

# 土壤水溶性有机物的紫外光谱 特征及地域分异\*

张甲<sup>†</sup> 曹军 陶澍<sup>‡</sup>

(北京大学城市与环境学系地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

**摘要** 测定了中国中东部地区 17 种土类 45 个样点近表层 10 cm 土样中水溶性有机物的紫外光谱和分子量分布特征, 同时测定部分样品富里酸的相应特征。在此基础上比较和分析水溶性有机物与富里酸紫外光谱特征的差异, 紫外光谱特征与样品平均分子量分布的关系及其地域分异规律。结果表明土壤水溶性有机物和富啡酸具有相似的紫外光谱特征; WSOC 样品紫外/可见光比值与其平均分子量负相关, 而 WSOC 单位浓度的紫外吸收值则与平均分子量正相关。研究区水溶性有机物的单位浓度紫外吸收值具有明显的自北向南和自东向西递降的趋势, 从根本上受制于水热条件的 WSOC 分子量分布可能是影响样品紫外特征地域分异的主要因素。

**关键词** 土壤, 水溶性有机物, 紫外, 分子量, 地域分异

**中图分类号** O657.32

土壤水溶性有机碳 (WSOC) 指在室温及天然 pH 条件下土壤中能溶于水相的有机组分<sup>[1]</sup>。研究表明 WSOC 对土壤和地表水体中微量无机和有机污染物的迁移活性<sup>[2,3]</sup>以及天然水的卤代活性有重要影响<sup>[4]</sup>。近年来, 随着对越来越多出现在土壤和地表水体中污染物的关注, 有关 WSOC 特性和环境行为的研究已成为相关领域的研究重点。土壤、地表水体及海水中天然有机物的紫外 ABS 曲线特征、单位浓度的吸收值<sup>[5]</sup>以及特定波长 ABS 之间的比值等<sup>[6]</sup>对其来源和宏观结构具有指示作用。尽管紫外光谱特征不能如核磁共振那样明确提供样品的官能团组成, 但它具有灵敏度高、需要的样品量少、样品不需特殊分离等优点, 为研究天然有机物的来源、宏观特征以及样品之间特征的差异提供了快捷和便利的方法。

紫外光谱特征多用于对腐殖酸样品的研究, 尤其常用于浓度监测<sup>[5]</sup>, 而在 WSOC 的研究中应用较少。WSOC 的分子量分布存在明显的地域分异<sup>[7]</sup>, 天然有机物组成和分子量分布与样品的光谱特征有直接联系, 因此其光谱也可能存在地域分异。本研究测定了我国中—东部地区土壤 A 层 WSOC 的紫外光谱与分子量分布特征, 旨在探讨 WSOC 紫外光谱与分子量分布之间的关系和地域分异特性。同时比较部分土样 WSOC 和富啡酸 (FA) 的相关特征。

## 1 研究方法

### 1.1 样品采集与保存

综合考虑样点的空间分布和土壤类型的代表性, 自 1998 年 7 月下旬至 2000 年 12 月下旬, 在中国中部和东部地区采集了分属 17 种土类的 45 个样点表层 10 cm 的土样。采样的位置均选择在远离市区和农田等平缓的坡地; 采样前清除地表的枯枝落叶; 采样时机避开降水等特殊天气过程或在降水后三天进行<sup>[8]</sup>。野外采集的土样用塑料袋密封, 运回室内后立即分析或置于 4℃ 的条件保存。图 1 为采样点分布图。

### 1.2 样品提取与测定

将蒸馏水和土样以 2:1 的比例混合后连续振荡 5 h 后离心 10 min ( $4\ 000\ r\ min^{-1}$ ), 上清液通过 0.45  $\mu m$  滤膜后作为 WSOC 待测样品。用 0.1 mol L<sup>-1</sup> 焦磷酸钠和 0.1 mol L<sup>-1</sup> 氢氧化钠混合提取液提取腐殖酸, 用

