

吴东明, 邓 晓, 李 怡, 等. 土壤溶解性有机质的提取与特性分析研究进展[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(3): 6–11.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.03.002

土壤溶解性有机质的提取与特性分析研究进展

吴东明^{1,2}, 邓 晓^{1,2}, 李 怡^{1,2}, 陈耀华³, 武春媛^{1,2}

(1. 中国热带农业科学院环境与植物保护研究所, 海南海口 570100; 2. 农业部儋州农业环境科学观测实验站, 海南儋州 571737;
3. 海南省农业信贷担保有限责任公司, 海南海口 570105)

摘要:溶解性有机质(DOM)在土壤中具有重要的生态环境意义,对 DOM 的正确提取、表征是认识 DOM 生态环境意义的重要基础。因此,本文介绍了水提法、盐提法、酸提法、碱提法提取土壤 DOM 的优缺点,分析了离子类型、离子浓度、pH 值、浸提时间与温度、水土比、土壤含水量等因素对 DOM 提取效率和物质组成的影响。综述了元素分析技术、光谱技术、色谱技术、质谱技术、电化学技术、显微镜技术在 DOM 极性、分子量、疏水性、芳香性、官能团、氧化还原性、物质组成、微观形态等方面的表征应用及优缺点,并指出了将土壤 DOM 提取技术与表征技术有机统一起来,大力发展新技术、原位表征技术、多技术联用以及技术与数学模型、计量化学联用是增强对土壤 DOM 认识的重要发展方向。

关键词:土壤溶解性有机质;提取;表征;化学性质;物质组成

中图分类号: S153.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)03-0006-05

溶解性有机质(DOM)泛指能溶于酸、碱、水,过 0.45 μm 滤膜的有机质,是一类既含有糖类、有机酸、蛋白质等亲水性物质,也含有腐殖酸、脂类等疏水性物质的混合物^[1-3]。DOM 生物化学活性较强,具有重要的生态环境效应,是土壤有机质中最活跃、最重要的部分。近年来,已成为环境学、土壤学的研究热点。土壤 DOM 不仅影响土壤矿物风化等成土过程,参与碳、氮、磷循环以及温室气体排放等地球化学过程,更直接影响着污染物在土壤中的溶解与沉淀、吸附与解吸、络合与解离、氧化与还原等环境行为^[2-4]。DOM 的环境效应与其性质/组成密切相关。小分子、亲水性 DOM 更具生物有效性,能为微生物的生长代谢提供营养物质^[5-7];大分子、疏水性 DOM 与疏水性有机污染物的结合能力更强^[2];亲水官能团(如羧基、氨基)丰富的 DOM 对重金属的络合能力较强^[8-9]。因此,理解 DOM 的物质特性、结构组成,是认识 DOM 生态环境效应的重要前提。目前,关于 DOM 性质、组分的表征已经逐渐发展出了光谱、色谱、能谱、质谱等多种表征技术^[10-11]。然而表征的正确与否除了与技术或技术参数的选择有关之外,还与 DOM 的基质环境有关,如 DOM 中的无机杂质、pH 值均能影响 DOM 表征的准确性^[12-13]。而提取出来 DOM 的基质环境又取决于提取方法的选择。土壤 DOM 提取方法不同,DOM 中的杂质含量、基质环境皆不同。此外,DOM 提取方法的选择还直接决定了 DOM 是否能被完全提取、是否能

反映 DOM 在土壤中的原本性状^[14-16]。因此,DOM 的提取与表征十分重要,关系到对土壤 DOM 的正确认识。本文就 DOM 的提取与表征技术进行综述。

1 DOM 的提取

土壤 DOM 的正确提取是反映 DOM 真实性状和后续表征研究的基础。理想的 DOM 提取方法应具有操作简单、不改变原本性状、无机杂质少、不影响后续表征、适用性广等优点。

1.1 提取方法

按照提取设备划分,土壤 DOM 的提取多采用振荡提取法,搅拌提取法、超声提取法使用较少。振荡提取法虽然提取时间较长(需 0.5~24.0 h),但因设备普及度高、操作简便、一次性制备量大而广受欢迎。

按照浸提溶剂划分,土壤 DOM 的提取主要以水为基质,根据添加的不同物质(盐、酸、碱)或不添加任何物质,划分为水提法(蒸馏水浸提法)、盐提法、酸提法、碱提法^[17]。DOM 既包含腐殖酸、富里酸等腐殖质类物质,也包含氨基酸、糖类、脂类、芳香酸、烃类等其他有机质^[3,6-7,17]。酸提法、碱提法主要用于腐殖酸、富里酸等部分 DOM 组分的提取,因其提取过程通常伴随着中和反应、矿物溶解等副反应的发生,被认为不能反映 DOM 的真实性状^[3,17]。同时,酸、碱的介入,也会使 DOM 溶液发生絮凝、荧光淬灭等物理化学性质变化^[12-13],进而影响后续的表征研究。盐提法和水提法主要用于 DOM 总组分的提取,能较全面反映 DOM 的物质组成,然而它们也各有缺点。水提法容易导致土壤黏粒分散而难获得可供分析的清澈溶液^[18];盐提法由于引入了外来离子而不利于以 DOM 作为试验材料的后续试验开展。因此,在研究 DOM 的碳、氮、硫循环等生物地球化学过程时,大多使用盐提法;在研究 DOM 参与污染物环境行为过程时,大多采用水提法。尽管如此,因土壤理化性质不同、研究者目的不同,DOM 提取所采用

