



周向军,齐婷,高茹霞.玉米秸秆腐解释放溶解性有机质的光谱分析[J].黑龙江农业科学,2022(10):76-82.

玉米秸秆腐解释放溶解性有机质的光谱分析

周向军^{1,2},齐婷¹,高茹霞¹

(1.天水师范学院 生物工程与技术学院,甘肃 天水 741001; 2.甘肃省农业固体废弃物资源化利用重点实验室,甘肃 天水 741001)

摘要:为进一步开展保护性耕作,在模拟农田黄绵土壤微生物条件下,采用总有机碳法研究玉米秸秆不同腐解过程中溶解性有机质的释放特征,通过紫外光谱、红外光谱以及三维荧光光谱法,对溶解性有机质的光谱特性和荧光组分进行解析。结果表明,溶解性有机质在腐解第 0.5 天达到最大值为 $221.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,腐解过程可分为腐解初期(0~3 d)、腐解中期(3~30 d)和腐解后期(30~60 d)三个阶段,释放特征呈“W”型趋势。紫外光谱表明, E_2/E_3 和 E_2/E_4 均先降低后趋于稳定, SUVA_{254} 呈先增加后降低趋势。红外光谱表明,腐解初期主要释放游离氨基酸和可溶性糖,腐解中期以降解蛋白质、淀粉类碳水化合物、脂类等易降解性组分为主,腐解后期则以形成腐殖质类为主。三维荧光光谱表明,溶解性有机质首先转化为类富里酸,随后进一步形成类胡敏酸。研究表明,多光谱联用技术可用于秸秆源溶解性有机质的光谱特性和荧光组分解析。

关键词:溶解性有机质;腐解;玉米秸秆;光谱分析

我国农作物秸秆年产量已超过 8 亿 t,且目前正以 4% 的速度逐年增加^[1]。农作物秸秆存在处理难度大、资源利用率低等问题,已成为制约农业废弃物资源化利用的关键问题。目前,农作物秸秆再利用途径主要集中在饲料化、能源化、材料化和肥料化四个领域。其中,秸秆还田是秸秆肥料化的主要利用方式之一^[2],该模式不仅能有效避免秸秆焚烧所造成的环境污染,而且能有效提高土壤溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)含量,因而正成为一种重要的保护性耕作技术。DOM 是具有复杂化学结构和环境行为,且能通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的异质性有机组分,其作为土壤溶解性有机碳(Dissolved Organic Carbon, DOC)的重要来源^[3],对土壤呼吸^[4]、土壤微生物多样性^[5]和全球碳循环^[6]等环境过程具有十分重要的作用。Chen 等^[7]采用核磁共振光谱(NMR)对水稻秸秆不同腐解阶段 DOM 进行表征,研究发现芳香族化合物是其主要的稳定性成分。韦梦雪等^[8]研究表明,水稻和油菜秸秆腐解释放的 DOM 具有一定的阶段性,腐解前期以小分子芳香性化合物为主,纤维素、半纤维素类主要在腐解后期被降解,但该研究结果与农作物根系短期浸

提物以可溶性糖、有机酸和氨基酸等释放为主这一观点截然不同^[9]。肖燊杰等^[10]研究表明,水稻秸秆腐解不同阶段 DOM 的官能团具有相似性,但峰强具有明显差异性。前人有关 DOM 研究主要集中在堆肥、森林、水体、湿地和土壤等生态系统领域,针对农田土壤生态系统 DOM 的释放特征和荧光组分研究仍不明确。

秸秆源 DOM 组分的结构组成和环境行为复杂多样,其不同腐解过程释放的 DOM 具有明显的差异性,迫切需要采用简单有效的技术手段进行表征^[11-12]。光谱技术由于具有灵敏度高、选择性强、成本低和不破坏样品等优点,正日益成为表征 DOM 的常用技术之一。紫外可见光谱(UV-vis)用于 DOM 共轭体系的初步定性和吸收特性分析^[13],红外光谱(FTIR)用于 DOM 的官能团表征^[14],三维荧光光谱(3D-EEM)能有效区分 DOM 的荧光组分^[15]。NMR 可定性不同类型碳和氢^[16],但该技术成本较高。本研究采用 UV-vis、FTIR 和 3D-EEM 技术,研究玉米秸秆 DOM 的释放特征、光谱特性和荧光组分类型,以期开展保护性耕作提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

