

DOI: 10.20103/j.stxb.202407131638

黄鑫,陈槐,白银萍,王骏,曹芹,付玮,汪福松,韩润,杨刚.若尔盖泥炭地水位下降增加了半导体矿物介导微生物对酚类物质的降解.生态学报, 2025, 45(9):4489-4502.

Huang X, Chen H, Bai Y P, Wang J, Cao Q, Fu W, Wang F S, Han R, Yang G. Lower water levels in Zoige peatlands increase semiconductor mineral-mediated microbial degradation of phenolics. Acta Ecologica Sinica, 2025, 45(9):4489-4502.

若尔盖泥炭地水位下降增加了半导体矿物介导微生物对酚类物质的降解

黄鑫¹, 陈槐^{3,4}, 白银萍², 王骏⁵, 曹芹¹, 付玮¹, 汪福松¹, 韩润⁶, 杨刚^{1,2,*}

1 西南科技大学生命科学与工程学院, 绵阳 621010

2 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021

3 中国科学院成都生物研究所山地生态恢复与生物资源利用重点实验室, 成都 610041

4 中国科学院全球变化研究若尔盖生态站, 红原 624603

5 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 绵阳 621010

6 西南科技大学环境与资源学院, 绵阳 621010

摘要:若尔盖泥炭地近年来水位下降、退化加剧,致使碳排放增加,而酚类物质可通过抑制土壤呼吸作用影响土壤有机质分解和碳循环过程。为探究若尔盖泥炭地中酚类物质与半导体矿物的相互作用,利用光催化降解系统,对若尔盖高原 3 个水位分别为 -2、-8、-13.8 cm 的泥炭地进行五点法土壤样品采集,设置不同浓度的催化剂与酚类物质组合,通过分析酚类物质的降解产物和动力学特征研究其光催化降解机制。结果显示:(1)泥炭地中土壤矿物主要由赤铁矿、板钛矿、方锰矿、红锌矿组成。随着水位下降,泥炭地土壤矿物含量增加,方锰矿含量从 2.15% 增加到了 4.92%,增幅达 2.3 倍,方锰矿表现出对泥炭地典型酚类物质没食子酸的高光催化降解效率,降解率达到 99.4%,且与对照相比,增幅达 10.14 倍。在方锰矿光催化介导腐败希瓦氏菌条件下,没食子酸的降解率达 99.7%,增幅达 26.5%。(2)以方锰矿为催化剂对没食子酸进行光催化降解试验发现,其降解产物主要有没食子醌、邻苯二甲酸、苯酚、丙酸、乙酸。(3)通过进一步对酚类物质光催化降解的动力学分析,发现泥炭地水位下降后半导体矿物光催化形成的光电子在降解典型酚类物质没食子酸中占主导地位。光电子则通过与溶解氧反应生成超氧根离子,最后打破酚类物质的 C-O、C-C 等化学键,加速酚类物质的降解形成没食子醌等物质。可见,泥炭地水位下降可增强半导体矿物光催化介导微生物降解酚类物质形成没食子醌等腐殖酸前体物质,促进碳的积累。这一结论对泥炭地生态系统碳汇功能的认识及泥炭地生态系统的保护和管理提供了科学依据。

关键词:泥炭地;半导体矿物;酚类物质;光催化;降解率

Lower water levels in Zoige peatlands increase semiconductor mineral-mediated microbial degradation of phenolics

HUANG Xin¹, CHEN Huai^{3,4}, BAI Yinping², WANG Jun⁵, CAO Qin¹, FU Wei¹, WANG Fusong¹, HAN Run⁶, YANG Gang^{1,2,*}

1 School of Life Sciences and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

2 School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China

3 Key Laboratory of Mountain Ecological Restoration and Bioresource Utilization, Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu

基金项目:国家自然科学基金(42430715,42077038);西南科技大学研究生创新基金资助(24yex1154)

收稿日期:2024-07-13; **网络出版日期:**2025-03-13

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: yanggang903@163.com

610041, China

4 Zoige Peatland and Global Change Research Station, Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Hongyuan 624603, China

5 State Key Laboratory of Environmentally Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

6 College of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: The Zoige peatlands have recently witnessed escalating declines in water tables and degradation, resulting in increased carbon emissions. To explore the interactions between phenolics and semiconductor minerals in the Ruorgai peatlands, this study employs a photocatalytic degradation system for soil sample collection using the five-point method from three peatlands in the *Zoige Peatland*, with water levels at -2, -8, and -13.8 cm, respectively. A range of catalyst concentrations were established in conjunction with phenolics, and the photocatalytic degradation mechanisms were examined by assessing the degradation products and kinetic properties of phenolics. Translation provided by DeepL.com (free version) The results show that: (1) soil minerals in peatlands are mainly composed of hematite, manganosite, brookite, and zincite. Soil mineral content in the peatland escalated as the water table receded. The content of manganese chevronite increased from 2.15% to 4.92%, an increase of 2.3-fold, and manganese chevronite showed high photocatalytic degradation efficiency of gallic acid, a typical phenolics in peatlands, showing a 99.4% degradation rate. The increase reached 10.14-fold compared to the control. Under Fangmanganese ore photocatalytic-mediated spoilage of *Hibiscus* sp. conditions, the degradation rate of gallic acid reached 99.7%, an increase of 26.5%. (2) The photocatalytic degradation test of gallic acid using argentite as catalyst revealed that the degradation products were mainly Galloylquinone, Phthalic Acid, Phthalic Anhydride, Propionic Acid and acetic acid. (3) Further kinetic analyses of the photocatalytic degradation of phenolics indicated that photoelectrons generated from semiconductor mineral photocatalysis predominantly influenced the degradation of gallic acid, a typical phenolic, following the reduction of water levels in peatlands. Photoelectrons, on the other hand, generate superoxide ions by reacting with dissolved oxygen, and finally break the chemical bonds of phenolics such as C—O and C—C, accelerating the degradation of phenolics to form substances such as gallic quinone. It can be seen that the decrease of water level in peatland can enhance the photocatalysis of semiconductor minerals to mediate the microbial degradation of phenolics to form humic acid precursors such as gallic quinone, and promote the accumulation of carbon. In conclusion, this study offers a foundational basis for understanding the carbon sink function of peatland ecosystems and informs strategies for peatland protection and management.

Key Words: peatland; semiconductor minerals; phenolics; photocatalysis; degradation rate

全球变暖导致地球上正在退化的泥炭地碳储量高达 80.8 Pg^[1]。保护泥炭地刻不容缓,2015 年巴黎气候峰会上,多国呼吁保护泥炭地以减少碳排放^[2]。若尔盖高原拥有我国重要泥炭地资源,全区共有大中型泥炭地 220 处,约 2×10^8 t,占全国泥炭资源量的比例超过 40%^[3]。若尔盖泥炭资源丰富的成因,追溯其历史水文演变可发现,在远古时期,随着青藏高原的持续抬升,若尔盖高原地区逐渐形成了较高的海拔,冷凉湿润的气候开始主导这里的环境。在这种气候条件下,降水量较大,植被生长旺盛,包括酚类物质在内的有机物极易形成积累^[4]。现代阶段(1980 年至今),随着气候转暖和人类活动影响加大,若尔盖地区黄河上游部分支流已出现间歇性干涸,泥炭地水位呈逐年下降趋势,部分地区的水位已由过去的地表层下降至数十厘米的深度^[5]。长时间的低水位致使土壤风化的程度加剧,有利于泥炭地半导体矿物形成。如水位下降,氧化还原条件发生变化,从而使 Mn^{2+} 发生氧化沉淀生产方锰矿^[6]。另外,研究表明,长期的环境作用赋予了这些半导体矿物显著的氧化性质,对泥炭地酚类物质产生降解作用^[7]。而酚类物质通过缓慢调控泥炭地微生物活动和有机物分解速率来影响泥炭地碳释放^[8]。Dieleman 发现,随着酚类化合物浓度增加,土壤碳排放被显著抑制^[9]。因此,基于泥炭地水位下降,半导体矿物和酚类物质独特的氧化还原性质使得探究它们对土壤有机碳(SOC)分解与存储机制成为保护泥炭地的重要研究课题^[10]。

