

马尾松与芒萁鲜叶及凋落物水溶性有机物的溶解特征和光谱学特征

康根丽^{1a,2}, 杨玉盛^{1b,2}, 司友涛^{1b,2*}, 刘翥^{1a,2}, 杨智杰^{1b,2}

(1. 福建师范大学, a. 地理科学学院; b. 地理研究所, 福州 350007; 2. 湿润亚热带山地生态国家重点实验室培育基地, 福州 350007)

摘要: 为探讨福建省三明市马尾松人工林淋溶液中水溶性有机物(DOM)的溶解特征和光谱学特征,以马尾松(*Pinus massoniana*)和芒萁(*Dicranopteris dichotoma*)鲜叶、未分解层(L层)和半分解层(F层)凋落物为研究对象进行室内淋溶,对淋溶液中的水溶性有机碳(DOC)、水溶性有机氮(DON)与水溶性有机磷(DOP)含量和紫外光谱(SUVA)、荧光光谱指标和红外光谱(FITR)等特征进行研究。结果表明,在24 h内,随着淋溶时间的延长,DOM含量呈现有波动的上升趋势;芒萁除鲜叶的DOC含量显著高于马尾松外($P<0.01$),其余DOM含量均小于马尾松。两植物F层DOM的SUVA值和腐殖化指标(HIX)都显著高于鲜叶和L层($P<0.05$),表明F层的芳香性化合物含量和腐殖化程度越来越高。DOM的同步荧光峰值显示淋溶液中含有类蛋白和类富里酸荧光团。两植物的红外光谱显示有5个相似的吸收谱带,强度最大的吸收来自于H键键合的-OH的伸缩振动,同一植物3种样品之间红外吸收的差异证明从鲜叶-L层-F层凋落物的共轭体系逐渐增大,结构更复杂。因此,随分解进程两植被DOM的化学结构越来越复杂;马尾松较芒萁含有更多的DON和DOP,这一方面为微生物提供了更多的养分,另一方面又增加了底物分解的难度。

关键词: 马尾松; 芒萁; 叶片; 凋落物; 水溶性有机物; 光谱学特征

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2014.04.006

Soluble and Spectral Characteristics of DOM in Leaching Solution from Leaves and Litter-fall of *Pinus massoniana* and *Dicranopteris dichotoma*

KANG Gen-li^{1a,2}, YANG Yu-sheng^{1b,2}, SI You-tao^{1b,2*}, LIU Zhu^{1a,2}, YANG Zhi-jie^{1b,2}

(1a. School of Geographical Science; 1b. Institute of Geography Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2. State Key Laboratory of Humid Subtropical Mountain Ecology, Fuzhou 350007, China)

Abstract: In order to understand the soluble and spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leaching solution of 37-year-old *Pinus massoniana* plantation in Sanming, Fujian Province, subtropical China, the soluble and special characteristics of DOM from fresh leaves and litter-fall in L and F layers from *Pinus massoniana* (PIM) and *Dicranopteris dichotoma* (DID) were studied. The results showed that the DOM content, including dissolved organic carbon (DOC), dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic phosphorus (DOP), increased with fluctuation along leaching time from 3 to 24 hours. DOC content of fresh leaves of DID was significantly higher than that in PIM ($P<0.01$), while DON and DOP are lower. The special ultraviolet-visible absorption (SUVA) and humification index (HIX) of DOM in F layer litter of both species was significantly higher than that in fresh leaves and L layer litter, it indicated that F layer litter contained more aromatic substances and

收稿日期: 2013-09-24 接受日期: 2014-01-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(31100467); 国家自然科学基金项目(31070548); 福建省自然科学基金项目(2011J05105); 福建师范大学优秀青年骨干教师培养基金项目(fjsdky2012008)资助

作者简介: 康根丽(1989~),女,硕士研究生,从事森林生态学研究。E-mail: kangrol@163.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: yt.si@fjnu.edu.cn

high humification degree. Synchronous fluorescence peak showed DOM contained protein-like and fulvic acid-like fluorophore. The six kinds of samples showed five IR absorption bands in common, with the strongest absorption in all cases arising from stretching vibration of H-bonding hydroxyl groups. The infrared absorption differences between three kinds of samples in the same stand supported that the conjugated systems grown larger from the fresh leaves to L layer litter to F layer litter. Overall, the chemical structures of DOM are more complex in more decomposed samples, and the PIM contains more DON and DOP than DID. On the one hand, it provide more nutrients for microorganisms, on the other hand, it increase the difficulty of the decomposition of the substrate.

Key words: *Pinus massoniana*; *Dicranopteris dichotoma*; Leaf; Litter-fall; DOM; Spectral characteristics

水溶性有机物(Dissolved organic matter, DOM)是指可通过 0.45 μm 滤膜,能溶解于水、酸或碱溶液中的不同结构和大小的有机分子混合体;主要包括水溶性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)、水溶性有机氮(Dissolved organic nitrogen, DON)和水溶性有机磷(Dissolved organic phosphorus, DOP)等^[1-3]。DOM 在全球陆地生态系统的 C、N、P 循环和收支平衡中具有重要作用^[3-5]。

DOM 主要来源于植物鲜叶和凋落物等^[6];鲜叶和凋落物是森林生态系统重要的碳库和养分库^[7],在分解期间,DOM 淋溶是其质量损失的主要方式之一^[8]。短时间(1~2 h)内降雨量越大被淋溶的 DOM 总量就越多^[9],且研究指出亚热带地区的树叶凋落物在静水环境和流水环境中的淋溶阶段均主要出现在第 1 天^[10],但 24 h 内不同淋溶时间下的 DOM 淋溶规律报道较少。另一方面,植物鲜叶脱落逐步分解变成不同分解层凋落物的过程中,其内部 DOM 的数量和结构会有差异。因此通过室内淋溶实验探讨鲜叶、凋落物在不同淋溶时间下释放 DOM 的基本规律,并比较不同淋溶时间下的鲜叶和凋落物的 DOM 在数量和结构方面的差异有重要意义^[11]。

目前,对 DOM 的研究主要集中于 DOM 的数量,且只注重单一组分,如 DOC 的含量,综合考虑 DOM 组分中的 DOC、DON 和 DOP 含量及其结构特征报道还较少^[3]。光谱分析能够提供有关 DOM 分子结构和化学官能团性质的信息,在分析样品结构中得到广泛的应用。目前,紫外-可见光谱、荧光光谱和傅里叶转换红外光谱等方法在对 DOM 定量和定性分析中已很普遍使用^[12]。以上光谱手段相结合,能得到更加全面的 DOM 的结构信息,并对了解其在生态系统中的功能具有重要意义。目前,对马尾松林分的研究主要集中在乔木层马尾松 DOM 含量方面,而忽略了林下植被^[13-14]。

