

生物炭溶解性有机质中不同分子量组分的分布及光谱特性

韦思业^{1,2}, 范行程³, 毛翰^{1,2}, 操涛^{4,5}, 程澳³, 范行军^{3*}, 谢越³

1. 生态环境部华南环境科学研究所, 广东 广州 510530
2. 广东省水与大气污染防治重点实验室, 广东 广州 510530
3. 安徽科技学院资源与环境学院, 安徽 凤阳 233100
4. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640
5. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 生物炭(BC)施加至土壤后会释放出溶解性有机质(DOM),能够改变土壤DOM的含量和化学性质,进而对土壤DOM的环境行为产生重要影响。BCDOM的分子组成和结构决定了其复杂的环境行为,然而目前针对其分子量组分的研究几乎为空白。本研究以稻秆和猪粪为原料,在300,400和500℃分别制备生物炭,利用纯水萃取-过滤得到DOM,采用超滤方法将其分离为<1,1~5和>5kDa(千道尔顿)组分。通过溶解性有机碳(DOC)、紫外-可见光光谱(UV-Vis)、三维荧光光谱结合区域体积分(EEM-FRI)系统解析了BCDOM中不同分子量级组分的含量和光谱特征。结果显示,不同裂解温度下稻秆和猪粪BCDOM的DOC在<1,1~5和>5kDa组分中的分布分别为42%~60%,16%~23%和23~29%, α_{254} 的分布范围分别为4%~27%,8%~49%和26%~81%。表明BCDOM的DOC主要分布在<1kDa组分,而发色物质主要分布在>5kDa组分。400和500℃下BCDOM中>5和1~5kDa组分的分子量和芳香度明显高于300℃下。相比而言,稻秆BCDOM中>5kDa组分比猪粪的含有更多的芳香族结构,而猪粪BCDOM中<1kDa组分的芳香度却高于稻秆。稻秆和猪粪BCDOM中各级分子量组分均具有相似的EEM光谱特征,表明BCDOM是一种连续有机体系。稻秆和猪粪BCDOM的分子量级组分分别以类富里酸和低激发色氨酸荧光物质组成为主。BCDOM中<1,1~5和>5kDa组分的FI和BIX基本呈现依次降低趋势,而HIX值则呈现出依次升高的趋势,结果表明BCDOM中高分子量组分富集了较多的具有高芳香性和高腐殖化程度的有机组分。研究结果将进一步提升对BCDOM的分子量组成和结构特征的认识,同时可以为准确评估BCDOM的环境行为提供重要的基础数据。

关键词 生物炭;溶解性有机物;超滤;分子量;光谱特征

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1809-07

引言

生物炭(BC)是由生物质在缺氧或者无氧的环境下经过裂解得到的高含碳量的固体物质^[1]。作为一种新颖的环境多功能材料,BC已被广泛应用于土壤改良和土壤修复等领域^[2]。生物炭施加至土壤中会释放出大量的水溶性有机物(DOM)^[3],能够引起土壤中DOM的含量和性质发生改变^[4],同时对土壤有机和无机污染物的迁移转化亦产生重要

的作用^[5]。例如,BCDOM能吸附和催化降解有机污染物,促进土壤中疏水性有机污染物的溶解度和流动性^[6];BCDOM能与重金属发生强烈的络合作用,显著增加土壤中重金属的移动性^[5,7]。

BCDOM的化学组成和结构是决定其环境行为的重要因素。例如,Jin等^[6]研究发现BCDOM芳香簇结构越多,其与菲的络合能力越强;Wei等^[7]研究结果表明BCDOM中类腐殖质是其与重金属(Cu^{2+})络合的主要组分。目前关于BCDOM的环境行为研究主要是基于其操作定义,即能通过

收稿日期:2021-06-07,修订日期:2021-07-31

基金项目:国家自然科学基金项目(41705107),中央级公益性科研院所基本科研业务专项(PM-zx703-202002-040),广州开发区博士后科研启动经费项目(PM-zx799-201906-178),安徽省重点研发计划面上项目(201904a06020042)资助

作者简介:韦思业,1987年生,生态环境部华南环境科学研究所高级工程师 e-mail:wsyzy@126.com

* 通讯作者 e-mail:fanxf@ahstu.edu.cn

0.45 或 0.22 μm 孔径滤膜的水溶性有机物质^[1,5]。基于萃取-过滤得到的 BC DOM 是一种分子聚合物^[5], 主要由类腐殖质、类蛋白和类酚物质组成^[2], 包含多种活性官能团(如 $\text{C}=\text{C}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ 等)^[8], 其分子量分布范围较广^[5]。为深入认识 BC DOM 的环境行为, 有必要对其分子组成和结构进行系统观测。基于分子量的分级定量和表征是对环境 DOM 分子组成和性质观测的一种有效途径^[9-11]。环境 DOM 分子量分级的方法主要有超滤和排阻色谱^[10-11], 其中通过超滤可实现较多分子量组分的分离和系统表征研究。超滤已广泛应用于环境水体^[9]、堆肥^[10]、降水^[12]、大气 $\text{PM}_{2.5}$ ^[11] 中 DOM 分子量组分的分级定量和表征。然而目前关于 BC DOM 的分子量组分的相关研究几乎为空白, 因此基于超滤开展 BC DOM 的分子量分级定量和表征研究具有十分重要的科学意义。

