

DOI: 10.5846/stxb202005261345

陈袁波, 邓思宇, 余珂, 周旭东, 于志国. 泥炭沼泽湿地土壤分解过程中可溶性有机质氧化还原能力变化特征及其影响机制. 生态学报, 2020, 40(24): 8948-8957.

Chen Y B, Deng S Y, Yu K, Zhou X D, Yu Z G. Change and influence mechanism of the dissolved organic matter redox capacity during peat bog soil decomposition. Acta Ecologica Sinica, 2020, 40(24): 8948-8957.

泥炭沼泽湿地土壤分解过程中可溶性有机质氧化还原能力变化特征及其影响机制

陈袁波, 邓思宇, 余珂, 周旭东, 于志国*

南京信息工程大学水文与水资源工程学院, 南京 210044

摘要:泥炭沼泽湿地土壤(泥炭土)分解过程是控制泥炭土碳排放的关键过程,其中可溶性有机质(DOM)是泥炭分解过程的主要输出物。DOM富含具有氧化还原活性的官能团,其中酚基具有抗氧化性质,是DOM氧化还原活性的重要组成部分,对驱动有氧和缺氧条件下的氧化还原过程意义重大。同时,酚基也可抑制泥炭的氧化降解,在泥炭土分解过程中起着重要作用。目前,关于泥炭分解过程中DOM氧化还原能力影响机制的相关研究较少。利用创新介导电化学方法、激发-发射荧光矩阵光谱法(EEM),直接定量、定性评估DOM氧化还原变化程度,进而探讨(1)取自两个泥炭样地(OS/LB)的地表水、地下水、孔隙水样品中DOM的氧化还原性能;(2)来自泥炭样地OS的泥炭孔隙水剖面中DOM的氧化还原能力变化规律以及与泥炭分解的重要指标间的关系(如C/N和 $\delta^{13}C_{DOC}$)。结果表明:选取电子转移能力(ETC)作为表征DOM氧化还原能力的指标,不同来源DOM的ETC值主要在2—4 mmole⁻/gC之间;在泥炭土中DOM的ETC值与醌基和酚基的光谱性质参数存在强相关,这些基团对DOM氧化还原能力具有较大影响。具体表现为:在采样区OS,5—50 cm深度和0—210 cm深度的泥炭孔隙水剖面中,酚基在任意深度都是主导DOM氧化还原活性的重要组成部分,而醌基仅在没有淹水、有氧的近地表20 cm深度处时起到重要作用。在泥炭分解过程中,DOM氧化还原能力随深度的变化主要是受泥炭分解程度不同所致的泥炭自身酚基含量的变化所影响,特别是在未受地下水水位波动影响的较大深度处。研究探讨泥炭分解过程中DOM氧化还原能力变化特征及其影响机制,为厘清有机质与泥炭沼泽湿地生物地球化学过程提供理论支撑。

关键词:泥炭分解;可溶性有机质;氧化还原性质

Change and influence mechanism of the dissolved organic matter redox capacity during peat bog soil decomposition

CHEN Yuanbo, DENG Siyu, YU Ke, ZHOU Xudong, YU Zhiguo*

School of Hydrology and Water Resources, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China

Abstract: The decomposition process of peat bog soil (peat soil) is a key process to control the carbon emission of peat soil, and dissolved organic matter (DOM) is the main output of the peat decomposition process. DOM is rich in functional groups with redox properties, of which phenol groups have antioxidant properties and are important parts of the DOM redox activity, which are of great significance for driving the redox process under aerobic and anoxic conditions. Moreover, phenolic groups can inhibit the oxidative degradation of peat and therefore play an important role during the decomposition of peat soil. At present, there are few related studies on the influence mechanism of DOM redox capacity during peat decomposition. This study used innovatively mediated electrochemical analysis and excitation-emission fluorescence matrix (EEM) to quantitatively and qualitatively evaluate the degree of DOM redox changes, and then explored (1) DOM redox

基金项目:国家自然科学基金项目(41877337, 41601090);江苏省自然科学基金项目(BK20160950);国家生态系统观测研究共享服务平台能力建设

收稿日期:2020-05-26; 修订日期:2020-09-30

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zhiguo.yu@nuist.edu.cn

capacity in the surface water, groundwater, and pore water samples taken from two peat samples (OS/LB); (2) variations of DOM redox capacity and its relationship with important indicators of peat decomposition (such as C/N and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$) in the peat pore water profile from peat sample OS. The results showed that we chose the electron transfer capacities (ETC) as the index to characterize the redox ability of DOM, and the ETC values of DOM from different origins were mainly between 2—4 mmole⁻/gC. Significant correlation of redox properties of DOM with spectroscopic quality parameters for quinone and phenol moieties supported that these groups had great influence on the redox activity of DOM in peat soil. The specific performance was as follows: in the sampling area OS, 5—50 cm depth and 0—210 cm depth peat pore water profiles, phenol groups were always an important part of the DOM redox activities at any depth, while quinone groups only played an important role near the surface of 20 cm depth, where was no flooding and aerobic. The changes of DOM redox capacity along peat bog pore water profiles were mostly affected by the change of phenolic content of peat itself caused by the different degrees of peat decomposition during peat decomposition, especially in greater depth without the influence of water table fluctuations. This study explores the change characteristics and influence mechanism of the DOM redox capacity during peat decomposition, and provides theoretical support for clarifying organic matter and biogeochemical processes in peat swamp wetlands.

Key Words: peat decomposition; dissolved organic matter; redox properties

全球泥炭沼泽湿地(泥炭地)面积仅占陆地总面积的 3%,其碳储量却占全球碳储量的 30%左右^[1]。泥炭地向大气排放大量甲烷,贡献全球 CH₄ 负荷的 2%—10%^[2]。同时,湿地系统特别是泥炭地有机质极为丰富,被认为是固碳能力显著的有机碳库^[3]。泥炭分解过程是控制泥炭地碳排放的关键过程,其中可溶性有机质(DOM)是泥炭分解过程主要输出物,前期研究表明 DOM 富含具有氧化还原活性的官能团(如酚基、醌基),其在有氧和无氧条件下均可参与到湿地生物地球化学关键过程中(如土壤呼吸过程等),相关研究受到广泛关注^[4-8]。酚基可抑制水解酶的活性,进而控制泥炭分解过程,对泥炭碳排放起关键影响作用^[9]。通常泥炭地地下水位变化频繁,枯水期地表泥炭土壤可与空气充分接触进而加速泥炭分解,此时,酚基的抗氧化性对减缓泥炭地分解起到关键作用^[10]。DOM 中除酚基外,醌基氧化还原特性也在实验中也得到验证,其主要形式是通过醌-氢醌的氧化还原循环来进行电子转移^[11-12]。但在醌基参与的实验过程中,总电子转移量略高于醌基得电子能力^[13],故推断 DOM 中还存在其他官能团,如有机硫基团(如硫酸酯等)和含氮官能团(芳香胺)也能参与氧化还原过程^[6,14-15]。