只有较全面了解森林生态系统内乔木树种和林下植被的叶片淋溶 DOM 特征,才能深入认识降雨淋溶的 DOM 在森林生态系统循环中的作用。

马尾松(*Pinus massoniana*)是我国东部湿润亚热带地区分布最广、数量最多的针叶树种之一,也是福建等省区造林面积最大的乡土树种之一;且芒萁(*Dicranopteris dichotoma*)是亚热带常见且广布的林下植被类型。本研究选取福建省三明市陈大镇的马尾松人工林内的马尾松和林下植被芒萁为研究对象,检验淋溶时间和植被类型对 DOM 数量和性质的影响。前期工作对该林分的生物量和凋落物碳储量的研究较多^[15-16],而对此林分针叶树种和林下植被的 DOM 的淋失数量和结构特征还不清楚;乔木树鲜叶的比表面积较林下植被大,但林下植被的凋落物在分解过程中养分释放较快,由此我们假设淋溶后林下植被鲜叶会释放更多的 DOC,而乔木树 DOM 中养分含量会更多;且两种植物随着分解程度的增加,DOM 的数量逐渐降低,但结构更复杂。所以我们以该林内马尾松和芒萁鲜叶及不同分解层凋落物为对象,在室内进行 24 h 内的淋溶实验,利用紫外-可见光谱和荧光光谱等分析手段研究淋溶产生的 DOM 数量和化学性质的变化,从而评价不同来源 DOM 的相对贡献,为深入揭示降雨淋溶对 DOM 在马尾松林生态系统物质循环中的机制,对指导林业生产、调节和改善林木生长环境、提高系统的生产力都具有重要意义。

1 试验地概况

实验样地马尾松人工林位于福建省三明市陈大镇森林经营科技示范基地(26°19' N, 117°36' E),东南面和西北面分别与戴云山脉和武夷山脉相连。样地平均海拔 313 m,坡度 38°,林分密度为 1500 ind. hm^{-2} ,平均胸径为 27.5 cm,平均树高为 18.3 m。样地属

表1 马尾松和芒萁鲜叶及凋落物的基本理化性质

Table 1 Physiochemical properties of fresh leaves and litter-fall of *Pinus massoniana* and *Dicranopteris dichotoma*

植物 Species		TC (g kg ⁻¹)	TN (g kg ⁻¹)	TP (g kg ⁻¹)
马尾松 <i>Pinus massoniana</i>	鲜叶 Fresh leaf	491.05	25.15	1.05
	L 层凋落物 Litter in L layer	515.20	8.46	0.16
	F 层凋落物 Litter in F layer	492.08	15.14	0.54
芒萁 <i>Dicranopteris dichotoma</i>	鲜叶 Fresh leaf	485.49	14.58	0.51
	L 层凋落物 Litter in L layer	482.48	15.21	0.50
	F 层凋落物 Litter in F layer	472.80	15.64	0.49

中亚热带海洋性季风气候, 年均气温为 18.1℃, 年均降水量为 1776.5 mm, 年均蒸发量达 1585 mm, 相对湿度 81%。马尾松人工林为 1976 年次生林皆伐后营造人工纯林形成, 林下植被覆盖度约为 90%, 灌木较少, 草本层植物丰富, 分布连续, 其中芒萁占绝对优势。样地中马尾松和芒萁鲜叶和不同分解层的基本性状见表 1。

2 方法

2.1 样品采集

于 2012 年 11 月进行取样, 此时为秋季, 凋落量大, 凋落物层丰富^[17], 该月份降雨量为 281 mm, 达该年次高(为 281 mm), 避免了取样时干沉降的影响。在马尾松人工林实验样地内, 在上、中、下坡设 3 条平行于等高线的样线, 每条样线上随机设 10 个 25 cm × 25 cm 小样方, 按未分解层(L 层)和半分解层(F 层)采集马尾松和芒萁凋落物样品; 同时用高枝剪从东、西、南、北 4 个方向采摘与收集样方临近的马尾松树冠中上部的鲜叶和采集芒萁鲜叶, 带回室内。将各林分每个坡位收集的各分解层凋落物样品和鲜叶分别混匀, 风干, 去除附带物质和矿物质。各样品分别取小样测定含水量, 其余样品用于淋溶实验。

2.2 DOM的提取

样品 DOM 的提取采用水浸提法^[18-19]。分别准确称取 15 g 未粉碎的干重样品, 置于 8 个 250 mL 烧杯中, 加入 150 mL 常温(20℃)超纯水混合。样品的浸提时间分别为 3 h、6 h、9 h、12 h、15 h、18 h、21 h、24 h。烧杯内的上清液过 0.45 μm 滤膜(压力为 -0.09 MPa), 滤液中的有机物即为 DOM。每种样品均 3 次(上、中、下坡)重复, 待测滤液置于 -4℃

生化培养箱中保存备用。

2.3 样品含量的测定

采用岛津 TOC-VcPh 有机碳分析仪测定样品中水溶性有机碳(DOC)含量; 采用连续流动分析仪(Skalar San++)测定 DON 和 DOP 含量, 按公式计算: DON = TN(总氮) - TIN(总无机氮), DOP = TP(总磷) - PO₄³⁻(磷酸盐)^[20-21]。

2.4 光谱分析

紫外可见吸光值用 UV-2450(岛津)紫外可见光谱仪测定, 通过检验待测液 254 nm 处吸收值(SUVA)来分析其芳香化程度^[22]。SUVA 也叫“芳香性指标(AI)”^[23], 计算方法^[24-25]为: AI = (UV₂₅₄/DOC) × 100。

荧光光谱用日立 F4600 仪器测定, 激发和发射光栅的狭缝宽度都为 10 nm, 扫描速度为 1200 nm min⁻¹, 激发波长 254 nm, 发射波长范围为 300~480 nm, 主要确定腐殖化指标(Humification index, HIX)、相对荧光强度(Relative fluorescence intensity, RFI)、荧光强度最大值(F_{max})等。荧光发射光谱中(Σ435~480 nm)区域与(Σ300~345 nm)区域的峰面积比值被认为是腐殖化指标^[1,4]。同步荧光扫描通常所指为恒波长扫描, 即在扫描过程中固定激发光与发射光的波长差 Δλ (Δλ = λ_{em} - λ_{ex}) = 18 nm, 激发波长 250~500 nm, 激发狭缝 5 nm, 发射狭缝 10 nm, 扫描速度 1200 nm min⁻¹, 间隔 0.5 nm。每个样品平行测量 3 次。用 DOC 含量将其荧光强度标准化后得到相对荧光强度值^[4,26]。为了提高灵敏度, 去除碳酸盐, 荧光光谱测定前所有待测溶液的 pH 值用 2 mol L⁻¹ 盐酸调至 2^[23]; 由于荧光物质在高浓度时会发生荧光猝灭, 高浓度样品的荧光图谱荧光峰数量少而且荧光强度低, 所以在光谱分析前, 样品 DOC 的浓度

