

水环境中秸秆源溶解有机质的组成及光化学活性特征

张海洋¹,杨清贤¹,杨倩¹,任丽平¹,王建刚¹,任东^{1,2*} (1.西华师范大学环境科学与工程学院,四川南充 637009;2.化学合成与污染控制四川省重点实验室,四川南充 637009)

摘要: 利用紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱和稳态光化学反应技术,对水环境中水稻和小麦秸秆短期(91d)分解释放的溶解有机质(DOM)的组成、结构和光化学活性进行了研究.结果表明:在水环境中,秸秆分解释放 DOM 过程可分为物理淋溶、易分解组分分解和难分解组分分解三个阶段,其中易分解组分是该分解过程中秸秆 DOM 的主要来源;随分解周期增长,秸秆源 DOM 的芳香性、腐殖化程度及分子量不断增大,而生物可利用性逐渐减小;秸秆源 DOM 中的类酪氨酸、类腐殖酸和类富里酸在秸秆分解过程中逐渐累积,至分解末期,3 种组分在水稻和小麦秸秆 DOM 中的含量分别增加了 4.2%~14.3%和 5.9%~12.8%,而类色氨酸和溶解性微生物分泌物相对不稳定,会被逐渐分解;秸秆源 DOM 的紫外和荧光光谱特征指数 SUVA₂₅₄、E2/E3、S₂₇₅₋₂₉₅、S_R、BIX 和 FI 均与其光生 HO·、¹O₂ 和三线态 DOM 间具有良好的相关关系($r>0.61$, $P<0.05$),因此秸秆源 DOM 的光化学活性由其芳香结构、分子量及生物可利用性共同决定.鉴于此,研究认为,探讨生物可利用组分的光化学活性,及构建光谱特征指数预测 DOM 光化学活性的数学模型,是今后秸秆源 DOM 生态环境作用研究的两项重要内容.

关键词: 秸秆; 溶解有机质; 组成特征; 光化学活性; 活性物种

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)06-2521-08

Compositional characteristics and photochemical activity of dissolved organic matter derived from straw in aquatic environment.

ZHANG Hai-yang¹, YANG Qing-xian¹, YANG Qian¹, REN Li-ping¹, WANG Jian-gang¹, REN Dong^{1,2*} (1.College of Environmental Science and Technology, China West Normal University, Nanchong 637009, China; 2.Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province, Nanchong 637009, China). *China Environmental Science*, 2020,40(6): 2521~2528

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) was extracted from rice and wheat straw at different decomposition phases in aquatic systems. The component, structure and photochemical activity of the DOM were characterized by UV-vis absorption spectroscopy, three-dimensional fluorescence spectroscopy and static photochemical reaction methods. Results showed that decomposition process of straw concluded three phases, i.e., physical-leaching, vulnerable and refractory component decomposition, and the vulnerable decomposition component was the main source of the DOM. The aromaticity, humification degree and molecular weight of the straw-derived DOM increased as a function of decomposition time, while the bioavailability of the DOM gradually decreased. The tyrosine-, humic acid- and fulvic acid-like substances of the DOM gradually accumulated during the decomposition period. By the end of decomposition, the contents of the three components in rice and wheat straw-derived DOM increased by 4.2%~14.3% and 5.9%~12.8%, respectively. However, the tryptophan-like substance and soluble microbial secretion were relatively unstable and gradually decomposed. The UV and fluorescence spectral indices SUVA₂₅₄, E2/E3, S₂₇₅₋₂₉₅, S_R, BIX and FI were strongly correlated to the photochemically generated HO·, ¹O₂ and triplet-state DOM ($r>0.61$, $P<0.05$). Therefore, the photochemical activity of the DOM was concurrently dominated by its aromaticity, molecular weight and bioavailability. Based on the results, it is suggested that exploring photochemical activity of bioavailable components and constructing mathematical models for predicting photochemical activity of DOM should be strengthened in the future studies, which is helpful for understanding the ecological significance of straw-derived DOM.

Key words: straw; dissolved organic matter; composition characteristics; photochemical activity; reactive species

据统计,我国作物秸秆年产量超 8 亿 t,且近年来正以 4%左右的速率不断增长^[1].秸秆还田因能有效改善土壤贫瘠状况、提高土壤持水保肥能力^[2],在全球范围内得到了广泛应用.相应地,在农田环境中作物秸秆也正成为溶解性有机质(DOM)的重要来源.DOM 是一类分子量分布宽、结构复杂的异质溶解有机混合物,其广泛存在于陆生和水生生态系统

中,是生态系统中最为活跃的组分之一,并影响着环境污染物的归趋及生态风险^[3-4].因此,DOM一直是环境科学和生物地球化学领域的研究难点和热点

收稿日期: 2019-11-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41807379);四川省应用基础研究计划项目(2019YJ0340);西华师范大学基本科研业务费专项(18B022)