\* 国家自然科学基金项目 (批准号 49525102) 资助

† 现工作单位: 中国科学院地理科学与资源研究所资源与环境信息系统国家重点实验室, 北京 100101

‡ 通信联系人

收稿日期: 2001-01-16; 收到修改稿日期: 2001-12-24

0.5 mol L<sup>-1</sup> 硫酸分离腐殖酸得到 FA 后用 0.1 mol L<sup>-1</sup> 氢氧化钠将 pH 调至 7.0<sup>[9]</sup>。

用 UNICAM UV4-100 紫外-可见光光度计测定样品 190~600 nm 的 ABS 值;用 SHIMADZU TOC-5000A 有机碳分析仪测定样品有机碳;用凝胶色谱法测定样品分子量分布,因洗脱液的淋出体积和样品的相对平均分子量成反比,为便于表述,用洗脱液平均淋出体积的负数表示样品的相对平均分子量的相对大小<sup>[7]</sup>。由于浓缩可能导致 WSOC 絮凝和沉降等发生,pH 增加会引起 WSOC 的氧化和聚合反应<sup>[10,11]</sup>,为尽量保持样品的原始结构,本研究所有 WSOC 样品均未浓缩和 pH 调整。因 FA 在提取和分离过程中已经历强酸碱处理,所以将提取后的 FA 用 0.01 mol L<sup>-1</sup> 的氢氧化钠调为 7.0。WSOC 样品浓度在 2.64~36.75 mg L<sup>-1</sup> 之间,大部分处于土壤有机质紫外光谱测定最适宜的范围<sup>[12]</sup>。FA 浓度在 5.45~95.44 mg L<sup>-1</sup> 之间,对部分 FA 样品稀释 5 倍,以保持样品浓度和光密度值之间线性对应关系,保证样品之间的可比性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 WSOC 与 FA UV-VIS 光谱的一般特征

测定结果(图 2)表明大部分 WSOC 样品的 UV-VIS 吸收值均表现为随波长减小呈上升趋势,在波长 205 nm 附近有一个吸收峰,在 260 nm 左右有一吸收平台。FA 的光谱曲线与 WSOC 基本一致,大部分样品 FA 的峰位置在 205 nm 左右,部分样品峰位置在 195 nm 左右(其原因可能和样品的稀释有关),但 FA 光谱曲线的吸收平台不明显。

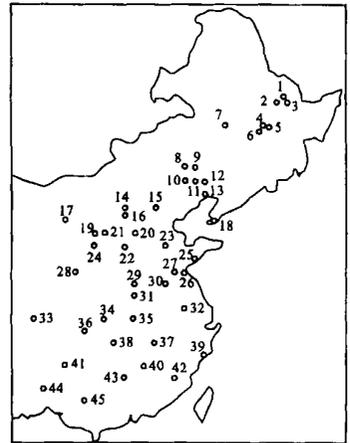


图 1 样点分布图

Fig. 1 Sampling location

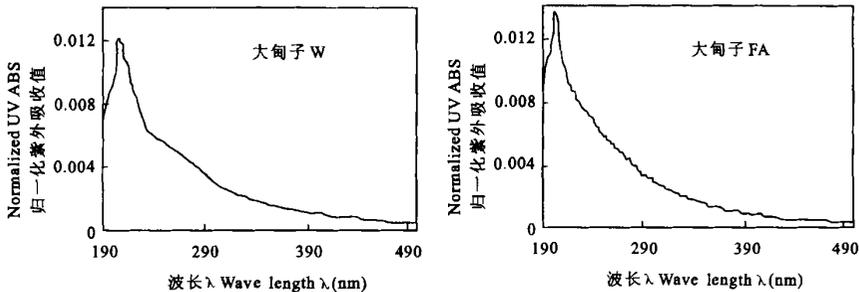


图 2 典型 WSOC(左)和 FA(右)紫外波长—光密度曲线

Fig. 2 Typical UV spectroscopy of WSOC (left) and FA (right)