调为 10 mg L⁻¹ [27]。

用 FTIR 光谱仪(Nicolet Magna FTIR 550)分析红外光谱,将 1 mg 冷冻干燥的样品与 400 mg 干燥的 KBr(光谱纯)磨细混匀,在 10 t cm⁻² 压强下压成薄片并维持 1 min,测定并记录其光谱;波谱扫描范围为 4000~400 cm⁻¹,所有样品的测定条件完全一致。

2.5 数据处理与分析

利用 SPSS 17.0 进行数据分析:采用方差分析和 LSD 比较不同组分或不同淋溶时间 DOM 数量和性质的差异性($P<0.05$)。相关图表制作在 Excel 中完成。

3 结果和分析

3.1 不同淋溶时间后DOM的含量变化

从图 1 可见,马尾松与芒萁鲜叶及凋落物淋溶液中的 DOM 含量在 24 h 内均表现出波动式上升的趋势;淋溶过程中两植物的 DOC 平均含量为鲜叶>L 层>F 层,芒萁鲜叶的 DOC 含量显著高于 L 层和 F 层($P<0.01$),表明两植物随着分解程度的加深,DOC 流失较多。芒萁除鲜叶的 DOC 含量显著高于马尾松外,其余 DOM 含量均小于马尾松。两植物中,鲜叶淋溶的 DON 含量明显低于凋落物层,表明 N 元素在鲜叶中不容易被淋溶释放。两植物的平均 DON 含量均表现为 L 层>F 层>鲜叶;马

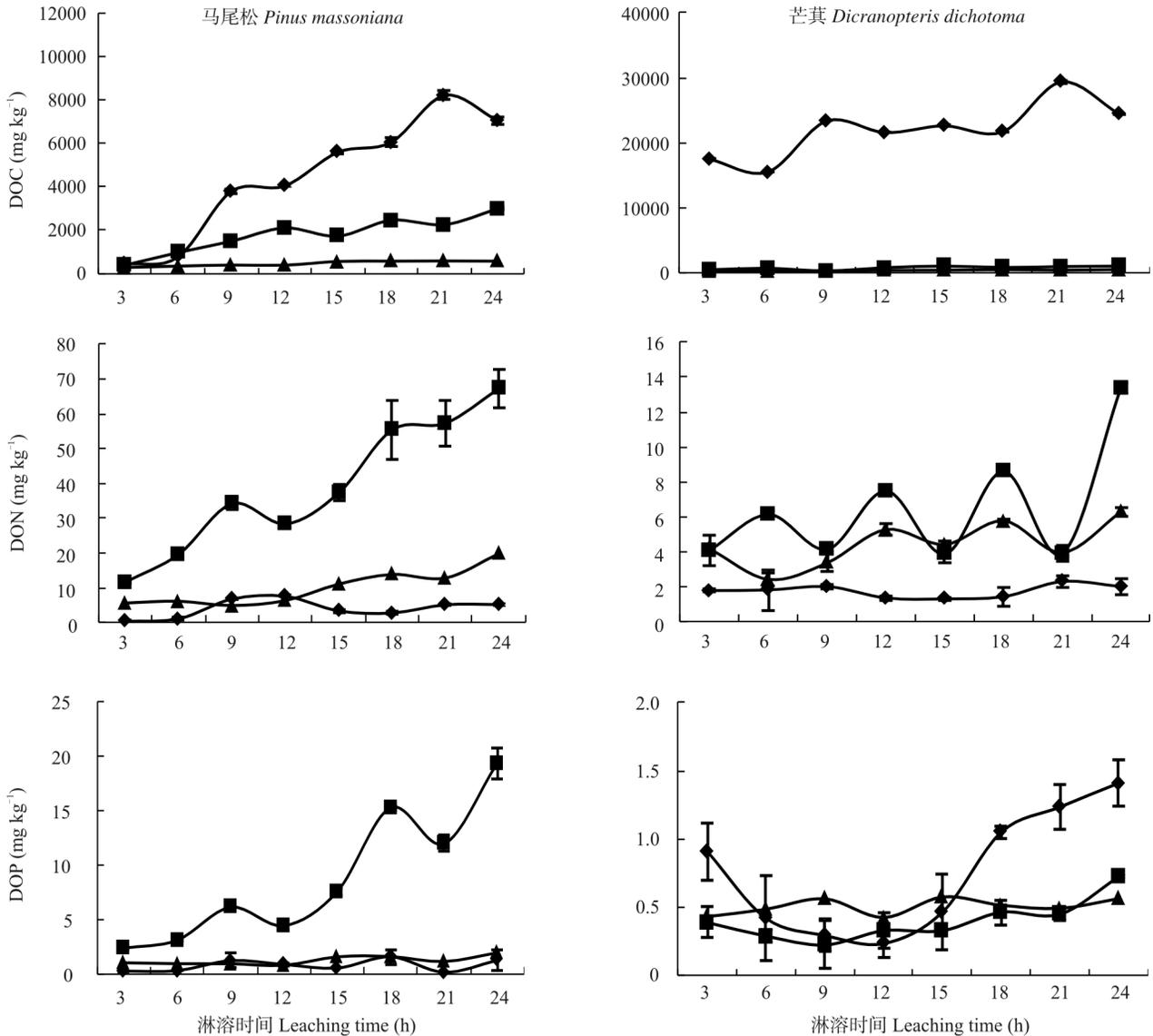


图 1 淋溶过程中 DOC、DON 和 DOP 含量的变化。◆: 鲜叶; ■: L 层凋落物; ▲: F 层凋落物。

Fig. 1 Changes in DOC, DON and DOP contents during leaching. ◆: Fresh leaf; ■: Litter in L layer; ▲: Litter in F layer.