DOM 因其无处不在且活性高的特点,成为泥炭地土壤有机质库中最为活跃的组分,对泥炭地碳动态平衡乃至源汇转换具有重要意义。同时 DOM 作为氧化还原缓冲剂,在临时缺氧条件下将醌基还原为对苯二酚,可以减少甲烷的产生^[16]。而 DOM 的氧化还原能力会受各种因素影响(如来源不同、官能团组成不同、干湿交替等),因此探究其氧化还原能力的主要影响因素,能进一步从机制上厘清 DOM 对泥炭地参与碳循环、减少甲烷排放的贡献。

有机质中醌基、酚基参与泥炭氧化还原过程已经得到证实,而如何定量分析其参与湿地生物地球化学过程中氧化还原能力变化程度至关重要。此前,广泛应用传统湿化学方法表征 DOM 氧化还原性能,该方法是基于定量测定化学氧化剂(例如 Fe³⁺ 物质)的还原或还原物质(例如 H₂S)的氧化来实现的^[5,17]。但上述方法为间接测定的方法,且存在一些问题,如发生副反应、反应缓慢或 DOM 会与加入的铁一起沉淀等^[18]。针对以上方法的不足,Aeschbacher 等^[18]开发了介导的电化学分析法,该方法利用恒定的、控制良好的氧化还原条件,直接测定 DOM 氧化还原过程中痕量的电子转移数,进而实现定量 DOM 的氧化还原能力变化:电子接受能力(Electron Accepting Capacities, EAC)和电子供给能力(Electron Donating Capacities, EDC),从而精确评估氧化还原梯度变化下 DOM 参与生物地球化学过程中氧化还原能力的响应程度。

本研究选取德国巴伐利亚州东北部莱斯滕巴赫(Lehstenbach, LB)集水区和德国西北部哈尔茨山脉内的雨养型沼泽奥德斯普伦穆尔(Odersprungmoor, OS)为研究对象,采集两个采样区(LB/OS)地表水、地下水和孔隙水的样品以及采样区 OS 的泥炭孔隙水剖面,利用创新电化学技术等,定量评估 DOM 氧化还原能力变化,

同时结合 DOM 的荧光光谱参数结果和泥炭孔隙水剖面数据结果进行整合分析,综合探讨 DOM 不同来源、DOM 官能团组成、泥炭分解程度等对 DOM 氧化还原能力变化的影响机制,为厘清泥炭沼泽湿地中 DOM 参与重要生源要素生物地球化学关键过程中可能起到的重要驱动作用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区域

本研究共选取了两个研究区域。研究区域 1 为位于德国巴伐利亚州东北部的 LB 集水区(矿养型沼泽为主,其间有少量雨养型沼泽),面积 4.2 km²,海拔 695—877 m,1971—2000 年年均降水量 1150 mm,年均气温 5.3℃。云杉覆盖了该集水区 95% 以上的面积,而湿地则占了该区域面积的 30%。在森林覆盖的区域,地下水位在大多在地表以下 10 m,而在湿地覆盖的区域,地下水位则在地表附近。本研究在选取了该集水区两个具有代表性的湿地采样点:点 1 Gemos(GM)(重新湿润的泥炭地)和点 2 Schloppnerbrunnen(SP)^[19]。同时对高地泉水 Schloppnerbrunnen Quelle(SQ)点也进行了采样^[20]。集水区 LB 主要受湿地、森林土壤和深层地下水影响^[21]。研究区域 2 为位于德国西北部哈尔茨山脉的自然保护区内的雨养型沼泽 OS,海拔 800—821 m,平均泥炭深度为 3 m,约有 17 公顷的面积没有任何树木覆盖,为我们采样的区域。沼泽 OS 主要受泥炭土影响,且泥炭土是本研究该采样区域 DOM 的唯一来源。

1.2 样品采集

我们于 2018 年 5 月和 2018 年 8 月分别对 LB 采样区和 OS 采样区进行采样。在 LB 采样区中,我们在泥炭地使用被动式采样器采集深度为 35—200 cm 地下水,在 6 个深层地下水观测井中使用抽吸式采样器采集深度为 300—1500 cm 的深层地下水,并使用土壤溶液取样器(孔径 0.15 μm,长度 9 cm,直径 4.5 mm,Macro Rhizon,荷兰产)分别在 GM 点采集 10—30 cm 的孔隙水,在 SP 点采集 10—50 cm 的孔隙水。在 OS 采样区中,我们在泥炭地使用被动式采样器采集深度为 35—200 cm 地下水,使用上述土壤溶液取样器以 5 cm 的间隔采集 5—50 cm 的孔隙水,同时使用抽吸式采样器在 0—60 cm 浅层以 20 cm 间隔采集孔隙水,在 60—210 cm 深层以 30 cm 间隔采集孔隙水。为尽量减小植被生长可能带来的影响,我们在进行泥炭孔隙水剖面采集时,选取附近没有植被生长的区域,并去除可能含有大量植物残体的最上层土壤。

两采样区的地表水样品均在沿溪流流动路径且距源头不远处采集。另外还需注意:为避免氧化,所有地表水、孔隙水样品均用注射器注入棕色铝塑盖玻璃瓶中保存。所有样品均在 4℃ 条件下进行储存,并尽快运送到实验室,在实验室中用 N₂ 冲洗以除去痕量的氧气。分析时所有样品仅在无氧手套箱内打开以避免氧化。

1.3 分析方法

Aeschbacher 等^[18]通过介导的电化学还原(Mediated Electrochemical Reduction, MER)和氧化(Mediated Electrochemical Oxidation, MEO)实现 DOM 氧化还原能力的量化,并对 Klüpfel 等^[22]的设置进行调整。设置调整后灵敏度增加,可以检测碳浓度极低(低至 2 mg/L)的样品。将 9 mL 玻璃碳筒作为工作电极和电化学反应容器,以 Ag/AgCl 作为参比电极,施加一定的氧化还原电位 Eh 进行测量。对还原(MER)和氧化(MEO)期间的电流峰进行积分,即可量化 EAC 和 EDC(EAC、EDC 均以 mmole⁻/gC 计)。所有的电化学实验均在无氧手套箱(O₂<1 mg/L)中进行。