本研究以我国产量较大的两类农业废弃物-稻秆(R)和猪粪(P)为生物质原料, 分别在 300, 400 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 裂解温度下制备得到生物炭。运用纯水萃取-过滤得到 BC DOM, 联合超滤技术分离出 >5 , $1\sim 5$ 和 <1 kDa 三种分子量级组分。采用总有机碳分析仪、紫外-可见光光谱仪、三维荧光光谱-平行因子分析技术等对 BC DOM 及其分子量级组分的含量和光谱性质进行系统观测。本研究将有助于进一步了解 BC DOM 的分子量组成和结构特征, 为准确评估 BC DOM 的环境行为提供重要的基础数据。

1 实验部分

1.1 样品制备

以稻秆和猪粪两种生物质作为制备生物炭的原料。稻秆采自广东省正果镇, 猪粪采自四川省眉山市青神县养殖场。将稻秆经自来水洗净、猪粪去除石块等杂物后自然风干 2 d, 在 75 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 用粉碎机粉碎, 过 50 目筛后装密封袋备用。采用限氧升温炭化法制备生物炭样品。具体步骤^[1]为: 称取 20 g 备用生物质于陶瓷坩埚, 压实盖上盖, 并用锡箔纸包裹后在马弗炉中热解炭化。最高制备温度分别为 300, 400 和 500 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保留时间为 4 h。自然冷却至室温后, 将生物炭样品取出, 研磨, 过 100 目筛后分别密封保存。稻秆和猪粪生物炭样品分别标记为 RX 和 PX (其中 X 代表炭化温度 300, 400 和 500 $^{\circ}\text{C}$)。

1.2 DOM 提取及超滤分级

根据预实验选择合适的固液比(W/V)对生物炭与超纯水进行混合, 放置于恒温振荡器中, 在 30 $^{\circ}\text{C}$, 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h。然后在 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 15 min, 上清液过 0.22 μm 水系滤膜, 所得滤液即生物炭 DOM^[1,3]。利用总有机碳分析仪对 DOM 中的溶解性有机碳(DOC)进行测定。

采用 Millipore-8050 型超滤杯对生物炭 DOM 进行分子量组分分级。超滤分级前, 将 DOM 的 DOC 稀释至 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右以获得较优的分级效率。参考文献^[11], 具体分级步骤: 量取 40 mL DOM 置于超滤杯中, 首先通过 5 kDa 超滤膜, 超滤浓缩因子设为 8, 分别收集膜上浓缩液和膜下滤

液, 并分别定容至 40 mL。按照相同方法将上述滤液通过 1 kDa, 收集浓缩液和滤液。最终得到 DOM 的 3 种分子量级份, 包括 >5 , $1\sim 5$ 和 <1 kDa 组分。每种类型生物炭 DOM 重复 3 次分子量分级实验。

1.3 仪器分析

采用岛津 UV2600 紫外-可见光(UV-Vis)光谱仪对生物炭 DOM 的 UV-vis 光谱进行测定, 扫描范围为 200~700 nm。选取 α_{254} 表示 DOM 中发色团的相对含量^[2,9], 选取 E_2/E_3 表征 DOM 的相对分子质量^[2], 选取 SUVA_{254} ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) 表征 DOM 的芳香度^[1,4], 计算公式如式(1)~式(3)

$$\alpha_{254} = 2.303A_{254}/l \quad (1)$$

$$\frac{E_2}{E_3} = \frac{A_{250}}{A_{365}} \quad (2)$$

$$\text{SUVA}_{254} = \frac{A_{254}}{cl} \quad (3)$$

式(1)~式(3)中, α_{254} 是波长为 254 nm 处的吸收系数, A_i 是波长为 i 时的吸收值, c 为 DOC 浓度, l 为光皿长度。

采用日立 F4600 型荧光光谱仪测定 DOM 的三维荧光光谱(EEM)。激发(E_x)和发射(E_m)波长扫描范围分别设为 200~400 和 290~520 nm, 扫描间隔均设置为 5 nm, 扫描速度为 12 000 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, PMT 电压为 700 V。利用超纯水作为空白对照, 去除拉曼和瑞利散射对 EEM 谱图解析的干扰。引入区域体积积分(FRI)对生物炭 DOM 的荧光特征进行定量分析。根据 He 等^[13]研究成果, 将 DOM-EEM 谱图划分成 6 个区域, 即富里酸类(A, E_x 200~275 nm, E_m 380~520 nm)、腐殖酸类(C, E_x 275~400 nm, E_m 380~520 nm)、低激发色氨酸类(S, E_x 200~250 nm, E_m 330~380 nm)、高激发色氨酸类(T, E_x 250~300 nm, E_m 330~380 nm)、低激发酪氨酸类(D, E_x 200~250 nm, E_m 280~330 nm)、高激发酪氨酸类(B, E_x 250~300 nm, E_m 280~330 nm)。

