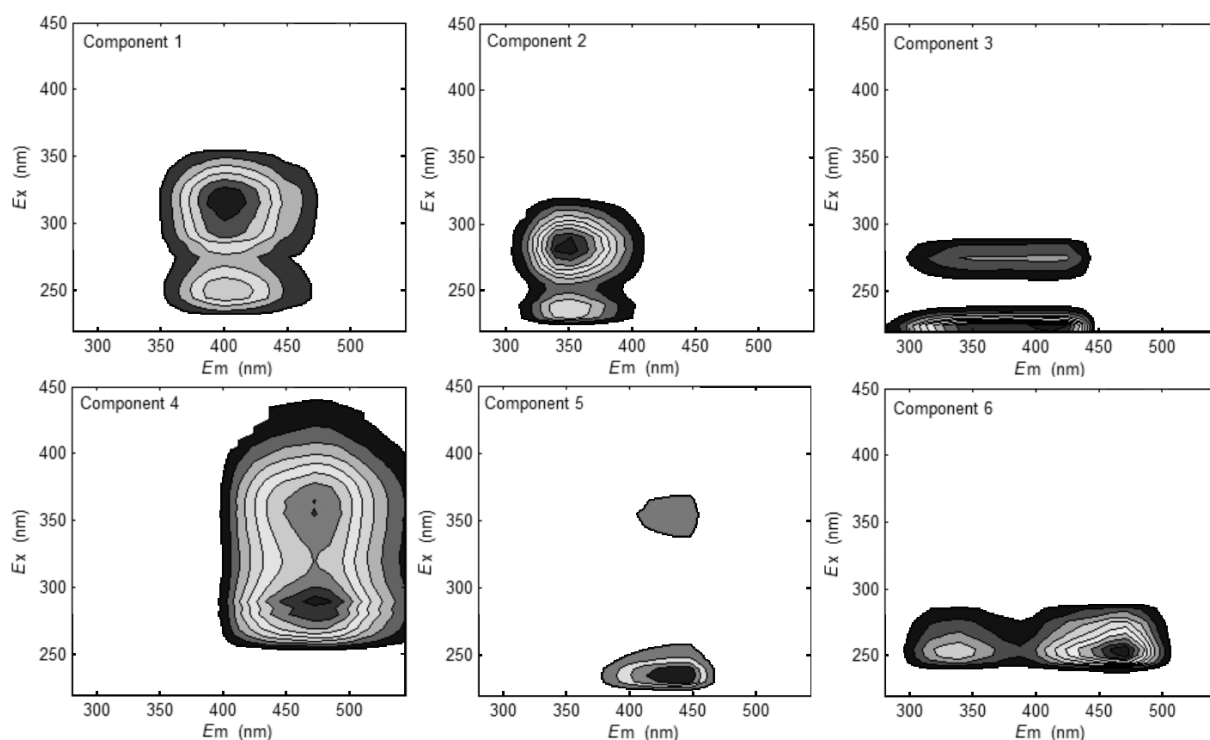


图 1 平行因子模型识别的 6 个荧光组分

Fig.1 Six fluorescent components identified by PARAFAC model

由图 2 可知,PARAFAC 模型识别的各荧光组分在牛粪发酵沼液 DOM 中的荧光强度值.变化由大到小依次为 $C3 > C2 > C5 > C1 > C6 > C4$.组分 C3 具有较高的荧光强度值,其荧光物质的相对含量较高,而组分

C3 主要以类富里酸荧光物质为主.组分 C6 主要是类腐殖酸荧光为主.C1~C6 组分的荧光物质相对含量分别占总荧光物质的 15.3%、20.9%、26.0%、8.3%、17.0%和 12.5%.尽管组分 C3 的所占的比例较

高,但类蛋白组分在 C3 和 C6 中都存在,因此类蛋白组分在沼液 DOM 的含量相对较高的,这从先前的研究也能得到证实^[2,9].