玉米秸秆采自甘肃省天水市秦州区郊区农田,品种为金凯 5 号,风干后粉碎过 20 目筛,粒径约 1 mm,备用。

1.2 方法

1.2.1 菌液制备 土样为天水市秦州区农田黄绵

收稿日期:2022-07-06

基金项目:甘肃省自然科学基金项目“玉米秸秆腐解释放溶解性有机质对氟喹诺酮类抗生素的消减作用”(20JR5RA499);天水师范学院项目“秸秆还田溶解性有机质的光谱特性及对黄绵土 Pb/Zn 赋存形态调控”。

第一作者:周向军(1980—),男,硕士,副教授,从事环境化学和生物化学研究。E-mail:zhouxiangjun125@126.com。

土,采样方法为五点取样法,弃去杂物后过 20 目筛,密封后低温保存备用。称取 15.00 g 新鲜土壤 3 份于锥形瓶中,分别加入 100 mL 蒸馏水,室温振荡 5 h。为减少土壤对 DOM 的吸附、络合和沉淀作用,利用 Centrifuge 5810R 离心机将上清液在 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,滤液即为腐解菌液^[17]。

1.2.2 玉米秸秆腐解 称取 5.00 g 玉米秸秆粉于锥形瓶中,加入 30 g 石英砂和 50 mL 蒸馏水,分散后加入上述腐解菌液 10 mL,保鲜膜封口,顶部用针扎孔。室温 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温避光振荡。在 0, 0.5, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 d 分别取样 5 mL,并及时补充相同量水分。5 mL 样液中加入 25 mL 蒸馏水,混匀后用 8 层纱布过滤, $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,上清液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤即为 DOM^[18]。

1.2.3 DOC 测定 样品酸化至 pH2.0 以除去溶解性无机碳,采用 Multi N/C2100 TOC 分析仪测定 DOC。

1.2.4 紫外可见光谱分析 采用 UV-2600 紫外分光光度计在 250~500 nm 范围内测定 DOM 的紫外光谱,波长间隔为 0.5 nm。根据公式(1)计算吸收系数(a_λ)。

$$a_\lambda = 2.303A_\lambda/l \quad (1)$$

式中: a_λ 和 A_λ 分别为波长 λ 处吸收系数(m^{-1})和吸收度, l 为光程(m)。

吸光度比值和 SUVA_{254} 计算如下: E_2/E_3 代表 DOM 在 λ_{250} 和 λ_{365} 处的吸收度比值,与腐殖化程度成反比^[19]。 E_2/E_4 代表 DOM 在 λ_{250} 和 λ_{420} 处的吸收度比值,与缩合度成反比。 SUVA_{254} 是 DOM 在 λ_{254} 处的吸收系数与其浓度之比,与芳香性成正比^[20]。

1.2.5 红外光谱分析 将 DOM 通过 FD-1D-50 真空冷冻干燥机进行冷冻干燥,利用 Nicolet IS5 傅里叶红外光谱仪测定红外光谱,扫描间隔为 1 cm^{-1} ,范围 $4\,000\sim500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.6 三维荧光光谱分析 三维荧光采用 F-7000 荧光分光光度计在 1 cm 石英比色皿中测定,温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。光源为 150 W 氙灯,PMT 电压 700 V,激发波长(E_x)为 220~400 nm,发射波长(E_m)为 250~550 nm,步长均为 10 nm,狭缝 5 nm,扫描速度 $1\,200\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[21],通过激发/发射波长(E_x/E_m)判断荧光类型。样品稀释后以超纯水作空白消除散射峰。采用吸光度进行荧光内滤效应校正,根据公式(2)计算:

$$F_c = F \times 10^{\frac{A_{Ex} + A_{Em}}{2}} \quad (2)$$

式中: F 和 F_c 为校正前后的荧光强度, A_{Ex} 和 A_{Em} 为激发/发射波长处的吸光度。

2 结果与分析

2.1 DOC 释放特征

DOM 浓度通常被认为是 DOC 浓度的 2 倍^[22],故可用 DOC 浓度代表 DOM 浓度。在 0~60 d 内,DOC 浓度呈“W”型波动趋势(图 1),据此可将玉米秸秆腐解过程分为 3 个阶段:腐解初期(0~3 d)、腐解中期(3~30 d)和腐解后期(30~60 d)。在腐解初期,游离氨基酸、有机酸和可溶性糖等小分子亲水化合物迅速释放,DOC 浓度在 0.5 d 达到最大值为 $221.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。随后氨基酸、可溶性糖等被土壤微生物迅速消耗,DOC 浓度快速下降;在腐解中期,DOC 浓度先增加后降低。此阶段淀粉类碳水化合物、蛋白质、脂类等易降解性组分被大量消耗,随后其生成的小分子化合物又被微生物分解甚至矿化为无机组分;在腐解后期,DOC 浓度先增加后基本趋于平稳。分析认为,此时微生物降解产物逐渐成为 DOC 源,随后腐解中间物开始团聚形成结构复杂、生物可利用性较低的腐殖质类物质,DOC 浓度略有下降。