* 责任作者,副教授, dren@cwnu.edu.cn

之一。

研究显示,还田秸秆分解释放的 DOM 会显著改变土壤有机质的组成^[5-6]。在持水率40%的旱田环境中,秸秆分解约 60d 后,其释放的 DOM 会表现出紫外区类富里酸和类腐殖酸荧光峰,但其分解前期释放的 DOM 的结构和组成并不清楚^[6]。针对这一问题,王彬等^[5]采用紫外和红外光谱研究了秸秆在腐解过程中释放的 DOM 的组成,他们发现在旱田环境中,还田秸秆释放 DOM 具有明显的阶段性,且前期释放的 DOM 以小分子芳香性物质为主。与此相似,韦梦雪等^[7]在探究旱田中油菜秸秆分解释放 DOM 过程中也发现了相似的规律。然而,在水环境中,水稻秸秆分解前期释放的 DOM 以低芳香性组分为主^[8],随秸秆分解程度增加,秸秆源 DOM 的芳香性组分不断增多^[9]。无独有偶,在农作物根系浸提物组成研究中也发现了相似规律。玉米、豌豆和小麦根茎的短期水溶液浸提取物主要由可溶性糖类组成,含有少量的有机酸和氨基酸等物质,但芳香性组分极少^[10]。这些研究结果旱田环境中秸秆分解释放的 DOM 组成截然不同,但遗憾的是,关于水环境中秸秆短期分解释放的 DOM 的组成和结构的认识,目前仍十分有限。前期研究显示,作为水体 DOM 的重要组成部分,腐殖酸和富里酸是两类广泛存在的重要光敏化剂,其能诱发多种污染物经光降解从环境水体中快速消除^[11-12]。然而,与腐殖酸和富里酸相比,秸秆在水环境中经短时间分解释放的 DOM 的组成、结构和光化学活性可能存在明显差异,而这可能导致其不同的光化学活性特征,但这些信息目前仍不为我们所知。

综上,研究采用紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、三维荧光光谱(3D-EEM)和静态光化学反应技术,探究水环境中,水稻和小麦秸秆在短期分解过程中所释放 DOM 的组成、结构和光化学活性特征及其动态变化。研究结果能为秸秆还田背景下农田水环境中污染物的光化学归趋及风险评估提供基础信息。

1 材料与方法

1.1 样品制备

水稻和小麦秸秆样本采集自四川苍溪县农田,于阴凉处风干后粉碎至约 1mm 备用。采用五点采样法,于同一农田采集 0~10cm 表层土壤,采样面积约 15m×15m;土壤样品低温运抵实验室后人工剔除石

块、砂砾和动植物残体等后混合均匀,过 2mm 标准筛后于 4℃ 下低温保存备用。

1.2 菌种培养

向 500mL 锥形瓶中称取 30g 活化土壤,加入 450mL 纯水混匀,然后于 25℃ 下恒温振荡 2h 后静置过夜,将上清液经 1.0μm 玻璃纤维滤膜过滤后作为菌种液备用。

1.3 秸秆源 DOM 提取

参照文献报道的方法^[7,9],向一系列带气孔培养瓶(350mL)中分别称取 6g 水稻或小麦秸秆,然后向各培养瓶加入 175mL 纯水和 5mL 菌种液。最后,于 25℃ 下进行避光分解实验。分解周期设置为 1、3、5、7、14、21、28、35、49、63 和 91d,分解过程中以差重法定期向各培养瓶补充纯水,以弥补经挥发作用损失的水分。实验过程中,于相同条件下,设置空白对照。

各培养周期结束后,取出样品充分振荡以排除非匀质吸附过程的影响,离心分离培养液和秸秆,采用 0.45μm 尼龙膜抽滤,滤液即为秸秆源 DOM,并采用 TOC 分析仪(Elementar vario TOC, Germany)测定浓度。获得的秸秆源 DOM 溶液一部分保存于 4℃ 下,另一部分经冷冻干燥后避光保存备用。

1.4 秸秆源 DOM 光谱分析

稀释秸秆源 DOM 至目标浓度后,采用 UV-vis 分光光度计(UV-2600, Shimadzu, Japan)进行 UV-vis 吸收光谱扫描,波长范围为 200~700nm,并以超纯水校正基线。最后,对紫外吸收特征指数进行计算^[4,13-14],计算方法如表 1 所示。

表 1 DOM 紫外-可见光谱特征指数及其意义		
Table 1 UV-vis spectral characteristic indices and their indicating significance for DOM		
特征指数	计算公式	指示意义
SUVA ₂₅₄	$2.303A_{254}/([DOC] \times l)$	芳香物质含量 腐殖化程度
E2/E3	a_{250}/a_{365}	分子量大小 电子转移潜势
S ₂₇₅₋₂₉₅	$a_{275} = a_{295}e^{-S(275-295)}$	分子量大小 芳香物质含量
S _R	$S_{275-295}/S_{350-400}$	分子量大小 来源及组成

注:A₂₅₄,254nm 处吸光度;[DOC],DOM 浓度(mgC/L);l,光程(0.01m);a_λ,波长λ处的吸光系数(m⁻¹);S,光谱斜率;S_R,光谱斜率比。

秸秆源 DOM 三维荧光光谱测试采用 10mm 标

准比色皿于荧光分光光度计(F-7000, Hitachi, Japan)上完成. 具体测试参数设置如下: 激发波长为 200~450nm, 带宽为 5nm, 发射波长为 250~550nm, 带宽为 2nm; 拉曼响应以超纯水为空白进行校正, 散射响应采用插值法进行消除^[15-16]. 采用区域积分法^[17], 分析测得的 3D-EEM 光谱, 以获得各秸秆源 DOM 中不同组分的比例信息. 最后, 按前期文献报道的方法^[18-20], 对光谱特征指数进行了计算, 包括生物可利用性指数(BIX)、荧光指数(FI)和腐殖化指数(HIX).

1.5 秸秆源 DOM 的光化学活性

取各秸秆源 DOM 配制含 TPA、FFA 和 TMP 的溶液, 各物质浓度为 10.0mgC/L、1.0mmol/L、30.0 μ mol/L 和 100.0 μ mol/L, 调节溶液 pH=8.0 $\pm$ 0.2 后于模拟太阳光化学反应仪 XPA-7(λ >290nm)上完成光照实验. 设定时刻下取样 0.5mL, 采用高效液相色谱(Agilent 1200series, USA), 按已建立方法测定 2-hTPA 生成量、FFA 和 TMP 消耗量^[21], 分析结果分别用于表征各 DOM 生成 HO $\cdot$ 、 1 O $_2$ 和三线态 DOM(3 DOM*)的活性. 于相同条件下重复实验 2 次.