尾松样品淋溶 24 h 后的 DON 量显著高于芒萁(分别为 92.3 和 21.7 mg kg⁻¹)。马尾松和芒萁的 DOP 含量分别为 0.2~19.4 mg kg⁻¹ 和 0.2~1.4 mg kg⁻¹。马尾松 L 层凋落物淋溶出的 DOP 含量显著高于鲜叶和 F 层。芒萁鲜叶在淋溶过程中呈现先下降后上升的趋势, 24 h 后不同分解层 DOP 的淋溶量为鲜叶>L 层>F 层。

3.2 淋溶DOM中的SUVA值

从图 2 可知, 两植物的 SUVA 值均表现为 F 层 > 鲜叶 > L 层, 芒萁的鲜叶和 L 层的 SUVA 较接近, 而 F 层的芳香性化合物含量显著高于 L 层和鲜叶, 表明芒萁从鲜叶到 F 层凋落物, 其芳香性物质被大量淋溶出来。除马尾松鲜叶和 L 层的 SUVA 在淋溶过程中有轻微的上升外, 其余样品不同淋溶时间均保持一个较平衡值。同一样品不同淋溶时间的差异不显著。

3.3 淋溶DOM的荧光光谱分析

如图 3 所示, 源于荧光发射光谱的腐殖化指标 (HIX) 用于确定 DOM 中的腐殖化程度, 它还可以反映 DOM 的分子结构, 如 π - π 共轭体系的大小^[1,26]。两植物 DOM 的 HIX 较相近, 表明其腐殖化程度较一致, 均表现为 F 层 > L 层 > 鲜叶, 说明由鲜叶到 L 层再到 F 层其腐殖化程度不断升高。随着淋溶时间增加, 鲜叶和各分解层不同淋溶时间的 HIX 无显著差异, 这表明短期内延长淋溶时间对其影响不大。

同一种样品 DOM 在不同淋溶时间后均呈现相似的峰型。图 4 为淋溶 24 h 后的发射荧光光谱图, 两植物的相对荧光强度(RFI)相近, 芒萁 DOM 略高于马尾松。同一植物内按照鲜叶-L 层-F 层的顺序, 其荧光强度最大值对应的波长由短波向长波移动; 表明了从鲜叶-L 层-F 层的取代芳香核或者取代芳香共轭体系的增加, 亦即含有更多的高分子量化合物。

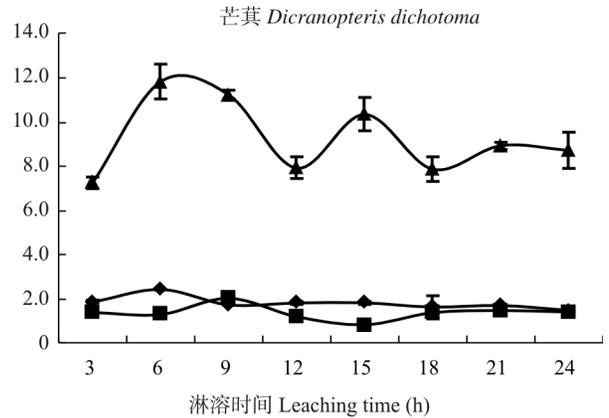
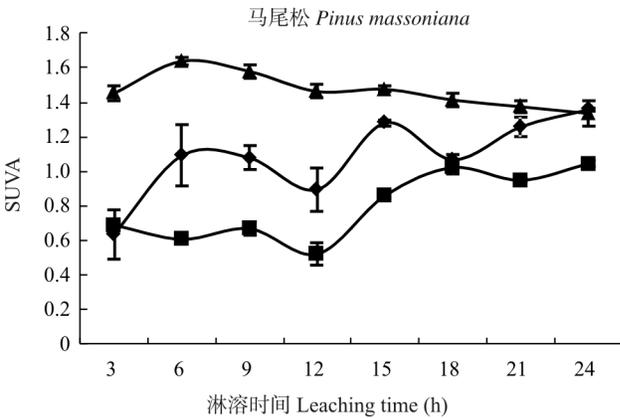


图 2 淋溶过程中 DOM 的 SUVA 值。◆: 鲜叶; ■: L 层凋落物; ▲: F 层凋落物。

Fig. 2 SUVA of DOM during leaching. ◆: Fresh leaf; ■: Litter in L layer; ▲: Litter in F layer.

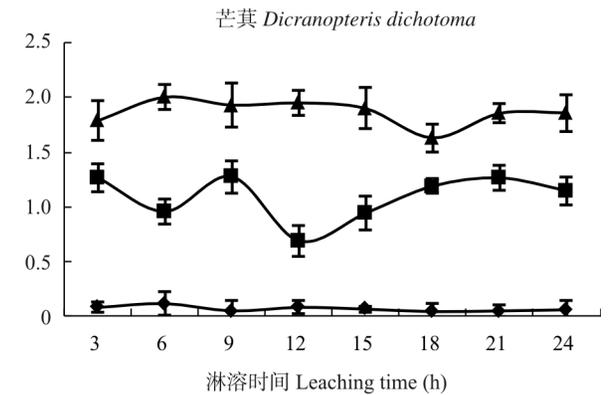
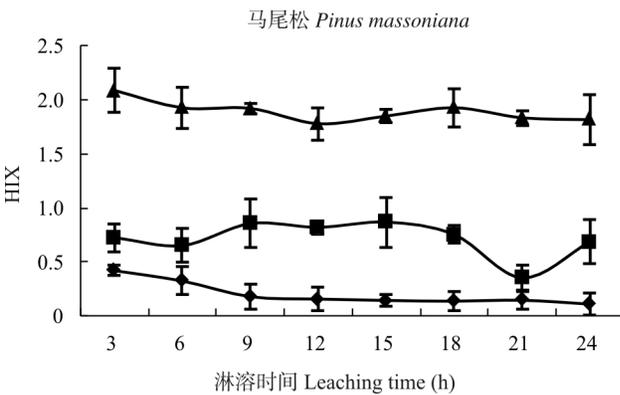


图 3 淋溶过程中 DOM 的腐殖化指标。◆: 鲜叶; ■: L 层凋落物; ▲: F 层凋落物。

Fig. 3 HIX of DOM during leaching. ◆: Fresh leaf; ■: Litter in L layer; ▲: Litter in F layer.