收稿日期:2018-09-21

基金项目:海南省重大科技计划(编号:ZDKJ2017002);中国热带农业科学院环境与植物保护研究所自主选题项目(编号:hzszy2018004);国家自然科学基金(编号:41371465)。

作者简介:吴东明(1991—),男,广东湛江人,硕士,研究实习员,从事土壤有机化学与污染物环境行为研究。E-mail: wudomy@126.com。

通信作者:武春媛,博士,研究员,从事土壤有机污染控制研究。
E-mail: cywu@catas.cn。

的浸提剂、提取时间、离子强度、水土比、土壤粒径、浸提温度等有较大不同,这使得不同数据间可能缺乏可比性(将在以下影响因素中详细论述这一点)。因此,针对不同类型土壤,建立统一的 DOM 提取方法十分必要。

1.2 影响因素

1.2.1 浸提剂的离子类型和离子浓度

土壤 DOM 的提取量、组分与浸提溶剂的离子类型和浓度密切相关。盐提法的本质是通过添加外源离子,增强溶液中电解质与土壤中 DOM 的配体交换作用,减少 DOM 与土壤矿物吸附作用力而使 DOM 解离出来。通常使用的溶剂有 K_2SO_4 、 KCl 、 $CaCl_2$, 浓度在 0.01 ~ 2.00 mol/L 之间。大多研究表明,在相同的离子浓度下,对土壤 DOM 的提取量为 $K_2SO_4 > KCl > CaCl_2 > H_2O$ ^[15,18~20],而随着离子浓度升高,DOM 提取量呈现出先增加后减少的趋势,主要是由于当离子浓度过高时,会使土壤胶体发生絮凝而使 DOM 被再吸附。也有研究表明,对于地中海变性土、德国森林矿物层土壤,蒸馏水提取得到的 DOM 量比 K_2SO_4 、 $CaCl_2$ 高^[14,16],这可能是由于不同离子对 DOM 的提取量因土壤类型而异。

浸提溶剂对 DOM 物质组成也有较大的影响^[14]。王贵胤等认为, KCl 能浸提出更多微生物源 DOM, $CaCl_2$ 难以浸提出高缩合的 DOM 组分^[18]。Zheng 等发现,采用 K_2SO_4 浸提法从亚热带农业土壤提取得到的 DOM 含量更高、组分更复杂、疏水性更大、芳香性更低,水提法则相反^[15]。Provenzano 等研究表明,盐提 DOM 含有更多的 O—H、酰胺物质的 C=O、芳香性的 C—O 和 C=C;水提 DOM 的含量更高、无机杂质多,并含有更多的多糖 C—O 和硅酸盐 Si—O^[16]。不同浸提剂提取的 DOM 组分有较大差异,是否可用多种浸提剂联合浸提或分级浸提,互相补充,值得思考。

1.2.2 浸提剂的 pH 值

浸提剂的 pH 值对土壤 DOM 的提取也有较大影响。用于调节浸提剂 pH 值的物质主要有 HCl 、 $NaOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 等^[21]。通常浸提剂 pH 值在 2 ~ 8 范围内,随 pH 值增加,DOM 提取量呈现出快速增加的指数函数趋势,并且 DOM 所含的疏水组分比例也增加^[3,19],这是因为土壤中的腐殖酸类物质溶于碱而不溶于酸,当浸提剂 pH 值升高时,将有更多的腐殖酸类物质溶出。此外,相同 pH 值条件下, $NaOH$ 对 DOM 的提取效率远大于 $Ca(OH)_2$,因为土壤中的酸性有机组分在一价阳离子的碱性溶液中更容易转化成离子或溶解态形式而提高 DOM 的溶出量;而多价的阳离子则易与 DOM 形成络合物或发生离子桥架作用,导致 DOM 在土壤中发生再吸附现象,最终减少了 DOM 的提取量^[21]。

1.2.3 浸提时间与温度

浸提时间也是影响土壤 DOM 提取的一个重要因素。土壤 DOM 的提取量随浸提时间的增加而增加,最后趋于平衡,符合一级动力学模型^[22]。不同学者在提取 DOM 时采用的浸提时间有较大的差异,短的只有 30 s,长的可达 24 h,这一方面与研究者的研究目的有关,另一方面与土壤的理化性质有关。不同土壤中的 DOM 量和对 DOM 的吸附作用差别大,这导致 DOM 的释放速度存在差异。有机质可与铁氧化物、铝氧化物等土壤矿物发生不会可逆的化学吸附而难以解吸出来。研究表明,中国棕壤、褐壤需 5 h 才能浸出平衡,红壤水稻土、紫色土的最佳浸提时间是 30 min^[18~19]。因浸提时间过长会导致 DOM 被内源微生物降