激发-发射荧光矩阵光谱法(Fluorescence Excitation Emission Matrices, EEM)可用于鉴定 DOM 氧化还原的官能团。本研究利用 Cory 和 McKnight^[23]的平行因子分析(PARAFAC)模型,该模型描述了各样品 EEM 中 13 个预识别的固定组分,这 13 种成分中 7 种被鉴定为醌类荧光成分。在本研究中,由于没有在缺氧条件下进行荧光测量,故不区分还原和氧化的醌类荧光成分。此外,利用特定紫外吸光度 SUVA₂₅₄(Specific Ultraviolet Absorbance at 254 nm),即水样中标准化 DOC 浓度在 254 nm 的紫外吸收率,来获得关于 DOM 芳香性的信息^[24]。使用 Aurora 1030 湿式氧化 TOC 分析仪测量 DOC 浓度和 δ¹³C_{DOC}。

1.4 数据处理和分析

利用 Excel 2013 和 sigmaplot 14.0 软件对数据进行处理和分析,并用 sigmaplot 14.0 软件进行绘图。利用

Pearson 相关分析法对 ETC 值与 DOM 光谱性质参数以及 0—210 cm 孔隙水剖面的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 与 SUVA_{254} 进行相关性分析。

所有地表水、地下水和孔隙水样品均分成 3 组平行样品,进行 3 次重复测定,且标准差范围都在 1% 内,因此文中图中数据均为平均值。

2 结果与讨论

2.1 表征 DOM 氧化还原能力的指标的选取

DOM 的化学组成和老化程度是影响其参与氧化还原的官能团相对丰度和活性的重要因素。研究选取取自 LB 采样区森林土壤的 DOM 与 OS 采样区沼泽的 DOM 作为对照,从而对比 DOM 长时间处于落干和淹水缺氧条件下的区别。对比结果如图 1 所示。

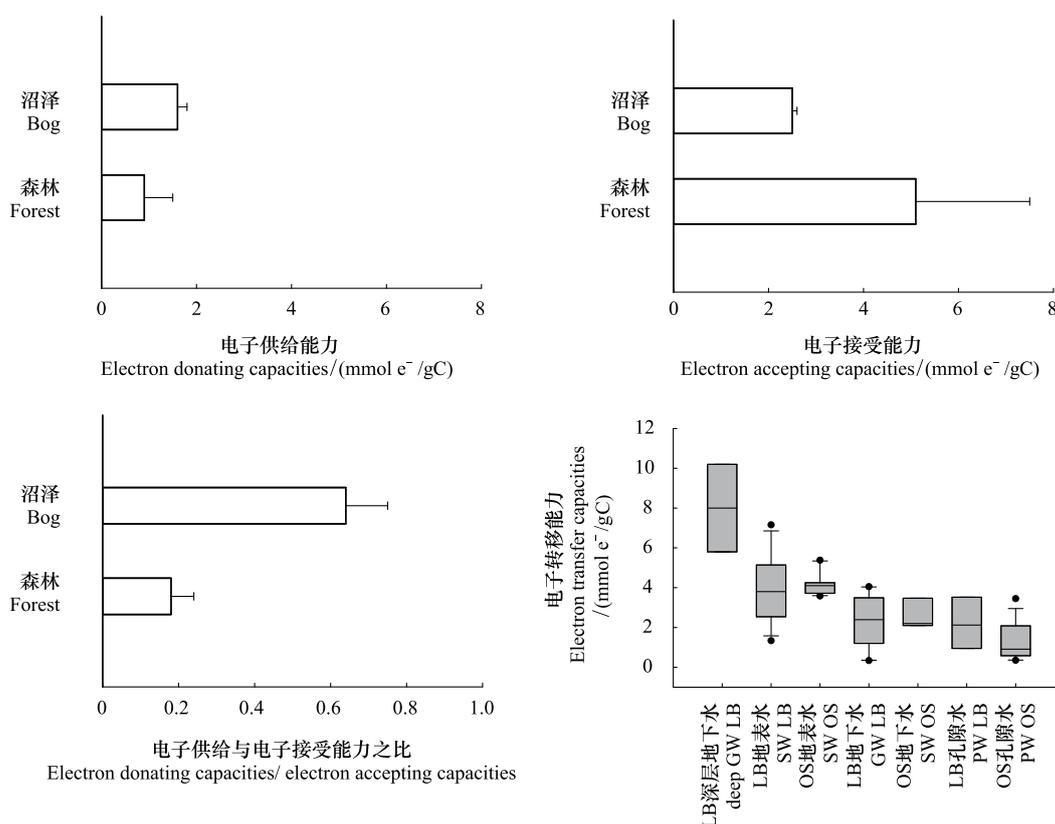


图 1 不同研究区域溶解有机质(DOM)的氧化还原性质对比图

Fig.1 Comparison of redox properties of dissolved organic matter (DOM) in different research areas

LB: 莱斯滕巴赫 Lehstenbach; OS: 奥德斯普伦穆尔 Odersprungmoor; GW: 地下水 Groundwater; LB: 地表水 Surface water; PW: 孔隙水 pore water

LB 采样区森林土壤数据集包括取自森林覆盖区域的深层地下水和从高地泉水 SQ 点流至森林覆盖区域的地表水,它们在同一地点被采集;OS 采样区沼泽数据集包括取自仅受泥炭土影响区域的地表水。沼泽样本的 EDC 均值为 $1.6 \text{ mmol e}^{-}/\text{gC}$,略高于森林土壤样本的 $0.9 \text{ mmol e}^{-}/\text{gC}$ 。而 EAC 恰好相反,沼泽样本的 EAC 均值为 $2.5 \text{ mmol e}^{-}/\text{gC}$,远低于森林土壤样本的 $5.1 \text{ mmol e}^{-}/\text{gC}$ 。此外,沼泽样品的 EDC/EAC 比值为 0.63,远高于森林土壤样品的 0.18(图 1)。

除了在 LB 采样区的深层地下水样品中有很高的 ETC 值(Electron Transfer Capacities, EAC 与 EDC 之和,即电子转移能力)(中值为 $8 \text{ mmol e}^{-}/\text{gC}$,最高可达 $1 \text{ mmol e}^{-}/\text{gC}$),两采样区其他样品的 ETC 值主要在 2 至 $4 \text{ mmol e}^{-}/\text{gC}$ 之间。对于地表水和地下水而言,两个研究区域内其 ETC 值差异不大(图 1)。因此可以得出,

ETC 值作为评价氧化还原能力指标,相较于 EAC 值、EDC 值和 EAC/EDC 比值等指标,不受不同研究地点实际氧化还原状态不同的影响,可更好反映 DOM 本身的氧化还原能力,故选取 ETC 值作为表征 DOM 的氧化还原能力的指标。