1.6 质量控制与保证

秸秆分解实验用水为纯水, 光谱分析及光化学活性实验用水均为超纯水; 所用的玻璃器皿均经 5% 硝酸浸泡, 纯水冲洗和 400 $^{\circ}$ C 灼烧制备; 实验过程严格设置方法空白、平行样品和重复实验, 以防其它因素影响实验结果.

2 结果与讨论

2.1 秸秆源 DOM 的释放动态

在水环境中, 秸秆分解释放 DOM 是物理淋溶、微生物分解、利用和代谢等作用的综合结果. 如图 1 所示, DOM 释放过程可分为 3 个阶段, 即 0~3d、4~63d 和 64~91d. 在第 1 分解阶段中, DOM 的累积量与水稻和小麦秸秆的分解时间呈现负相关关系, 并在第 3d 达到最小值, 分别为 24.3 和 12.1mgC/g, 这与秸秆源 DOM 物理淋溶、微生物快速繁殖及微生物表面吸附作用有关^[9]. 在第 2 分解阶段中, 随易分解组分不断分解, 两种秸秆源 DOM 的净释放量先分别增至 53.6 和 27.8mgC/g 后逐渐减小, 该现象在前期研究中也得到了证实^[5]. 当分解时长由 63d 增至 91d 时, 两种秸秆源 DOM 的累积量逐渐趋于稳定, 分别为 46.2 和 18.9mgC/g 左右, 因此秸秆源 DOM 的释放过程与

消耗过程逐渐趋于动态平衡, 这与秸秆中大分子类蛋白、纤维素和半纤维素等较难分解有关.

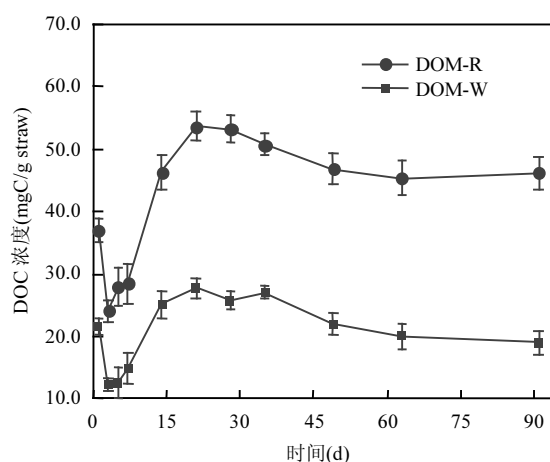


图 1 小麦和水稻秸秆源 DOM 的动态释放过程
Fig.1 Dynamic releasing processes of DOM derived from wheat and rice straws

2.2 秸秆源 DOM 紫外-可见光谱分析

两种秸秆源 DOM 对紫外-可见光的吸收随波长增大而呈指数型减小, 无特征吸收, 这与国际腐殖酸协会提供的胡敏酸和富里酸的光吸收特性相似^[22]. 尽管如此, 吸收光谱特征指数在一定程度上仍能有效指征 DOM 组成、结构及性质.

不同分解期, 秸秆源 DOM 的吸收光谱特征指数分析结果如图 2 所示. 两种秸秆源 DOM 的 SUVA₂₅₄ 值变化均呈现明显的阶段性(图 2a), 且与秸秆源 DOM 的阶段性释放过程有一定相关性. 在物理淋溶阶段, 秸秆源 DOM 的 SUVA₂₅₄ 值较小且变化不大, 即 DOM 的腐殖化程度基本不变. 随秸秆易分解组分分解, SUVA₂₅₄ 值逐渐增加, 这与秸秆源 DOM 中非腐殖组分分解, 以及芳香性类腐殖物富集有关^[5]. 在进入第 3 分解阶段前, 两种秸秆源 DOM 的 SUVA₂₅₄ 值均有小幅度减小, 这可能与部分带含氧官能团的芳香性物质能为微生物生长提供能量有关^[23]. 随难分解组分分解, 两种秸秆源 DOM 的 SUVA₂₅₄ 分别增大至 0.85 和 2.67L/(mgC·m), 表明其芳香性和腐殖化程度进一步增加. 值得注意的是, 在整个分解进程中, 水稻秸秆源 DOM(DOM-R)的 SUVA₂₅₄ 值始终小于小麦秸秆源 DOM(DOM-W), 即秸秆源 DOM 的芳香性和腐殖化程度与秸秆种类密切相关.

水稻和小麦秸秆源 DOM 紫外吸收光谱特征指

数 $E2/E3$ 、 $S_{275-295}$ 和 S_R 的变化如图 2b、2c 和 2d 所示。前期研究指出, $E2/E3$ 、 $S_{275-295}$ 和 S_R 均与 DOM 分子量呈反比关系^[14], 即随秸秆分解程度加深, 两种秸秆源 DOM 的分子量逐渐增大。另一方面, $E2/E3$ 值与 DOM 中的电子转移复合结构丰度呈负相关关系^[24]。因此, 由图 2b 可知, 秸秆源 DOM 中电子转移复合结构随秸秆分解程度加深而增强。这与 Sharpless 等^[25]研究 DOM 分子间和分子内电子转移作用时的发现相一致, 他们指出, 电子转移作用随分子量和芳香组

分增加而加剧, 并显著影响其光化学行为及效应。 $S_{275-295}$ 除能揭示 DOM 分子量变化外, 还能指示芳香组分的丰度, 其与 DOM 中芳香组分含量呈负相关关系^[14]。因此, 随秸秆分解程度增加, DOM 中的芳香组分逐渐增多(图 2c), 这与 S_{254} 所指示的组成变化相一致。与 DOM-R 相比, DOM-W 的 S_R 值变化更为剧烈(图 2d), 但其 $S_{275-295}$ 值并未发生相应变化。因此, S_R 值的变化可能源于 DOM-W 中脂质组分的积累。