不同波长处的荧光组分,其荧光物质含量、分子量大小、芳香化合物缩聚程度和腐殖化程度也各不相同,这些都影响 Fe(III)的络合作用和络合机制,进而影响沼液施用后土壤中 Fe(III)离子的形态分布、迁移和转化过程.通常,荧光物质的结构随时波长的增加而变得更加复杂,其分子量大小、芳香缩聚程度和腐殖化程度也相对较高^[21],而这些具有复杂结构的组分在沼液 DOM 中荧光物质的含量相对较低,比如 C4 和 C6.

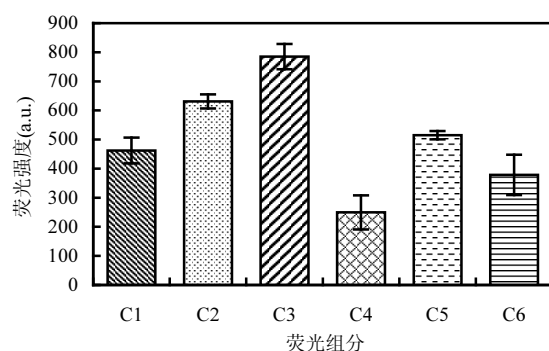


图2 PARAFAC 识别荧光组分的荧光强度值

Fig.2 Intensities of fluorescent components identified by PARAFAC model

2.2 Fe(III)与沼液 DOM 络合 2D-SYS-COS 分析

为了进一步分析 Fe(III)与沼液 DOM 荧光物质的络合机制,二维相关光谱分析用于揭示 DOM 荧光组分与 Fe(III)离子的络合优先次序.图 3 结果显示,同步光谱存在 2 个自动峰和 1 个交叉峰,自动峰分别在 280nm 和 328nm 处,交叉峰出现在 328nm 处.280nm 处的峰主要是由类蛋白荧光物质引起的,328nm 处的峰是由类富里酸峰荧光物质产生的^[14],这两个峰也存在于传统同步荧光光谱中.二维相关光谱同步峰主要反映荧光组分对外界环境变化的敏感程度,如 Fe(III)离子浓度变化.根据 Noda 规则^[17],荧光组分对 Fe(III)离子干扰导致的敏感程度由大到小为 280nm→328nm,说明类蛋白荧光物质对 Fe(III)离子的浓度变化敏感性更强.

异步光谱显示存在 2 个负交叉峰(灰色),分别在 306nm 和 334nm 处,306nm 处的交叉峰主要是由类蛋白荧光物质引起的,如类色氨酸荧光^[22].而 334nm

的交叉峰则是由类富里酸荧光物质引起的^[23].二维异步光谱反映两个动态光谱信号的光谱强度变化顺序^[16-17],表示 Fe(III)离子加入后,能够与 Fe(III)离子发生络合作用的优先顺序.因此,图 3 的结果表明,DOM 组分与 Fe(III)离子优先络合的顺序为 334nm→306nm,类富里酸荧光组分优先与 Fe(III)离子发生络合作用.

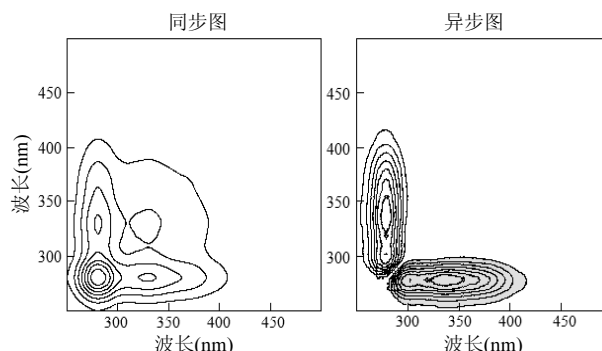


图3 Fe(III)与沼液 DOM 络合的 2D-SYS-COS

Fig.3 2D-SYS-COS maps of DOM-Fe(III) complexes

图 4 为传统的 SYS 结合二维相关光谱分析识别的荧光组分的强度变化.由图可知,在 280nm 处的类蛋白荧光物质强度值最高,占 42.83%.而 306nm 的类蛋白荧光与 328nm 和 334nm 的类富里酸荧光物质的强度值相差不大,分别占 18.37%、19.50%和 19.30%.与 PARAFAC 相比,类腐殖酸峰在 SYS 和二维相关光谱中并未能被识别,但是类蛋白荧光物质仍然是主要的荧光组分.同时,二维相关光谱分析能够揭示 Fe(III)离子与沼液 DOM 荧光组分络合的优先顺序,为理解沼液施用后对土壤中 Fe(III)离子的地球化学行为提供指导.