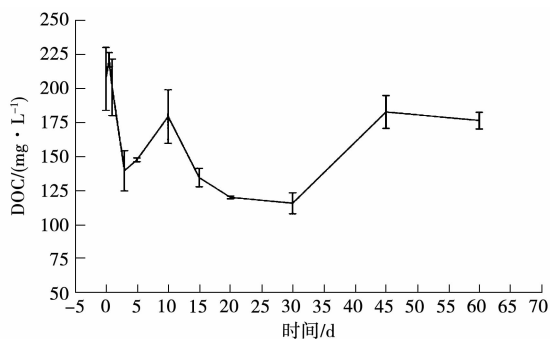


图 1 玉米秸秆腐解过程 DOC 浓度变化

2.2 紫外光谱

紫外光谱用于表征不饱和双键和芳香族化合物的组成状况。DOM 的紫外光谱见图 2。在 0~60 d 内,DOM 均在 278~282 nm 范围内形成吸收峰,归属为蛋白质、多环芳烃等化合物的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁^[23]。在腐解初期,DOM 也在 310 nm 附近不同程度地出现肩峰,可归属为芳香醛酮、脂肪醛酮、 α 、 β 不饱和醛酮类化合物的 $n\text{-}\pi^*$ 跃迁^[24]。但由于 DOM 生色团复杂多样,且生色团间存在多种相互作用,因此,紫外光谱的谱带较宽且特征峰信号不明显,需要采用紫外特征指数进行深入分析。

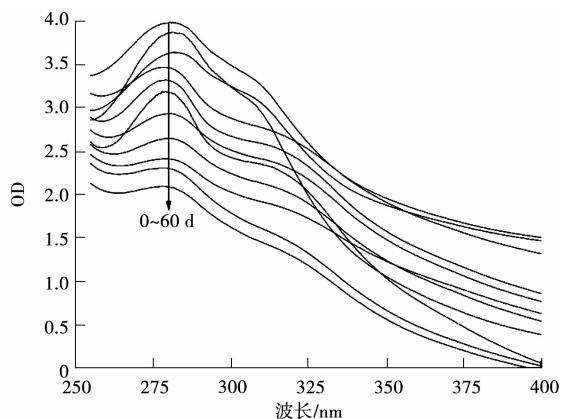
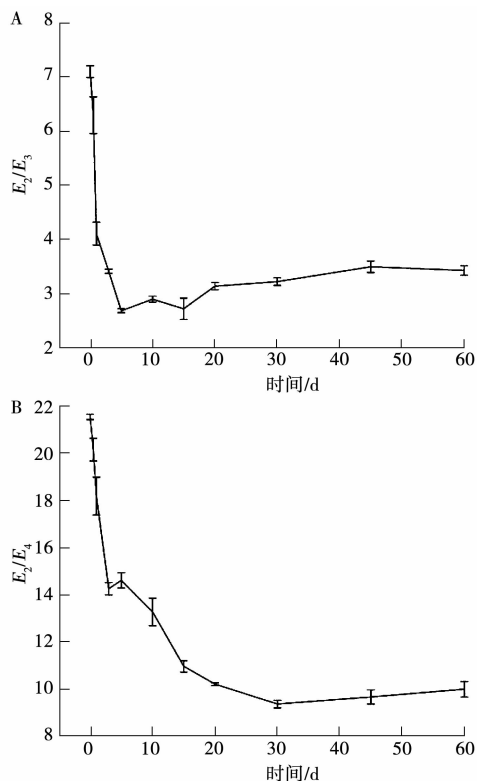


图2 玉米秸秆腐解过程 DOM 的紫外光谱

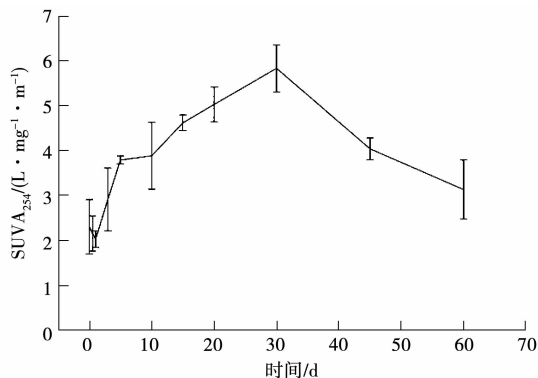
2.2.1 吸光度比值分析 玉米秸秆腐解过程 DOM 的 E_2/E_3 见图 3A。在 0~5 d 内, E_2/E_3 迅速降低, 随后逐渐趋于平衡, 表明腐解初期腐殖化程度急剧增加, 芳香类化合物快速形成。腐解至 15 d 时 E_2/E_3 出现波动, 与部分芳香族化合物被微生物降解甚至生成无机组分有关^[25]。玉米秸秆腐解过程 DOM 的 E_2/E_4 见图 3B。