Heitmann 等^[25]在对来自泥炭地和沼泽的孔隙水的实地研究中,采用先前的湿法化学方法,通过监测所添加的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 和 H_2S 氧化成 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 来间接测定 EAC 值和 EDC 值,得到 EAC 值为 $0.8 \text{ mmole}^-/\text{gC}$,EDC 值为 $0.2 \text{ mmole}^-/\text{gC}$,即 ETC 值为 $1.0 \text{ mmole}^-/\text{gC}$,低于我们的研究。前期研究已经证明了由于添加的 Fe^{3+} 的电子转移缓慢,传统的湿化学方法低估了 DOM 的氧化还原能力^[18,26]。在 Aeschbacher 等^[6]的实验中,标准腐殖质的 ETC 值范围为约 2 至 $7 \text{ mmole}^-/\text{gC}$,而在我们的研究中,除去来自 LB 采样区深层地下水样本的 ETC 值相对较高,两采样区其他样品的 ETC 中值大多在 1 到 $4 \text{ mmole}^-/\text{gC}$ 之间,要低于标准腐殖质,其原因可能是纯化过程中氧化还原活性部分富集,标准腐殖质的 ETC 值较实测样品偏大。

2.2 ETC 和荧光光谱法联合定量表征 DOM 氧化还原官能团贡献率

上文我们选取 ETC 值表征 DOM 氧化还原能力,为了进一步评估 DOM 氧化还原活性官能团的贡献,我们将 ETC 值与 DOM 的光谱性质参数(SUVA_{254} 值和醌类荧光成分比例)进行了相关性分析。用 SUVA_{254} 值指示 DOM 中的酚基,醌类荧光成分比例指示醌基^[23]。探讨 ETC 值与 SUVA_{254} 值和醌类荧光成分比例的相关性,即为验证酚基和醌基是否是控制 DOM 氧化还原能力变化的关键变量。

对于酚基,在 LB 采样区,深层地下水样品主要受森林土壤影响,DOC 浓度非常低(大多数 $<3 \text{ mg/L}$),与回归线偏差较大,因此从数据序列中排除(图 2)。受湿地影响的样品的 ETC 值与 SUVA_{254} 值的相关性不大 ($R^2=0.21, N=16, P<0.05$)。在 OS 采样区,所有样品的 ETC 值与 SUVA_{254} 值的相关性很强 ($R^2=0.90, N=24, P<0.01$)。除 LB 采样区中受森林土壤影响的样品外,整个样品数据集(即 LB 湿地样品和 OS 沼泽样品)的 ETC 值和 SUVA_{254} 值之间的 $R^2=0.70 (N=40, P<0.01)$,相关性较强。

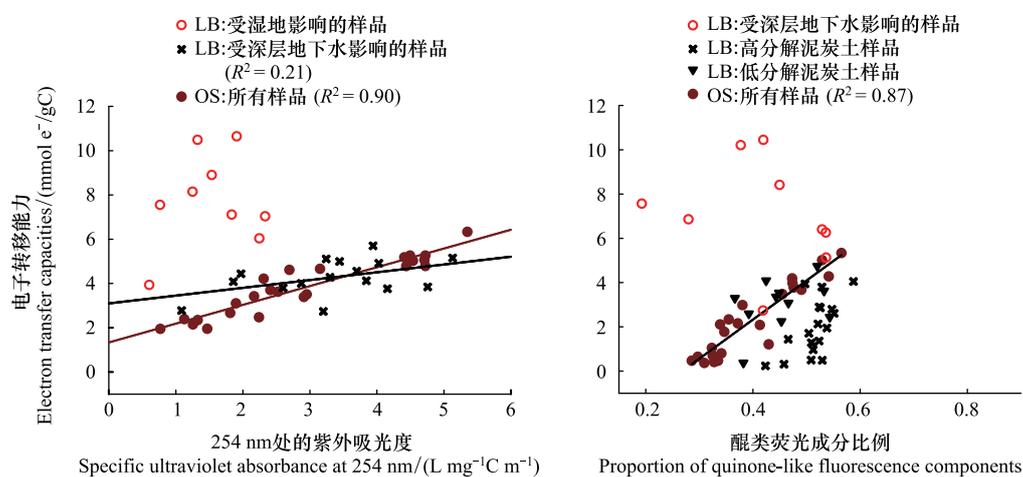


图 2 ETC 值与 DOM 光谱性质参数的相关性分析

Fig.2 Correlation of ETC with spectroscopic DOM quality parameter

DOM:可溶性有机质 Dissolved organic matter

对于醌基,在 OS 采样区中,ETC 值与醌类荧光成分比例之间具有很强的相关性 ($R^2=0.87, N=24, P<0.01$)。而 LB 采样区由于样品差异较大,整个样品数据集的 ETC 值与醌类荧光成分比例之间没有相关性,所以我们通过泥炭颜色和植物堆积物情况将样本分为高分解度泥炭和低分解度泥炭,其中高分解度泥炭偏黑褐色和黑色,植物残体较少且不易辨认;低分解度泥炭偏浅棕色和浅褐色,含有大量易于辨认的植物残体^[2]。高分解度泥炭样品取自 GM 点和 SP 点;低分解度泥炭样品取自 GM 点和 SP 点的上游,该区域主要以沼泽为主。相同醌类荧光成分比例下,高分解度泥炭样品与其他样品相比,ETC 值较低,与回归线偏差较大,因此从数据

序列中排除;同理,相同醌类荧光成分比例下,受森林土壤影响的深层地下水样品与其他样品相比,与回归线偏差较大,也从数据序列中排除(图2)。除 LB 采样区中受森林土壤影响和高分解度的样品外,整个样品数据集(即 LB 和 OS 沼泽样品)的 ETC 值和醌类荧光成分比例之间存在较强相关性($R^2=0.73, N=35, P<0.01$)。