目前,对 WSOC 紫外光谱特征的专门研究较少。Candler 研究了阿拉斯加 Fairbanks 地区土壤 B 层 WSOC 经凝胶色谱分离后各组分的 UV 谱线,发现各组分基本特征相似:UV-VIS 吸收值随波长减小而呈上升趋势,在 200 nm 左右有一吸收峰,在 260 nm 附近有一吸收平台<sup>[13]</sup>。本研究不同土类 WSOC 的紫外光谱与此非常相似。据对腐殖酸 UV-VIS 光谱特征的研究,腐殖酸的 UV-VIS 吸收值亦随波长减小呈上升趋势,并在 260 或 280 nm 附近有一平台<sup>[14]</sup>。Plechano 曾将其解释为腐殖酸中的木质素磺酸及其衍生物的吸收所致<sup>[15]</sup>,而 Sato 等则认为与腐殖酸 Pg 组分的存在有关。WSOC 与腐殖酸二者紫外光谱曲线特征的相似,表明腐殖酸是 WSOC 的主要来源,两者的整体结构特征相似。

### 2.2 WSOC 紫外光谱特征与分子量分布的关系

特定波长的紫外/可见(UV/VIS)吸收比常被用来指示腐殖酸的腐殖化、团聚化程度和分子量的大小,其中应用最广泛的是 E4/E6 (E465/E665)<sup>[12,16,17]</sup>、E2/E4 (E240/E420)<sup>[14]</sup>以及 E2/E3 (E250/E365)<sup>[18]</sup>。由于样品 WSOC 浓度较低,在 665 nm 处的吸收值过低,仪器本身的波动对 E4/E6 结果有较大的影响。

因此,选用 E2/E3 作为紫外/可见吸收比参数。单位浓度紫外光密度值 (E/TOC) 同样可用来指示天然有机物来源和结构的指标<sup>[5,14]</sup>。本研究中的所有样品在 240 nm 左右处有稳定的紫外吸收值且大多数在 0.4~1.0 之间,样品浓度和紫外吸收值具有较好的对应关系,因而选择 240 nm 处 E/TOC 值作研究指标。

测定结果表明 WSOC 的 E2/E3 值在 1.063 至 6.249 之间,平均值为 3.504; FA 的 E2/E3 值在 1.591 和 7.436 之间,均值为 4.737。用 Wilcoxon 成对数据加秩秩检验,二者在 0.011 水平显著,表明 WSOC 与 FA 的 E2/E3 值有显著差异。WSOC 之 E/TOC 值在 0.016 至 0.111 之间,均值为 0.052; FA 的 E/TOC 值在 0.028 至 0.102 之间,均值为 0.051。WSOC 紫外光谱特征与其分子量大小之间存在相关关系(图 3),计算 WSOC 的 E2/E3 和 E/TOC 值与其相对平均分子量的 Spearman 秩相关系数,相关系数分别为 -0.419 和 0.431,前者在 0.014 的水平显著,后者显著性水平为 0.013。

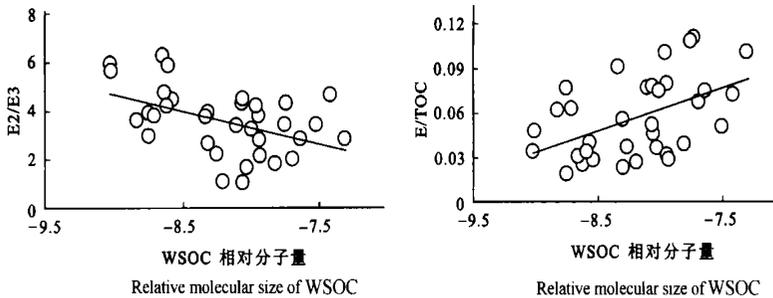


图 3 WSOC 紫外 E2/E3(左)、E/TOC(右)与其相对平均分子量的关系

Fig.3 Scatter plot of molecular weight of WSOC and E2/E3(left) and E/TOC(right)