图3 玉米秸秆腐解过程 E_2/E_3 和 E_2/E_4

在 0~30 d 内, DOM 缩合度基本逐渐增加, 原因是降解生成的小分子化合物之间存在相互作用。随后缩合度趋于稳定, 此阶段大部分类富里酸物质开始转化为类胡敏酸物质。另外, 腐解至

3~5 d 时, E_2/E_4 出现波动, 原因是此时部分腐解中间物被微生物所降解。

2.2.2 SUVA₂₅₄ 特征吸收 玉米秸秆腐解过程 DOM 的 SUVA₂₅₄ 见图 4。除初期略有波动外, SUVA₂₅₄ 在整个腐解周期内呈先增加后下降的趋势。腐解初期 SUVA₂₅₄ 快速增加以及 2.2.1 中 E_2/E_3 明显下降这一结果, 再次表明玉米秸秆易降解性组分在短时间内快速分解, 芳类化合物快速生成。随后 SUVA₂₅₄ 值缓慢增加, 当腐解至 30~60 d 时, SUVA₂₅₄ 值逐渐降低, 此时具有芳香性的酚/醇类化合物开始被消耗, 同时部分含氧芳香族化合物也开始为微生物提供能量^[26], 因而芳香性降低。

图4 玉米秸秆腐解过程 SUVA₂₅₄ 值

2.3 红外光谱

玉米秸秆 DOM 的红外光谱见图 5。各腐解阶段 DOM 的红外光谱形状具有一定的相似性, 但主要吸收峰的位置及强度均存在一定变化。3 382~3 420 cm^{-1} 处的宽峰: 除氢键缔合外, 可归属为蛋白质和淀粉类碳水化合物、纤维素、半纤维素和单糖中 O-H 的伸缩振动^[27], 同时该峰也是酰胺和氨基酸中 N-H 的伸缩振动; 2 931~2 948 cm^{-1} 处的弱吸收峰归属为不对称脂肪族 C-H 的伸缩振动^[28]; 1 651~1 660 cm^{-1} 处的强峰归属为与芳香环共轭的木质素 C=O 或酰胺类化合物 C=O 的伸缩振动^[29]; 1 575~1 579 cm^{-1} 处的强峰归属为芳香族化合物 C=C 的伸缩振动、羧酸盐和酰胺类化合物 C=O 的反对称伸缩振动、酰胺 II 带中 N-H 的弯曲振动和蛋白质 C-N 的伸缩振动^[30]; 1 385~1 404 cm^{-1} 处的强峰归属为酚羟基、脂肪族化合物中 C-N 的伸缩振动和 C-H 的弯曲振动, 以及蛋白质降解产生的 NH_4^+ 类化合物^[31]; 1 225~1 260 cm^{-1} 处的吸收峰归属为木质素中 C-O 和酰胺 III 带中 C=O 的伸缩振动。1 075~1 080 cm^{-1} 处的吸收峰归属为纤维素、

半纤维素中 C-O 的伸缩振动,1 007~1 008 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为含磷组分;900 cm⁻¹ 处的弱吸收峰归属为纤维素和半纤维素 β-糖苷键中 C-H 的弯曲振动;832 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为木质素芳香环中 C-H 的面外弯曲振动^[32]。703 cm⁻¹ 处的弱峰归属为酰胺 V 带中 N-H 的面外弯曲振动^[33]。

由图 5 可知,3 382~3 420 cm⁻¹ 处的 O-H 和 N-H 吸收峰,表明玉米秸秆含蛋白质类化合物。2 931~2 948 cm⁻¹ 和 1 385~1 404 cm⁻¹ 处的 C-H 吸收峰,说明玉米秸秆含脂肪族化合物。1 225~1 260 cm⁻¹ 处的木质素 C-O 吸收峰、1 075~1 080 cm⁻¹ 处碳水化合物 C-O 吸收峰,表明玉米秸秆含有碳水化合物。