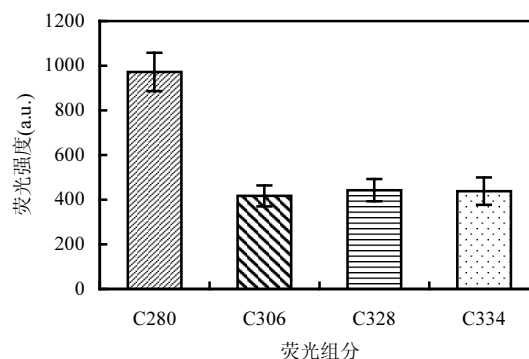


图4 2D-SYS-COS 识别荧光组分的荧光强度值

Fig.4 Intensities of fluorescent components identified by 2D-SYS-COS

2.3 Fe(III)与沼液 DOM 络合 2D-FTIR-COS 分析

二维红外相关光谱也已经广泛的用于研究 DOM 与重金属的络合作用,用于解释 DOM 官能团组分与重金属离子的络合机理^[9,13].图 5 为 Fe(III)离子与牛粪发酵沼液 DOM 络合的二维红外相关同步和异步光谱图.同步光谱图主要显示三个波数段的峰出现,分别在 $1200\sim1400\text{cm}^{-1}$ 、 $1400\sim1600\text{cm}^{-1}$ 和 $1650\sim1900\text{cm}^{-1}$ 处,表明这些波数段的官能团组分对 Fe(III)离子的加入具有较高的敏感性.

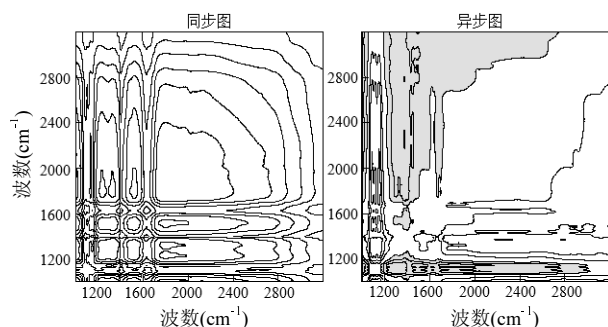


图 5 Fe(III)与沼液 DOM 络合物的 2D-FTIR-COS

Fig.5 2D-FTIR-COS of DOM-Fe(III) complexes

2D-FTIR-COS 的异步图显示,3 个正的交叉峰能够被识别,分别在 1528cm^{-1} 、 2265cm^{-1} 和 2771cm^{-1} 处.根据文献可知^[24], 1528cm^{-1} 处的峰为仲酰胺(开链)N-H 弯曲振动引起的; 2265cm^{-1} 处的峰通常为铵盐引起的,主要为仲铵盐— NH_2 ,具有宽峰或较肩峰组成的群峰; 2771cm^{-1} 处的峰不同结构中的一 CH_2 振动所引起的(如 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$).根据 Noda 规则,优先顺序为 $2265\rightarrow2771\rightarrow1528\text{cm}^{-1}$,表明 DOM 在 2265cm^{-1} 处的官能团优先与 Fe(III)离子发生络合作用.铵盐能够被植物快速吸收,这可以促进 Fe(III)离子的植物吸收.