计算 FA 的 E2/E3 和 E/TOC 与其相对平均分子量的非参数相关系数,结果分别为 -0.608 和 0.196。前者在 0.038 的水平显著,后者不显著,原因可能与 FA 样品数量较少有关;也可能是由于强酸碱提取过程中样品铁、铝氧化物含量的差异增加,从而影响分析结果<sup>[5,19]</sup>。确切的原因尚需进一步研究。

对天然有机物样品的分子结构或团聚化程度与其紫外光谱特征的关系尚未有一致认识。部分研究者认为土壤和水体中天然有机物 E4/E6、E2/E3 的比值与它们的团聚化程度或分子量成负相关关系<sup>[6,18]</sup>;亦有研究者认为 E4/E6 值与样品团聚化程度无关<sup>[12]</sup>或与分子大小正相关<sup>[19]</sup>。本研究的结果显示样品的相对平均分子量与紫外/可见光比值成负相关关系。文献中有关 E/TOC 值和样品分子量大小关系的研究相对较少。Ivansson 等曾用 420 nm 波长处 E/TOC 的比值研究瑞典北部海岸地区河水溶解性有机物(DOM)的季节变化,认为 E/TOC 值的变化与河水 DOM 中来自土壤中小分子量组分 WSOC 含量有关<sup>[5]</sup>;陶澍等人的研究表明芳构化程度较低的海水腐殖酸 E/TOC 的值较淡水腐殖酸的低<sup>[14]</sup>。本研究中来自土壤的 WSOC 相对平均分子量与其 E/TOC 的比值显著正相关,表明土壤 WSOC 的 E/TOC 值具有随分子量增大而增大的特征。

此外,前人研究亦表明 WSOC 的分子量分布范围和 FA 基本一致<sup>[6,20]</sup>。本研究中 WSOC 的 E2/E3 比值较 FA 显著偏低,且 E/TOC 值较大,显示 WSOC 的相对平均分子量较 FA 偏高。其原因可能与提取和分离富啡酸的过程中强酸碱对土壤有机分子结构的破坏有关<sup>[7]</sup>。

### 2.3 WSOC 紫外光谱特征的地域分异

土壤 WSOC 的分子量存在显著地域分异<sup>[7]</sup>,天然有机物的分子结构与光谱特征具有密切联系,因而 WSOC 的紫外光谱特征亦存在地域分异(图 4)。计算 WSOC 与 FA E2/E3 和 240 nm 波长处 E/TOC 值与样点经度和纬度的非参数相关系数。发现 WSOC 的 E2/E3 与经、纬度的相关系数分别为 -0.009 和 0.232,均不显著;而 E/TOC 与经、纬度的相关系数分别为 0.446 和 0.375。前者在 0.002 的水平显著,后者在 0.011 的水平显著。计算 FA 之 E2/E3 和 E/TOC 与样点经度、纬度的相关系数。两者均未达到 0.05 的显著性水平,其可能的原因包括样本数量较少、铁铝氧化物的影响较大以及土壤富啡酸光谱特征的差异本来就不明显有关<sup>[19,21]</sup>,具体原因仍需进一步研究。

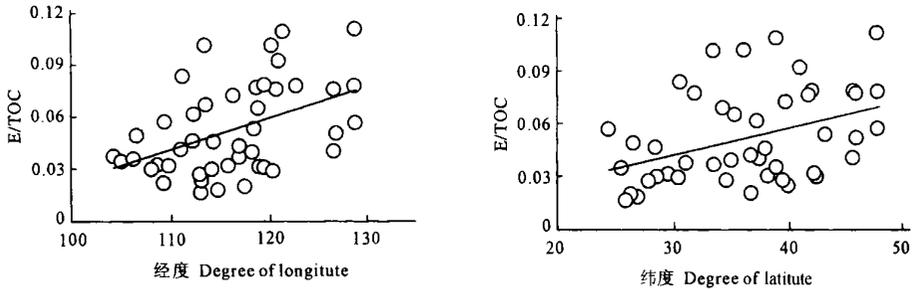


图4 WSOC E/TOC 随经度(左)和纬度(右)的变化

Fig. 4 Change of E/TOC of WSOC along longitude (left) and latitude (right)