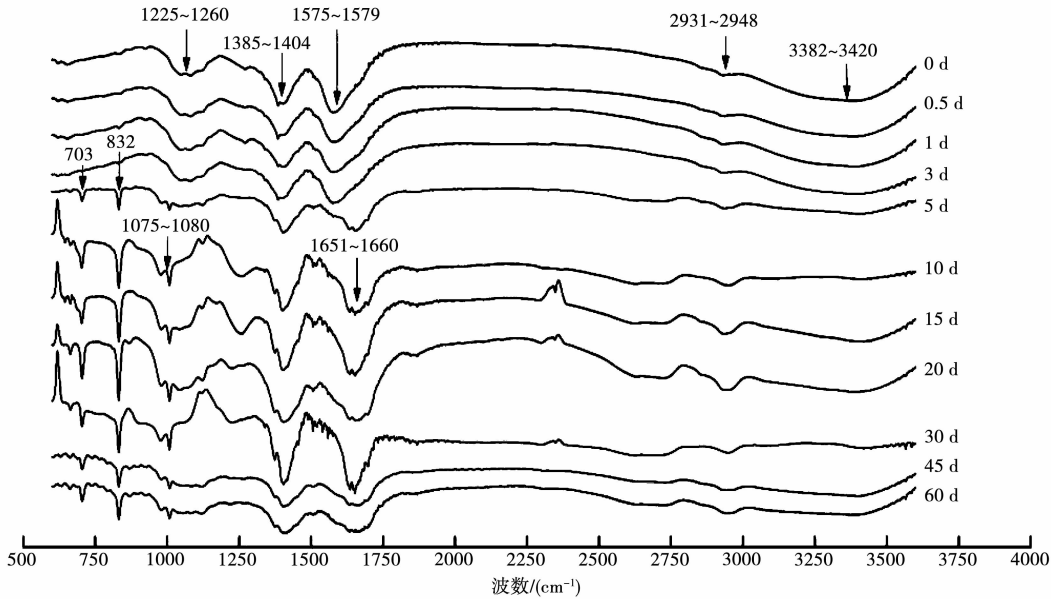


图 5 玉米秸秆腐解过程 DOM 的红外光谱

2.4 3D-EEM

$E_x < 220$ nm 时荧光光谱易受无机物(氯化物、溴化物)等干扰^[36],故仅分析 $E_x > 220$ nm 区域。低激发光区类酪氨酸(210~230 nm/280~330 nm)、高激发光区类酪氨酸(260~280 nm/280~330 nm)、低激发光区类色氨酸(210~230 nm/

330~380 nm)、高激发光区类色氨酸(260~280 nm/330~380 nm)、紫外区类富里酸(240~270 nm/370~480 nm)、可见光区类富里酸(310~350 nm/370~480 nm)、类胡敏酸区(260~300 nm/470~520 nm、350~440 nm/430~520 nm)^[37-38]。玉米秸秆腐解 DOM 荧光峰类型详见表 1。

表 1 不同腐解过程 DOM 的荧光峰类型

腐解天数/d	E_x/E_m	荧光类型
0	280 nm/360~380 nm、270 nm/320~340 nm	类蛋白
0.5	240 nm/360~425 nm	类富里酸
1	280 nm/350~380 nm、270 nm/330~340 nm	类蛋白
3	280 nm/320 nm	类蛋白
5	230 nm/320 nm、280 nm/310~320 nm	类蛋白
10	240 nm/410~420 nm、280 nm/310~320 nm、230 nm/310~320 nm、230 nm/280 nm	类蛋白
15	320 nm/390 nm、220~230 nm/310~320 nm	类蛋白、类富里酸
20	310~330 nm/380~410 nm	类富里酸
30	350~370 nm/470~510 nm、310~330 nm/370~400 nm	类富里酸、类胡敏酸
45	350~365 nm/430~480 nm、310~330 nm/370~400 nm、270 nm/390~410 nm	类富里酸、类胡敏酸
60	340~360 nm/450~490 nm、280 nm/460~480 nm、 310~330 nm/360~390 nm、270 nm/380~400 nm	类富里酸、类胡敏酸

在腐解初期,3D-EEM以类蛋白峰(类酪氨酸和类色氨酸)为主,这与黄绵土中芳香族类化合物和秸秆释放的游离氨基酸等有关,而类富里酸与秸秆中有机酸和可溶性糖等有关。在腐解中期,3D-EEM由类蛋白逐渐转化为类富里酸,并进一步转化为类胡敏酸,原因是此阶段微生物代谢旺盛,类蛋白逐渐被降解甚至被矿化,同时部分纤维素、半纤维素和木质素类被降解形成类富里酸,腐殖化程度持续增大。在腐解后期,3D-EEM出现明显的类富里酸和类胡敏酸荧光峰,可能与碳水化合物、木质素类中间降解产物进一步缩合有关。