物和更复杂的结构^[26]。

同步荧光和传统的发射荧光相比较,可以提供更高的灵敏度,能改善分辨率,因此可用来探索 DOM 的一些结构信息^[26]。每种样品在淋溶过程中均呈现相似的峰型(图 5)。两植物鲜叶的峰值出现在 278~283 nm 处,表明其含有单类的蛋白质荧光团^[28];而 L 层和 F 层凋落物在 278~283 nm 和 345~355 nm 处均有峰值,说明随着分解程度的增加,DOM 中的芳香性和脂肪族官能团,及类富里酸荧光团逐渐显现^[29]。两植物从鲜叶到 F 层凋落物在 278~283 nm 处的峰值趋缓,表明随着分解程度的增加,DOM 中的类蛋白质化合物逐渐流失;马尾松 DOM 在 345~355 nm 处 L 层峰值大于 F 层,表明其类富里酸荧光团最明显;而芒萁两分解层在 345~355 nm 处的峰型、大小和马尾松略有不同。

3.4 DOM的傅里叶变换红外光谱分析

红外光谱应用于 DOM 的结构和官能团检测,并且可以提供大量准确信息。两植物的 6 种样品不同淋溶时间的红外吸收光谱都较相似,图 6 是两植物 6 种样品淋溶 24 h 后的红外光谱图。所有的谱图都在 3670~3300 cm^{-1} 有一个较强的吸收峰,这是 H 键键合的 -OH 的伸缩振动的特征吸收峰,这个宽峰同时也掩盖了芳香环上 C-H 的伸缩振动;1630~1600 cm^{-1} (苯环的 C=C 的振动)和 700~500 cm^{-1} (苯环上 C-H 的弯曲振动)的吸收峰可以证明芳香类物质的存在;1420~1400 cm^{-1} 归属于羧酸 O-H 弯曲振动;1080~1020 cm^{-1} 是 C-O 不对称伸缩振动,这些表明 DOM 中烷氧类物质或者羧酸的存在^[18,26,30]。

马尾松的鲜叶和 L 层 DOM 的峰型相似, F 层

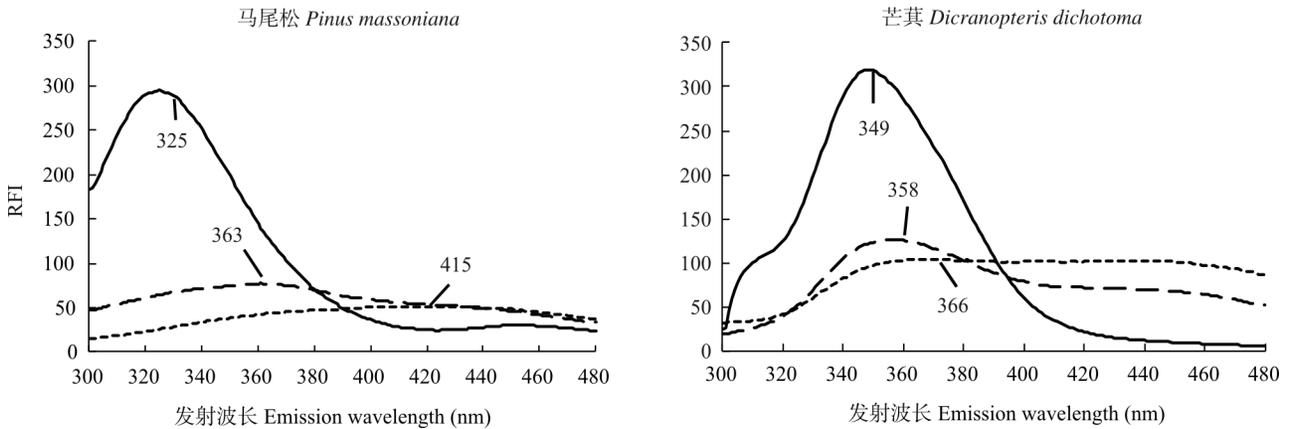


图 4 淋溶 24 h 后 DOM 的荧光发射光谱图。—: 鲜叶; ---: L 层凋落物; ···: F 层凋落物。

Fig. 4 Fluorescence emission spectra of DOM leached for 24 h. —: Fresh leaf; ---: Litter in L layer; ···: Litter in F layer.

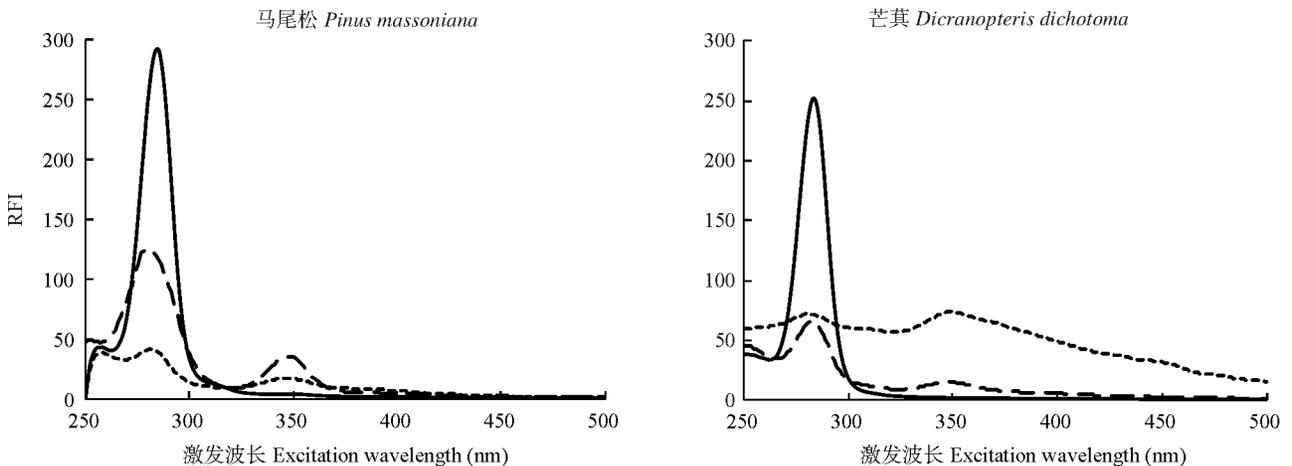


图 5 淋溶 24 h 后 DOM 的同步荧光光谱图。—: 鲜叶; ---: L 层凋落物; ···: F 层凋落物。

Fig. 5 Synchronous fluorescence spectra of DOM leached for 24 h. —: Fresh leaf; ---: Litter in L layer; ···: Litter in F layer.