图 5 也显示 9 个负交叉峰,分别在 1310cm^{-1} ($1310/1149$ 、 $1310/1116$ 、 $1310/1093$)、 1479cm^{-1} ($1479/1149$ 、 $1479/1116$ 、 $1479/1093$)和 1805cm^{-1} ($1805/1149$ 、 $1805/1116$ 、 $1805/1093$)处各 3 个. 1310cm^{-1} 处的峰由醇类 O—H 内面弯曲振动或胺类 C—N 伸缩振动引起的, 1479cm^{-1} 处的峰主要由脂肪族 C—H 振动引起的; 1805cm^{-1} 处的峰为饱和开链酸酐 C=O 伸缩振动引起的^[23].Fe(III)离子与 DOM 官能团优先络合的次序为 $1310/1149$ 、 $1310/1116$ 、 $1310/1093$ 、 $1805/1149$ 、 $1805/1116$ 、 $1805/1093$ 、 $1479/1149$ 、 $1479/1116$ 、 $1479/$

1093 ,表明醇类或胺类能够优先与 Fe(III)发生络合作用.因此,根据 Noda 规则,DOM 中能够优先与 Fe(III)发生络合作用的官能团次序为 $2265\rightarrow2771\rightarrow1528\rightarrow1310\rightarrow1805\rightarrow1479\text{cm}^{-1}$.

2.4 络合参数

图 6 显示随着 Fe(III)离子浓度的增加,PARAFAC 模型和 2D-COS 分析识别的荧光组分强度逐级降低,表明 Fe(III)离子能够与这些荧光组分发生荧光猝灭作用.而 PARAFAC 模型识别的组分猝灭效果明显要比 2D-COS 识别的组分要好.2D-COS 分析识别的荧光组分中类蛋白组分具有较好的猝灭效果.络合模型包括线性的修正的 Stern-Volmer 模型^[25]、非线性 Ryane-Weber^[26]和双对数模型用于本研究进行络合参数的计算,结果发现仅双对数模型能够获得较好的拟合效果.因此,本研究采用双对数模型计算荧光组分与 Fe(III)离子的络合常数及络合点数量,拟合效果也较好.

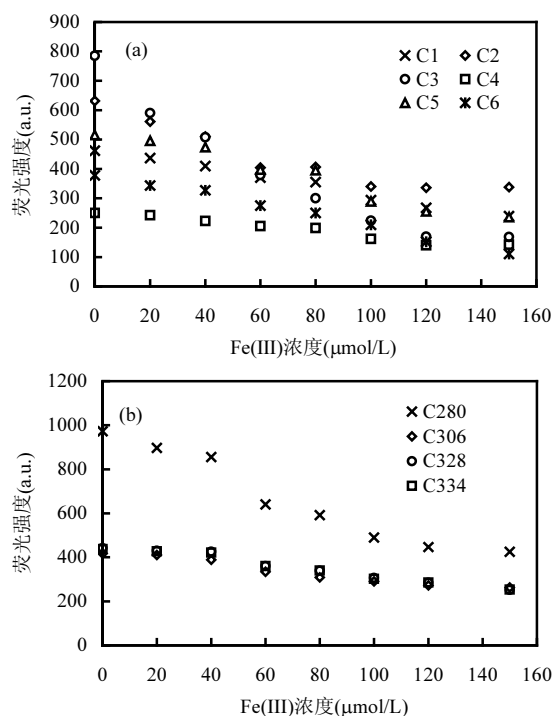


图 6 荧光组分与 Fe(III)络合的猝灭曲线

Fig.6 Quenching curves of fluorescent components with Fe(III)

表 1 结果表明,类蛋白荧光组分 C2 具有较低的 $\log K$ 值,仅为 4.34.而类腐殖酸组分 C5 的 $\log K$ 值最高,具有较高对的 Fe(III)络合物化学稳定性.从表 1