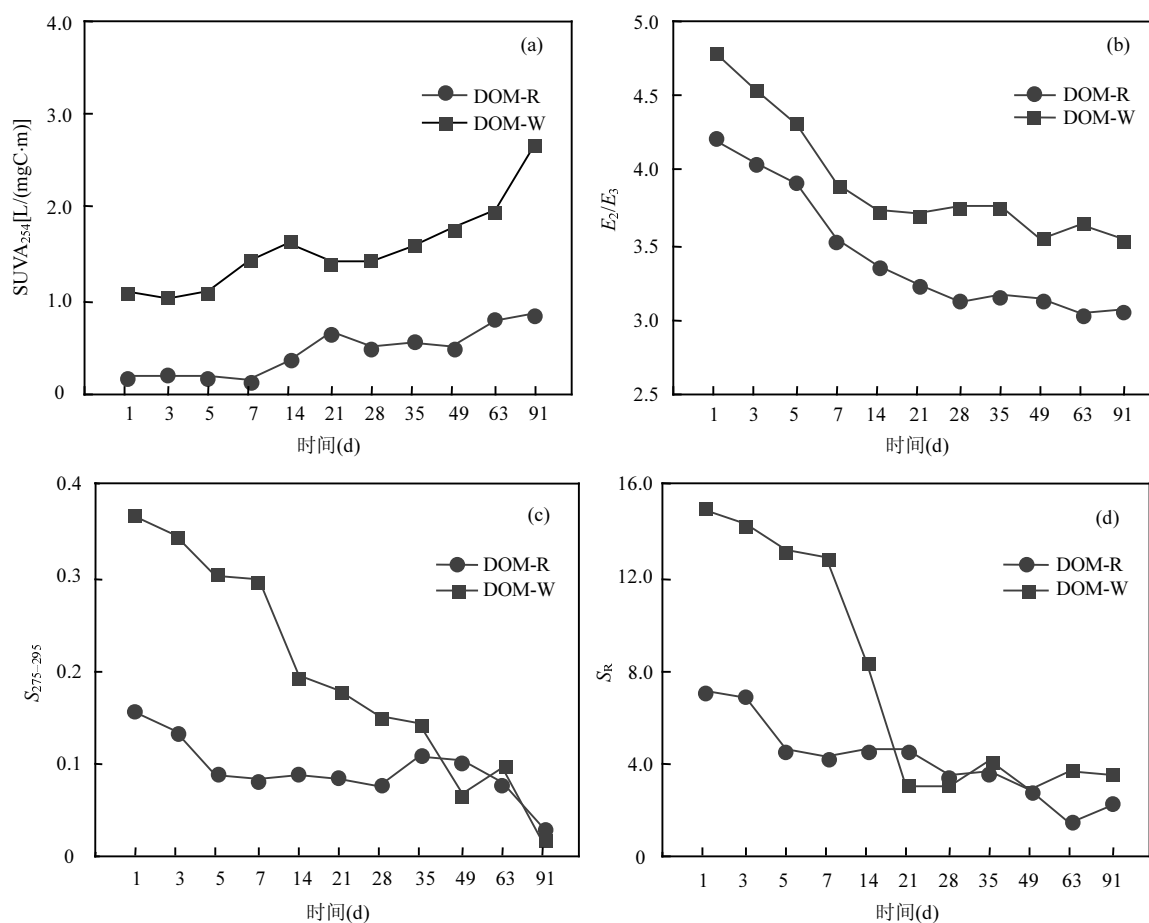


图2 秸秆源 DOM 的紫外-可见光谱特征指数 $SUVA_{254}$ (a)、 $E2/E3$ (b)、 $S_{275-295}$ (c)和 S_R (d)的变化

Fig.2 Evolution of the UV-vis spectral characteristic indices $SUVA_{254}$ (a), $E2/E3$ (b), $S_{275-295}$ (c) and S_R (d) for the straw-derived DOM

2.3 荧光特性分析

分解初期, 水稻和小麦秸秆源 DOM 的三维荧光光谱均由高/低激发类酪氨酸(B/D 峰)和高/低激发类色氨酸(T/S 峰)构成(图 3), 这与藻源型 DOM 的荧光特性相似^[26]。由于作物种类的差异, DOM-R 的荧光响应明显强于 DOM-W。随分解时间增加, 两种秸秆源 DOM 的类色氨酸响应均逐渐减小, 至分解

末期, 类色氨酸荧光响应基本消失。与此相反, 两种秸秆源 DOM 的类酪氨酸荧光响应逐渐强, 这可能与秸秆分解过程中的微生物生理生化过程相关。值得注意的是, 分解末期, 两种秸秆源 DOM 的荧光光谱还表现出了类腐殖酸荧光响应(C 峰)和类富里酸荧光响应(A 峰), 这与旱田环境条件下秸秆分解释放 DOM 的情况相似^[6]。