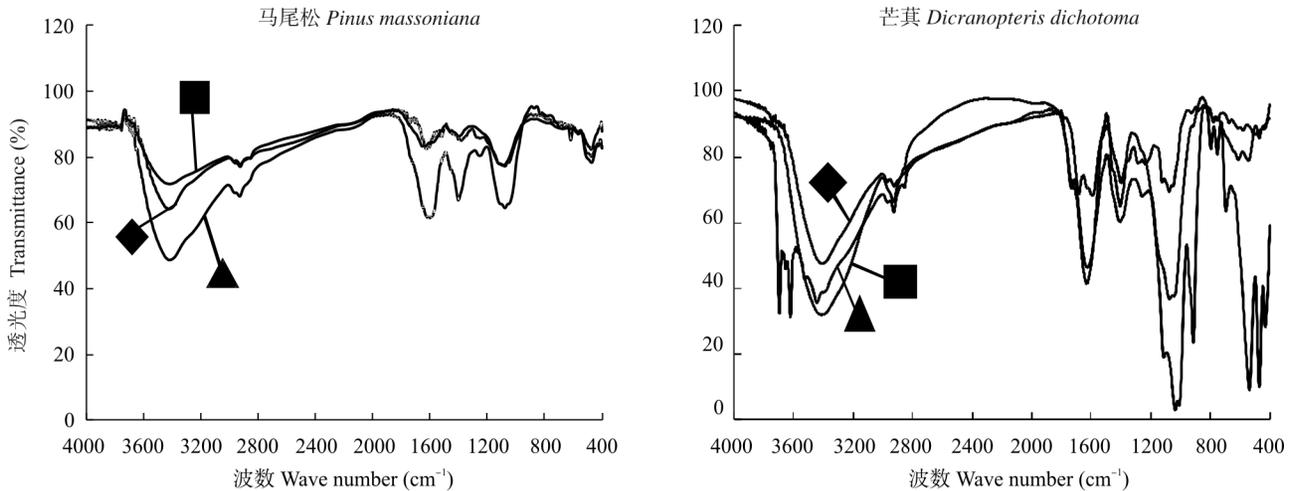


图6 淋溶24 h后DOM的红外光谱图。◆: 鲜叶; ■: L层凋落物; ▲: F层凋落物。

Fig. 6 FTIR spectra of DOM leached for 24 h. ◆: Fresh leaf; ■: Litter in L layer; ▲: Litter in F layer.

在各波数处的吸收峰比例显著大于鲜叶和L层(图6),表明马尾松F层凋落物中芳香类、烷氧类物质或者羧酸较多。对于芒萁,由鲜叶到L层再到F层,其700~500 cm^{-1} 的吸收峰相对比例逐渐增大,尤其是F层较明显;说明DOM中苯环类物质含量增加且结构也更复杂;并且在3670~3300 cm^{-1} 强吸收峰上伴有一个弱吸收(2900 cm^{-1} 附近),这是饱和脂肪族C-H键的伸缩振动。芒萁F层的1080~1020 cm^{-1} 和700~500 cm^{-1} 两个吸收带所占的比例显著大于鲜叶和L层,这是共轭体系增大的表现;芒萁在1630~1600 cm^{-1} 和1420~1400 cm^{-1} 两个吸收带所占的比例为F层>L层>鲜叶,表明F层DOM中芳香类、羧酸类物质较多。总体上,马尾松DOM在各波数的吸收比例显著小于芒萁的。

4 讨论

4.1 淋溶过程中DOM含量的变化和比较

本研究结果表明,马尾松和芒萁在淋溶过程中DOM含量各不相同,除芒萁鲜叶DOC含量显著高于马尾松外($P<0.01$),DON和DOP含量均显著低于马尾松,这与两植物的叶片质量及结构差异有关;说明乔木层树种DOM的释放是更主要的养分归还源。样品不同淋溶时间的DOM含量平均值可以大致反映样品的DOM含量;除芒萁L层DOP含量略小于F层外,其余样品的DOM含量均表现为L层大于F层(图1)。郭剑芬等^[17]对木荷(*Schima superba*)与杉木(*Cunninghamia lanceolata*)

人工林枯枝落叶层有机碳含量的研究表明,两种植物不同分解层的DOC含量均为未分解层大于半分解层。Kiikkilä等^[31]对温带地区的德国白桦(*Betula platyphylla*)和云杉(*Picea asperata*)不同分解层的研究表明,DOC含量均为L层>F层。这是由于L层凋落物还未被分解,碳较富集。两植物鲜叶的DOC含量均高于凋落物层,说明鲜叶中的DOC更易被淋溶出来;而在由鲜叶转向凋落物的过程中,DOC流失较快,使得凋落物中DOC含量越来越低。而两植物的DON平均含量均是L层和F层明显大于鲜叶。这与Kiikkilä等^[32]报道德国白桦和云杉的腐殖质层凋落物DON含量大于鲜叶的结论相似,这是由于腐殖质层有机物分解增加了N的淋溶量。因此,样品中DOC的淋失主要决定于其在样品中的丰度,而DON和DOP的释放主要决定于样品的分解程度。

从不同淋溶时间上看,不同样品的DOM含量随着淋溶时间的延长呈现有波动的上升趋势,芒萁L层DON含量表现最为明显(图1)。这与李忠佩等^[33]对土壤不同浸提时间的研究结果相似。在淋溶过程中,部分指标有下降趋势,表明在较长时间的淋溶过程中,水溶性组分可能出现再吸附。因此,DOM的含量是由DOM的释放和再吸附共同控制的。可以大致认为,短时间内延长淋溶时间可以提高进入淋溶液的DOM量。但是各样品DOM的释放速率并不一致,在不同淋溶时间的DOM含量呈现出显著差异($P<0.05$)。两植物不同淋溶时间的DOC含量呈显著差异($P<0.05$),而两植物鲜叶

的 DON 和 DOP 含量差异不显著;不同分解层间的 DOM 含量有极显著差异,说明延长淋溶时间对不同样品的不同水溶性组分的影响程度不同。

4.2 淋溶DOM中的光谱学特征

本研究结果表明,两植物 F 层凋落物的 SUVA 均最高(图 2),表明其含有的芳香类物质较丰富。两植物 F 层凋落物和芒萁鲜叶在淋溶 6 h 后达到最大值随后下降,芒萁 L 层在淋溶 9 h 后略有下降,表明在这两个临界点后芳香类物质的相对比例下降了。最主要的原因可能是芳香类物质相对更加容易被反吸附,同时非芳香类物质继续释放。除 F 层凋落物外,马尾松的 DOM 在淋溶过程中 SUVA 值略有升高,说明淋溶液有机物中的不饱和键在增多,也说明随淋溶时间延长,非芳香性化合物被去除或者少量芳香性化合物生成^[34]。芒萁各样品的 SUVA 值高于马尾松,以 F 层凋落物最明显($P < 0.05$) (图 2),表明芒萁 DOM 中含有的芳香类物质较多。