在 OS 采样区沼泽样品的数据中,泥炭土作为 DOM 的唯一来源,ETC 值与 PARAFAC 模型中的所有醌类荧光成分比例之间存在强相关性。LB 采样区样品数据的一部分,其 DOM 性质与 OS 采样区相似,主要在 OS 采样区的回归线上。基于 Inamdar 等^[27]的分类,OS 采样区的样品与 LB 采样区低分解度泥炭样品之间的相似性得到了较高比例的 C5 荧光成分(作为来自高等植物的 DOM 的指标)和较低比例的 C3 荧光成分(作为微生物驱动的 DOM 的指标)的支持。这些结果表明,仅对于具有相似组成的 DOM,来自 Cory 和 McKnight^[23]的 PARAFAC 模型的醌类荧光组分比例可用作 DOM 中氧化还原活性部分的指示物,而不同类型土壤影响的 DOM 以及不同分解程度的 DOM 不适合相互对比。同理,在 OS 采样区沼泽样品的数据中,泥炭土作为 DOM 的唯一来源,ETC 值与 SUVA₂₅₄值之间存在强相关性。LB 采样区受湿地影响的样品,其 DOM 性质与 OS 采样区相似,主要在 OS 采样区的回归线上。而受森林土壤影响的样品 DOM 性质与 OS 采样区不同,与回归线偏差较大,从数据集中排除。通过上述分析,发现除去部分与回归线偏差很大的样品,整体样品数据集(即泥炭沼泽湿地土壤)的 ETC 值与 SUVA₂₅₄值和醌类荧光成分比例存在强相关性(特别是 OS 采样区的样品),结果表明酚基和醌基是泥炭沼泽湿地土壤 DOM 的氧化还原能力重要组成部分。

荧光光谱表征 DOM 的一个重要问题是,DOM 不是许多明确定义的化合物的混合物,而是由多种相对低分子量组分组成的集合,并通过疏水相互作用和氢键稳定形成动态关联^[28]。因此,通过将荧光光谱与 PARAFAC 组分的光谱进行比较并不能鉴定明确定义的化合物。此外,有可能会出现一个或多个醌基部分的荧光反应非常弱或者被其他不相关的 DOM 化学成分的荧光反应所掩盖,并且不能从整体 EEM 模式中分离^[29]。因此,即使该醌基部分的浓度恒定,该特定醌类荧光成分与总荧光的比例也可能会随着其他化学组分的荧光反应变化而变化。根据本研究测定数据,尚未发现特定醌类荧光成分与 EAC 值或 EDC 值之间的任何相关性,这与 Macalady 和 Walton-Day^[29]和 Maurer^[30]等研究结论一致,他们也没有发现化学或电化学还原过程中荧光光谱的预期变化。研究中预期变化的缺失的可能原因是荧光测量并未在无氧条件下进行操作,而是在在有氧条件下进行的。

2.3 泥炭分解程度与 DOM 氧化还原变化关系

“2.2 节”定量、定性的确定酚基、醌基是 DOM 参与氧化还原重要官能团,但仍有部分电子流归趋不详,推断可能是其他含硫、含氮官能团起到相关作用。与此同时,为了厘清泥炭分解具体与哪种官能团有关,又是通过什么途径影响 DOM 氧化还原能力变化,本部分对“2.2 节”中 ETC 与 SUVA₂₅₄和醌类荧光成分比例相关性较好的 OS 采样区进行进一步采样分析,在 5—50 cm 和 0—210 cm 两种采样深度范围内分别探讨孔隙水中 DOM 氧化还原特性(醌类荧光成分比例、SUVA₂₅₄、ETC)与受泥炭分解影响程度(泥炭分解指标 C/N 比和 $\delta^{13}C_{DOC}$)的关系等。各参数随深度变化情况如图 3 所示。

利用土壤溶液取样器(孔径 0.15 μm ,长度 9 cm,直径 4.5 mm,Macro Rhizon,荷兰产)获得的 5—50 cm 深度的土壤孔隙水剖面的数据表明:从整体变化趋势上来看,醌类荧光成分比例和 SUVA₂₅₄值的变化趋势相似,大体上都是从近地表向深层递减,并在 35—40 cm 深度出现递增;两者的最高值都出现在 5 cm 深度处(0.45 L (mg C)⁻¹ m⁻¹和 2.7 L (mg C)⁻¹ m⁻¹),最低值也都出现在 35 cm 深度处(0.28 L (mg C)⁻¹ m⁻¹和 0.8 L (mg C)⁻¹ m⁻¹)。但不同的是,醌类荧光成分比例在最初的 5—15 cm 深度迅速减少,而 SUVA₂₅₄值在最初的 5—20 cm 深度相对恒定,在 20—35 cm 深度出现迅速下降。ETC 值和醌类荧光成分比例的变化趋势几乎完全一样,与 SUVA₂₅₄值的变化趋势也就 5—20 cm 较浅深度略有不同。相比之下, $\delta^{13}C_{DOC}$ 仅在深度大于 25 cm 时具有与醌类荧光成分比例, SUVA₂₅₄值和 ETC 值类似的趋势,在最初的 25 cm 中,值在 -28.5 和 -28.2‰ 之间,然后在 30 cm 深度下降至 -29.2‰,最后在 40 cm 内再次增加至 -27.9‰。固相的 C/N 比值在表面附近最高,为 85 至 130,在 15 cm 处降至 54,随后在 50 cm 处降至 25 到 50 之间。C/N 比的最小值为 23,出现在醌类荧光成分比