WSOC 紫外 E/TOC 与样点经度和纬度的相关关系表明,研究区 WSOC 紫外光谱特征具有明显的自北向南和自东向西减小的趋势。由 2.2 WSOC 紫外光谱特征与其相对平均分子量的讨论知, E/TOC 的地域分异显示研究区 WSOC 相对平均分子量具有相似的分异规律。实际上本研究中 WSOC 样品相对平均分子量和样点经、纬度亦具有显著的正相关关系,表明样品的相对平均分子量对样品的紫外光谱特征有重要影响。但本研究中 E2/E3 的值没有表现出显著的地域分异特性,其原因尚需研究。

受季风气候影响,研究区气温和降水具有明显的自北向南升高和增加的趋势,而东西方向的变化稍不明显(降水和样点的经度无显著相关关系)。水热的分异导致研究区 WSOC 分子量分布亦呈地带分异的特性<sup>[7]</sup>。本研究中 WSOC 分子量与样点经度和纬度的相关系数分别为 0.443 和 0.652,分别在 0.008 和 0.000 的水平显著。由于 WSOC 的 E/TOC 比值与其分子量密切相关,因而 WSOC 分子量的地域分异使其 E/TOC 的值也表现出相似的分异规律。除样品分子量外,样品的 pH 也对紫外吸收值有影响,但其影响主要表现在波长大于 360 nm 的部分<sup>[12]</sup>。由于本研究计算 E/TCO 的值时采用 240 nm 波长的吸收值,故 pH 的影响可忽略。以 pH 为固定因子,计算 WSOC 分子量与其 E/TOC 的相关系数,为 0.403,仅比两者的二元相关系数小 0.28,但仍在 0.010 的水平显著,也说明 pH 的影响可忽略。

### 3 结 论

我国中东部地区土壤近地表层(0~10 cm) WSOC 与 FA 的紫外光谱特征十分相似,表明两者具有相似的结构和组成;样品 WSOC 的 E2/E3 值与平均分子量显著负相关,而 E/TOC 的值则与相对平均分子量正相关。与 WSOC 平均分子量的分异规律相似,研究区 E/TOC 的值具有明显的自北向南和自东向西递减的趋势。FA 的 E/TOC 比值与其分子量分布的关系及地域分异不明显,原因尚待研究。研究区水热的地域分异导致的 WSOC 分子量的地域分异可能是其紫外光谱特征地域分异的主要因素。

### 参考文献

1. Tao S, Lin B. Water soluble organic matter in soil and sediment. *Water Research*, 2000, 34: 1751~1755
2. Donald R G, Anderson D W, Stewart J W B. Potential role of dissolved organic carbon in phosphorus transport in forested soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, 57: 1611~1618
3. Magee B R, Llon L W, Lemley A T. Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 25: 323~331
4. Schnoor J L, Nitzsche J L, Lucas R D, *et al.* Trihalomethane yields as a function of precursor molecular weight. *Environ. Sci. Technol.*, 1979, 13: 1134~1138
5. Ivarsson H, Jansson M. Temporal variations in the concentration and character of dissolved organic matter in a highly colored stream in the coastal zone of Northern Sweden. *Arch. Hydrobiol.*, 1994, 132: 45~55
6. Wang F L, Bettany J R. Influence of freeze-thaw and flooding on the loss of soluble organic carbon and carbon dioxide from soil. *J. Environ. Qual.*, 1993, 22: 709~714
7. 张甲, 陶澍, 曹军. 土壤水溶性有机物分子量分布的空间结构特征. *地理研究*, 2001, 20(1): 76~82