解,研究中的浸提时间大多不超过 24 h。

浸提时间与浸提温度也密切相关^[22]。Chantigny 等研究表明,DOM 在 20 ℃ 条件下浸提 1 h 即达到浸提平衡,而在 80 ℃ 条件下浸提 4 h 时还在缓慢释放。随着浸提的进行,80 ℃ 条件下 DOM 中的有机碳、有机氮、糖类、酚类、铵态氮、硝态氮等物质含量呈现出逐渐增加的趋势,相反,20 ℃ 条件下的糖类物质、无机氮含量在浸提 1 h 后逐渐被微生物分解利用而减少^[7]。Jones 等发现,温度对 DOM 的提取组分有一定的影响,20 ℃ 条件下 DOM(KCl 浸提)中的有机氮、游离氨基酸含量明显比 2 ℃ 条件下的多^[20]。

1.2.4 其他因素

1.2.4.1 水土比

李忠佩等研究表明,在水土比为 0.5 ~ 10.0 之间,随着水土比的增大,DOM 的浸出量逐渐增加,并符合一元一次线性方程^[19]。但也有研究表明,DOM 的浸出量随着水土比的增加而呈现出先增加后减少的趋势,其中最佳水土比为 5 : 1^[20]。

1.2.4.2 土壤含水量

DOM 的提取量随着土壤含水量的降低而显著降低,特别是完全风干的土样,甚至比鲜样中 DOM 提取量低 60.2%^[19,23]。但也有一些研究表明,土壤经风干后,DOM 的提取量增加^[21]。原因是风干会打断有机质间的氢键结合,可杀死土壤中的微生物而提高 DOM 的浸出量;并且风干土壤会使有机质发生凝聚收缩,破坏土壤矿物对有机质的吸附作用而使一些低分子的富里酸类物质溶出^[21]。目前,关于土壤含水量对 DOM 提取的影响还没形成统一的看法。

1.2.4.3 浸提液含氧状况

厌氧与好氧条件下提取的 DOM 也有较大差别。厌氧条件下提取出的 DOM 含更多的乙酸、甲酸、乳酸等低分子亲水性物质,而好氧条件下浸提的 DOM 则有一些挥发性有机酸损失^[17]。

1.2.4.4 土壤过筛粒径

土壤过筛粒径越小,则 DOM 提取量越大。但当土壤过筛粒径 > 5 mm 时,与原状土壤差别不大^[20]。

2 DOM 的性质表征

DOM 的性质决定着 DOM 的环境效应^[1~2,5,21~22,24~25]。理解 DOM 与地球化学元素、污染物相互作用关系的关键在于认识 DOM 性质特征和结构组成^[10]。疏水性、芳香性、分子量、官能团、极性、物质组成、氧化还原性、微观形态特性等都是 DOM 重要的性质^[2,10,26~27]。与水中 DOM 的表征方法发展历程相似,围绕这些性质,土壤 DOM 的表征经历了化学分析、光谱、色谱、能谱、质谱等多种表征技术,并逐渐发展出表征技术与数学模型、计量化学联合分析以及多技术串联使用等多种应用方案,如三维荧光光谱与平行因子法的联合应用、傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)或凝胶色谱与二维相关分析方法的联合应用、FT-ICR-MS 与核磁共振的技术串联分析,这些都有助于对 DOM 组分的深度解析^[10~11,28~30]。其中,光谱技术因操作简便以及可获知 DOM 芳香性、分子量、腐殖化指数、荧光组分、分子空间构型等多种信息而被广泛使用;质谱技术因对 DOM 的分子结构、物质组成解析能力较强而备受关注。

2.1 极性

极性是 DOM 极为重要的一个性质,常用于揭示 DOM 与污染物的结合机制^[29]。DOM 极性分析的方法主要 3 种:(1)元素分析法,主要通过 DOM 中的元素比来分析 DOM 的极性,(O + C)/N 越大,极性越大。该方法因操作简单、计算简便而被广泛使用。但 DOM 是一个复杂的混合物,该方法将 DOM 看作一个整体,求得的只是 DOM 中各组分极性的平均值,而得不到 DOM 中不同组分的极性大小。(2)树脂分离法,该方法利用不同 pH 值条件下 DOM 组分在 XAD 树脂柱上的保留情况,分离获得 DOM 中亲水性与疏水性组分的百分比^[31]。通常疏水性越大,极性越小。然而,并不是所有亲水性物质都不能吸附于 XAD 柱上,一些过渡性亲水性物质也有可能吸附于柱上,这使得获得的疏水性组分偏大^[32]。该方法耗时耗力,很少用于极性分析,更多用于 DOM 极性、电荷特性组分的分离与制备,以作试验材料使用。(3)反相色谱法,该方法通过液相色谱连接二极管(PDA)或荧光检测器(FLD)捕获 DOM 中的物质信号,根据 DOM 各组分在 C18 反相柱上的保留时间比较物质的极性^[29,32],通常保留时间越短,极性越大。与元素分析法、树脂分离法相比,该方法一个突出的优点是可更详细获得 DOM 中各物质组分的极性特征。但即便如此,因 DOM 组分复杂,DOM 中的个别组分难免会出现峰图重叠的现象,有时还须结合二维相关分析技术的同步映射、异步映射图谱联合分析^[11,29,33]。