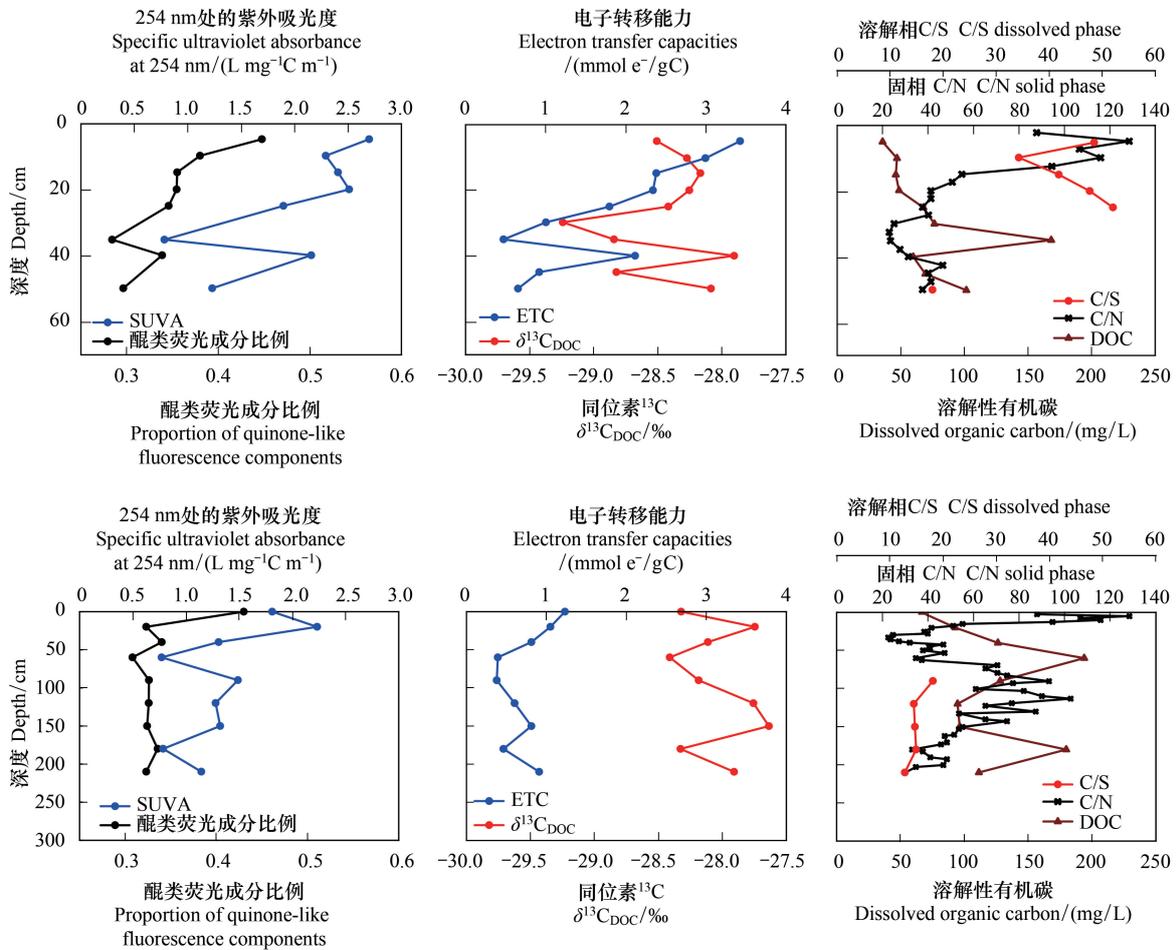


图3 OS采样区土壤孔隙水剖面各参数随深度变化图

Fig.3 Variation of various parameters of soil pore water profile with depth in OS sampling area

例, $SUVA_{254}$, ETC 和 $\delta^{13}C_{DOC}$ 最小值所在的深度处。

利用抽吸式采样器获得的 0—210 cm 深度的土壤孔隙水剖面的数据表明: 醌类荧光成分比例从地面的最高值 0.43 迅速减小到 20 cm 深度处的 0.32, 然后相对恒定, 平均值为 0.33。从整体上来看, $\delta^{13}C_{DOC}$ 与 $SUVA_{254}$ 值具有高度相似的变化规律, 且有较强的相关性 ($R=0.71, N=8, P<0.05$)。但 $\delta^{13}C_{DOC}$ 在深处再次达到与表面附近相似的值 (150 cm 处约为 -27.6‰ , 而 20 cm 处为 -27.8‰), 而 $SUVA_{254}$ 值通常在较大深度处较低 (在 150 cm 处为 $1.3 \text{ L} (\text{mg C})^{-1} \text{ m}^{-1}$, 而在 20 cm 深度中为 $2.2 \text{ L} (\text{mg C})^{-1} \text{ m}^{-1}$)。ETC 值在前 60 cm 深度从 $1.2 \text{ mmole}^{-}/\text{gC}$ 下降到 $0.4 \text{ mmole}^{-}/\text{gC}$, 然后随着深度慢慢增加, 在 210 cm 深度处又增加到 $0.9 \text{ mmole}^{-}/\text{gC}$ 。固相的 C/N 比值具有与 $\delta^{13}C_{DOC}$ 和 $SUVA_{254}$ 值相近的变化趋势。

$\delta^{13}C_{DOC}$ 作为一种表征泥炭分解的常见指标, 一般来说, 由于微生物在分解过程中优先摄取 ^{12}C , ^{13}C 在 DOM 的氧化分解过程中富集^[31]。在泥炭分解过程中, $\delta^{13}C_{DOC}$ 还受气候和植被等其他多种因素的影响^[32]。一些研究表明, 对于泥炭沼泽来说, 气候因素可能是 $\delta^{13}C_{DOC}$ 的最重要的影响因素^[10], 但这一点仍然存在争议, 并且在不同的研究地点, 观察到完全相反的影响作用^[33]。因此, 必须考虑使用其他指标来共同表征泥炭分解。C/N 比是另一种表征泥炭分解程度的常用指标, 基于分解过程中 C 相对 N 较高的损失^[34]。

固相的 C/N 比值表明, 泥炭在 40 和 60 cm 之间高度分解, 而在该深度中, $\delta^{13}C_{DOC}$ 和 $SUVA_{254}$ 也脱脂。虽然 $\delta^{13}C_{DOC}$ 受很多因素影响, 但 $\delta^{13}C_{DOC}$ 和 $SUVA_{254}$ 值作为芳香性的指标, 之间存在高度相似的变化规律, 主要与

酚基含量和较低的氧化转化率有关,由此可知泥炭分解主要通过其自身酚基含量的变化与 DOM 氧化还原能力变化联系起来。而泥炭孔隙水剖面分析结果表明在近地面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 与其他参数之间没有关系,这可能是由于该区域层全年没有积水,而与缺氧条件下相比 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 在有氧条件下受各种其他因素影响更大。

在两种土壤孔隙水剖面中,除近地面的部分深度样品外, SUVA_{254} 值始终与 ETC 值的变化趋势高度相似,而醌类荧光成分比例仅在近地面 20 cm 深度的样品中显示出与 ETC 值高度相似的变化规律,在更深层它是相对恒定的。这是由于醌基可以在芳族酚部分的酶促氧化过程中形成^[35],但这只能在有氧条件下实现^[9],在长时间的缺氧条件下新的醌类化合物不太可能产生。由此可以得出结论,仅在全年没有淹水的近地面 20 cm 深度,醌基含量是影响 ETC 值变化的关键因素,而在任意深度 ETC 值始终受到与 EDC 值相关的酚基含量的影响(其对 ETC 值贡献了约 75%)^[36-37]。因此,在泥炭沼泽湿地土壤中,醌基仅在没有淹水、有氧的近地表 20 cm 深度是影响 DOM 氧化还原能力的重要因素,而在任意深度酚基始终起到关键作用,特别是在未受地下水水位泥炭孔隙水波动影响的较大深度处。

2.4 有机硫基团对 DOM 氧化还原能力影响的可能机制

OS 采样点中,由于泥炭孔隙水中的硫代硫酸盐浓度大多较低^[25],且无机硫可以忽略不计,可以推断大部分硫是以有机态赋存在泥炭土壤中。因此,本研究使用 C/S 比指示不同来源 DOM 中硫的变化情况。在 5—50 cm 泥炭孔隙水剖面中:溶解相中的总硫含量为 75—500 $\mu\text{mol/L}$,平均值为 173 $\mu\text{mol/L}$ 。在近地表 30 cm 深度剖面,C/S 比值在 34 和 50 之间,而在 50 cm 深度处比值为 18(图 3)。在 0—210 cm 剖面中:总硫含量整体呈现随深度增加浓度增加的趋势,泥炭孔隙水剖面中溶解相中的总硫含量为变化范围是 340—1000 $\mu\text{mol/L}$,平均浓度为 620 $\mu\text{mol/L}$ 。计算的 C/S 比值从 90 cm 深度处的 18 随着深度略微减小到 210 cm 深度处的 12(图 3)。