观测了 3 种荧光特征指数, 包括荧光指数(FI)、腐殖化指数(HIX)和生物源指数(BIX)。计算公式^[4,8,14]如式(4)~式(6)

$$\text{FI} = \frac{F_{470}}{F_{520}}, \lambda_{ex} = 370 \text{ nm} \quad (4)$$

$$\text{BIX} = \frac{F_{380}}{F_{430}}, \lambda_{ex} = 310 \text{ nm} \quad (5)$$

$$\text{HIX} = \frac{\int_{435 \sim 480}}{\int_{300 \sim 345}}, \lambda_{ex} = 254 \text{ nm} \quad (6)$$

式(4)~式(6)中, λ_{ex} 指激发波长, F_i 指发射光谱中 E_m 在 i 处的荧光强度, $\int_{i \sim j}$ 指发射光谱中 E_m 在 $i \sim j$ 区间积分面积。

1.4 数据处理

使用 Excel 2016 进行数据统计和分析, 使用 Origin2019b 和 CorelDRAW2018 进行图形绘制。

2 结果与讨论

2.1 生物炭 DOM 分子量分布特征

不同裂解温度下稻秆和猪粪生物炭 DOM 中的分子量组

分 DOC 的含量分布如图 1 所示。由图 1 可看出, 裂解温度在 300~500 °C 之间时, 稻秆和猪粪生物炭 DOM 中 <1, 1~5 和 >5 kDa 组分的 DOC 含量分别为 1.0~4.8 和 0.1~3.1, 0.3~2.1 和 0.1~1.4, 0.4~2.1 和 0.04~1.8 mg·g⁻¹。随着裂解温度的升高, BC DOM 的总 DOC 含量均呈现降低的趋势, 与前期研究结果^[1]及其他生物炭研究文献报道结果一致^[2-3]。同时各级分子量 DOM 组分也表现为降低的趋势, 即随着炭化程度的增加 DOM 分子量组分含量降低, 表明高温对 BC DOM 中各级分子量组分均有强烈的裂解作用^[2]。由于不同原料性质不同, 随着裂解温度的增加, BC DOM 分子

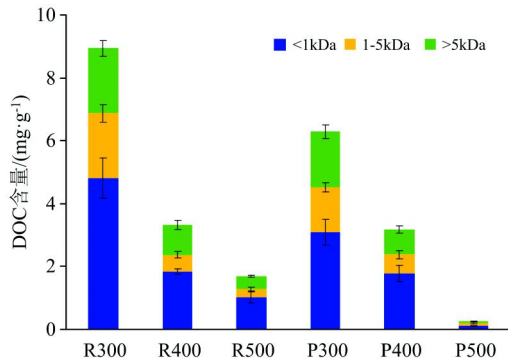


图 1 不同裂解温度下生物炭 DOM 不同分子量组分 DOC 含量
Fig. 1 The DOC content of molecular weight fractions in DOM derived from biochars produced at different pyrolysis temperatures

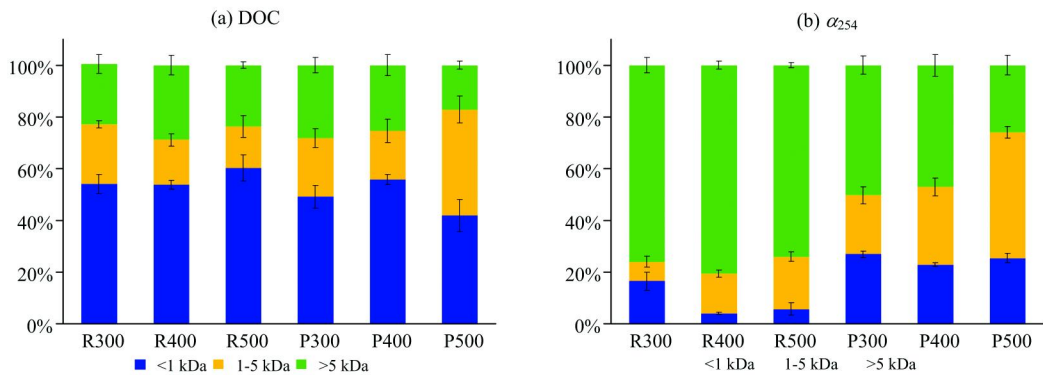


图 2 生物炭 DOM 不同分子量组分的相对丰度比较

(a): DOC; (b): α_{254}

Fig. 2 Distribution of MW fractions in biochar DOM determined

(a): DOC; (b): α_{254}

2.2 BC DOM 分子量组分的 UV-Vis 光谱特征

不同裂解温度下稻秆和猪粪 BC DOM 中分子量级组分基于 DOC 校正的 UV-Vis 光谱如图 3(a-f)所示。BC DOM 及其分子量组分的 UV-Vis 呈现出类似的光谱特征, 其吸收值均随波长的增加而逐渐降低, 主要因为 BC DOM 中含有大量的不饱和共轭双键和芳香族化合物^[1]。这些特征与已报道的 BC DOM 的 UV-Vis 光谱特征相似^[1,8]。除 P500 以外, BC DOM 中 >5kDa 比 1~5 和 <1 kDa 组分具有更强的光吸收特征, 与 α_{254} 结果一致, 说明高分子量有机组分是

量组分的含量降低程度也存在差异。由图 1 可明显看出, 500 °C 下猪粪 BC 释放出的 DOM 非常少, 说明该温度下猪粪 BC 炭化明显, 释放的不稳定有机组分非常低^[1,3]。