发现,在短波处组分和 Fe(III)离子的络合常数都相对较低,如 C1、C2 和 C3 的 logK 值都明显低于长波处的组分的 logK 值.而组分 C6 由于类腐殖酸组分的存在,其 logK 值也较高.先前对秸秆发酵液 DOM 与 Fe(III)的络合研究表明,类蛋白、类富里酸及低波长处的类腐殖酸与 Fe(III)的 logK 值较高,为 5.81~6.00^[9],说明不同发酵原料产生的发酵液 DOM 在与 Fe(III)离子的络合上存在差异.同样,2D-COS 识别的类蛋白组分 C₂₈₀ 的 logK 值明显要低于类富里酸组分的 logK 值,且随着波长的增加,logK 值呈现增加的趋势.络合点的数量结果表明,随着络合常数 logK 值的增加,络合点数量也呈现增加的趋势,即生产高化学稳定性的络合物荧光物质具有较高的 *n* 值.然而,先前的研究也已经报道^[15],双对数模型计算的 *n* 值存在一定的缺陷,并不能准确反映络合点的数量,实际上仅仅是希尔系数值,*n* 值通常要比真实络合点数值低.

由表 1 可知,牛粪发酵沼液荧光组分能够与 Fe(III)络合生成较高稳定性的络合物.相似的结果在秸秆发酵沼液 DOM 与 Fe(III)离子的络合作用中也能发现^[9],同时 Fe(III)离子与沼液 DOM 组分络合常数明显要高于其他重金属,如 Cr(III)、Cu(II)和 Pb(II).高化学稳定性的 DOM-Fe(III)络合物的生产,有利于增强土壤中 Fe(III)离子的溶解性,更利于植物的吸收.而 Fe(III)离子是植物生长及光合作用所必需的元素,其化学移动性对植物生长能够产生重要的影响.此外,化学稳定性高的 DOM-Fe(III)络合物形成也影响了土壤中 Fe(III)的形态分布,增加了络合形态 Fe 的含量.DOM-Fe(III)络合物的形成会影响水或土壤环境中铁氧化物的水解和沉淀^[27],络合作用的能够破坏 Fe(III)的水解平衡,使得水解平衡反应向左进行.而在水环境中,DOM-Fe(III)络合物形成能够抑制 DOM 的光化学活性,影响水体中污染物的光化学特性,提高污染物的环境风险^[28].此外,DOM 与 Fe(III)的络合作用受到其他因素的影响,比如 pH 值增加促进 Fe(III)水解,还原性 DOM 对 Fe(III)离子的还原作用影响了络合作用,微生物能够促进 Fe(III)的还原作用,厌氧条件有利于微生物对 Fe(III)的还原^[29].比如,还原性 DOM 沼液施用于水淹环境下,厌氧条件有利于在微生物作用下 DOM 将 Fe(III)的还原成 Fe(II).在旱地环境施用沼液相比于水淹环境更

不利于 Fe(III)的还原,水淹环境对沼液移动性和浓度都产生影响,不利于沼液与土壤中不同形态 Fe(III)的接触,从而影响了 DOM 与 Fe(III)的络合作用.因此,沼液作为有机肥施用于土壤后,其 DOM 对金属离子的迁移和转化过程仍需要进一步的研究.

表 1 DOM 荧光组分与 Fe(III)的络合参数
Table 1 Binding parameters of DOM fluorescent components with Fe(III)

组分	logK	<i>n</i>	<i>R</i> ²
C1	5.39	1.42	0.9858
C2	4.34	1.12	0.9672
C3	5.64	1.32	0.9706
C4	6.25	1.64	0.9763
C5	7.03	1.81	0.9658
C6	6.34	1.59	0.9427
C ₂₈₀ ^{ab}	5.73	1.45	0.9837
C ₃₀₆ ^b	6.48	1.71	0.9384
C ₃₂₈ ^{ab}	6.56	1.73	0.9818
C ₃₃₄ ^b	6.63	1.75	0.9851

注:a和b分别表示传统SYS和二维相关光谱识别的荧光峰.

3 结论

3.1 牛粪发酵沼液 DOM 中含有众多荧光有机组分,如类蛋白、类富里酸和类腐殖酸荧光物质,其中类蛋白荧光组分在 DOM 中的含量较高.类蛋白荧光组分与 Fe(III)的络合物稳定性较低,类富里酸和类腐殖酸荧光物质与 Fe(III)能够形成高化学稳定性的络合物,如荧光组分 C2 的 logK 值仅为 4.34,而腐殖酸组分 C5 的 logK 值高达 7.03.荧光组分的含量及其与 Fe(III)离子络合形成不同稳定性的络合物,能够影响 Fe(III)离子在环境中的形态分布及迁移转化过程.