3 讨论

UV-vis分析表明,当波长 $<250\text{ nm}$ 时,DOM的紫外吸收主要来自硝酸盐等无机成分。腐解开始前(腐解第0天时),反应体系在 $278\sim 282\text{ nm}$ 和 310 nm 附近存在紫外吸收峰,归属为土壤DOM^[39]。研究结果与范春辉等^[40]关于DOM紫外光谱的结果不一致,原因是该研究未考虑来自土壤DOM的干扰。在腐解中期, 310 nm 处的肩峰首先红移至 325 nm 附近并逐渐趋于消失,红移原因与有机酸、酰胺类等小分子化合物以芳香环为核心发生聚合作用有关^[41],该峰趋于消失与DOM中间产物的氧化分解甚至矿化等有关,这与红外光谱中 $1575\sim 1579\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰消失以及 $1651\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰形成相印证。 E_2/E_3 结果表明,DOM腐殖化程度先增加后趋于稳定,表明芳香族化合物首先被释放且长期稳定存在。在 $0\sim 3\text{ d}$ 内 $E_2/E_3 > 3.5$,DOM以富里酸为主;在 $3\sim 60\text{ d}$ 内 $E_2/E_3 < 3.5$,DOM以胡敏酸为主^[42]。 E_2/E_4 结果表明,在 $0\sim 60\text{ d}$,DOM缩合度先增加后趋于稳定。上述结果表明腐解产物首先形成富里酸并逐渐向胡敏酸转变。 SUVA_{254} 值先增加后降低,与韦梦雪等^[8]有关水稻 SUVA_{254} 值的结论一致,但与油菜 SUVA_{254} 值的结论不完全一致,表明秸秆腐解受其来源、秸秆部位、颗粒大小和土壤环境等多种因素影响^[43]。本研究还发现, E_2/E_3 与 SUVA_{254} 值并未呈完全负相关,原因是DOM腐殖化程度不仅与其缩合度、富里酸/胡敏酸等有关,同时也与分子间相互转化和团聚体形成等有关。

FTIR分析表明,(1)当腐解至第3天时, $1575\sim 1579\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰开始消失, $1651\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰逐渐形成,表明DOM分解

形成难降解的芳酮类化合物^[34]。腐解初期在 $1651\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 处未出现吸收峰以及腐解中期该峰反而明显增强,说明在腐解初期脂类化合物基本未被降解。 $1075\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰始终存在,说明腐解初期碳水化合物基本未被降解。(2)当腐解至第10天后, $2723\sim 2725\text{ cm}^{-1}$ 处出现宽、弱的吸收峰,随后该峰减弱甚至消失,表明含 -CH_3 化合物被氧化生成醛、酮或羧酸类甚至矿化为无机化合物。腐解至第15~30天时, $2200\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 处出现 CO_2 反对称伸缩振动吸收峰,说明腐解过程促进了DOM的矿化^[44]。 $1506\sim 1507\text{ cm}^{-1}$ 处新出现弱吸收峰并在第30天达到最大值,说明玉米秸秆纤维束结构逐渐受到破坏,木质素包裹作用减弱^[35]。 $1385\sim 1404\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强度明显增强,表明部分蛋白质降解后最终形成 NH_4^+ 类化合物。 $1075\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰彻底消失,说明碳水化合物基本被完全分解;(3)腐解后期 $1651\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 和 $1385\sim 1404\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰逐渐变宽,表明腐解后期以形成团聚的腐殖质类物质为主。 $1506\sim 1507\text{ cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰强度明显降低,表明前期形成的木质素源芳香族化合物被土壤微生物降解。 900 cm^{-1} 处出现新弱吸收峰,表明纤维素、半纤维素被降解生成小分子聚糖类化合物。

3D-EEM分析表明,玉米秸秆DOM在腐解过程中首先以类蛋白物质为主,然后逐渐向类富里酸转变,并最终形成以类富里酸和类胡敏酸为主的腐殖质团聚体,这表明玉米秸秆腐解过程倾向于形成分子量更大的腐殖质类物质,这也与其他秸秆类农作物腐解过程中发生的物质转化相似。腐解第0.5天出现的类富里酸峰,分析认为来自于玉米秸秆类蛋白降解产物与其他芳香类中间产物的相互作用。