酚类物质是植物为应对不同环境与生物胁迫,通过调节防御机制产生的羟化衍生物^[11],这些衍生物的芳香环结构具有高的键能和抗降解能力^[12-14]。泥炭地中酚类物质与微生物之间存在紧密的相互作用,当酚类物质达到一定浓度时,会抑制微生物的代谢^[15]。在光照条件下,光电微生物通过电化学和光电化学协同作用,将土壤中酚类物质等有机化合物降解为能被微生物利用的小分子有机质,进一步影响了土壤的有机碳稳定性和碳排放通量^[16]。此外,泥炭地中含有丰富的半导体矿物,其成矿条件受泥炭地水位变化影响^[17]。土壤中半导体矿物的含量能影响酚类物质,在抑制土壤碳排放通量的机制中占有重要比重^[18]。在光催化下,半导体矿物常作为电子供体,通过产生活性物质促进酚类物质等有机物的氧化^[19]。同时,半导体矿物可作为酚类物质的吸附剂,二者结合形成有机络合物^[20],络合物的形成明显提高了电子和空穴的分离效率,并抑制其复合,从而提高光催化效率^[21]。综上,在酚类物质的光催化降解过程中,半导体矿物吸收光能引发光催化反应并提供反应场所^[22]。这一过程不仅依赖于半导体矿物的特性,还涉及光催化反应的基本原理及其在特定环境条件下的具体表现。为了更全面的理解这一现象,亟需深入探讨光催化降解酚类物质的具体机制。

光催化降解酚类物质的原理是基于半导体材料在光照下的激发过程,当半导体矿物吸收光能时,光激发的能量大于等于禁带宽度时,价带上的电子会跃迁至导带,价带上产生相应的空穴,空穴和电子在电场作用下分离并迁移到粒子表面,并产生空穴-电子对^[23-24]。许多研究发现,电子和空穴在光催化过程中可能生成一系列具备强氧化性的活性物质,如羟基自由基^[25]。然而,在泥炭地的复杂环境中,占据主导地位的活性成分及其运行机制至今尚未得到一致结论。此外,泥炭地酚类物质的光催化降解是一个复杂的反应过程^[26],涉及光电微生物、氧气和半导体矿物类型等环境因素的影响^[27],而这些因素与地下水位联系紧密,水位变化通过改变酚类物质的降解和转化,影响碳循环和生态系统的稳定性^[28]。因此,通过对水位下降半导体矿物介导微生物对酚类物质降解机制的深入研究,以揭示酚类物质在泥炭地中的转化过程及其对泥炭地碳循环的影响。

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

1.1.1 土壤采集及矿物组成分析

泥炭土壤采集自若尔盖高原东南部,位于红原县,属高原寒温带湿润季风气候。具体地理坐标分别为泥炭沼泽 S1: 33°06′ 19″ N, 102°39′ 10″ E;沼泽草甸 S2: 33°06′ 15″ N, 102°39′ 05″ E;高寒草甸 S3: 33°06′ 00″ N, 102°38′ 52″ E(图 1),对应地下水位分别是-2 cm, -8 cm, -13.8 cm。在各样点使用 5 点法采集土样,采样步骤

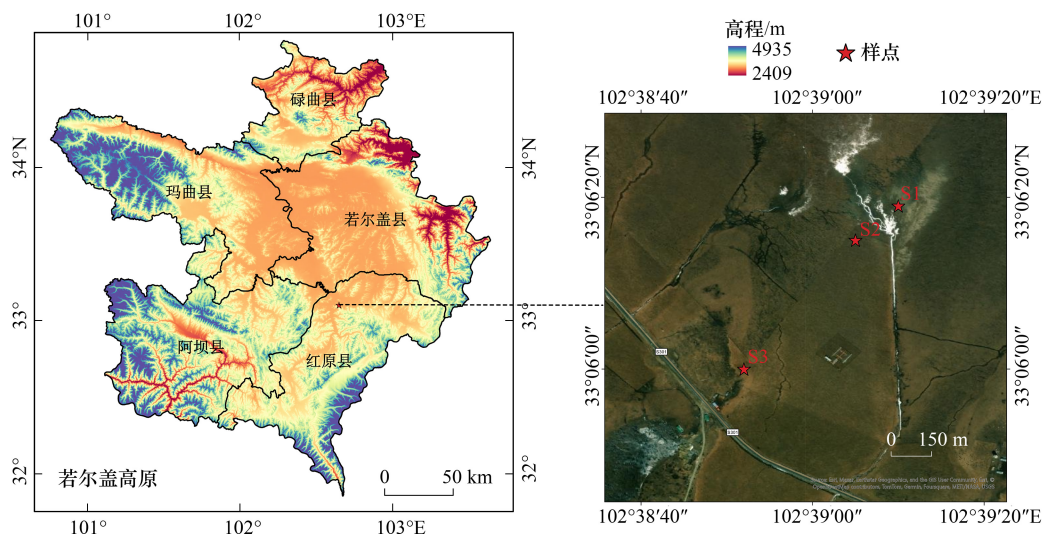


图 1 试验区样地图

Fig.1 Sample map of the pilot area

为:将直径 8 cm 的泥炭钻插入样地的土壤,获得深度为 0—30 cm 的土壤柱样本,将样品自然风干,200 目过筛,备用。使用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析 3 个不同水位泥炭地土壤样品的矿物相^[29]。XRD 图谱使用软件 jade 6.5 分析,以刚玉(Al_2O_3)作为普适内标物,并通过 K 值法进行定量分析矿物质量分数。

1.1.2 半导体矿物制备与泥炭地酚类物质分析

确定泥炭土的主要物相后自制对应半导体矿物用于室内培养试验^[30–33]。赤铁矿(hematite):称取 20 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,与 250 mL 去离子水充分搅拌溶解。搅拌中滴加 KOH 溶液(1.0 mol/L),待 pH 值稳定在 7.5 时停止搅拌,静置 1 h 后去除上清液,浸洗沉淀 2—3 次后干燥。方锰矿(manganosite):将金属锰片与二氧化锰混合粉磨后置于气氛炉,通入保护性气体(Ar),升温至 500—690 °C 时,恒温焙烧 4 h;再次通入保护性气体,冷却后研磨。板钛矿(brookite):移取 1.65 mL TiCl_4 ,在剧烈搅拌下缓慢加入 60 mL 蒸馏水(冰浴)中,制得 0.25 mol/L TiCl_4 溶液。加入 5.0 mL 乳酸钠和 10.0 g 尿素,搅拌 0.5 h,溶解后转入 100 mL 反应釜,200 °C 加热 12 h。离心洗涤后干燥。红锌矿(zincite):将 100 mL 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(1 mol/L)缓慢加入到 125 mL 的 $\text{C}_2\text{N}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ 溶液(1 mol/L)中,将得到的沉淀,将沉淀用无水乙醇和蒸馏水分别洗涤和抽滤数次,在 80 °C 干燥箱中干燥 12 h,然后将干燥的粉末在 400 °C 下焙烧 2 h。

前人研究已确定若尔盖泥炭地中常见酚类物质及其浓度范围^[34]。酚类物质(20—120 mg/L):没食子酸、龙胆酸、邻苯二酚、对羟基苯甲酸、4-香豆酸、丁香酸、水杨酸、咖啡酸、阿魏酸。

1.2 酚类物质和半导体矿物光催化分析及其矿化率

分别配置 50 mL 浓度为 20 mg/L 的 9 种酚类物质溶液(没食子酸、龙胆酸、邻苯二酚、对羟基苯甲酸、4-香豆酸、丁香酸、水杨酸、咖啡酸、阿魏酸),选用 20 mg 方锰矿为催化剂,使用多孔光伏性能测试仪(PL-PV 2500)光催化降解,取样时间为 0、30、60、120、240、300 min。另外,按照上述方法设置浓度为 20 mg/L 的没食子酸,分别以赤铁矿、方锰矿、板钛矿、红锌矿(20 mg)为催化剂测定四种矿物对没食子酸的光催化降解率。采用液相色谱仪进行测定并计算酚类物质的降解率,具体计算公式如下:

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 表示降解率, C_0 表示酚初始浓度, C_t 表示 t min 酚的浓度

9 种酚类物质以方锰矿为催化剂光催化处理 300 min,然后使用总有机碳分析仪测定总有机碳含量(Total Organic Carbon, TOC),以总有机碳减少的百分比含量定义为矿化率。最后,以 300 min 时各酚类物质的降解率为自变量,使用 SPSS 26 软件分析其与矿化率的相关性。