8. 张甲, 陶澍, 曹军. 土壤中水溶性有机碳测定中的样品保存与前处理方法. 土壤通报, 2000, 34(1): 174~ 176
9. 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 136~ 149
10. Gjessing E T. Use of 'Sephadex' gel for the estimation of molecular weight of humic substances in natural water. Nature, 1965, 208: 1 091~ 1 092
11. Buffle J, Deladoey P, Haerdi W. The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters. Analytic Chimica Acta, 1978, 101: 339~ 357
12. Baes A U, Bloom P R. Fulvic acid ultraviolet-visible spectra: Influence of solvent and pH. Soil Sci. Soc. Am. J., 1990, 54: 1 248~ 1 254
13. Candler R, Van cleve K. A comparison of aqueous extracts from the B horizon of a birch and Aspen forest in interior Alaska. Soil Sci., 1982, 134: 176~ 180
14. 陶澍, 崔军, 张朝生. 水生腐殖酸的可见-紫外光谱特征. 地理学报, 1990, 45(4): 484~ 489
15. Plechanov B, Dyrssen J D, In Christman R F. eds. Aquatic and Terrestrial Humic Materials, Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sci., 1980. 387~ 405
16. Gressel N, McGrath A E, McColl J G, *et al.* Spectroscopy of aqueous extracts of forest litter. I. Suitability of methods. Soil Sci. Soc. Am. J., 1995, 59: 1 715~ 1 723
17. Gressel N, McColl J G, Powers R F, *et al.* Spectroscopy of aqueous extracts of forest litter. II. Effects of management practices. Soil Sci. Soc. Am. J., 1995, 59: 1 723~ 1 731
18. De Haan H. Use of ultraviolet spectroscopy, gel filtration, pyrolysis/mass spectrometry and numbers of benzate-metabolizing bacteria in the study of humification and degradation of aquatic organic matter. In: Christman R F, Gjessing. ed. Aquatic and Terrestrial Humic Materials. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 1983. 165~ 182
19. Moore T R. Spectrophotometric determination of dissolved organic carbon in peat waters. Soil Sci. Soc. Am. J., 1985, 49: 150~ 159
20. Madhun Y A, Young J L, Freed V H. Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soil. J. Environ. Qual., 1986, 15: 64~ 68
21. Kononova A M M. Soil Organic Matter. Oxford: Pergamon Press, 1966. 40~ 41

## SPATIAL VARIATION OF UV-VIS SPECTROSCOPY OF WATER SOLUBLE ORGANIC CARBON IN EASTERN CHINA

Zhang Jia-shen Cao Jun Tao Shu

(Department of Urban and Environmental Sciences, LESP-MOE, Peking University, Beijing 100871, China)

### Summary

UV-VIS spectroscopy and molecular size distribution of water soluble organic carbon (WSOC) of 45 soil samples collected from the eastern part of China were determined. Correlation between relative molecular size of WSOC and ratio of absorbance at 250 nm and 365 nm (E2/E3) together with UV absorbance intensity per unit carbon at 240 nm (E/TOC) were calculated. Also, same analyses were performed on fulvic acids extracted from part of the soil samples. It was found that there was a significant negative correlation between E2/E3 and molecular size of WSOC, while a significant positive correlation existed between E/TOC and molecular size of WSOC, which means that E2/E3 and E/TOC could be used to study molecular size distribution of WSOC. But no similar relationships were found for fulvic acids. The reason for it needs to investigate further. It was also found that E/TOC showed a decreasing tendency from north to south and east to west in the studied area. Climate, mainly the temperature and precipitation was thought to play an important role on spatial variation of UV-VIS of WSOC.

**Key words** Soil, Water soluble organic carbon, UV, Molecular size, Spatial variation