为进一步观测不同裂解温度下 BC DOM 的分子量分布, 本研究分别利用 DOC 和 α_{254} 来表征 DOM 的有机碳和发色团含量, 具体结果见图 2。以 DOC 计[图 2(a)], 不同裂解温度下稻秆和猪粪 BC DOM 的 DOC 在 <1, 1~5 和 >5 kDa 组分中的分布分别为 42%~60%, 16%~23% 和 23%~29%。由此可见不同裂解温度下 BC DOM 的 DOC 主要分布在小分子量组分(<1 kDa)中, 说明裂解过程中主要生成了结构简单的小分子 DOM^[1-2]。重要的是低分子量的 DOM 容易被微生物利用^[2], 因此 BC DOM 施加至土壤中会成为重要的碳源。以 α_{254} 计[图 2(b)], 不同裂解温度下稻秆和猪粪 BC DOM 的发色团在 <1, 1~5 和 >5 kDa 组分中的分布分别为 4%~27%, 8%~9% 和 26%~81%。除 P500 以外, 其余 BC DOM 中发色团主要分布在高分子量组分(>5 kDa)中, 表明高分子量 DOM 主要以芳香族有机物组成为主^[2,9]。总的来说, 裂解温度对于稻秆 BC DOM 的分子量分布影响并不显著; 但是对于猪粪 BC DOM 的分子量分布影响较为明显。由图 2(a, b)可看出 500 °C 下猪粪 BC DOM 中 1~5 kDa 组分的 DOC 和 α_{254} 百分比均有显著增加, 而 >5 kDa 组分均显著减少, 表明高度炭化的猪粪 BC DOM 以 1~5 kDa 组分组成为主。另一方面, 综合图 1 和图 2 可发现, BC 用于土壤修复中会释放出大量的低分子量 DOC 和高分子量发色团, 但是随着裂解温度升高, 释放量减小。

BC DOM 的主要吸光性物质。P500 分子量 DOM 的 UV-Vis 特征则表明高温炭化后猪粪 BC 中 DOM 的发色团以中等分子量组成为主。

不同裂解温度下稻秆和猪粪 BC DOM 中分子量级组分的 E_2/E_3 和 SUVA₂₅₄ 分布特征如图 4(a,b)所示。 E_2/E_3 是表征 DOM 分子量大小的特征参数, E_2/E_3 值越大表明 DOM 分子量越小^[1]。由图 4(a)可看出, 不同裂解温度下稻秆和猪粪 BC 释放出 DOM 的分子量组分的 E_2/E_3 大小均表现出一致的规律, 即高分子量(>5 kDa) < 中分子量(1~5 kDa) < 低分

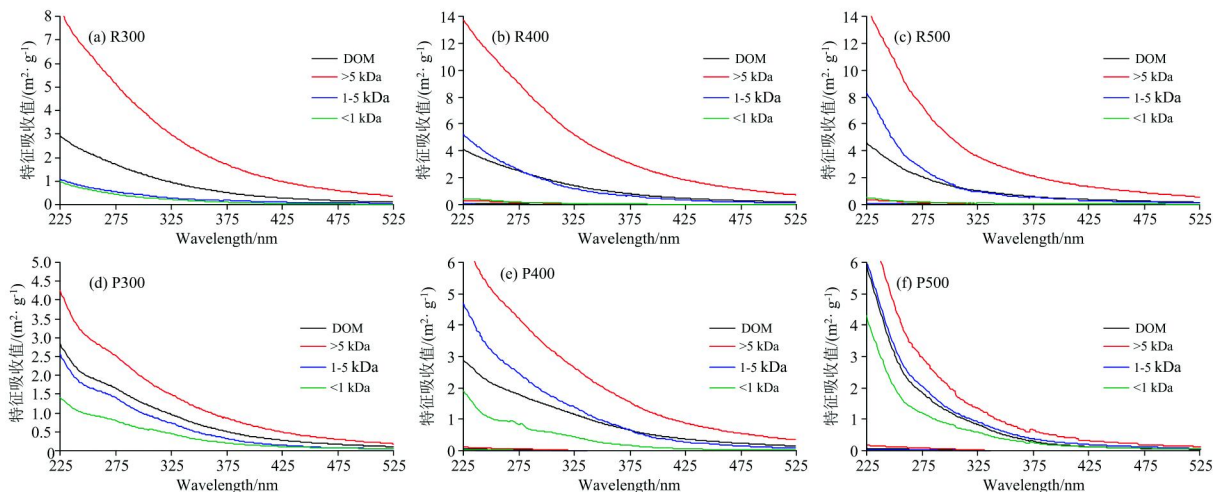
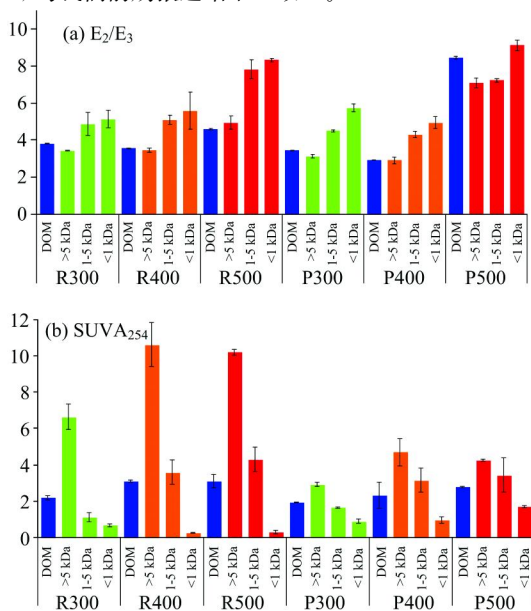