3.2 类蛋白荧光组分对 Fe(III)浓度变化更敏感,但类富里酸组分能够优先与 Fe(III)离子发生络合作用,并形成较稳定的络合物.同时,2D-FTIR-COS 能够识别 12 个基团参与 Fe(III)的络合,仲铵盐—NH₂ 基团能够优先与 Fe(III)离子发生络合作用,可以促进 Fe(III)离子的植物吸收.沼液 DOM 与 Fe(III)的络合作用研究能够为沼液施用土壤后 Fe(III)的形态分布、氧化还原和迁移转化过程提供理论依据.

参考文献:

[1] Chen G, Zhao G, Zhang H, et al. Biogas slurry use as N fertilizer for two-season *Zizaniaaquatica* Turcz. in China [J]. Nutr. Cycl.

- Agroecosys., 2017,107:1–18.
- [2] Guo X, He X, Zhang H, et al. Characterization of dissolved organic matter extracted from fermentation effluent of swine manure slurry using spectroscopic techniques and parallel factor analysis (PARAFAC) [J]. *Microchem J.*, 2012,102:115–122.
- [3] Insam H, Gómez-Brandón M, Ascher J. Manure-based biogas fermentation residues – Friend or foe of soil fertility? [J] *Soil Biol. Biochem.*, 2015,84:1–14.
- [4] Eich-Greatorex S, Vivekanand V, Estevez M M, et al. Biogas digestates based on lignin-rich feedstock–potential as fertilizer and soil amendment [J]. *Arch. Agron. Soil Sci.*, 2018,64:347–359.
- [5] 闻 丽. 白洋淀植物腐解 DOM 特性及其与重金属相互作用的研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2014.
- Wen L. The properties and complexation with metals of dissolved organic matter from macrophyte decomposition in Lake Baiyangdian [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [6] Kozyatnyk I, Bouchet S, Björn E, et al. Fractionation and size-distribution of metal and metalloid contaminants in a polluted groundwater rich in dissolved organic matter [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2016,318:194–202.
- [7] Yuan D, Zhao Y, Guo X, et al. Impact of hydrophyte decomposition on the changes and characteristics of dissolved organic matter in lake water [J]. *Ecol. Ind.*, 2020,116:106482.
- [8] Guo X, Li C, Zhu Q, et al. Characterization of dissolved organic matter from biogas residue composting using spectroscopic techniques [J]. *Waste Manag.*, 2018,78:301–309.
- [9] Guo X, Xie X, Liu Y, et al. Effects of digestate DOM on chemical behavior of soil heavy metals in an abandoned copper mining areas [J]. *J Hazard Mater*, 2020,393:122436.
- [10] 攸学松. 铁对番茄幼苗生长的影响及其柠檬酸转运基因 SIFRD3 的克隆与分析 [D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2017.
- You X S. Effect of iron on tomato seeding growth and cloning and analysis of citrate transporter SIFRD3 [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2017.
- [11] 惠 林, 吴耀国, 李 想, 等. 水溶性有机物对土壤重金属迁移性的影响 [J]. *辽宁工程技术大学学报*, 2006,25:278–280.
- Hui L, Wu Y G, Li X, et al. Effect of DOM on the mobility of heavy metals in soil [J]. *Journal of Liaoning Technical University*, 2006,25:278–280.
- [12] Álvarez-Valero A M, Sáez R, Pérez-López R, et al. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SWSpain) based on a sequential extraction procedure [J]. *J. Geochem. Explor.*, 2009,102:87–94.
- [13] Huang M, Li Z, Huang B, et al. Investigating binding characteristics of cadmium and copper to DOM derived from compost and rice straw using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional FTIR correlation analyses [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2018,344:539–548.
- [14] Guo X-J, Li Y-Z, Feng Y-H, et al. Using fluorescence quenching combined with two-dimensional correlation fluorescence spectroscopy to characterise the binding-site heterogeneity of dissolved organic matter with copper and mercury in lake sediments [J]. *Environ. Chem.*, 2017,14:91–98.