1.3 酚类物质光催化降解产物分析

将 20 mg 方锰矿与浓度为 100 mg/L 的 50 mL 酚类物质溶液分别配置 5 组装入于光反应管中,在光照条件下分别处理 30、60、120、240、300 min 的样品混合后,使用高效液相色谱-质谱联用技术(HPLC-MS)测定混合液中的所有降解产物。数据使用 MSDIAL ver 4.24 软件进行峰寻找、峰对齐等数据处理。

1.4 不同水位泥炭地酚类物质降解与腐败希瓦氏菌对酚影响

将 S1、S2、S3 三种土壤样品风干后,分别加入 100 g 于培养瓶中,各土壤共 12 个培养瓶。统一加入 70 mL 浓度为 50 mg/L 的没食子酸溶液,在黑暗条件下放置 1 天后,分别在各类型土样中加入 20 mg 的赤铁矿、方锰矿、板钛矿、红锌矿,三个重复,使用 50 W 氙灯进行光催化处理,取样时间点与检测方法同 1.2。

腐败希瓦氏菌(*Shewanella putrefaciens*; *S. putrefaciens*)在泥炭土壤中的分布广泛,占泥炭微生物含量的 10%,试验研究半导体矿物光催化介导腐败希瓦氏菌对酚的降解作用。配制 500 mg/L 酚溶液和 50 mL 培养至对数生长期(30 h)的菌悬液,半导体矿物薄膜光电极、饱和甘汞参比电极、铂丝对电极作为电极材料,通入 N_2 10 min 后密封,置于磁力搅拌器上,用氙灯作为实验电源,光照强度为 100 mW/cm²。并设置有/无添加方锰矿为处理组的四组光催化降解试验,以 20 mg/L 没食子酸为降解对象,探究腐败希瓦氏菌的降解作用。

1.5 酚类物质光催化降解的动力学分析

动力学分析法是指化学反应中的基元反应,准一级动力学是指反应速率与一种反应物浓度呈线性关系,

准二级动力学指反应速率与两种反应物浓度呈线性关系。通过对二者拟合系数的结合运用,能初步判断反应物是否能一步直接转化为产物。

设置氧气、电子/空穴/羟基自由基捕获剂($\text{AgNO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$)、不同捕获剂浓度等处理组,以 20 mg/L 的没食子酸为降解对象,方锰矿为催化剂进行光催化降解动力试验。以微分和积分形式表示,准一级动力学的基本方程用式 2 和式 3 表示。准二级动力学基本方程用式 4 和式 5 表示。

$$dc/dt = -k_1 c \quad (2)$$

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (3)$$

$$dc/dt = -k_2 c^2 \quad (4)$$

$$1/c_t = 1/c_0 + k_2 t \quad (5)$$

式中 C_0 表示酚类物质的初始浓度, C_t 表示酚类物质在时间 t 的浓度, k_1 表示准一级动力学速率常数, k_2 表示准二级动力学速率常数。

1.6 自由基生成机理研究

设两组试验,第一组验证超氧根离子能促进生成羟基自由基,第二组验证电子在氧气的参与下生成超氧自由基。将 20 mg 方锰矿与 50 mL 蒸馏水混合,用 50 W 氙灯光照处理 20 min。同样条件,添加 DMPO(5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide: 超氧自由基捕获剂)作为处理组,使用 EPR(Electron Paramagnetic Resonance: 电子顺磁共振)检测羟基自由基。另外设置添加 TEMPO(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl: 电子捕获剂)和在此基础上去除氧气(爆冲氮气),以及对照三个处理组。使用 EPR 检测超氧自由基。自由基采用 EPR 自旋浓度测试。使用比较法,将一已知自旋数的标准样品(标样: 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl radical)与未知样品进行比较。根据式 6 计算自旋浓度:

$$N_a = (A_a G_a / A_b G_b) N_b \quad (6)$$

式中, N 表示样品的自旋数; A 表示谱线积分面积; G 表示测试放大倍数;下标 a 和 b 表示分别表示未知样品和已知样品。

2 结果与分析

2.1 泥炭地主要矿物组成及其在不同水位下的变化规律

通过 XRD 分析(图 2),发现泥炭土壤中矿物主要由赤铁矿、板钛矿、方锰矿、红锌矿、石英等组成。通过 K 值法计算不同水位泥炭地半导体矿物的质量分数(表 1),大小顺序为赤铁矿>方锰矿>板钛矿>红锌矿,其中赤铁矿含量最高,在 S3 泥炭地中达到 6.09%,含量最低的是 S2 泥炭地板钛矿(1.17%)。3 种泥炭地随着水位降低其矿物质量分数逐渐增加($S3>S2>S1$),其中方锰矿含量增加幅度最大,从 2.15%增加到了 4.92%。另外,不同水位之间的半导体矿物含量存在显著差异($P<0.05$)。

2.2 泥炭地主要酚类物质的光催化降解转化研究

根据 9 种不同酚类物质光催化降解试验结果(图 3),酚类物质在方锰矿光催化下的降解强弱顺序

为:没食子酸>邻苯二酚>龙胆酸>水杨酸>咖啡酸>阿魏酸>对-香豆酸>丁香酸>对羟基苯甲酸。没食子酸最易降解,300 min 内降解率高达 96%,而对羟基苯甲酸则最难降解,降解率仅为 17%。其余酚类物质在同一时间内均表现出较高降解效率。从 300 min 内的动态变化来看,没食子酸、邻苯二酚和咖啡酸在光照初始 30 min

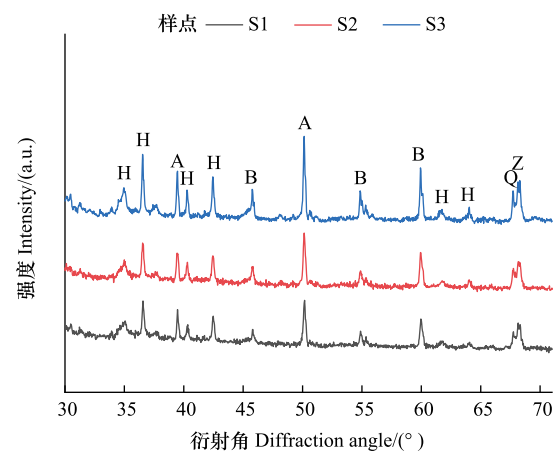


图 2 不同水位泥炭地的 XRD 图谱

Fig.2 XRD profiles of peatlands at different water levels

B: 板钛矿 Brookite, Z: 红锌矿 Zincite, H: 赤铁矿 Hematite, A: 方锰矿 Manganoite

内呈现较小的降解程度,但在 60 min 时降解程度显著增强。

表 1 不同水位泥炭地主要半导体矿物组成质量分数

Table 1 Mass fractions of major semiconductor minerals in peatlands at different water levels

样地 Sample plot	赤铁矿/% Hematite	方锰矿/% Manganositer	板钛矿/% Brookite	红锌矿/%Zincite
S1	4.41±0.28a	2.15±0.04a	1.77±0.002a	1.84±0.01a
S2	5.10±0.01b	3.21±0.007b	2.13±0.001b	1.97±0.04b
S3	6.09±0.03c	4.92±0.02c	3.49±0.01c	2.32±0.01c

不同字母表示差异显著 ($P<0.05$), 值为平均值±标准差

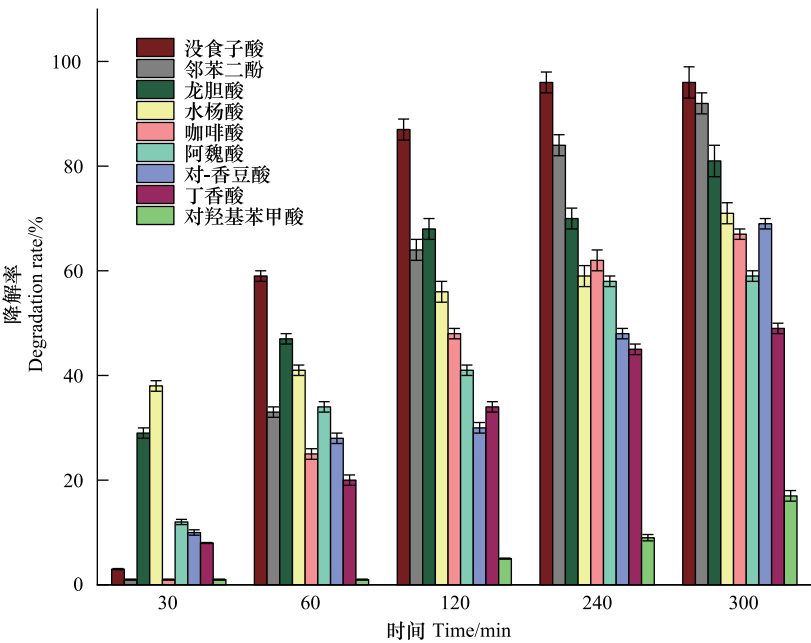


图 3 方锰矿光催化不同酚类物质的比较

Fig.3 Comparison of different phenolics photocatalyzed by manganosite

利用光催化模拟系统,对不同半导体矿物催化处理后酚类物质浓度进行分析。结果显示(图 4),反应时间达到 300 min 时,四种半导体矿物与对照处理组的降解率大小顺序为,方锰矿>赤铁矿>红锌矿>板钛矿>CK。分别达到了 99.4%、91.3%、68.2%、30.6%、8.1%。并且降解率大小顺序在 300 min 内的各时间段都保持不变,其中方锰矿和赤铁矿不仅在 300 min 时的光催化的降解效率最高,而且初期的降解效率也最高,在 30 min 时的降解率已经超过 40%。在这四种矿物中板钛矿的降解率变化最小。