上述结果表明 OS 采样区样品中硫含量较高,且主要以有机态赋存。因此,为了研究有机硫基团的对 DOM 氧化还原能力的影响,将 EAC 值,EDC 值和 ETC 值与 OS 采样区孔隙水样品的 C/S 值比进行比较(图 4)。随着 C/S 比值的增加,EAC 值,EDC 值和 ETC 值也增加,这反映了地表样品中较高的 C/S 比值伴随

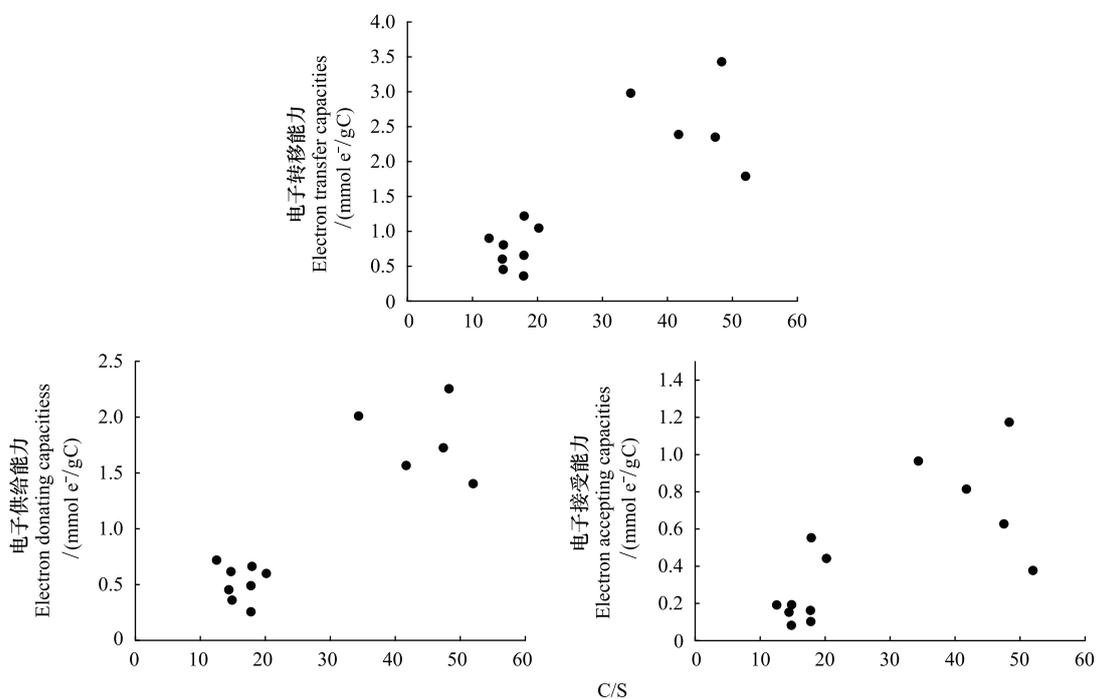


图 4 OS 采样区 C/S 比值与 ETC 值,EDC 值和 EAC 值的相关关系

Fig.4 Correlation between C/S ratio and ETC, EDC and EAC in OS sampling area

着较高的 EAC 值,EDC 值和 ETC 值。如果有机硫基团是过去暴露于高硫酸盐沉积的腐蚀性泥炭中的重要氧化还原活性部分,我们可以预期 C/S 比值与 EDC 值之间存在负相关,如 Yu 等^[38]发现在向标准腐殖酸添加硫化氢后溶 DOM 的 EDC 测定值也增加。而在我们的研究中正好相反,这可能与本研究所选样地硫主要以有机态赋存,还原性无机硫含量较少有关。研究中 OS 采样区 C/S 比值和 EAC 值,EDC 值以及 ETC 值之间出现正相关关系,但所有这些值在近地表均较高,相关关系存在偶然性,可能彼此之间并无因果关系。因此,虽然有机硫基团可能对 DOM 氧化还原能力有一定影响,但根据本研究实验结果尚不能直接证实,其可能的影响机制还需进一步的实验探究。

3 结论

(1)研究通过测定来自 LB 和 OS 采样区地表水,地下水和孔隙水样品 DOM 的氧化还原性质结果发现:所有泥炭沼泽湿地的样品 ETC 值与 SUVA₂₅₄值和醌类荧光成分比例具有强相关性,表明在泥炭沼泽湿地中酚基和醌基对 DOM 的氧化还原能力具有重要作用。

(2)在 OS 采样区泥炭沼泽湿地土壤孔隙水剖面中,对 DOM 氧化还原能力指标 ETC 值、酚基和醌基的光谱参数,泥炭分解指标,C/S 比值等之间的相关关系进行研究得出:泥炭沼泽湿地土壤孔隙水中,醌基仅在无淹水、有氧的近地表 20 cm 深度是影响 DOM 氧化还原能力的关键因素,而在任意深度酚基始终是 DOM 氧化还原活性部分重要的驱动因素,特别是在未受地下水位波动影响的较大深度处。至于有机硫基团对 DOM 氧化还原活性的贡献,本研究尚未得到明确结论。

该研究表明,在泥炭分解过程中,DOM 中的酚基全程参与氧化还原过程,起到了至关重要的作用,是评估 DOM 参与湿地生物地球化学过程中的关键变量。同时 DOM 中的酚基含量随泥炭分解程度变化而变化,对泥炭分解本身以及泥炭分解输出的 DOM 也起到重要的控制作用。本研究探讨泥炭分解过程中 DOM 氧化还原特性能力变化特征及其影响机制,为厘清有机质与泥炭沼泽湿地生物地球化学过程提供理论支撑。

参考文献 (References):