2.2 分子量

分子量也是 DOM 的一个重要性质。分子量小的物质主要包括氨基酸、脂肪酸、芳香酸等;分子量大的物质包括富里酸、胡敏酸等^[29]。分子量的表征方法主要有膜分离法、紫外光谱法、凝胶色谱法。(1)膜分离法主要包括超滤和膜透析 2 种技术,通过使 DOM 穿过不同孔径大小的膜而获得 DOM 在不同分子范围的分布情况。常用的 2 种膜孔规格有 100、1 000 Da,划分低、中、高 3 个分子量尺度。该方法操作简单、成本低,并可制得大量不同分子质量的 DOM 组分用于后续的试验。但回收率低,结果有偏差,并且可获知分子量信息有限^[1,10]。(2)紫外光谱法操作简单,紫外光谱中的 SUV A_{280} 、SUV A_{260} 、 A_{250}/A_{365} 、 $S_{(275-295)}/S_{(350-400)}$ 等特征参数常被用来定性比较 DOM 的分子量大小。但该方法易受 DOM 的无机组分干扰,准确度不高^[12,34]。(3)凝胶色谱法以尺寸排阻色谱系统(HPLC - SEC)作为 DOM 复合组分的分离技术,通过 PDA、有机碳(TOC)、FLD 捕获信号,再用聚磺苯乙烯(PSS)、聚环氧乙烷等标准物进行校正,进而获得 DOM 的分子量分布图^[12]。PSS 因其洗脱谱图与 DOM 相似、紫外吸收强,是目前最常用的分子量校正物^[11]。与其他 2 种方法相比,凝胶色谱法精密度高、可获知分子量信息详尽,但仪器昂贵,普及度不高。

2.3 疏水性、芳香性

疏水性、芳香性是定性描述 DOM 极其重要的表征指标^[1-2,5,35]。通常 DOM 疏水性越大、芳香性越强,意味着其与疏水性有机污染物的结合能力越强^[2,35]。DOM 的疏水性、芳香性表征方法有 3 种。(1)光谱法。包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振。红外光谱、核磁共振主要通过其芳香性特征峰判断芳香性,如 1 670 ~ 1 500 cm^{-1} (红外光谱,IR)、110 ~

165 ppm(碳谱核磁共振,¹³C - NMR)、6.3 ~ 10.0 ppm(氢谱核磁共振,¹H - NMR)。紫外光谱则通过其特征参数 SUV A_{245} 、SUV A_{280} 、 A_{465}/A_{665} 示征 DOM 的疏水性、芳香性^[7,9-10],常用于定性分析。但此方法的表征结果不一定准确,如一些烷类物质及其衍生物也是芳香性物质,但在 280 nm 处没有紫外吸收,这时用紫外光谱就不能准确表征 DOM 的芳香性^[32]。(2)XAD 树脂分离法。与 DOM 的极性分析类似,该方法通过 XAD 树脂分离亲水性、疏水性物质,获得 DOM 的疏水性物质比例,并制得不同亲水性、疏水性、电荷特性的 DOM 组分^[35]。(3)辛醇 - 水系数法。这是物质疏水性测定的标准方法,通过评估平衡时 DOM 在辛醇相和水相中分配比例而获得物质的疏水性^[32]。此外,元素分析中的 C/H 也能描述 DOM 的芳香性。

2.4 官能团组成

DOM 的官能团表征方法主要有酸碱滴定法和光谱法。酸碱滴定法是先用餐将 DOM 溶液调 pH 值至 3,再用碱滴定 DOM 溶液至 pH 值为 10。滴定过程中 pH 值由 3 增加至 8 所消耗的碱被认为等当量于 DOM 中的羧基量;pH 值由 8 到 10 消耗的碱被认为等当量于 DOM 中酚羟基量^[33]。光谱技术是 DOM 官能团表征最常用的方法,具有可获知信息量大、操作简单等特点。紫外光谱中特征参数 A_{253}/A_{203} 大,表明 DOM 芳香环上取代基中羧基、酯类、羰基、羟基等含量多,否则为脂肪烷^[6,9]。红外光谱也是 DOM 的常用官能团表征方法,如 3 500 ~ 3 200、3 000 ~ 2 850、2 260 ~ 2 100、1 900 ~ 1 670、1 670 ~ 1 500 cm^{-1} 分别为羧基、甲基(或亚甲基)、羰基、酰胺基、芳香基的特征吸收峰波数^[8]。碳谱或氢谱核磁共振技术也能反映 DOM 官能团组成(表 1、表 2)^[11],2 种核磁共振技术示征的官能团类别差别较大,有较强的互补性。不同的是碳谱的灵敏度更高、可解析的官能团更多^[10]。