- [15] van de Weert M, Stella L. Fluorescence quenching and ligand binding: A critical discussion of a popular methodology [J]. *J. Mol. Struct.*, 2011,998:144–150.
- [16] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2011.
- Zhu X L. Molecular spectroscopy analytical technology combined with chemometrics and its applications [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2011.
- [17] Noda I, Ozaki Y. Two-dimensional correlation spectroscopy: Applications in vibrational and optical spectroscopy [M]. London: John Wiley & Sons, 2005.
- [18] 巴翠翠, 张毅敏, 杨 飞. 狐尾藻在不同营养底泥腐解过程中胡敏酸的变化 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(3):1226–1236.
- Ba C C, Zhang Y M, Yang F. Changes of humic acid in the process of decomposition of *Myriophyllum spicatum* [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(3):1226–1236.
- [19] 刘丽贞, 黄 琪, 吴永明, 等. 鄱阳湖 CDOM 三维荧光光谱的平行因子分析 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(1):293–302.
- Liu L Z, Huang Q, Wu Y M, et al. Fluorescent characteristics of CDOM in Poyang Lake analyzed by three-dimensional excitation-emission matrix spectroscopy and parallel factor analysis. *China Environmental Science*, 2018,38(1):293–302.
- [20] Qu H-L, Guo X-J, Chen Y-S, et al. Characterization of dissolved organic matter from effluents in a dry anaerobic digestion process using spectroscopic techniques and multivariate statistical analysis [J]. *Waste Biomass Valoriz*, 2017,8:793–802.
- [21] Senesi N, D'Orazio V, Ricca G. Humic acids in the first generation of eurosols [J]. *Geoderma*, 2003,116:325–344.
- [22] Barker J D, Sharp M J, Turner R J. Using synchronous fluorescence spectroscopy and principal components analysis to monitor dissolved organic matter dynamics in a glacier system [J]. *Hydrol Process*, 2009,23:1487–1500.
- [23] Guo X-J, He X-S, Li C-W, et al. The binding properties of copper and lead onto compost-derived DOM using Fourier-transform infrared, UV-vis and fluorescence spectra combined with two-dimensional correlation analysis [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2019,365:457–466.
- [24] 朱淮武. 有机分子结构波普解析 [M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- Zhu H W. Spectral analysis of organic molecular structures [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2005.
- [25] Lu X, Jaffe R. Interaction between Hg (II) and natural dissolved organic matter: a fluorescence spectroscopy based study [J]. *Water Res.*, 2001,35:1793–1803.
- [26] Ryan D K, Weber JH. Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid [J]. *Anal Chem*, 1982,54:986–990.
- [27] 张 磊, 宋柳霆, 郑晓笛, 等. 溶解有机质与铁氧化物相互作用过程对重金属再迁移的影响 [J]. *生态学杂志*, 2014,33(8):2193–2198.
- Zhang L, Song L T, Zheng X D, et al. The remobilization of heavy metals influenced by interaction of DOM and iron oxides [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014,33(8):2193–2198.
- [28] 刘砚弘, 李 威, 韩建刚. Fe(III) 对不同来源溶解性有机质的光化学活性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2019,38(11):2563–2572.
- Liu X H, Li W, Han J G. Effect of Fe(III) on the photochemical activity of dissolved organic matter from different sources [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019,38(11):2563–2572.
- [29] 索慧慧. 生物炭和有机物料对水稻土 DOM 及厌氧铁还原过程的影响 [D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2019.
- Suo H H. Effect of biochar and organic materials on DOM and anaerobic iron reduction in Paddy soils [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2019.

作者简介: 刘玉丹(1998-), 女, 四川南充人, 成都信息工程大学本科生, 主要从事溶解性有机物的光谱特性研究。