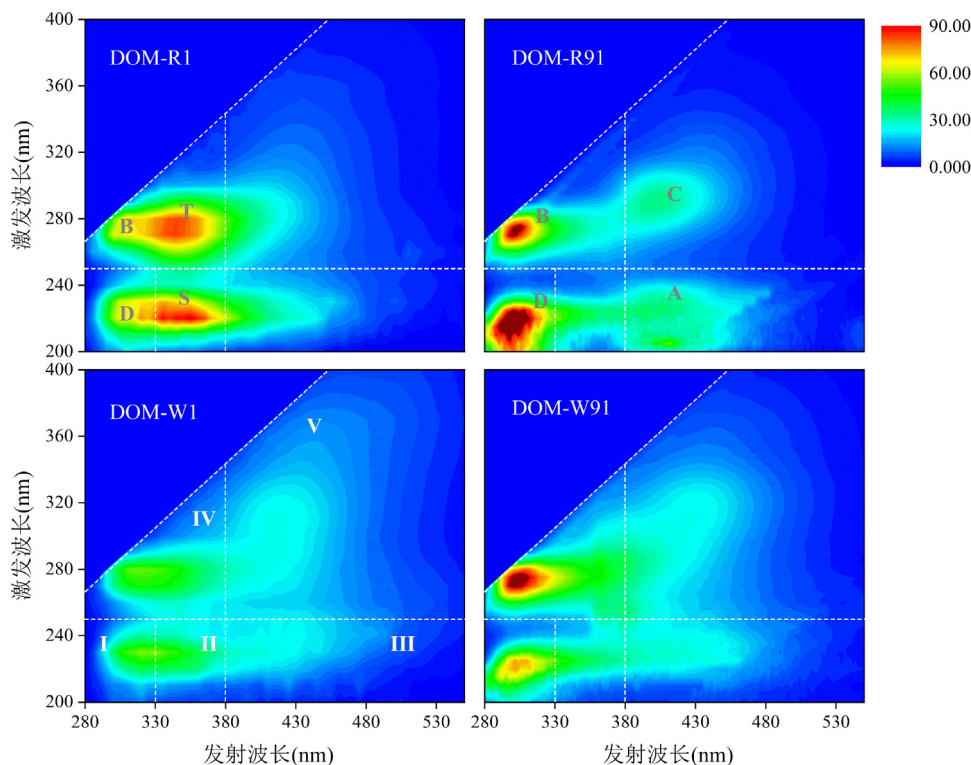


图 3 水稻和小麦秸秆分解初期(1d)和末期(91d)释放 DOM 的三维荧光光谱

Fig.3 Three-dimensional fluorescence spectra of the DOM derived from the rice and wheat straws at the initial (1d) and terminal (91d) stages of decomposition

为了详细表述各 DOM 组分在两种秸秆分解周期内的动态过程,研究采用区域积分法对不同分解期秸秆源 DOM 的荧光光谱 I-V 区域进行了分析^[17],结果如图 4 所示.两种秸秆源 DOM 均包含类酪氨酸、类色氨酸、溶解性微生物分泌物、类富里酸和类腐殖酸五种组分,各组分在两种 DOM 中的含量差异较大,但在秸

秆分解过程中,各组分的变化趋势一致.三维荧光光谱和区域积分综合分析表明,类酪氨酸、类腐殖酸和类富里酸组分在秸秆分解过程中相对容易积累下来,而类色氨酸和溶解性微生物分泌物相对不稳定,容易被分解.因此,秸秆源 DOM 的组成结构、光化学活性和生物可利用性等可能会随秸秆分解进程发生显著变化.

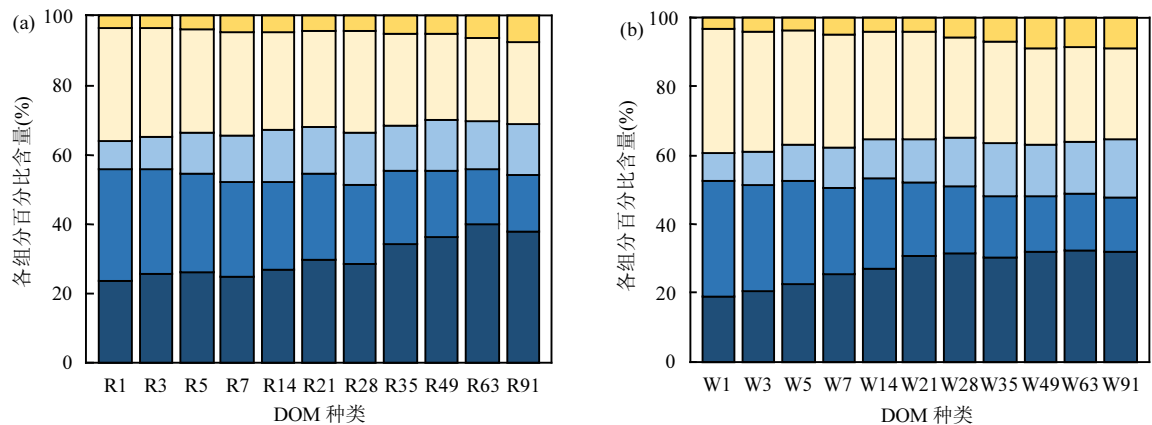


图 4 不同分解期水稻

Fig.4 Percentage of each component in the DOM derived from rice

(a)小麦(b)秸秆源 DOM 中各组分的百分比

类酪氨酸 类色氨酸 类富里酸 溶解性微生物分泌物 类腐殖酸

如图 5 所示,DOM-R 和 DOM-W 的生物可利用性指数均随分解时间增加逐渐减小.至分解末期,这

两种秸秆源 DOM 的 BIX 值分别为 0.52 和 0.61,表明随分解期增长两种 DOM 中的类蛋白组分逐渐减少^[27-28],这与荧光光谱中类蛋白荧光变化一致.荧光指数 FI 随秸秆分解期增长,表现出了先增加后趋于稳定的变化趋势,这与秸秆源 DOM 中类蛋白组分的消耗和类腐殖物质的积累相关.两种秸秆源 DOM 的腐殖化指数随分解周期增加逐渐增大,Zaccone 等^[29]指出,HIX 与 DOM 中类腐殖物含量正相关,其能指示 DOM 的腐殖化程度,因此两种 DOM 中类腐殖物组分在秸秆分解过程中不断增加.荧光光谱综合分析显示,秸秆源 DOM 的生物可利用性、荧光特性和腐殖特性均随分解进程发生了显著变化,这些变化可能会影响秸秆源 DOM 的光化学活性.