图 3 BC DOM 分子量组分的特征 UV-Vis 光谱

Fig 3 Specific UV-Vis spectra normalized by DOC content for MW fractions from biochar DOM

子量 (<1 kDa)。结果表明 E_2/E_3 可有效指示 BC DOM 的分子量分布。值得注意的是 300 和 400 °C 下稻秆和猪粪 BC DOM 的 E_2/E_3 值差异不明显, 但是均低于 500 °C 下的 BC DOM, 与我们前期报道结果一致^[1]。

图 4 BC DOM 分子量组分的 E_2/E_3 (a) 和 $SUVA_{254}$ (b) 分布Fig. 4 The E_2/E_3 (a) and $SUVA_{254}$ (b) values of MW fractions of biochar EOM

$SUVA_{254}$ 指示 DOM 的芳香性和分子量大小, $SUVA_{254}$ 值越大, 表明芳香族结构越多, 分子量越大^[1, 9, 15]。稻秆和猪粪 BC DOM 的 $SUVA_{254}$ 值分布在 $1.94 \sim 3.13 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间, 由图 4 (b) 可看出高温 (400 和 500 °C) 裂解 BC 释放出的 DOM 比低温具有更高的芳香度和分子量, 与文献报道结果一致^[1]。在 200 ~ 500 °C 制备得到的稻壳、木屑 BC DOM 也表现出类似的结果^[14]。结果表明裂解温度对于 BC DOM 的分子量大小和芳香化程度具有重要的影响^[1]。就分

子量组分而言, 不同裂解温度下 BC 释放出分子量 DOM 的 $SUVA_{254}$ 值均表现出一致的趋势, 即高分子量 (>5 kDa) > 中分子量 (1~5 kDa) > 低分子量 (<1 kDa)。该结果与 E_2/E_3 结果一致, 间接表明 $SUVA_{254}$ 值可有效指示 BC DOM 中分子量组分的分布特征。值得注意的是, 400 和 500 °C 裂解温度下, 稻秆和猪粪 BC 中高分子量 DOM 的 $SUVA_{254}$ 值均未表现出显著的差异, 但是均明显高于 300 °C 下 BC DOM 中高分子量组分 (>5 kDa)。此外, 中分子量 (1~5 kDa) BC DOM 也表现出同样的规律。这些结果表明高温裂解 BC 释放出的高分子量和中分子量 DOM 组分比低温含有更多的芳香族结构。由图 4 也可看出稻秆和猪粪 BC DOM 的分子量组分结构存在显著的差异。不同裂解温度下, 稻秆 BC DOM 的高分子量 (>5 kDa) 组分 $SUVA_{254}$ 值均高于猪粪, 表明稻秆 BC 释放出的高分子量 DOM 具有更多的芳香族结构。然而, 猪粪 BC DOM 的低分子量 (<1 kDa) 组分 $SUVA_{254}$ 值却高于稻秆, 表明猪粪 BC 释放出的低分子量 DOM 比稻秆具有更高的芳香度。总之, 不同裂解温度和生物质原料制备的 BC 释放出分子量 DOM 的组成和结构具有显著差异。

2.3 分子量 BC DOM 的 EEM 光谱特征

2.3.1 EEM 光谱

EEM 谱图可有效反映 BC DOM 的荧光物质组成特征^[2, 8, 14]。以 300 °C 稻秆和猪粪 BC 释放 DOM 及其分子量组分的 EEM 光谱为例 (图 5)。由图 5 可看出, 稻秆和猪粪 BC DOM 分子量组分的 EEM 光谱均类似于整体 DOM。其他温度条件下 BC DOM 及其分子量组分 EEM 均呈现出类似的特征。该结果表明 BC DOM 是一种分子量分散程度较高的连续体系, 主要由不同“亚单位”结构通过弱结合力 (如疏水作用、氢键、范德华力等) “自组装”而成^[15], 并非离散物质体系。超滤分级并不能有效分离出 DOM 的“亚单位”结构, 但是能揭示不同分子量的物质组成和化学性质。

通过 FRI (荧光区域体积积分) 进一步定量解析了不同类型 DOM 的组成特征^[13]。通过计算发现, 稻秆和猪粪 BC DOM 及其分子量组分中的 A, C, S, T, D 和 B 区域积分体

积分别占总和的 43%~54%，22%~35%，10%~17%，5%~10%，1%~4% 和 1%~2%。结果说明类腐殖质(A 和 C)是 BC DOM 主要的物质组成，而类蛋白质中仅低激发色氨酸类(S)含量相对较高。该结果同前期报道的污泥、稻壳、木屑、湿地植物 BC DOM 的荧光物质以类腐殖质为主的组成特征一致^[3, 14]。此外，该结果也显示不同类别 BC DOM 及其