9 种不同酚类物质在光催化 300 min 后的矿化率显示(图 5),邻苯二酚矿化率最高,达到 48.69%。龙胆酸和丁香酸的矿化率相对较低,分别为 25.67%、25.01%。将 9 种酚类物质的降解率与矿化率相比较,发现除对羟基苯甲酸外,矿化率整体低于其降解率。分析二者的相关性发现,二者的相关性系数较低,为 0.31,说明酚类物质的光催化降解和完全矿化并非同一过程,可能反应途径不同。

2.3 泥炭地主要酚类物质的降解产物分析

以泥炭地中降解率最高的没食子酸与方锰矿进行反应,研究酚的降解过程。没食子酸光催化降解 300 min 后,溶液中共有 13 种新的色谱峰(图 6)。通过色谱峰的保留时间,使用质谱信息进一步确定各产物分子式及结构,以丰度 20000 为界限将产物分为高浓度和低浓度产物(表 2)。高浓度产物有没食子醌、苯酚、苯甲酸、乳酸、乙二酸、丙酮酸。低浓度产物有、没食子酸丙酯、没食子酸甲酯、邻苯二甲酸、对羟基苯甲酸、苯乙酸、焦性没食子酸、丙二酸、丙酸。其中没食子醌的高丰度,说明其降解有较明显的酚醌转化阶段。

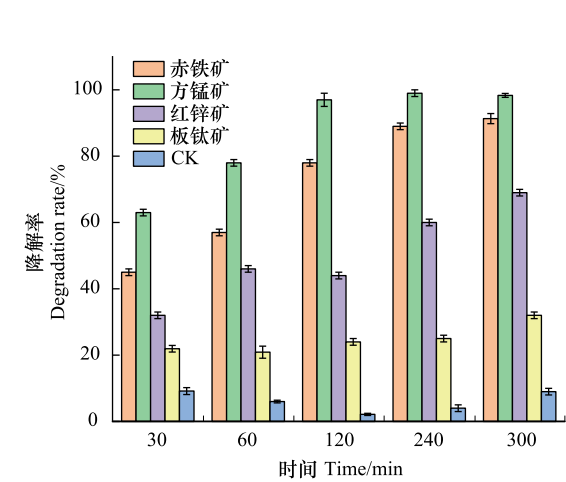


图 4 不同半导体矿物光催化没食子酸的降解率比较

Fig.4 Comparison of degradation rates of gallic acid photocatalyzed by different semiconductor minerals

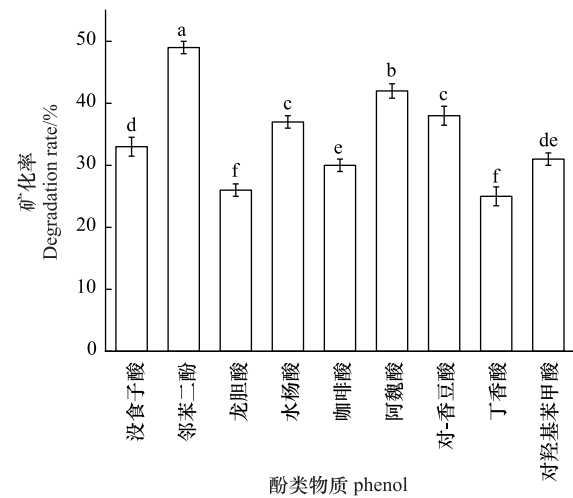


图 5 方锰矿光催化不同酚类物质的矿化率比较

Fig.5 Comparison of mineralization rates of different phenolics photocatalyzed by manganosite

不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)

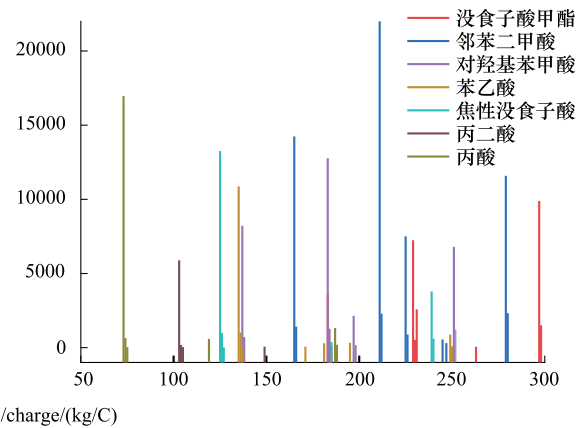
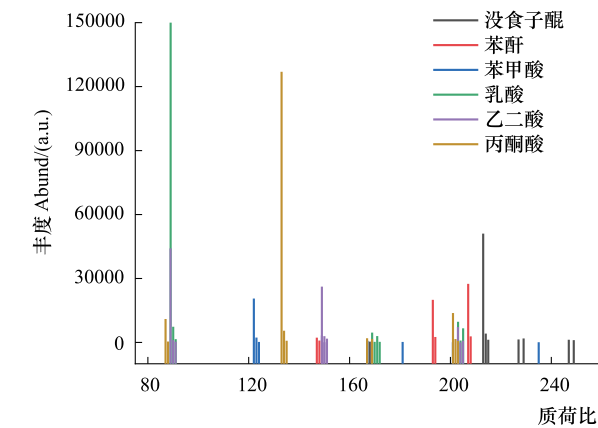


图 6 方锰矿光降解没食子酸的高效液相色谱-质谱仪分析

Fig.6 High performance liquid chromatography-mass spectrometry analysis of photodegradation of gallic acid by manganosite

表 2 方锰矿光降解没食子酸的产物的质荷比

Table 2 Mass-to-charge ratios of the products of photodegradation of gallic acid by manganosite			
没食子酸降解产物 Gallic acid degradation products	摩尔质量 Mass/mol	质荷比 Mass/charge	丰度 Abund/(a. u.)
没食子酸甲酯 Methyl gallate	184.04	183.03	3627
没食子醌 Gallic acid quinone	168.01	213.01	51048
邻苯二甲酸 Phthalic acid	166.03	165.02	14237
苯酐 Phthalic anhydride	148.02	207.03	27487
对羟基苯甲酸 4-Hydroxybenzoic acid	138.03	137.02	8216
苯乙酸 Phenylacetic acid	136.05	135.05	10868
焦性没食子酸 Pyrogallol	126.03	125.02	13250
苯甲酸 Benzoic acid	122.04	122.04	20589
丙二酸 Malonic acid	104.01	103.00	5887
乳酸 Lactic acid	90.03	89.02	198100
乙二酸 Pyruvic acid	90.00	88.99	44122
丙酮酸 Propionic acid	88.02	133.01	126960
丙酸 Propionic acid	74.04	73.03	16962

另外,探讨结合质荷比和 Mass 数据可知,质荷比大于 Mass 的降解产物一般带有负电荷,反之为正电荷。正电荷产物的潜在活性,易进一步参与反应或转化为其他中间体,而带有负电荷的产物更加稳定。本结果中,带负电荷的产物有没食子醌、苯酚和丙酮酸。这一观察可以结合分子结构特点进一步讨论,例如负电荷是否来源于羧基或酮基,以及这些基团如何提高分子稳定性。