4 结论

本研究通过模拟农田黄绵土壤微生物腐解玉米秸秆DOM的释放特征,并利用UV-vis、FTIR和3D-EEM对其光谱特性和荧光组分进行解析。结果表明,在 $0\sim 60\text{ d}$,玉米秸秆DOM释放特征呈“W”型趋势,腐解过程可分为腐解初期($0\sim 3\text{ d}$)、腐解中期($3\sim 30\text{ d}$)和腐解后期($30\sim 60\text{ d}$)三个阶段。在 $0\sim 60\text{ d}$ 内,DOM的腐殖化程度、缩合度均先迅速增加后趋于稳定,芳香性先增加后降低。腐解初期DOM以释放氨基酸和可溶性糖为

主,腐解中期以淀粉类碳水化合物、蛋白质和脂类等降解为主,随后纤维素、半纤维素和木质素等难降解组分开始不同程度地降解,腐解后期以形成腐殖质为主。在整个腐解过程中,类蛋白、碳水化合物和脂类化合物首先转化为芳香族物质并逐渐形成类富里酸物质,随后进一步转化、团聚形成分子结构更加复杂的类胡敏酸物质。

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 and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 81(2): 2695-2702.
- [2] 余旭芳,周俊,任蓝天,等. 小麦秸秆堆肥水溶性有机物的结构和组成演变[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(4): 1199-1204.
- [3] 李彬彬,武兰芳. 秸秆还田条件下剖面土壤溶解性有机碳含量及其组分结构的变化[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(7): 1567-1577.
- [4] RAN B, LU Q, YU W, et al. Electron transfer capacity of soil dissolved organic matter and its potential impact on soil respiration[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(9): 1553-1560.
- [5] YE Q, WANG Y, ZHANG Z, et al. Dissolved organic matter characteristics in soils of tropical legume and non-legume tree plantations[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2020, 148: 107880.
- [6] 王齐磊,江韬,赵铮,等. 三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(6): 2082-2092.
- [7] CHEN H, ZHOU J, XIAO B. 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 肖燊杰. 水稻秸秆腐解产生溶解性有机质的分组组成及其环境意义[D]. 成都: 四川农业大学, 2009.
- [11] 何伟,白泽琳,李一龙,等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 359-372.
- [12] 周萌,肖扬,刘晓冰. 土壤活性有机质组分的光谱分析方法及应用[J]. *土壤*, 2020, 52(6): 1093-1104.
- [13] LI P, HUR J. Utilization of UV-vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter(DOM) studies: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(3): 131-154.
- [14] 王君玮,袁会敏,江荣风,等. 中红外光谱法测定土壤碳的研究进展[J]. *土壤通报*, 2021, 52(1): 233-241.
- [15] 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.
- [16] NEBBIOSO A, PICCOLO A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): A critical review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(1): 109-124.
- [17] 范春辉,张颖超,王家宏. 温度和铅离子对秸秆腐殖化溶解性有机质三维荧光光谱的干扰效应[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(11): 3117-3122.
- [18] 范春辉,张颖超,王家宏. 黄土区秸秆腐殖化溶解性有机质对土壤铅赋存形态的影响机制[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(11): 3146-3150.
- [19] LI D, HE X, XI B, et al. Study on UV-visible spectra characteristic of dissolved organic matter during municipal solid waste composting[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 878: 840-849.
- [20] 刘堰杨,秦纪洪,孙辉. 川西高海拔河流中溶解性有机质(DOM)紫外-可见光吸收光谱特征[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(9): 3662-3671.
- [21] 焦宇欣,李东阳,龚天成,等. 基于光谱色谱分析热解温度对沼渣生物炭 DOM 组成特性的影响[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(10): 2468-2476.
- [22] MOODY C S, WORRALL F. Modeling rates of DOC degradation using DOM composition and hydroclimatic variables[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, 122: 1175-1191.
- [23] HU S, LU C, ZHANG C, et al. Effects of fresh and degraded dissolved organic matter derived from maize straw on copper sorption onto farmland loess [J]. *Journal of Soil and Sediments*, 2016, 16(2): 327-338.
- [24] 谢理,杨浩,渠晓霞,等. 滇池典型陆生和水生植物溶解性有机质组分的光谱分析[J]. *环境科学研究*, 2013, 26(1): 72-79.
- [25] 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.
- [26] 凌宇,闫国凯,王海燕,等. 6 种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制[J]. *环境科学*, 2021, 42(5): 2422-2431.
- [27] PEDERSEN J A, SIMPSON M A, BOCKHEIM J G, et al. Characterization of soil organic carbon in drained thaw-lake basins of arctic alaska using NMR and FTIR photoacoustic spectroscopy [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(8): 947-954.
- [28] 常汉达,王晶,张风华. 基于傅里叶红外光谱弃耕地开垦前后土壤有机质结构变化分析[J]. *土壤通报*, 2019, 50(2): 333-340.
- [29] KAAL J, CORTIZAD A M, BIESTER H. Downstream changes in molecular composition of DOM along a headwater stream in the harz mountains(Central Germany) as determined by FTIR, pyrolysis-GC-MS and THM-GC-MS[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 126: 50-61.
- [30] 卜贵军,于静,郝慧慧,等. 红外光谱结合二维相关分析研究堆肥过程腐殖酸演化规律[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(2): 362-366.
- [31] WEI J, ZHAO X, ZHAO Y, et al. Variation in spectral