分子量组分的同一类型的荧光组分相对含量差异不大，表明 DOM 与其分子量组分具有相似的物质组成，再次证实 BC DOM 是一类连续的物质体系^[15]。另一方面，不同类型稻秆 BC DOM 的荧光物质中 >5 kDa 组分的相对含量明显高于猪粪 BC DOM，表明稻秆 BC DOM 具有更为复杂的大分子结构，与 SUVA₂₅₄ 反映结果一致。

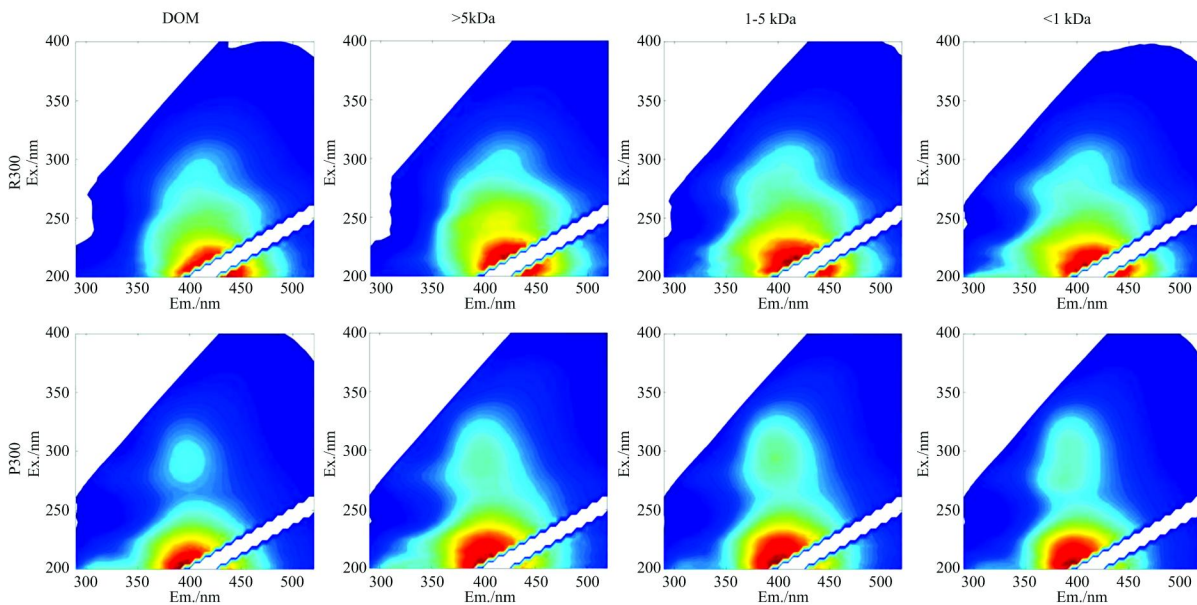


图 5 典型 BC DOM 分子量组分的 EEM 光谱

Fig. 5 The typical EEM spectra of MW fractions of biochar DOM

结合图 5 和 FRI 定量解析结果可看出，富里酸类(A)、腐殖酸类(C)和低激发色氨酸类(S)是 BC DOM 的主要荧光物质。利用 FRI 进一步定量观测了 BC DOM 单一荧光组分中不同分子量组分所占百分比(图 6)。由图 6 可看出，稻秆和猪粪 BC DOM 的荧光物质(A, C 和 S)中 >5, 1~5 和 <1 kDa 组分所占百分比分别为 59%~70% 和 22%~28%，14%~30% 和 24%~40%，7%~31% 和 37%~48%。由此可知，稻秆 BC DOM 的各分子量级组分均以类富里酸组成为主，而猪粪 BC DOM 的各分子量级组分主要以低激发色氨酸类物质组成为主。另一方面，裂解温度对于 BC DOM 分子量组分中荧光物质组成有重要影响。随着裂解温度的升高，稻秆 BC DOM 中 >5 和 1~5 kDa 的富里酸类和腐殖酸类组分均

呈现一定的增长趋势，而 <1 kDa 的低激发色氨酸类组分却显著降低。相比而言，猪粪 BC DOM 中 >5 和 <1 kDa 的富里酸类和低激发色氨酸类物质含量随裂解温度的升高均呈现降低的趋势，而 1~5 kDa 的腐殖质类物质含量却不断增加。结果表明，BC DOM 中 1~5 kDa 的荧光物质组分的稳定性相对较强，而 <1 kDa 的荧光物质组分稳定性最弱。

2.3.2 FI, BIX 和 HIX

表 1 显示不同类型 BC DOM 的分子量级组分的荧光特征参数(FI, BIX 和 HIX)。FI, BIX 和 HIX 可有效指示 DOM 的芳香度及腐殖化程度^[8, 14]。一般，FI<1.4 或 BIX<0.6 或 HIX>10 时，表明 DOM 芳香度和腐殖化程度高；当 FI>1.7 或 BIX>1 或 HIX<4 时，表明 DOM 芳香度和腐殖化程度较低^[2, 12]。由表 1 可知，不同类型 BC DOM 及其分子量组分的 FI, BIX 和 HIX 值分别在 1.71~3.67, 0.63~1.57 和 2.52~12.50，表明 BC DOM 主要以较低芳香度和较低腐殖化程度的有机质组成。除 P500 以外，稻秆 BC DOM 及其分子量组分比猪粪 BC 具有更低的 FI 和 BIX 值和更高的 HIX 值，表明低裂解温度下制备稻秆 BC 释放出的 DOM 比猪粪 BC 具有较高的芳香度和腐殖化程度。另一方面，不同类型 BC DOM 中分子量组分的荧光特征参数呈现出一定的分布趋势。其中，FI 和 BIX 基本呈现为低分子量(<1 kDa) > 中分子量(1~5 kDa) > 高分子量(>5 kDa)分布趋势，而 HIX 值呈现出明显的低分子量(<1 kDa) < 中分子量(1~5 kDa) < 高分子量(>5 kDa)分布趋势。这些结果再次证实高分子量