2.4 光电微生物对酚类物质降解的影响

DPV (Differential Pulse Voltammetry: 差分脉冲伏安法) 是一种检测和量化化学物质的氧化还原特性电化学分析方法,能确定电活性微生物是否具有电子传递能力。如图 7,在 DPV 图谱上可观察到强氧化峰和良好还原峰,氧化峰在 -0.3 V,还原峰在 -0.45 V 处,表明该体系具有较宽的氧化还原电势范围。LSV (Linear Sweep Voltammetry: 线性扫描伏安法) 是通过伏安法测量电流的方法。由图 9 可知,在 -1.0 — 1.0 V 电压内,*S. putrefaciens* 的光电流在 -500 — 2500 μ A 范围内呈线性增加,氧化还原起始电位为 -0.28 V。在 -0.28 V 之前,*S. putrefaciens* 显示出更高的光电流密度,表明其系统中的光生电荷可以进行有效的转移和分离。综上,腐败希瓦氏菌能与电极之间进行胞外电子传递,具有较强的催化氧化还原反应的能力。

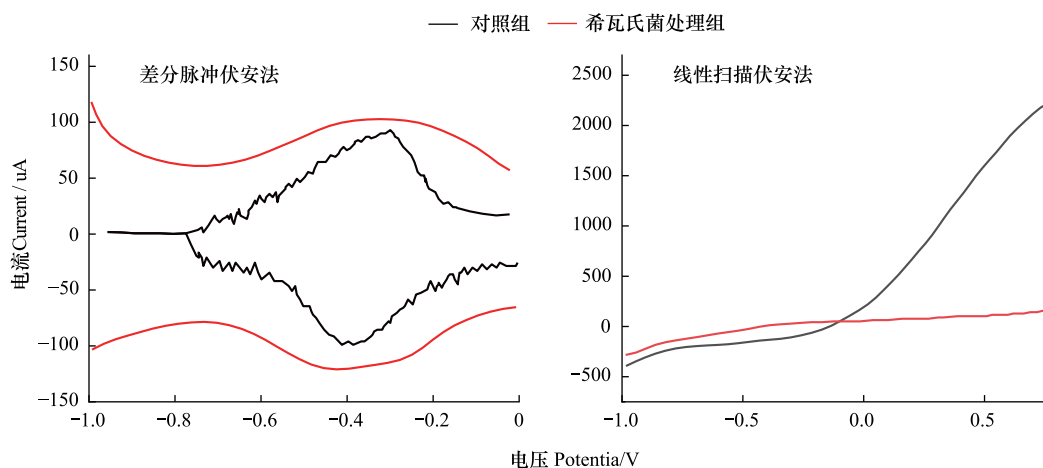


图 7 *S. putrefaciens* 的 DPV 与 LSV 曲线测定

Fig.7 Determination of DPV and LSV curves of *S. putrefaciens*

在没食子酸光催化降解试验中分别添加活化培养了 5 h 和 25 h 的腐败希瓦氏菌(图 8),结果显示,随着腐败希瓦氏菌数量和培养时间增加,增强了酚类物质的降解效率,并且在半导体矿物与腐败希瓦氏菌交互作用的影响下没食子酸降解效率进一步提升,最高降解率可达 99.7%,与仅加入腐败希瓦氏菌处理组相比,增幅达到 26.5%。

2.5 水位下降后泥炭地酚类物质光催化降解机制分析

以没食子酸为光催化降解对象,方锰矿为催化剂进行降解动力学试验。第一步,分析氧气的作用,设置有氧和无氧,以及不添加催化剂为对照的三个处理组。第二步,通过添加不同浓度空穴捕获剂探究半导体矿物光催化形成的空穴在没食子酸降解过程中的作用。第三步,探究空穴捕获剂、电子捕获剂、羟基捕获剂与氧气处理下酚类物质的降解机理。由化学反应动力学结果可知(图 9),在仅有氧气或方锰矿的处理下,没食子酸的降解极其缓慢 300 min 的降解率均不超过 25%。而在有氧条件下,添加方锰矿加快了没食子酸的降解量和降解速率。但在有氧条件下的准一级动力学拟合系数低于无氧处理组,说明半导体矿物光降解酚类物质过程中氧气是限制没食子酸直接降解的主要因素。

随着空穴捕获剂浓度的增加,酚类物质降解的准一级动力学模型拟合系数逐渐增加(表 3),表明半导体矿物光催化产生的光电子对酚的降解起到决定作用。

通过分析有氧情况下空穴捕获剂、电子捕获剂和羟基捕获剂添加后,半导体矿物光催化降解没食子酸的

准一级动力学和准二级动力学拟合系数(表4),厘清没食子酸降解因素。结果发现,电子捕获剂处理组准一级动力学拟合系数大于准二级动力学拟合系数,可见捕获电子后,半导体矿物生成的空穴的氧化影响着没食子酸的降解,但斜率较低。准一级动力学拟合系数在空穴捕获剂添加条件下高达0.96,并通过斜率(K_1)可知电子捕获剂处理组降解速率增加最快,说明氧气和电子的交互作用在没食子酸的降解中所占比重最大。而羟基自由基捕获后,拟合系数均小于0.75,说明羟基自由基被捕获后,没食子酸降解受到严重影响,可见,羟基自由基在泥炭地没食子酸降解过程中起到重要作用。通过有氧情况下空穴捕获剂、电子捕获剂和羟基捕获剂添加后,半导体矿物光催化降解没食子酸的准一级动力学和准二级动力学拟合系数分析,大概可知,半导体矿物光催化导致的光电子是主导没食子酸降解的关键因素。

上述内容主要基于动力学试验,通过对比不同试验条件下反应速率的变化,推测出氧气和光催化剂在反应中的协同作用机制。并得出氧气在促进羟基自由基生成中的作用,可能是反应速率提高的原因之一。在本小节,通过电子顺磁共振仪器,在分子层面分析来验证这一推论。由图10羟基自由基浓度可知,方锰矿和方锰矿+超氧捕获剂两个处理组,羟基自由基的浓度分别是 1.901×10^{-5} mol/L, 1.087×10^{-5} mol/L。在方锰矿光催化系统中添加超氧捕获剂后,羟基自由基浓度下降42.8%,由此可知,超氧自由基在光催化过程中,不仅本身具有氧化性质,其自身还能影响羟基自由基的生成,从而间接促进光催化系统的氧化性能。由图10超氧自由基浓度可知,方锰矿、方锰矿+电子捕获剂和方锰矿+电子捕获剂+氮气这三个处理组的超氧自由基浓度分别为 1.085×10^{-5} mol/L, 6.076×10^{-6} mol/L, 0 mol/L。对比方锰矿和方锰矿+电子捕获剂两个处理组可以发现,电子在光催化系统中被捕获后超氧自由基的生成率降低44%,说明电子在超氧根生成过程中占有重要作用。对比方锰矿+电子捕获剂和方锰矿+电子捕获剂+氮气两个处理组可以发现,在光催化系统中,去除氧气,并将电子捕获后,未检测到超氧自由基的生成,说明氧气和电子相互作用是生成超氧根离子的充分条件。

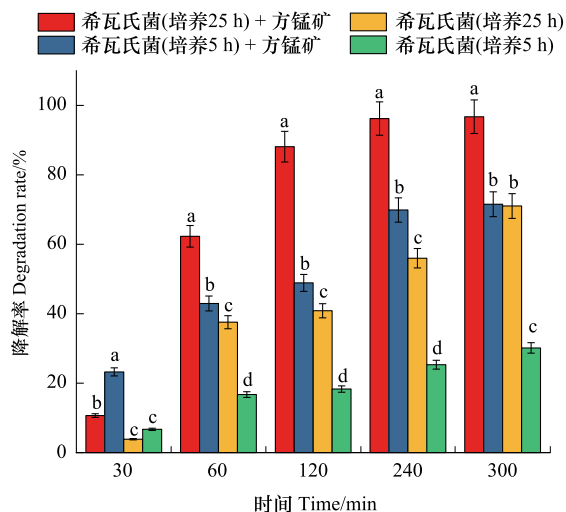


图8 *S. putrefaciens* 对光催化降解没食子酸的影响

Fig.8 Effect of *S. putrefaciens* on photocatalytic degradation of gallic acid

不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)