DOM 中较高的 HIX 值和复杂分子的比例有关,如含高分子量化合物的芳香环,这是腐殖质典型的特征^[35],因此高的 HIX 表明含有更多高度浓缩的芳香环或难分解的成分^[36]。两植物 DOM 的 HIX 指标均表现为 F 层>L 层>鲜叶(图 3),表明这两种植物 F 层的腐殖化程度均较高,结构更复杂。由图 3 可知,在表征样品的分解程度方面, HIX 比 SUVA 更加灵敏。从淋溶 DOM 的发射荧光光谱特征(图 4)来看,对应的波长由短波向长波转移,表明随着分解程度的加强,DOM 中共轭体系逐渐增大,亦即荧光能级之间的跃迁更加容易^[26]。而同步荧光光谱(图 5)则表明随着分解的进行,DOM 的结构越来越复杂,由单一的荧光峰转换为双峰,说明其含有更复杂的荧光化合物,即类蛋白和类富里酸荧光团;Bu 等^[26]报道不同植被类型下的土壤同步荧光峰值除 278~283 nm 和 345~355 nm 两处外,在 395~405 nm 和 460~472 nm 处也有波峰,说明其含有的荧光化合物更复杂。这是由于土壤不仅吸附了凋落物中的 DOM,还吸附了森林生态系统中的其他养分物质,因而其结构更复杂。

两植物 DOM 的红外光谱显示了 5 个相似的吸收谱带(图 6),由于分子内部只有产生偶极矩变化的振动或转动才有红外吸收,表明 DOM 样品的结构具有相似性^[26]。周江敏等^[30]报道土壤 DOM 的红外强吸收峰出现在 3500~3300 cm^{-1} 、1080~1020 cm^{-1}

处,弱吸收峰在 2950~2900 cm^{-1} 、1630~1600 cm^{-1} 处。这表明土壤 DOM 和凋落物 DOM 的结构差异较大,凋落物的 DOM 输入到土壤后其结构会发生一系列变化。同一植物 3 种样品间红外吸收的差异亦证明从鲜叶到 L 层凋落物再到 F 层凋落物,其芳香类物质含量在逐渐升高,共轭体系变大,这和 SUVA、HIX 的变化规律吻合。最强的红外吸收来自于 H 键键合的 -OH 伸缩振动的特征吸收,表明酚类、醇类或者羧酸类物质的比例相对较高,这类物质恰恰最容易在矿质土壤表面发生吸附,也容易聚合成为超分子化合物。芒萁在 1080~1020 cm^{-1} 和 700~500 cm^{-1} 处也有较明显的吸收峰,说明烷氧类物质或者苯环类物质含量较丰富。

本文的研究结果证实了我们最初的假设。林下植被鲜叶会释放更多的 DOC,而乔木树 DOM 中 DON 和 DOP 含量会更多;且两植物随着分解程度的加强,DOM 中易分解物质不断减少,结构更复杂。这一方面为微生物提供了更多的养分,另一方面又增加了底物分解的难度。两植物在数量和质量上存在一定的差异,同时影响 DOM 释放的因素有很多,情况也较复杂,因此应深入了解植被对降雨淋溶的作用,从而探讨降雨状态下 DOM 输入与森林生态系统的相互影响。叶片和凋落物淋溶后的 DOM 大部分会进入土壤,这为今后研究不同来源的 DOM 在土壤中吸附、解吸附机理提供参考。同时,还应探寻这类物质在土壤中的迁移、转化规律,这对研究地上植被和土壤相互作用及森林生态系统 C、N、P 等物质循环有重要的实践意义。

参考文献

- [1] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter [J]. *Sci Technol*, 2002, 36(4): 742-746.
- [2] Yang Y S, Lin R Y, Li T B, et al. Ultraviolet-visible spectroscopic characteristics of dissolved organic matter released from forest litter-fall [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2004, 12(2): 124-128.
杨玉盛,林瑞余,李庭波,等.森林凋落物淋溶中的溶解有机物与紫外-可见光谱特征 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2004, 12(2): 124-128.
- [3] Wang Q K, Wang S L, Feng Z W. A study on dissolved organic carbon and nitrogen nutrients under Chinese fir plantation: Relationships with soil nutrients [J]. *Acta Ecol Sin*, 2005, 25(6): 1299-1305.
王清奎,汪思龙,冯宗炜.杉木人工林土壤可溶性有机质及其与土壤养分的关系 [J]. *生态学报*, 2005, 25(6): 1299-1305.