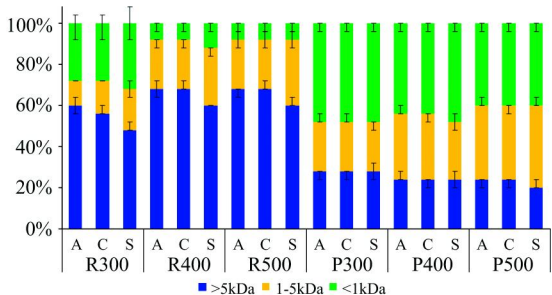


图 6 不同 BC DOM 中荧光物质的分子量分布特征

Fig. 6 The distributions of fluorescence components for MW fractions in different biochar DOM

表 1 BC DOM 分子量级组分的 FI, BIX 和 HIX
Table 1 The FI, BIX and HIX values of MW fractions in different biochar DOM

温度 / $^{\circ}\text{C}$	组分	水稻秸秆			猪粪		
		FI	BIX	HIX	FI	BIX	HIX
300	DOM _{bulk}	1.75 \pm 0.00	0.72 \pm 0.01	6.98 \pm 0.04	2.53 \pm 0.00	1.25 \pm 0.00	3.17 \pm 0.01
	<1 kDa	1.96 \pm 0.22	0.78 \pm 0.02	3.65 \pm 0.71	2.79 \pm 0.06	1.42 \pm 0.05	3.02 \pm 0.13
	1~5 kDa	1.96 \pm 0.02	0.80 \pm 0.03	5.05 \pm 0.65	2.47 \pm 0.04	1.18 \pm 0.00	3.83 \pm 0.05
	>5 kDa	1.71 \pm 0.02	0.67 \pm 0.01	9.25 \pm 0.31	2.31 \pm 0.01	1.13 \pm 0.01	3.47 \pm 0.16
400	DOM _{bulk}	1.80 \pm 0.00	0.71 \pm 0.00	11.36 \pm 0.04	2.96 \pm 0.00	1.37 \pm 0.01	4.68 \pm 0.02
	<1 kDa	2.13 \pm 0.06	0.75 \pm 0.03	3.14 \pm 0.85	3.67 \pm 0.04	1.57 \pm 0.01	5.12 \pm 0.40
	1~5 kDa	2.00 \pm 0.07	0.74 \pm 0.01	8.51 \pm 0.52	2.82 \pm 0.03	1.21 \pm 0.01	5.62 \pm 0.34
	>5 kDa	1.78 \pm 0.01	0.71 \pm 0.00	13.91 \pm 0.48	2.46 \pm 0.00	1.12 \pm 0.00	5.77 \pm 0.19
500	DOM _{bulk}	2.01 \pm 0.03	1.01 \pm 0.01	7.95 \pm 0.14	2.55 \pm 0.01	0.78 \pm 0.00	12.50 \pm 0.01
	<1 kDa	2.21 \pm 0.14	0.66 \pm 0.02	2.52 \pm 0.50	2.93 \pm 0.04	0.94 \pm 0.04	8.33 \pm 0.60
	1~5 kDa	2.07 \pm 0.04	0.89 \pm 0.01	5.44 \pm 0.09	2.44 \pm 0.06	0.63 \pm 0.01	9.93 \pm 0.09
	>5 kDa	1.97 \pm 0.01	1.09 \pm 0.00	9.50 \pm 0.52	2.41 \pm 0.01	0.69 \pm 0.02	11.61 \pm 0.76

组分富集了较多的具有高芳香性和高腐殖化程度的有机组分,其化学结构较为复杂。

3 结 论

(1)利用超滤将 BC DOM 分离为<1, 1~5 和>5 kDa 组分。以 DOC 计, 300~500 $^{\circ}\text{C}$ 裂解温度下稻秆和猪粪 BC DOM 在<1, 1~5 和>5 kDa 组分中的分布分别为 42%~60%, 16%~23% 和 23%~29%; 以 α_{54} 计, 分布范围分别为 4%~27%, 8%~49% 和 26%~81%。结果表明 BC DOM 的 DOC 主要分布在<1 kDa 组分, 而发色物质主要分布在>5 kDa 组分。

(2) E_2/E_3 和 SUVA_{254} 能有效指示 BC DOM 的分子量组分的分布规律。400 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 下 BC DOM 中>5 和 1~5 kDa

组分的分子量和芳香度要明显高于 300 $^{\circ}\text{C}$ 。稻秆 BC DOM 中>5 kDa 组分比猪粪 BC DOM 中>5 kDa 组分具有更多的芳香族结构, 而猪粪 BC DOM 中<1 kDa 组分的芳香度却高于稻秆。