characteristics of dissolved organic matter derived from rape straw of plants grown in Se-amended soil[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2020, 19(7): 1876-1884.

[32] YANG M, REHMAN M S U, YAN T, et al. Treatment of different parts of corn stover for high yield and lower polydispersity lignin extraction with high-boiling alkaline solvent[J]. Bioresource Technology, 2018, 249: 737-743.

[33] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 490-506.

[34] 曹莹菲, 张红, 赵聪, 等. 秸秆腐解过程中结构的变化特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 976-984.

[35] 寇巍, 赵勇, 闫昌国, 等. 膨化预处理玉米秸秆提高还原糖酶解产率的效果[J]. 农业工程学报, 2010, 26(11): 265-269.

[36] 张倩, 董靖, 吉芳英, 等. 新建人工深水湖泊沉积物上覆水和孔隙水中溶解性有机质的光谱特征[J]. 湖泊科学, 2018, 30(1): 112-120.

[37] 鲁遥, 王朋, 尹梦楠, 等. 不同类型土壤胡敏酸提取物环境持久性自由基特征及影响因素[J]. 化工进展, 2021, 40(5): 2917-2927.

[38] 李艳, 魏丹, 王伟, 等. 秸秆-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.

[39] 张海洋, 杨清贤, 杨倩, 等. 水环境中秸秆源溶解有机质的组成及光化学活性特征[J]. 中国环境科学, 2020, 40(6): 204-211.

[40] 范春辉, 张颖超, 王家宏. pH 值对秸秆腐殖化溶解性有机质紫外光谱和荧光光谱的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(7): 1933-1937.

[41] 倪文海, 刘欢, 刘振涛, 等. 水稻秸秆腐解过程溶解性有机质红外光谱研究[J]. 土壤, 2013, 45(2): 1220-1226.

[42] 朱文飞, 李晓洁, 刘长风, 等. 沈阳市黑臭水体表层水 DOM 紫外光谱特征分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(3): 569-576.

[43] 曹莹菲, 张红, 刘克, 等. 不同处理方式的作物秸秆田间腐解特性研究[J]. 农业机械学报, 2016, 47(9): 212-219.

[44] 张红, 吕家珑, 曹莹菲, 等. 不同植物秸秆腐解特性与土壤微生物功能多样性研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(4): 743-752.

Spectral Analysis of Dissolved Organic Matter of Maize Straw in Decomposition Process

ZHOU Xiang-jun^{1,2}, QI Ting¹, GAO Ru-xia¹

(1. College of Bioengineering and Biotechnology, Tianshui 741001, China; 2. Key Laboratory of Utilization of Agricultural Solid Waste Resources, Tianshui 741001, China)

Abstract: In order to further develop conservation tillage, the total organic carbon method was used to study the releasing characteristics of DOM in different decomposition processes under simulated microbial conditions of farmland loess. The spectral characteristics and fluorescence components of DOM were analyzed by ultraviolet spectroscopy(UV-vis), infrared spectroscopy(FTIR) and three-dimensional fluorescence spectroscopy (3D-EEM). The results showed that DOM reached the maximum value of 221.01 mg·L⁻¹ at 0.5 d, the decomposition process could be divided into the initial stage of decomposition(0-3 d), the middle stage of decomposition(3-30 d) and later stage of decomposition(30-60 d), showing a “W” shape trend. UV-vis spectra showed that E₂/E₃ and E₂/E₄ both decreased first and then tended to be stable, while SUVA₂₅₄ showed a trend of increasing first and then decreasing. FTIR showed that free amino acids and soluble sugars mainly released in the early stage, protein, starch-like carbohydrates, lipids and other easily degradable components mainly released in the middle stage, humus mainly formed in the later stage. 3D-EEM showed that DOM were first converted to fulvic acid-like, followed by further formation of humic acid-like. The research showed that multispectral techniques could be used to analyze the spectral characteristics and fluorescence components of straw-derived DOM.

Keywords: dissolved organic matter; decomposition; maize straw; spectral analysis

欢迎投稿