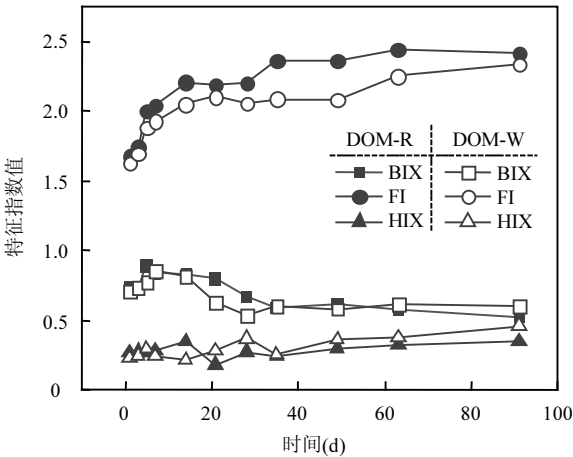


图5 秸秆源 DOM 的 BIX、FI 和 HIX 动态变化
Fig.5 Evolution of the BIX, FI and HIX values for the DOM derived from straws

2.4 秸秆源 DOM 光生活性物种特征

DOM 的光化学过程能显著影响污染物的环境归趋和生态风险^[30-31],其经光化学反应生成 HO·、¹O₂ 和 ³DOM* 是致使污染物转化的重要原因^[21,32-33].因此,对不同秸秆源 DOM 光生活性物种特征进行表征十分必要.如图 6 所示,随分解时间增加,秸秆源 DOM(10mgC/L)光生 HO·呈阶段性变化,而光生 ¹O₂ 和 ³DOM* 均逐渐减小.光谱分析显示,随秸秆分解程度增加,两类秸秆源 DOM 中的类腐殖酸和类富里酸组分有所增加,而这两类物质是 DOM 的重要光化学活性组分^[25].因此,秸秆分解过程中,DOM 光化学活性减小是其光活性组分和惰性组分变化耦合作用的结果.与 DOM-R 相比,DOM-W 光生 ¹O₂ 和 ³DOM* 的能力相对较弱,这与

不同秸秆源 DOM 的光化学活性组分差异有关.由于 ³DOM* 是 ¹O₂ 的重要前体物质^[34],因此秸秆源 DOM 产生的这两类活性物种在秸秆分解过程中具有相似的变化规律.值得注意的是,当秸秆分解周期<5d 时,DOM-R 光生 HO·容量明显小于 DOM-W,这可能是由分解初期两种秸秆源 DOM 中类氨基酸和微生物分泌物含量差异所导致的.

两种秸秆源 DOM 光生 HO·、¹O₂ 和 ³DOM* 的性能与光谱特征指数 BIX、FI、SUVA₂₅₄、E2/E3、S₂₇₅₋₂₉₅ 和 S_R 均具有良好的相关性(表 2),这与不同光谱特征指数如 E2/E3、S₂₇₅₋₂₉₅ 和 S_R 等具有相似的指示作用有关.相关性综合分析显示,秸秆源 DOM 的光化学活性是由芳香结构、分子量及生物可利用组分共同决定的,且其大小可由这些光谱特征指数预测.在探究溶解性腐殖酸和黑炭光谱特征指数与其单线态氧产率和诱导污染物降解作用间的关系时,研究者们也发现了相似的结论^[35-36].值得注意的是,秸秆源 DOM 光化学生成 HO·、¹O₂ 和 ³DOM* 的性能与 HIX 不具有良好的相关性,即腐殖化程度不能有效指示该类 DOM 的光化学活性大小.与此相反,3 种活性物种的光生量与秸秆源 DOM 的 BIX 具有较好的相关性,表明秸秆源 DOM 中的一些生物可利用性组分可能具有较高的光化学活性.同时,近期的一些研究也证实,乙酰丙酮、果糖、核黄素和藻青蛋白等非腐殖性有机质对多种有机污染物的光化学转化均具有重要调控作用^[37-39].然而,对生物可利用性 DOM 的光化学活性的认识目前并未形成共识,其须要在今后的研究中进一步加强.

表 2 秸秆源 DOM 光生活性物种与光谱特征指数间相关性分析

Table 2 Correlations between the photochemically generating reactive species and spectroscopic indices of the DOM derived from the straws

光谱指数	DOM-R			DOM-W		
	[HO·] _{ss}	[¹ O ₂] _{ss}	f _{DOM}	[HO·] _{ss}	[¹ O ₂] _{ss}	f _{DOM}
BIX	0.673	0.774	0.699	0.797	0.725	0.691
FI	-0.892	-0.946	-0.956	-0.617	-0.891	-0.946
HIX	-0.102	-0.371	-0.167	-0.178	-0.220	-0.174
SUVA ₂₅₄	-0.828	-0.833	-0.855	-0.735	-0.797	-0.871
E2/E3	0.967	0.900	0.938	0.540	0.877	0.888
S ₂₇₅₋₂₉₅	0.614	0.681	0.693	0.790	0.957	0.978
S _R	0.830	0.959	0.923	0.690	0.915	0.910

注: 相关系数均在显著性水平 P<0.05 下获得.