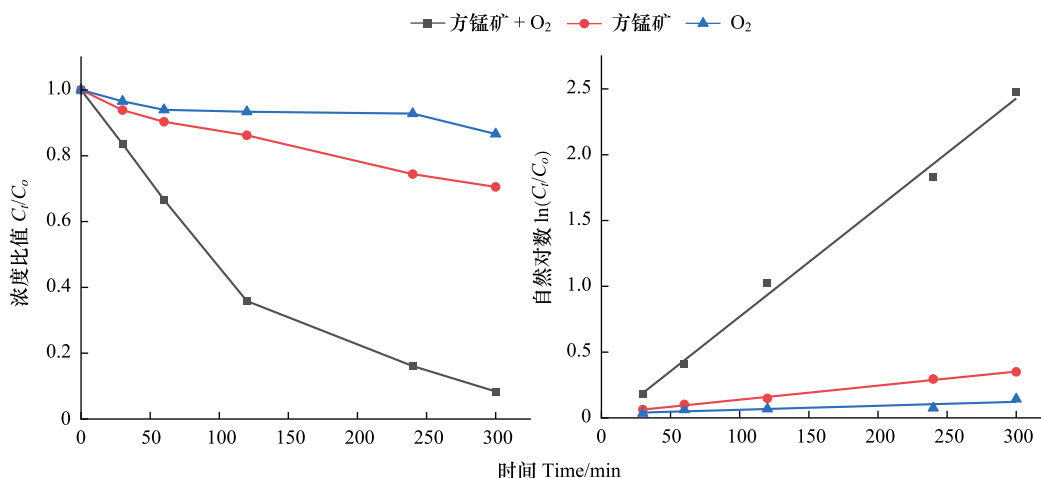


图9 O₂对光催化降解酚类物质降解效果以及准一级动力学模型

Fig.9 Effect of O₂ on photocatalytic degradation of phenolics and quasi-primary kinetic model

表 3 不同空穴捕获剂浓度添加条件下酚类物质降解的准一级动力学模型参数

	5 mmol	7.5 mmol	10 mmol	15 mmol	20 mmol
K_1	0.01363	0.00901	0.00672	0.00661	0.00367
R^2	0.7329	0.79135	0.8429	0.88334	0.94631

表 4 不同捕获剂添加条件下酚类物质降解的的准一级和准二级动力学模型参数

	捕获剂类型 Capture type	电子捕获剂+氧气 e^- capture agent+O ₂	空穴捕获剂+氧气 h^+ capture agent+O ₂	羟基捕获剂+氧气 $\cdot$ OH capture agent+O ₂
准一级动力学 Quasi first-order reactionkinetic	K_1 R^2	0.00172 0.74906	0.00901 0.7218	0.00560 0.49018
准二级动力学 Quasi secondary-order reactionkinetic	K_2 R^2	0.000039 0.60689	0.000094 0.96201	0.000689 0.61735

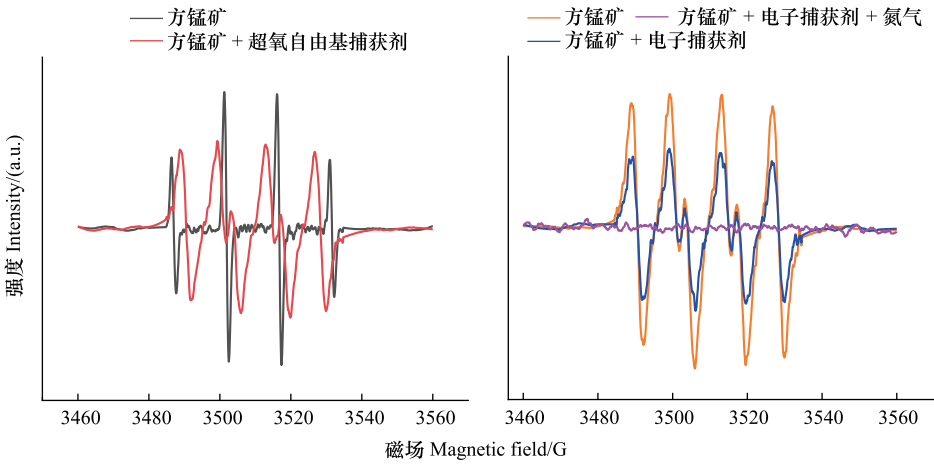


图 10 羟基自由基浓度测定和超氧自由基浓度测定

Fig.10 Measurement of hydroxyl radical concentration and superoxide radical concentration

综上,泥炭地水位下降后半导体矿物光催化导致没食子酸降解的可能机理是(图 12):泥炭地水位下降导致土壤表层半导体矿物含量和氧气增多,半导体矿物光催化产生光电子和空穴,空穴在有氧条件下与水反应产生羟基自由基,将没食子酸初步降解为没食子醌、邻苯二甲酸等中间产物,该过程降低了电子和空穴的复合率。而光电子能被腐败希瓦氏菌承载并进行胞外电子传递,加速电子与氧气的反应,生成具有强氧化性的超氧根离子,最后打破酚类物质的 C—O、C—C 等化学键,加速酚类物质的降解形成苯醌、乙酸等终产物。

3 讨论与结论

3.1 泥炭地水位下降后半导体矿物含量增加

泥炭地土壤中有机的保存与半导体矿物数量、存在类型以及聚合体的形成有关^[6, 35]。若尔盖泥炭地中半导体矿物含量丰富,曹静等曾发现泥炭中矿物质量分数较高的是赤铁矿和板钛矿^[36]。本研究发现,泥炭地中主要有赤铁矿、板钛矿、方锰矿、红锌矿等半导体矿物,这些矿物在不同水位泥炭地中的质量分数大小顺序一致:赤铁矿>方锰矿>板钛矿>红锌矿,其中赤铁矿最为丰富,最高达到 6.09%。这一结果高于 Torrent 在巴西泥炭地发现的赤铁矿含量(5.3%),并认为矿物的含量变化与土壤颜色有关^[37]。本试验样品中高水位泥炭土壤颜色偏黑,与锰矿颜色接近,根据数据显示,四种半导体矿物含量都随着地下水位的降低而增加(高寒草

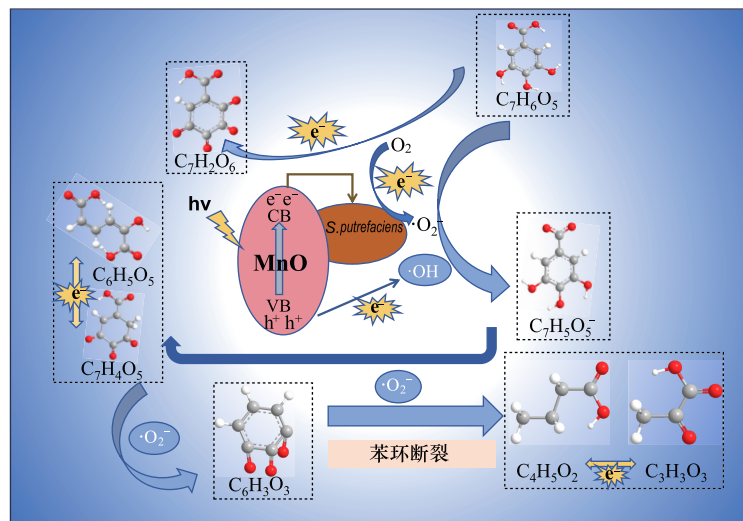


图 11 没食子酸光降解机理示意图

Fig.11 Schematic diagram of gallic acid photodegradation mechanism

甸>沼泽草甸>泥炭沼泽),以方锰矿含量增加幅度最大,从 2.15% 增加到了 4.92%,增幅达 2.3 倍。方锰矿是一种氧化锰矿物,其形成过程受地质构造活动、热液作用和沉积环境的共同影响,水位的变化会影响成矿物质的沉积和转化过程^[38]。在成矿的初期,水中的 Mn^{2+} 离子通过热液活动被带入地下。随着水位的变化,氧化还原条件也会发生变化,从而影响 Mn^{2+} 的氧化沉淀。有研究称,当地下水位较高时, Mn 主要以离子态存在,厌氧环境限制了氧化反应的发生,缺氧环境中 MnO_2 会被还原成 Mn^{2+} ,而水位下降增加了泥炭地中氧气的供应, Mn^{2+} 会被氧化成 MnO_2 并沉淀下来,从而导致金属离子的氧化和矿物的形成^[39—40]。