表 1 ¹³C 谱 NMR 特征吸收峰解析

相对化学位移 (ppm)	示征官能团	示征物质
0 ~ 45	CH _x	脂肪烃上的碳
45 ~ 60	CH ₃ —O	
60 ~ 90	HCOH	杂脂肪族(含氧)上的碳
90 ~ 110	O—C—O	醛基上的碳
110 ~ 140	C = C/Ar—C	芳香烃上的碳
140 ~ 165	Ar—O	
165 ~ 190	COO/CON	羧基上的碳
190 ~ 220	C = O	羰基上的碳

2.5 物质组成

DOM 是一种非常复杂的有机质混合物,对 DOM 组分的全面解析一直是人们努力的方向^[10-11,36]。传统的 DOM 物质表征方法主要是滴定法、比色法等,并且主要针对小分子物质,如采用磷钼酸 - 磷钨酸盐比色法测定酚酸类物质、蒽酮比色法测定糖类物质。后来逐渐发展到光谱技术、色谱技术、质谱技术、技术联用。如紫外光谱中的 A_{250}/A_{365} 或 $A_{300}/A_{400} < 3.5$,说明 DOM 腐殖酸组分中以胡敏酸类物质为主,否则为富里酸类物质^[6]。三维荧光光谱可通过不同激发波长、发射波长下的特征荧光峰示征 DOM 中类腐殖酸物质、类富里酸物质、类蛋白质物质^[37]。可根据 DOM 红外光谱图上的各个红外

表 2 ¹H 谱 NMR 特征吸收峰解析

相对化学位移 (ppm)	示征官能团	示征物质
0 ~ 1.8	C—H	脂肪烃上的氢
1.8 ~ 3.3	H—C—C	羰基、羧基、酯、氨基上 α 位碳氢和芳香烃支链碳上的氢
3.3 ~ 6.3	H—C—O	羟基、酯和醚连接氧的碳上的氢和连接氧或氮上的烃基上的氢
6.3 ~ 10.0	H—Ar	芳香氢如烯烃、芳香烃上的氢、醌、酚和含氧杂芳香烃上的氢

吸收峰联合推断 DOM 组分^[9-11]。核磁共振技术可通过 DOM 在碳谱、氢谱上的化学位移等参数获取 DOM 的碳组分、氢组分信息^[10-11]。光谱技术是目前较为常用的一种手段,并在水体 DOM 的研究中发展出了原位/实时表征技术^[10],然而因 DOM 组分复杂,光谱技术存在着光谱重叠的问题,这时需通过反相(RP)或正相(HILIC)固相萃取技术将 DOM 组分进行预分离才能有效表征^[10,29]。

质谱也是 DOM 组成分析的重要方法,通常与色谱分离技术联用。利用得到的色谱信息(如保留时间)、质谱信息(如质荷比),匹配对应的数据库则可得到大量的物质组分信息。常用的质谱技术有气-质、液-质、飞行质谱、傅里叶变换离子回旋共振质谱^[10-11]。气-质主要针对分子量小、沸点低、易气化的 DOM 组分,如烷烃、酯类、有机酸、有机胺等,而与热裂解器串联也可用于分子量大、难挥发物质的分析^[33]。液-质则更适合高沸点、不易气化、热不稳定的 DOM 组分^[36]。FT-ICR-MS 则是当前最高端的高分辨质谱,分辨率可达 10⁻⁶,能观察到 DOM 的大部分个体组分^[10]。利用 Van Krevelen 图、Kendrick 质量亏损图、双键等价值图更能直观反映 DOM 的化学组成^[11]。此外,为解析 DOM 中的某一类组分,通常质谱技术也会结合 DOM 衍生化预处理进行。如硼氢化物衍生化结合 FT-ICR 可探究 DOM 中的醛类、酮类物质^[38]。尽管质谱技术对 DOM 组分的解析拥有其他技术无法比拟的优势,然而它的结果是基于离子碎片的经验式推导而得到的组分信息,不一定准确,还需要结合其他技术(如 NMR)联合验证。此外,DOM 的各组分间也可能存在着信号抑制作用,影响质谱的自我解析^[39]。

2.6 氧化还原性

氧化还原性也是土壤 DOM 一个重要的性质^[40-41],其检测方法通常有微生物法、化学法、电化学法 3 种。微生物法是在 DOM 存在条件下,以铁还原菌作为微生物穿梭体,加入电子供体(如蔗糖)或电子受体(如铁氧化物),评价整个过程的物质转化、电子转移情况,从而获得 DOM 的氧化还原性信息。化学法以还原剂作为电子供体,氧化剂作为电子受体研究 DOM 的氧化还原性。如 Na₂S₂O₄、Zn 常用来研究 DOM 的电子接受能力,铁氧化物用于研究 DOM 的电子供给能力^[42]。因传统的化学法、微生物法操作繁琐、精确度低、反应时间长、有副反应发生,近年来逐渐发展出了电化学分析方法。它以电化学工作站为依托,以库仑安培法(CA)、循环伏安法(CVs)、电位跃阶法为研究方法,可全面获知 DOM 的电子供、受能力以及氧化还原可逆性、电子循环能力等信息,深受广大学者的喜爱^[40-43]。研究表明,DOM 电子供、受能力的最佳电位为 -0.6、0.5 V^[24],最佳溶剂为有机相^[27]。电化学分析法的发展拓宽了 DOM 的研究内容,然而它反映的只是理论的氧化还原特性,脱离实际,且信号易受环境干扰^[44]。在 DOM