- [4] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(1): 45–50.
- [5] Du C Y, Zeng G M, Zhang G, et al. The eluviations and acid buffering effect of litterfall in Shaoshan conifer and broad-leaved mixed forest [J]. *Acta Ecol Sin*, 2008, 28(2): 508–516.
杜春艳, 曾光明, 张龚, 等. 韶山针阔叶混交林凋落物层的淋溶及缓冲作用 [J]. *生态学报*, 2008, 28(2): 508–516.
- [6] Carter H T, Tipping E, Koprivnjak J F, et al. Freshwater DOM quantity and quality from a two-component model of UV absorbance [J]. *Water Res*, 2012, 46(14): 4532–4542.
- [7] Yang Y S, Guo J F, Lin P, et al. Carbon and nutrient pools of forest floor in native forest and monoculture plantations in subtropical China [J]. *Acta Ecol Sin*, 2004, 24(2): 359–367.
杨玉盛, 郭剑芬, 林鹏, 等. 格氏栲天然林与人工林枯枝落叶层碳库及养分库 [J]. *生态学报*, 2004, 24(2): 359–367.
- [8] Yang Y S, Guo J F, Chen G S, et al. Origin, property and flux of dissolved organic matter in forest ecosystems [J]. *Acta Ecol Sin*, 2003, 23(3): 547–558.
杨玉盛, 郭剑芬, 陈光水, 等. 森林生态系统DOM的来源、特性及流动 [J]. *生态学报*, 2003, 23(3): 547–558.
- [9] Yang G R, Lei S M, Huang C B, et al. Water quality of canopy rain in *Eucalyptus* plantation [J]. *J Soil Water Conserv*, 2009, 23(6): 203–206.
杨钙仁, 雷世满, 黄承标, 等. 桉树人工林冠层淋溶水质特征初步研究 [J]. *水土保持学报*, 2009, 23(6): 203–206.
- [10] Chi G L, Tong X L. Leaching process of leaf litter in running water and lentic water in subtropical China [J]. *Ecol Sci*, 2010, 29(1): 50–55.
迟国梁, 童晓立. 亚热带地区树叶凋落物在流水和静水环境中的淋溶规律 [J]. *生态科学*, 2010, 29(1): 50–55.
- [11] Wang Q B, Li L H, Bai Y F, et al. Effects of simulated climate change on the decomposition of mixed litter in three steppe communities [J]. *Acta Phytoecol Sin*, 2000, 24(6): 674–679.
王其兵, 李凌浩, 白永飞, 等. 模拟气候变化对3种草原植物群落混合凋落物分解的影响 [J]. *植物生态学报*, 2000, 24(6): 674–679.
- [12] Chen J, Gu B H, LeBoeuf E J, et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2002, 48(1): 59–68.
- [13] Liu Z F, Wu J F, Zhou L X, et al. Effect of understory fern (*Dicranopteris dichotoma*) removal on substrate utilization patterns of culturable soil bacterial communities in subtropical *Eucalyptus* plantations [J]. *Pedobiologia*, 2012, 55(1): 7–13.
- [14] Zhao J, Wan S Z, Li Z A, et al. *Dicranopteris*-dominated understory as major driver of intensive forest ecosystem [J]. *Soil Biol Biochem*, 2012, 49(1): 78–87.
- [15] Yang X M. Laws of litter-fall decomposition and nutrient release in the *Pinus massoniana* plantation ecosystem [J]. *J Fujian Coll For*, 2002, 22(1): 86–89.
杨细明. 马尾松人工林凋落物分解及养分释放规律 [J]. *福建林学院学报*, 2002, 22(1): 86–89.
- [16] Tian D L, Xiang W H, Kang W X. Study on biological cycling of microelements in *Pinus massoniana* plantations [J]. *Sci Silv Sin*, 2003, 39(4): 1–8.
田大伦, 项文化, 康文星. 马尾松人工林微量元素生物循环的研究 [J]. *林业科学*, 2003, 39(4): 1–8.
- [17] Guo J F, Yang Y S, Lin P, et al. Concentrations and seasonal dynamics of dissolved organic carbon in forest floors of two plantations in subtropical China [J]. *J Xiamen Univ (Nat Sci)*, 2006, 45(2): 289–292.
郭剑芬, 杨玉盛, 林鹏, 等. 木荷与杉木人工林枯枝落叶层溶解有机碳浓度及季节动态 [J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2006, 45(2): 289–292.
- [18] Huang Z C, Chen T B, Lei M. Environmental effects of dissolved organic matters in terrestrial ecosystems: A review [J]. *Acta Ecol Sin*, 2002, 22(2): 259–269.
黄泽春, 陈同斌, 雷梅. 陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应 [J]. *生态学报*, 2002, 22(2): 259–269.
- [19] Guo W D, Xu J, Wang J P, et al. Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis [J]. *J Environ Sci*, 2010, 22(11): 1728–1734.
- [20] Zhao M X, Zhou J B, Chen Z J, et al. Concentration and characteristics of soluble organic nitrogen (SON) and carbon (SOC) in different types of organic manures [J]. *Acta Ecol Sin*, 2007, 27(1): 397–403.
赵满兴, 周建斌, 陈竹君, 等. 有机肥中可溶性有机碳、氮含量及其特性 [J]. *生态学报*, 2007, 27(1): 397–403.
- [21] Song Y F, Ren L P, Xu H X. Experiment on the law of upland nutrient leaching by fertilizing at different doses [J]. *Chin J Ecol*, 2001, 20(6): 20–24.
宋玉芳, 任丽萍, 许华夏. 不同施肥条件下旱田养分淋溶规律实验研究 [J]. *生态学杂志*, 2001, 20(6): 20–24.
- [22] Saadi I, Borisover M, Armon R, et al. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements [J]. *Chemosphere*, 2006, 63(3): 530–539.
- [23] Akagi J, Zsolnay A, Bastida F. Quantity and spectroscopic properties of soil dissolved organic matter (DOM) as a function of soil sample treatments: Air-drying and pre-incubation [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(7): 1040–1046.
- [24] Corvasce M, Zsolnay A, D’Orazio V, et al. Characterization of water extractable organic matter in a deep soil profile [J]. *Chemosphere*, 2006, 62(10): 1583–1590.
- [25] Xie J K, Wang D S, Leeuwen J W, et al. pH modeling for maximum dissolved organic matter removal by enhanced coagulation [J]. *J*

- Environ Sci, 2012, 24(2): 276–283.
- [26] Bu X L, Ding J M, Wang L, et al. Biodegradation and chemical characteristics of hot-water extractable organic matter from soils under four different vegetation types in the Wuyi Mountains, southeastern China [J]. *Eurp J Soil Biol*, 2011, 47(2): 102–107.
- [27] Bu X L, Wang L M, Ma W B, et al. Spectroscopic characterization of hot-water extractable organic matter from soils under four different vegetation types along an elevation gradient in the Wuyi Mountains [J]. *Geoderma*, 2010, 159(1/2): 139–146.
- [28] Janhom T, Wattanachira S, Pavasant P. Characterization of brewery wastewater with spectro fluorometry analysis [J]. *J Environ Manage*, 2009, 90(2): 1184–1190.
- [29] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Mar Chem*, 1996, 51(4): 325–346.
- [30] Zhou J M, Dai J Y, Pan G X. Structural characteristics of dissolved organic matter: Fulvic and humic acids in soil [J]. *Soils*, 2004, 36(1): 46–50.
周江敏, 代静玉, 潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征及其与富里酸、胡敏酸的比较 [J]. *土壤*, 2004, 36(1): 46–50.
- [31] Kiikkilä O, Kitunen V, Smolander A. Dissolved soil organic matter from surface organic horizons under birch and conifers: Degradation in relation to chemical characteristics [J]. *Soil Biol Biochem*, 2006, 38(4): 737–746.
- [32] Kiikkilä O, Kitunen V, Smolander A. Properties of dissolved organic matter derived from silver birch and Norway spruce stands: Degradability combined with chemical characteristics [J]. *Soil Biol Biochem*, 2011, 43(2): 421–430.
- [33] Li Z P, Zhang T L, Chen B Y. Dynamics of soluble organic carbon and its relation to mineralization of soil organic carbon [J]. *Acta Pedol Sin*, 2004, 41(4): 544–552.
李忠佩, 张桃林, 陈碧云. 可溶性有机碳的含量动态及其与土壤有机碳矿化的关系 [J]. *土壤学报*, 2004, 41(4): 544–552.
- [34] Qian W, Yang Y S, Zeng H D, et al. Characterization of dissolved organic matter biodegradation using 3-D EEM fluorescence and UV spectroscopy in urban river: A case study of baima river [J]. *Subtrop Resour Environ*, 2007, 2(3): 42–48.
钱伟, 杨玉盛, 曾宏达, 等. 内河DOM降解的三维荧光、紫外光谱研究——以白马河为例 [J]. *亚热带资源与环境学报*, 2007, 2(3): 42–48.
- [35] Michel K, Matzner E, Dignac M F, et al. Properties of dissolved organic matter related to soil organic matter quality and nitrogen additions in Norway spruce forest floors [J]. *Geoderma*, 2006, 38(3/4): 250–264.
- [36] Yang L Y, Hong H S, Guo W D, et al. Absorption and fluorescence of dissolved organic matter in submarine hydrothermal vents off NE Taiwan [J]. *Mar Chem*, 2012, 128–129: 64–71.