- [1] Blodau C. Carbon cycling in peatlands-A review of processes and controls. *Environmental Reviews*, 2002, 10(2): 111-134.
- [2] Gao C Y, Sander M, Agethen S, Knorr K H. Electron accepting capacity of dissolved and particulate organic matter control CO₂ and CH₄ formation in peat soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 266-277.
- [3] Andreetta A, Huertas A D, Lotti M, Cerise S. Land use changes affecting soil organic carbon storage along a mangrove swamp rice chronosequence in the Cacheu and Oio regions (northern Guinea-Bissau). *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2016, 216: 314-321.
- [4] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, Phillips E J P, Woodward J C. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature*, 1996, 382(6590): 445-448.
- [5] Heitmann T, Blodau C. Oxidation and incorporation of hydrogen sulfide by dissolved organic matter. *Chemical Geology*, 2006, 235(1/2): 12-20.
- [6] Aeschbacher M, Graf C, Schwarzenbach R P, Sander M. Antioxidant properties of humic substances. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 4916-4925.
- [7] Klüpfel L, Piepenbrock A, Kappler A, Sander M. Humic substances as fully regenerable electron acceptors in recurrently anoxic environments. *Nature Geoscience*, 2014, 7(3): 195-200.
- [8] Rakshit S, Sarkar D. Assessing redox properties of standard humic substances. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(7): 1497-1504.
- [9] Freeman C, Ostle N, Kang H. An enzymic 'latch' on a global carbon store. *Nature*, 2001, 409(6817): 149.
- [10] Broder T, Blodau C, Biester H, Knorr K H. Peat decomposition records in three pristine ombrotrophic bogs in southern Patagonia. *Biogeosciences*, 2012, 9(4): 1479-1491.
- [11] Paul A, Stösser R, Zehl A, Zwirnmann E, Vogt R D, Steinberg C E W. Nature and abundance of organic radicals in natural organic matter: effect of pH and irradiation. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(19): 5897-5903.
- [12] Zheng X J, Liu Y F, Fu H Y, Qu X L, Yan M Q, Zhang S Z, Zhu D Q. Comparing electron donating/accepting capacities (EDC/EAC) between crop residue-derived dissolved black carbon and standard humic substances. *Science of the Total Environment*, 2019, 673: 29-35.
- [13] Struyk Z, Sposito G. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*, 2001, 102(3/4): 329-346.
- [14] Xia K, Weesner F, Bleam W F, Helmke P A, Bloom P R, Skyllberg U L. XANES studies of oxidation states of sulfur in aquatic and soil humic substances. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62(5): 1240-1246.

- [15] Wallace G C, Sander M, Chin Y P, Arnold W A. Quantifying the electron donating capacities of sulfide and dissolved organic matter in sediment pore waters of wetlands. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, 19(5): 758-767.
- [16] Blodau C, Deppe M. Humic acid addition lowers methane release in peats of the Mer Bleue bog, Canada. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, 52: 96-98.
- [17] Bauer M, Blodau C. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment*, 2006, 354(2/3): 179-190.
- [18] Aeschbacher M, Sander M, Schwarzenbach R P. Novel electrochemical approach to assess the redox properties of humic substances. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1): 87-93.
- [19] Frei S, Lischheid G, Fleckenstein J H. Effects of micro-topography on surface-subsurface exchange and runoff generation in a virtual riparian wetland—A modeling study. *Advances in Water Resources*, 2010, 33(11): 1388-1401.
- [20] Gerstberger P, Foken T, Kalbitz K. The lehstenbach and steinkreuz catchments in NE Bavaria, Germany//Matzner E, ed. *Biogeochemistry of Forested Catchments in a Changing Environment*. Berlin: Springer, 2004.
- [21] Knorr K H. DOC-dynamics in a small headwater catchment as driven by redox fluctuations and hydrological flow paths—are DOC exports mediated by iron reduction/oxidation cycles? *Biogeosciences*, 2013, 10(2): 891-904.
- [22] Klüpfel L, Keiluweit M, Kleber M, Sander M. Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5601-5611.
- [23] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(21): 8142-8149.
- [24] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, Fram M S, Fujii R, Mopper K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4702-4708.
- [25] Heitmann T, Goldhammer T, Beer J, Blodau C. Electron transfer of dissolved organic matter and its potential significance for anaerobic respiration in a northern bog. *Global Change Biology*, 2007, 13(8): 1771-1785.
- [26] Bauer M, Heitmann T, Macalady D L, Blodau C. Electron transfer capacities and reaction kinetics of peat dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 139-145.
- [27] Inamdar S, Finger N, Singh S, Mitchell M, Levia D, Bais H, Scott D, McHale P. Dissolved organic matter (DOM) concentration and quality in a forested mid-Atlantic watershed, USA. *Biogeochemistry*, 2012, 108(1/3): 55-76.
- [28] Sutton R, Sposito G. Molecular structure in soil humic substances: the new view. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9009-9015.
- [29] Macalady D L, Walton-Day K. New light on a dark subject: on the use of fluorescence data to deduce redox states of natural organic matter (NOM). *Aquatic Sciences*, 2009, 71(2): 135-143.
- [30] Maurer F, Christl I, Kretzschmar R. Reduction and reoxidation of humic acid: influence on spectroscopic properties and proton binding. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(15): 5787-5792.
- [31] Kalbitz K, Geyer S. Different effects of peat degradation on dissolved organic carbon and nitrogen. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(3): 319-326.
- [32] Biester H, Knorr K H, Schellekens J, Basler A, Hermanns Y M. Comparison of different methods to determine the degree of peat decomposition in peat bogs. *Biogeosciences*, 2014, 11(10): 2691-2707.
- [33] Hong Y T, Wang Z G, Jiang H B, Lin Q H, Hong B, Zhu Y X, Wang Y, Xu L S, Leng X T, Li H D. A 6000-year record of changes in drought and precipitation in northeastern China based on a $\delta^{13}\text{C}$ time series from peat cellulose. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 185(1/2): 111-119.
- [34] Damman A W H. Regulation of nitrogen removal and retention in sphagnum bogs and other peatlands. *Oikos*, 1988, 51(3): 291-305.
- [35] Kawai S, Umezawa T, Higuchi T. Degradation mechanisms of phenolic β -1 lignin substructure model compounds by laccase of *Coriolus versicolor*. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1988, 262(1): 99-110.
- [36] Zhang Y, Xu X Y, Cao L Z, Ok Y S, Cao X D. Characterization and quantification of electron donating capacity and its structure dependence in biochar derived from three waste biomasses. *Chemosphere*, 2018, 211: 1073-1081.
- [37] Lv J T, Han R X, Huang Z Q, Luo L, Cao D, Zhang S Z. Relationship between molecular components and reducing capacities of humic substances. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, 2(4): 330-339.
- [38] Yu Z G, Orsetti S, Haderlein S B, Knorr K H. Electron transfer between sulfide and humic acid: electrochemical evaluation of the reactivity of Sigma-Aldrich Humic acid toward sulfide. *Aquatic Geochemistry*, 2016, 22(2): 117-130.