氧化还原特性研究中将电化学分析法和微生物方法联合分析,可使结果更准确。

2.7 微观形态

DOM 微观形态表征主要包括微观形貌特征和结构特征 2 个方面。微观形貌特征主要通过高分辨率显微镜技术如原子力显微镜、扫描隧道显微镜、透射电镜、荧光电镜等进行直接观测;比表面积、粒径、孔体积等微观结构特性主要通过比表面积仪、激光光散射仪等仪器进行检测^[11,35,45]。如 Yu 等以原子力显微镜研究小兴安岭海松土壤中的富里酸(FAs)微观形态,结果表明,不同土壤 FAs 异质性大,呈现出圆形、薄片形、椭圆形、锥形等多种形状的扁平颗粒状,直径在 50 ~ 500 nm 之间,并且 FAs 的直径随土壤深度增加而增加,但亲水性、疏水性 FAs 之间的直径差别不大^[45]。DOM 微观表征技术还可用于 DOM 与污染物、地球元素的作用机理解析,为 DOM 的环境效应提供更直观的证据。如 Alivio 等用高分辨透射电镜和扫描电镜观察到,相对于富里酸,腐殖酸(HA)作为还原剂能使 Ag-Au 纳米晶体的凝聚度更高^[46]。

3 结语

土壤 DOM 具有重要的环境效应。对 DOM 的正确提取与表征是理解 DOM 与地球化学元素、污染物相互作用关系的关键。当前,DOM 的提取方法是以水为基质,加入酸、碱、盐作为浸提溶剂。提取介质条件、土壤类型均是影响 DOM 提取的重要因素,针对不同类型土壤,建立统一的 DOM 提取方法仍十分必要。此外,目前 DOM 的提取方法均为一次提取法,不一定能将土壤 DOM 充分提取,是否需要发展多次浸提或多种浸提剂联合浸提、分级浸提有待进一步研究。DOM 的表征方法发展至今,已有光谱、色谱、质谱、显微镜技术、多技术联用、技术-模型联用等多种技术,基本上能满足 DOM 分子量、芳香性、官能团、氧化还原性、微观形态等性质的表征。但 DOM 组分复杂,各个体组分的表征信息可能存在相互干扰的现象。解决这个问题的关键在于:一是要发展出比固相萃取更优良的 DOM 组分分离技术;二是大力发展表征技术与数学模型、计量化学联合分析的方法,增强 DOM 组分的解析能力;三是要开发新技术,并进行多种技术串联分析。

DOM 的提取与表征是一个关联的体系,DOM 的正确提取与否直接关系到 DOM 的有效表征。然而目前 DOM 的提取技术与表征技术还处于割裂状态,没建立起 DOM 提取-表征的统一有机体系。因此,针对研究目的,建立起土壤 DOM 提取-表征的一体化技术十分必要。此外,发展原位表征技术也是解决这个问题的重要方向。目前,DOM 的原位表征技术仅在水体中得到一定的发展,在土壤领域还十分缺乏。

参考文献:

[1] Zsolnay A. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and

- functions[J]. *Geoderma*,2003,113(3/4):187–209.
- [2] 凌婉婷,徐建民,高彦征,等. 溶解性有机质对土壤中有机污染物环境行为的影响[J]. *应用生态学报*,2004,15(2):326–330.
 - [3] Herbert B E, Bertsch P M, Mcfee W W, et al. Characterization of dissolved and colloidal organic matter in soil solution; a review[J]. *Carbon Forms & Functions in Forest Soils*,1995(2):63–88.
 - [4] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils; a review[J]. *Soil Science*,2000,165(4):277–304.
 - [5] Bolan N S, Adriano D C, Kunhikrishnan A, et al. Dissolved organic matter; biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils[J]. *Advances in Agronomy*,2011,110:1–75.
 - [6] 闰金龙,江 韬,赵秀兰,等. 含生物质炭城市污泥堆肥中溶解性有机质的光谱特征[J]. *中国环境科学*,2014,34(2):459–465.
 - [7] Chantigny M H, Harrison – Kirk T, Curtin D, et al. Temperature and duration of extraction affect the biochemical composition of soil water – extractable organic matter[J]. *Soil Biology and Biochemistry*,2014,75:161–166.
 - [8] Hu S H, Wu Y G, Yi N, et al. Chemical properties of dissolved organic matter derived from sugarcane rind and the impacts on copper adsorption onto red soil [J]. *Environmental Science & Pollution Research*,2017,24(26):1–11.
 - [9] 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.
 - [10] Minor E C, Swenson M M, Mattson B M, et al. Structural characterization of dissolved organic matter; a review of current techniques for isolation and analysis [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*,2014,16(9):2064–2079.
 - [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] McAdams B C, Aiken G R, McKnight D M, et al. High pressure size exclusion chromatography (HPSEC) determination of dissolved organic matter molecular weight revisited; accounting for changes in stationary phases, analytical standards, and isolation methods [J]. *Environmental science & technology*,2017,52(2):722–730.
 - [13] Poulin B A, Ryan J N, Aiken G R. Effects of iron on optical properties of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*,2014,48(17):10098–10106.
 - [14] Rennert T, Kai F G, Mansfeldt T. Extraction of water – soluble organic matter from mineral horizons of forest soils[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*,2007,170(4):514–521.
 - [15] Zheng X D, Chen X B, Liang C M. Influence of extractants and filter materials in the extraction of dissolved organic matter (DOM) from subtropical agricultural soil[J]. 2018,30(3):165–172.
 - [16] Provenzano M R, Caricasole P, Brunetti G, et al. Dissolved organic matter extracted with water and a saline solution from different soil profiles[J]. *Soil Science*,2010,175(6):255–262.
 - [17] Courdouan A, Christl I, Meylan S, et al. Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo – Oxfordian formation [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22 (7) : 1537–1548.
 - [18] 王贵胤,张世熔,周 玲,等. 不同试剂提取紫色土溶解性有机碳含量研究[J]. *西南农业学报*,2012,25(6):2184–2189.
 - [19] 李忠佩,焦 坤,吴大付. 不同提取条件下红壤水稻土溶解有机碳的含量变化[J]. *土壤*,2005,37(5):512–516.
 - [20] Jones D L, Willett V B. Experimental evaluation of methods to quantify dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic carbon (DOC) in soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*,2006,38(5):991–999.
 - [21] Bolan N S, Baskaran S, Thiagarajan S. An evaluation of the methods of measurement of dissolved organic carbon in soils, manures, sludges, and stream water[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*,2008,27(13/14):2723–2737.
 - [22] Takács M, Füleky G. Characterization of dissolved organic matter (DOM) extracted from soils by hot water percolation (HWP) [J]. *Agrokémia És Talajtan*,2010,59(1):99–108.
 - [23] 张甲坤,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[J]. *土壤通报*,2000,31(4):174–176.
 - [24] Yuan D H, Zhou Q, An Y C, et al. Impacts of soil improvement on the pollutant – removal performance and DOM characteristics using a simulation experiment [J]. *Ecological Indicators*,2018(5):1–10.
 - [25] Mostofa K M G, Li L, Liu C. Detection of tyrosine, trace metals and nutrients in cow dung; the environmental significance in soil and water environments[J]. *Acta Geochimica*,2018,37(4):632–638.
 - [26] Li Q, Guo X J, Chen L, et al. Investigating the spectral characteristic and humification degree of dissolved organic matter in saline – alkali soil using spectroscopic techniques[J]. *Frontiers of Earth Science*,2017,11(1):76–84.
 - [27] 许 伟. 水溶性有机物的电子转移能力及其对微生物异化铁还原影响的研究[D]. 成都:四川师范大学,2009.
 - [28] Cao X, Aiken G R, Butler K, et al. Comparison of the chemical composition of dissolved organic matter in three lakes in Minnesota, USA[J]. *Environmental Science & Technology*,2018,52(4):1747–1755.
 - [29] Yu M, He X, Liu J, et al. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter derived from municipal solid waste compost [J]. *Science of the Total Environment*,2018,635(9):275–283.
 - [30] Xie W M, Zhang S S, Ruan L, et al. Evaluating soil dissolved organic matter extraction using three – dimensional excitation – emission matrix fluorescence spectroscopy[J]. *Pedosphere*,2017,27(5):968–973.
 - [31] Philibert M, Rosario – Ortiz F, Suffet M. Comparison of two polarity measurements of hydrophobic organic matter for the evaluation of water treatment processes; XAD resin and PRAM[J]. *Water Science & Technology*,2012,66(11):2418–2424.
 - [32] Namjesnik – Dejanovic K, Cabaniss S E. Reverse – phase HPLC method for measuring polarity distributions of natural organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*,2004,38(4):1108–1114.
 - [33] 郭 瑾,马 军. 天然有机物提取及表征技术近期发展动态[J]. *现代化工*,2007,27(2):12–16.
 - [34] 李帅东,张明礼,杨 浩,等. 昆明松华坝库区表层土壤溶解性有机质(DOM)的光谱特性[J]. *光谱学与光谱分析*,2017,37(4):1183–1188.
 - [35] Wu D M, Yun Y H, Jiang L, et al. Influence of dissolved organic matter on sorption and desorption of MCPA in ferralsol[J]. *Science of the Total Environment*,2018,616:1449–1456.
 - [36] Wang Y L, Yang C M, Li J H, et al. The chemical composition and source identification of soil dissolved organic matter in riparian buffer zones from Chongming Island, China[J]. *Chemosphere*,2014,111