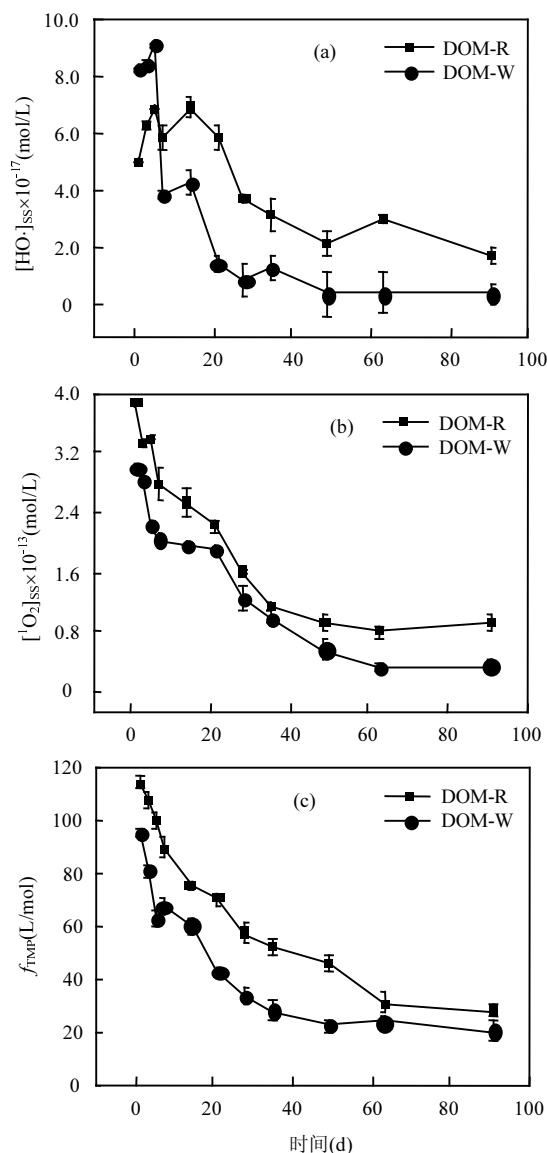


图6 不同秸秆源 DOM 光生 $\text{HO}\cdot$ (a)、 $^1\text{O}_2$ (b) 和 $^3\text{DOM}^*$ (c) 的表现性能

Fig.6 Apparent capability of the straw-derived DOM photochemically generating $\text{HO}\cdot$ (a), $^1\text{O}_2$ (b) and $^3\text{DOM}^*$ (c)

3 结论

3.1 在水环境中,作物秸秆分解释放 DOM 整个过程可分为快速物理淋溶、易分解组分分解和相对难分解组分分解三个阶段,这与土壤中作物秸秆分解过程相似.其中,易分解组分是水环境中秸秆源 DOM 的主要来源.

3.2 水环境中秸秆各分解阶段,DOM 的光谱特征及组成差异显著.随秸秆分解周期增长,DOM 的芳香性、腐殖化程度及分子量不断增大,于分解末期达到最大;而生物可利用性逐渐减小,于分解末期达到

最小.从组分类型来看,秸秆源 DOM 中的类酪氨酸、类腐殖酸和类富里酸组分在秸秆分解过程中逐渐积累,而类色氨酸和溶解性微生物分泌物和糖类相对不稳定,能被逐渐分解.

3.3 秸秆源 DOM 光化学生成 $\text{HO}\cdot$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $^3\text{DOM}^*$ 的性能与紫外和荧光光谱指数 BIX、FI、 SUVA_{254} 、 $E2/E3$ 、 $S_{275-295}$ 和 S_R 均具有良好的相关性,即秸秆源 DOM 的光化学活性由芳香结构、分子量及生物可利用性共同决定.秸秆源 DOM 光生三种活性物种的性能与 HIX 不具相关性,因此腐殖化程度不能指示秸秆短期分解释放 DOM 的光化学活性.

参考文献:

- [1] Yin H, Zhao W, Li T, et al. Balancing straw returning and chemical fertilizers in China: Role of straw nutrient resources [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017,81:2695–2702.
- [2] Li S, Li Y, Li X, et al. Effect of straw management on carbon sequestration and grain production in a maize-wheat cropping system in Anthrosol of the Guanzhong Plain [J]. *Soil and Tillage Research*, 2016,157:43–51.
- [3] 郑顺安,韩允垒,袁宇志,等.盐渍化环境下秸秆还田对稻米汞及甲基汞累积的影响 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(1):243–248.
Zheng S A, Han Y L, Yuan Y Z, et al. Influence of rice straw amendment on mercury/methylmercury accumulation in rice grains in the saline soils [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(1):243–248.
- [4] 任东,陈芳,蒲红玉,等.溶解有机质的光化学行为及其环境效应 [J]. *生态与农村环境学报*, 2019,35(5):563–572.
Ren D, Chen F, Pu H Y, et al. Photochemical Behaviors and Environmental Effects of Dissolved Organic Matter [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019,35(5):563–572.
- [5] 韦梦雪,王彬,谌书,等.川西平原还田秸秆腐解释放 DOM 的光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017,37(9):2861–2868.
Wei M X, Wang B, Chen S, et al. Study on spectral characteristics of dissolved organic matter collected from the decomposing process of crop straw in West Sichuan plain [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017,37(9):2861–2868.
- [6] 张雅洁,陈晨,陈曦,等.小麦-水稻秸秆还田对土壤有机质组成及不同形态氮含量的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2015,34(11):2155–2161.
Zhang Y J, Chen C, Chen X, et al. Effects of wheat and rice straw returning on soil organic matter composition and content of different nitrogen forms in soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015,34(11):2155–2161.
- [7] Wang B, Zeng D, Chen Y, et al. Adsorption behaviors of phenanthrene and bisphenol A in purple paddy soils amended with straw-derived DOM in the West Sichuan Plain of China [J]. 2019,169:737–746.
- [8] Ma H, Huang L, Zhang J, et al. Optical properties of straw-derived dissolved organic matter and growth inhibition of *Microcystis aeruginosa* by straw-derived dissolved organic matter via photo-generated hydrogen peroxide [J]. 2018,242:760–768.
- [9] Chen H L, Zhou J M, Xiao B H. Characterization of dissolved organic matter derived from rice straw at different stages of decay [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010,10(5):915–922.