3.2 半导体矿物光催化介导微生物加速酚的降解形成腐殖酸前体

酚类物质作为泥炭地重要的“碳分解抑制剂”,在碳循环过程中发挥着重要作用^[38]。泥炭地中的半导体矿物对酚类物质具有吸附和催化作用^[41—42],它们能直接影响酚类物质的分布与结构^[43]。本次试验发现,方锰矿在光催化作用下对泥炭地中主要酚类物质没食子酸的降解率高达 99.4%。这与锰氧化物光催化性能较为活跃,具备高效的光生电子和空穴分离转移,以及对可见光的高吸收能力有关^[44]。通过添加空穴捕获剂试验与自由基检测试验充分证明,泥炭地中的没食子酸降解与方锰矿光催化形成的光电子有关,而光电子进一步形成的超氧根离子直接影响其降解。主要机制是泥炭地水位下降后,泥炭地表面增加的半导体矿物光催化作用增强,产生的光电子与溶解氧反应生成超氧根离子,超氧根离子比空穴和羟基自由基拥有更高的氧化还原电位,并且超氧根离子在光催化反应中能产生强氧化性物质过氧化氢^[45—46]。这些由电子生成的氧化物进一步降解中间产物,最终将其转化为 CO_2 和 H_2O ^[47]。腐败希瓦氏菌较宽的氧化还原电势使其能进行胞外电子传递,此时可以推断,将希瓦氏菌加入光催化体系后,光电子可以进行有效的转移,电子与溶解氧能充分反应产生超氧根离子,没食子酸的降解率提高^[48],没食子酸降解后将进一步消除了对泥炭地碳排放的抑制作用,另外,其降解产物可能对泥炭地碳循环有进一步的影响。

酚类物质降解产物复杂,一部分直接矿化为气体排放,另一部分转换成其它中间产物,从而影响泥炭地碳循环。Sun 等使用含铁矿物降解苯酚后发现,其产生的中间产物较多,如苯醌、草酸、甲酸和乙酸等^[49]。本研究在对没食子酸的光催化后的溶液中检测到的产物有焦性没食子酸、没食子醌、苯醌、丙酸、乙酸等 7 种。一方面,这 7 种降解产物与没食子酸相比,对泥炭地微生物的代谢抑制效果更差^[50]。另一方面,降解产物中腐殖酸前体物质较多,如没食子醌和焦性没食子酸,其活性羟基和羰基可以与氨基酸中的氨基和羧基发生缩合反应生成腐殖酸前体-酚氨基酸缩合物^[51]。

3.3 酚的降解对泥炭地碳循环的潜在影响

酚类物质的降解因素讨论最多的是地下水位^[52]。本研究比对 3 种不同水位泥炭地酚的降解发现,随着水位下降,酚的降解率增加。结合本研究降解机理可知,其主要原因是泥炭地水位下降后土壤中氧气和半导体矿物升高,光催化反应中产生的电子与氧气结合形成超氧自由基加速降解酚类物质^[53]。除土壤氧气外,水位下降导致土壤酚浓度和微生物的变化也是影响碳汇的重要因素^[54]。本研究发现腐败希瓦氏菌作为泥炭地中重要的光电微生物,能与半导体矿物相互作用,提高酚的降解。这些酚类物质降解后形成没食子醌、焦性没食子酸、没食子酸根等腐殖酸前体物质,这些物质在土壤微生物的作用下,经过一系列复杂的聚合反应,形成难降解的腐殖质^[55—57]。对我们此前研究发现的泥炭地短期水位下降增加单元酚向多元酚的转变,促进有机碳形成的结论相互印证^[58—59]。综上所述,泥炭地短期内低水位有利于半导体矿物光催化介导微生物降解酚类物质形成没食子醌等腐殖酸前体物质,促进碳的积累。这一结论对泥炭地生态系统碳汇功能的认识及泥炭地生态系统的保护和管理提供了科学依据。

参考文献 (References):

- [1] Leifeld J, Menichetti L. The underappreciated potential of peatlands in global climate change mitigation strategies. *Nature Communications*, 2018, 9 (1): 1071.
- [2] 佚名. 三公约共同倡议 保护泥炭地 减少碳排放. *湿地科学与管理*, 2016(3):1.
- [3] Yao L, Zhao Y, Gao S J, Sun J H, Li F R. The peatland area change in past 20 years in the Zoige Basin, eastern Tibetan Plateau. *Frontiers of Earth Science*, 2011, 5(3): 271-275.
- [4] Liu L J, Chen H, Liu X W, Yang Z A, Zhu D, He Y X, Liu J L. Contemporary, modern and ancient carbon fluxes in the Zoige peatlands on the Qinghai-Tibetan Plateau. *Geoderma*, 2019, 352: 138-149.
- [5] Wei X, Cao R, Wu X W, Eisenhauer N, Sun S C. Effect of water table decline on the abundances of soil mites, springtails, and nematodes in the Zoige peatland of eastern Tibetan Plateau. *Applied Soil Ecology*, 2018, 129: 77-83.
- [6] Gillispie E C, Taylor S E, Qafoku N P, Hochella M F. Impact of iron and manganese nano-metal-oxides on contaminant interaction and fortification potential in agricultural systems: a review. *Environmental Chemistry*, 2019, 16(6): 377.
- [7] 代吉祥, 陈松, 刘锦明, 杨年浩, 胡凯. 湖北四方山—团山沟地区锰(磷)矿床的地质特征及潜力分析. *矿产勘查*, 2022, 13(7): 934-947.
- [8] Bradfer-Lawrence T, Finch T, Bradbury R B, Buchanan G M, Midgley A, Field R H. The potential contribution of terrestrial nature-based solutions to a national 'net zero' climate target. *Journal of Applied Ecology*, 2021, 58(11): 2349-2360.
- [9] Dieleman C M, Branfireun B A, McLaughlin J W, Lindo Z. Enhanced carbon release under future climate conditions in a peatland mesocosm experiment: the role of phenolic compounds. *Plant and Soil*, 2016, 400(1): 81-91.
- [10] 王尹佳, 曾嘉, 白银萍, 刘建亮, 杨刚. 泥炭地水位下降改变酚类物质对温度的响应. *草业科学*, 2023, 40(6): 1667-1676.
- [11] Misra D, Dutta W, Jha G, Ray P. Interactions and regulatory functions of phenolics in soil-plant-climate nexus. *Agronomy*, 2023, 13(2): 280.
- [12] 徐志伟, 辛沐蓉, 王钰婷, 刘莎莎, 王升忠. 水位影响泥炭沼泽土壤有机碳分解的生物化学机制研究进展. *生态学报*, 2022, 42(19): 7729-7739.
- [13] Zeng J, Chen H, Bai Y P, Dong F Q, Peng C H, Yan F, Cao Q, Yang Z N, Yang S Z, Yang G. Water table drawdown increases plant biodiversity and soil polyphenol in the Zoige Plateau. *Ecological Indicators*, 2021, 121: 107-118.
- [14] 胡乔, 孙璇, 杨媛媛, 赵聪聪, 李瑾, 闫浩, 左振宇, 任宇星. 中药仙鹤草中异香豆素类化合物抗炎活性的 DFT 研究. *当代化工*, 2023, 52(1): 231-235.
- [15] 孟鑫, 雷虹, 张彦龙, 李元敬, 曾伟民. 蓝靛果酵素发酵菌种筛选及发酵工艺的优化. *黑龙江大学工程学报*, 2023, 14(1): 98-105.
- [16] 许乃岑, 沈加林, 张静. X 射线衍射-X 射线荧光光谱-电子探针等分析测试技术在玄武岩矿物鉴定中的应用. *岩矿测试*, 2015, 34(1): 75-81.
- [17] Zhao Y P, Xiang W, Huang C L, Liu Y, Tan Y. Production of hydroxyl radicals following water-level drawdown in peatlands: a new induction mechanism for enhancing laccase activity in carbon cycling. *Soil Biology and Biochemistry*, 2021, 156: 108-241.
- [18] De A, De A K, Panda G S, Haldar S. Synthesis of iron-based nanoparticles and comparison of their catalytic activity for degradation of phenolic waste water in a small-scale batch reactor. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(52): 25170-25180.
- [19] 李金业, 陈庆锋, 尹志超, 冯优, 庄新军, 张庆丽. 湿地甲烷厌氧氧化机制研究进展. *土壤学报*, 2020, 57(6): 1353-1364.
- [20] Morel F M M, Price N M. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, 2003, 300(5621): 944-947.