(3)EEM 结果显示 BC DOM 中各级分子量组分具有相似的光谱特征, 表明 BC DOM 是一种连续体系。就荧光物质组成而言, 稻秆 BC DOM 的分子量级组分均以类富里酸组成为主, 而猪粪 BC DOM 的分子量级组分则以低激发色氨酸荧光物质组成为主。荧光参数对比结果显示 BC DOM 中<1, 1~5 和>5 kDa 组分的 FI 和 BIX 基本呈现依次降低趋势, 而 HIX 值则呈现出依次升高的趋势, 结果表明 BC DOM 中高分子量组分富集了较多的具有高芳香性和高腐殖化程度的有机组分。

References

- [1] Wei S Y, Zhu M B, Fan X J, et al. *Chemosphere*, 2019, 218: 624.
- [2] Zhang P, Huang P, Xu X J, et al. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 11.
- [3] Gui X Y, Liu C, Li F Y, et al. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 197: 110597.
- [4] Cai W, Du Z L, Zhang A P, et al. *Water Research*, 2020, 185: 116260.
- [5] Zhang P, Liu A, Huang P, et al. *Journal of Hazardous Materials* 2020, 392: 122260.
- [6] Jin J, Sun K, Liu W, et al. *Environmental Pollution* 2018, 236: 745.
- [7] Wei J, Tu C, Yuan G, et al. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 103(1): 169.
- [8] Zhang B P, Zhou S F, Zhou L H, et al. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 133895.
- [9] Xu H, Guo L. *Water Research*, 2017, 117: 115.
- [10] Wei Z, Wang X, Zhao X, et al. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 113: 187.
- [11] Fan X, Cai F, Xu C, et al. *Atmospheric Environment*, 2021, 247: 118159.
- [12] ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin(周石磊, 张艺冉, 黄廷林). *Environmental Science(环境科学)*, 2019, 40(1): 172.
- [13] He W, Hur J. *Water Research*, 2015, 83: 217.
- [14] Wu H M, Dong X Y, Liu H. *Chemosphere* 2018, 212: 638.
- [15] Piccolo A. In *Advances in Agronomy*, 2002, 75: 57.

Abundance and Spectral Characteristics of Molecular Weight Separated Dissolved Organic Matter Released From Biochar at Different Pyrolysis Temperatures

WEI Si-ye^{1,2}, FAN Xing-cheng³, MAO Han^{1,2}, CAO Tao^{4,5}, CHENG Ao³, FAN Xing-jun^{3*}, XIE Yue³

1. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510530, China

2. Key Laboratory of Water and Atmosphere Pollution Prevention of Guangdong Province, Guangzhou 510530, China

3. College of Resources and Environment, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China

4. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Biochar (BC) returned to soil will release amounts of dissolved organic matters (DOM), which can change soil-DOM's content and chemical properties and then have important impacts on their environmental behaviors. The molecular composition and structures of BC DOM would determine their complex environmental behaviors. However, the studies on chemical composition, especial on molecular weight (MW) separated fractions, are still limited. In this study, two types of biochar were firstly produced by pyrolyzing rice straw, and pig manure at different temperatures (300, 400 and 500 °C), and then DOM therein was fractionated into three MW fractions, including <1, 1~5 and >5 kDa, using ultrafiltration method. Subsequently, the content and optical properties of MW fractions were investigated based on dissolved organic carbon (DOC), ultraviolet-visible (UV-vis) spectra, and excitation-emission matrix spectra combined with the regional integral protocol (EEM-FRI). The results showed that the proportional DOC distributions of <1, 1~5 and >5 kDa into bulk BC DOM were 42%~60%, 16%~23% and 23%~29%, respectively. The corresponding distributions on α_{514} were 4%~27%, 8%~49% and 26%~81%. These results suggested that the major OC species in bulk BC DOM were portioned into <1 kDa fractions, whereas the major chromophores were partitioned into >5 kDa fractions. The >5 and 1~5 kDa fractions in BC DOM produced at 400, and 500 °C were generally contained higher MW and aromaticity than those at 300 °C. The >5 kDa fractions within rice straw-derived BC DOM contained more aromatic structures than pig manure-derived ones, while the <1 kDa fractions within latter ones contained more aromatic ones. It was worth noting that MW fractions in rice straw and pig manure-derived BC DOM almost exhibited similar EEM spectra characteristics, indicating that BC DOM were complex organic compounds with a chemical continuum. Additionally, EEM spectra showed that fulvic-like and short-wavelength tryptophan-like fluorophores were predominant in MW fractions within rice straw- and pig manure-derived BC DOM, respectively. With increasing MW fractions, fluorescence index (FI) and autochthonous index (BIX) of DOM decreased, while humification index (HIX) increased, implying that high MW fractions enriched organic matters with high aromatic and humification degree. The study enhanced our understanding of the molecular composition and structures of BC DOM, which could also provide beneficial references for accurately evaluating environmental behaviors of BC DOM.

Keywords Biochar; Dissolved organic matter; Ultrafiltration; Molecular weight; Spectra characteristics

(Received Jun. 7, 2021; accepted Jul. 31, 2021)

* Corresponding author