- [10] He Z, Mao J, Honeycutt C W, et al. Characterization of plant-derived water extractable organic matter by multiple spectroscopic techniques [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2009,45(6):609–616.
- [11] Guo C, Zhang C, Sun Z, et al. Synergistic impact of humic acid on the photo-reductive decomposition of perfluorooctanoic acid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,360:1101–1110.
- [12] Kang YM, Kim MK, Zoh KD. Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H₂O₂ on the kinetics and degradation mechanism of BisphenolA during UV photolysis [J]. *Chemosphere*, 2018,204:148–155.
- [13] 秦纪洪,王 姝,刘 琛,等.海拔梯度上川西高山土壤溶解性有机质(DOM)光谱特征 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(10):4321–4328.
- Qin J H, Wang S, Liu C, et al. Spectroscopic characteristics of soil dissolved organic matter (DOM) along the altitudinal gradient of alpine in western Sichuan [J]. *China Environmental Science*. 2019, 39(10):4321–4328.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Herzsprung P, von Tümpling W, Hertkorn N, et al. Variations of DOM quality in inflows of a drinking water reservoir: linking of van Krevelen diagrams with EEMF spectra by rank correlation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(10):5511–5518.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Mcknight D M, Boyer E W, Westerhoff P, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001,46(1):38–48.
- [20] Ohno T. Fluorescence Inner-Filtering Correction for Determining the Humification Index of Dissolved Organic Matter [J]. *Environmental science & technology*, 2002,36(4):742–746.
- [21] Ren D, Huang B, Yang B, et al. Mitigating 17 α -ethynylestradiol water contamination through binding and photosensitization by dissolved humic substances [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,327:197–205.
- [22] Wenk J, Nguyen M T, Nelson K L. Natural photosensitizers in constructed unit process wetlands: photochemical characterization and inactivation of pathogen indicator organisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(13):7724–7735.
- [23] Ren D, Huang B, Yang B, et al. Photobleaching alters the photochemical and biological reactivity of humic acid towards 17 α -ethynylestradiol [J]. *Environmental Pollution*, 2017,220:1386–1393.
- [24] Mostafa S, Rosarioortiz F L. Singlet oxygen formation from wastewater organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47(15):8179–8186.
- [25] Sharpless C M, Blough N V. The importance of charge-transfer interactions in determining chromophoric dissolved organic matter (CDOM) optical and photochemical properties [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014,16(4):654–671.
- [26] 于莉莉,钟 晔,孙福红,等.pH 值对滇池水体溶解性有机质(DOM)光降解作用的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019,39(8):2533–2539.
- Yu L L, Zhong Y, Sun F H, et al. Effects of pH Values on the Photo-Degradation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Dianchi Lake [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019,39(8):2533–2539.
- [27] 袁 博,吴 巍,郭梦京,等.澜河流域 DOM 荧光光谱特征及其对细菌组成的影响 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(8):3383–3395.
- Yuan B, Wu W, Guo M J, et al. Fluorescence spectroscopic characteristics of DOM and its effects on bacterial composition in Bahe River basin [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(8):3383–3395.
- [28] Yang L, Choi J H, Hur J. Benthic flux of dissolved organic matter from lake sediment at different redox conditions and the possible effects of biogeochemical processes [J]. *Water Research*, 2014,61:97–107.
- [29] Zaccone C, Plaza C, Ciavatta C, et al. Advances in the determination of humification degree in peat since : Applications in geochemical and paleoenvironmental studies [J]. *Earth–Science Reviews*, 2018,185:163–178.
- [30] He W, Bai Z, Li Y, et al. Advances in environmental behaviors and effects of dissolved organic matter in aquatic ecosystems [J]. *Science China Earth Sciences*, 2016,59(4):746–759.
- [31] Panneer Selvam B, Lapierre J-F, Soares A R A, et al. Photo-reactivity of dissolved organic carbon in the freshwater continuum [J]. *Aquatic sciences*, 2019,81(4):57.
- [32] Berg S M, Whiting Q T, Herrli J A, et al. The Role of Dissolved Organic Matter Composition in Determining Photochemical Reactivity at the Molecular Level [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(20):11725–11734.
- [33] Ge L, Zhang P, Halsall C, et al. The importance of reactive oxygen species on the aqueous phototransformation of sulfonamide antibiotics: kinetics, pathways, and comparisons with direct photolysis [J]. *Water Research*, 2019,149:243–250.
- [34] Erickson P R, Moor K J, Werner J J, et al. Singlet oxygen phosphorescence as a probe for triplet-state dissolved organic matter reactivity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(16):9170–9178.
- [35] Du Z, He Y, Fan J, et al. Predicting apparent singlet oxygen quantum yields of dissolved black carbon and humic substances using spectroscopic indices [J]. *Chemosphere*, 2018,194:405–413.
- [36] Ren D, Ren Z, Chen F, et al. Predictive role of spectral slope ratio towards 17 α -ethynylestradiol photodegradation sensitized by humic acids [J]. *Environmental Pollution*, 2019,254:112959.
- [37] Li L, Guo H, Shao C, et al. Effect of algal organic matter (AOM) extracted from *Microcystis aeruginosa* on photo-degradation of Diuron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,281:265–271.
- [38] Chen Z, Song X, Zhang S, et al. Acetylacetone as an efficient electron shuttle for concerted redox conversion of arsenite and nitrate in the opposite direction [J]. *Water Research*, 2017,124:331–340.
- [39] Nayak S, O'Donnell S E, Sales C M, et al. Fructose Accelerates UV-C Induced Photochemical Degradation of Pentachlorophenol in Low and High Salinity Water [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016,64(21):4214–4219.

致谢: 本研究中的三维荧光区域积分分析得到了南方科技大学环境科学与工程学院王俊坚博士的帮助,在此表示感谢。

作者简介: 张海洋(1996–),男,四川巴中人,西华师范大学硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学。