- [21] 叶林静, 关卫省, 李宇亮. 高级氧化技术降解双酚 A 的研究进展. 化工进展, 2013, 32(4): 909-918.
- [22] 胡语婵, 王文俤, 姜博, 施雷, 张新亮. 微纳激光传感: 原理与应用. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2023, 53(11): 80-106.
- [23] Fan D Y, Zhu J, Wang X L, Wang S Y, Liu Y, Chen R T, Feng Z C, Fan F T, Li C. Dual extraction of photogenerated electrons and holes from a ferroelectric $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ semiconductor. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(22): 13857-13864.
- [24] Uskov A V, Smetanin I V, Protsenko I E, Willatzen M, Nikonorov N V. Effect of tamm surface states on landau damping in metal-semiconductor nanostructures. Advanced Optical Materials, 2023, 11(3): 220-238.
- [25] Haas C P, Roeder T, Hoffmann R W, Tallarek U. Light as a reaction parameter-systematic wavelength screening in photochemical synthesis. Reaction Chemistry & Engineering, 2019, 4(11): 1912-1916.
- [26] Seloglu M, Orhan R, Selen V, Dursun G. Analysis of photocatalytic degradation of phenol by zinc oxide using response surface methodology. ChemistryOpen, 2024, 13(6): 20-23.
- [27] Wilson R M, Hough M A, Verbeke B A, Hodgkins S B, Coordinators I, Chanton J P, Saleska S D, Rich V I, Tfaily M M. Plant organic matter inputs exert a strong control on soil organic matter decomposition in a thawing permafrost peatland. Science of the Total Environment, 2022, 820: 152757.
- [28] 曹宏杰, 倪红伟. 大气 CO_2 升高对土壤碳循环影响的研究进展. 生态环境学报, 2013, 22(11): 1846-1852.
- [29] Suda A M, Makino T, Higashi T. An improved selective extraction method for Mn oxides and occluded metals with emphasis on applicability to Andisols. Soil Science and Plant Nutrition, 2013, 59(6): 840-851.
- [30] 张伟. 水铁矿对镉的吸附共沉淀研究[D]. 成都理工大学, 2014.
- [31] 袁明亮, 闫冠杰, 卢道煊. 一种高纯一氧化锰的制备方法: CN106654248A[P]. 2017-05-10.
- [32] 董伟, 贾沁馨, 祝传力, 纪德强, 吴红军. 黑色二氧化钛的制备及其在光催化领域的研究进展. 化工新型材料, 2024, 52(6): 67-72.
- [33] 侯相钰. 不同形貌 MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$ 等) 的合成及性能研究[D]. 哈尔滨工程大学, 2010.
- [34] Frei B, Higdon J V. Antioxidant activity of tea polyphenols in vivo: evidence from animal studies. The Journal of Nutrition, 2003, 133(10): 3275S-3284S.
- [35] Lenhardt Katharina R., Breitzke Hergen, Buntkowsky Gerd, Mikutta Christian, Rennert Thilo. Interactions of dissolved organic matter with short-range ordered aluminosilicates by adsorption and co-precipitation. Geoderma, 2022, 423.
- [36] 曹净, 俞扬首, 朱伟明. 泥炭土壤殖酸环境室内模拟试验研究. 安全与环境学报, 2024, 24(5): 1804-1815.
- [37] Torrent J, Schwertmann U, Fechter H, Alferez F. Quantitative relationships between soil color and hematite content. Soil Science, 1983, 136(6): 354-358.
- [38] 杨刚, 温晓荣, 白银萍, 芦静, 刘银占. 酚类物质对退化泥炭地碳输出的影响研究进展. 生态科学, 2018, 37(2): 229-232.
- [39] Williams B L. Effect of water-table level on nitrogen mineralization in peat. Forestry, 1974, 47(2): 195-202.
- [40] Holman H Y N, Tsang Y W, Holman W R. Mineralization of sparsely water-soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in a water table fluctuation zone. Environmental Science & Technology, 1999, 33(11): 1819-1824.
- [41] Hong H L, Chen S L, Fang Q, Algeo T J, Zhao L L. Adsorption of organic matter on clay minerals in the Dajihu peat soil chronosequence, South China. Applied Clay Science, 2019, 178: 105-125.
- [42] Pal S, Bollag J M, Huang P M. Role of abiotic and biotic catalysts in the transformation of phenolic compounds through oxidative coupling reactions. Soil Biology and Biochemistry, 1994, 26(7): 813-820.
- [43] 杨渭林, 向武, 汪亦柳, 刘煜. 泥炭沼泽源酚酸对铁有机复合体的溶解作用及其环境意义. 地球科学, 2018, 43(11): 4056-4065.
- [44] Khan S, Hussain A, He K X, Liu B X, Imran Z, Ambreen J, Hassan S, Ahmad M, Batool S S, Li C B. Tailoring the bandgap of Mn_3O_4 for visible light driven photocatalysis. Journal of Environmental Management, 2021, 293: 112-154.
- [45] Darwish M, Mohammadi A, Assi N. Integration of nickel doping with loading on graphene for enhanced adsorptive and catalytic properties of CdS nanoparticles towards visible light degradation of some antibiotics. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320: 304-314.
- [46] 刘国龙. 碘氧化铋基改性光催化剂的制备及其脱除燃煤烟气汞实验研究[D]. 上海电力大学, 2022.
- [47] He J, Zhang W. An optimized method using light enhanced Fenton to treat highly toxic phenol wastewater. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(8): 4583-4587.
- [48] Guan F, Liu Z, Dong X C, Zhai X F, Zhang B B, Duan J Z, Wang N, Gao Y, Yang L H, Hou B R. Synergistic effect of carbon starvation and exogenous redox mediators on corrosion of X70 pipeline steel induced by *Desulfovibrio singaporenus*. Science of the Total Environment, 2021, 788: 147-173.
- [49] Sun M Y, Lei Y, Cheng H, Ma J F, Qin Y, Kong Y, Komarneni S. Mg doped $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ composites activated by persulfate as highly active heterogeneous catalysts for the degradation of organic pollutants. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 825: 154-166.
- [50] Li Da, Wen Qinxue, Chen Zhiqiang. Enhanced anaerobic biodegradation of typical phenolic compounds in coal gasification wastewater (CGW)

- using biochar: Focusing on the hydrolysis-acidification process and microbial community succession. *Environmental Research*, 2023, 237.
- [51] Li S Y, Sun K. Suppression mechanism of model humic constituents on laccase-enabled 17 β -estradiol oxidation and oligomerization. *Chemosphere*, 2022, 290: 133356.
- [52] Ivanova A A, Wegner C E, Kim Y, Liesack W, Dedysh S N. Identification of microbial populations driving biopolymer degradation in acidic peatlands by metatranscriptomic analysis. *Molecular Ecology*, 2016, 25(19): 4818-4835.
- [53] Ratcliffe J L, Campbell D I, Schipper L A, Wall A M, Clarkson B R. Recovery of the CO₂ sink in a remnant peatland following water table lowering. *Science of the Total Environment*, 2020, 718: 134-143.
- [54] Minick K J, Mitra B, Li X F, Noormets A, King J S. Water table drawdown alters soil and microbial carbon pool size and isotope composition in coastal freshwater forested wetlands. *Frontiers in Forests and Global Change*, 2019, 2: 7.
- [55] Zhang Z C, Zhao Y, Wang R X, Lu Q, Wu J Q, Zhang D Y, Nie Z F, Wei Z M. Effect of the addition of exogenous precursors on humic substance formation during composting. *Waste Management*, 2018, 79: 462-471.
- [56] Beegum S, Sun W G, Timlin D, Wang Z J, Fleisher D, Reddy V R, Ray C. Incorporation of carbon dioxide production and transport module into a Soil-Plant-Atmosphere continuum model. *Geoderma*, 2023, 437: 116-126.
- [57] Liu Q Z, Liu J, Hong D, Sun K, Li S Y, Latif A, Si X Y, Si Y B. Fungal laccase-triggered 17 β -estradiol humification kinetics and mechanisms in the presence of humic precursors. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125-137.
- [58] 曾嘉, 陈槐, 刘建亮, 杨随庄, 严飞, 曹芹, 杨刚. 青藏高原泥炭地水位下降促进土壤碳积累的影响机制. *生态学报*, 2022, 42(2): 625-634.
- [59] Zeng J, Cao Q, Bai Y P, Chen H, Liu M X, He Y, He H C, Hu W Y, Yang G. Falling water tables reduce peatland semiconductor minerals' capacity for preserving carbon. *Land Degradation & Development*, 2024, 35(2): 744-756.