宋 鹏,丁彦芬. 卫矛属植物抗旱性研究进展[J]. 江苏农业科学,2019,47(3):11-15.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.03.003

卫矛属植物抗旱性研究进展

宋 鹏,丁彦芬

(南京林业大学风景园林学院,江苏南京 210037)

摘要:卫矛属植物对旱、寒、盐、有害气体的侵害均有较强的抗性,是一类具有很高观赏价值的园林绿化树种。现对植物抗旱性的鉴定方法和评价指标、卫矛属植物的形态特征与抗旱性的关系、生理生化指标与抗旱性的关系、植物分子水平的抗旱性研究作了综述,并对卫矛属植物今后的研究方向作出展望,以期对卫矛属植物的种质资源开发和栽培应用提供依据。

关键词:卫矛属植物;抗旱性;鉴定方法;形态特征;生理生化指标

中图分类号: S718.43 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)03-0011-05

卫矛属(*Euonymus*)隶属于卫矛科(Celastraceae),是一个世界性分布的植物类群,该属植物全球共有 220 余种,主要分布在热带、亚热带及温带地区,少数种类分布在寒温带。中国的卫矛属植物资源非常丰富,拥有卫矛属植物 111 余种^[1],约占世界卫矛属植物的 50%。在我国,该属植物的垂直分布中心为 500~2 000 m,水平分布中心为 90°~120°E 和 20°~35°N^[2]。云南省是我国卫矛属种质资源最为丰富的地区,四川、贵州、广东和广西等西南各省(区)也有较多的卫矛属植物。限制植物的地理分布和园林应用主要有 2 个因素,一是植物的繁殖方法,二是环境条件。前人对卫矛属植物有性繁殖和无性繁殖的方法都做了比较多的研究,并已经取得了一定进

展^[3-7]。植物的生长是其生理代谢过程在形态上的综合表现,不仅受到自身遗传物质的控制,且受到环境因子的影响。其中,干旱是影响植物分布和生长发育的主要环境因子之一,我国干旱和半干旱地区约占全国土地面积的 1/2^[8],水资源短缺已经严重影响了植物的生长发育,因此,研究植物的抗旱性对提高其抗旱力以及选育优良的抗旱品种具有非常重要的意义。

卫矛属植物因其对生活环境要求不高、生长速度快、极耐修剪的特点^[9],已经 10 余种该属植物应用于城市园林绿地中^[10],但仍有一些具有观赏价值的卫矛属植物仍处于野生状态,未被开发利用。现对植物抗旱性的鉴定方法,卫矛属植物抗旱性的研究展开综述,并对未来卫矛属植物的研究方向作出展望,以期对卫矛属植物的引种驯化、栽植和营建节水型植物景观提供科学依据。

1 植物抗旱性的鉴定方法与评价指标

植物的抗旱性指的是当植物的生存环境中水分不足时,

(9):505-512.

[37] Wang C K, Zhang X J, Wang J, et al. Characterization of dissolved organic matter as N-nitrosamine precursors based on hydrophobicity, molecular weight and fluorescence[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(1): 85-95.

[38] Baluha D R, Blough N V, Del V R. Selective mass labeling for linking the optical properties of chromophoric dissolved organic matter to structure and composition via ultrahigh resolution electrospray ionization mass spectrometry[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(17): 9891-9897.

[39] Wickramasekara S, Hernández-Ruiz S, Abrell L, et al. Natural dissolved organic matter affects electrospray ionization during analysis of emerging contaminants by mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 717(5): 77-84.

[40] Bi R, 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 & Sediments, 2013, 13(9): 1553-1560.

[41] Yuan T, Yuan Y, Zhou S G, et al. A rapid and simple

electrochemical method for evaluating the electron transfer capacities of dissolved organic matter[J]. Journal of Soils & Sediments, 2011, 11(3): 467-473.

[42] 陶 亚. 水溶性有机物的电子转移能力及其构效关系的研究[D]. 长沙:湖南农业大学, 2012.

[43] He X S, Xi B D, Cui D Y, et al. Influence of chemical and structural evolution of dissolved organic matter on electron transfer capacity during composting[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268(3): 256-263.

[44] 毕 冉,周顺桂,袁 田,等. 水溶性有机物电子转移能力及其生态效应[J]. 生态学报, 2013, 33(1): 45-52.

[45] Yu J, Xu Q, Liu Z, et al. Morphological characteristics of fulvic acid fractions observed by atomic force microscopy[J]. Journal of Microscopy, 2013, 252(1): 71-78.

[46] Alivio T E G, Fleer N A, Singh J, et al. Stabilization of Ag-Au bimetallic nanocrystals in aquatic environments mediated by dissolved organic matter: a mechanistic perspective[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(13): 7269-7278.