

森林新近凋落叶溶出 DOM 的性质及其对菲增溶作用的影响

雷秋霜¹, 杨秀虹^{1,2*}, 方志文¹, 王诗忠^{1,2}, 赵云¹, 仇荣亮^{1,2}

1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275; 2. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广东 广州 510275

摘要:凋落叶作为森林凋落物的主要组成部分,其溶出的大量有机质也是森林土壤可溶性有机质(DOM)的主要来源之一。研究森林凋落叶溶出DOM对PAHs增溶作用的影响有利于合理预测及评价森林土壤中PAHs的环境行为和生态风险。本研究采集了南亚热带常绿阔叶人工林的4种常见树种——尾叶桉(*Eucalyptus urophylla*)、木荷(*Schima superba*)、大叶相思(*Acacia auriculiformis*)和湿地松(*Pinus elliottii*)的新近凋落叶为试验材料,研究其DOM含量、组成与性质,对比分析了不同凋落叶DOM对菲的增溶作用及其与DOM性质的相关关系。结果表明,4种凋落叶的可溶性有机碳(DOC)质量分数在C 11.61~36.25 mg·g⁻¹之间,其中尾叶桉的含量最大,湿地松最小。尾叶桉和木荷DOM的主要组分是可溶性糖(SS)和可溶性酚(SP),两者总C量占DOC的比例超过47%,而大叶相思和湿地松中SS和SP两者总量所占比例均低于30%。另外,4种凋落叶DOM的质量分数(以C计)与其电导率的线性关系图中有明显转折点,说明它们均具有表面活性剂的性质。凋落叶DOM在临界胶束浓度(CMC)之上对菲具有不同程度的增溶作用,其与菲的结合系数(logK_{DOC})的大小顺序为尾叶桉(3.05 L·kg⁻¹)>木荷(3.02 L·kg⁻¹)>大叶相思(2.79 L·kg⁻¹)>湿地松(2.54 L·kg⁻¹),这表明尾叶桉和木荷DOM的增溶作用明显高于大叶相思和湿地松DOM。经分析表明,logK_{DOC}与各DOM在254、280 nm处的特征紫外吸光度值(SUV-A₂₅₄、SUV-A₂₈₀)及其SS、SP的相对含量均呈显著正相关($p<0.01$),与A₂₄₀/A₄₂₀、A₂₅₄/A₄₀₀比值呈显著负相关($p<0.01$),说明DOM的芳香化程度越高,分子量越大,SS与SP所占比例越高,其对菲的增溶效果越明显。

关键词:多环芳烃;可溶性有机碳;表观溶解度;分配系数;结合能力

中图分类号: X13 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-5906 (2014) 01-0170-08

引用格式: 雷秋霜, 杨秀虹, 方志文, 王诗忠, 赵云, 仇荣亮. 森林新近凋落叶溶出 DOM 的性质及其对菲增溶作用的影响[J]. 生态环境学报, 2014, 23(1): 170-177.

LEI Qiushuang, YANG Xiuhong, FANG Zhiwen, WANG Shizhong, ZHAO Yun, QIU Rongliang. Characteristics of fresh leaf litter-derived dissolved organic matter and its capacity to enhance the apparent water solubility of phenanthrene [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, 23(1): 170-177.

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类广泛存在于环境中的疏水性有机污染物。因PAHs具有致癌、致畸、致突变的“三致”作用、可生物蓄积性以及能在环境中持久存在的特性,其对人类健康的长期危害受到了广泛关注(Edwards, 1983)。

由于PAHs具有水溶解度低、辛醇-水分配系数(K_{ow})高、疏水性强等特点,排放到环境中的PAHs极易分配到非水相,特别是有机相中。因此,PAHs的环境行为及分布与天然有机质密切相关(Yang等, 2010)。可溶性有机质(Dissolved organic matter, DOM)作为一种活跃的天然有机质组分,是影响PAHs在环境中迁移、转化及归宿的重要因素(吴鑫和杨红, 2003)。研究表明,DOM能促进PAHs从非水相向水相迁移,增加其表观溶解态的浓度,

从而改变PAHs在土壤中的迁移性和生物有效性(Smith等, 2011)。通常将DOM对PAHs的增溶作用归因于DOM中的疏水组分能与PAHs相互作用或者与污染物竞争土壤表面的吸附位点,因此改变了PAHs的水溶性等环境特性(Flores-Céspedes等, 2006; Polubesova等, 2007)。已有研究证实,DOM虽不是表面活性剂,但它具有表面活性,也能像合成表面活性剂一样形成类胶束,对疏水性有机污染物(如PAHs)具有增溶作用(占新华等, 2006; Wu等, 2010)。DOM的结构、组成等方面性质是影响其与疏水性有机化合物结合能力及机制的重要因素。例如,PAHs与DOM结合的分配系数 K_{DOC} 通常随着DOM芳香性参数的增大而增大(Shunitz等, 1997; Akkanen等, 2004)。PAHs与大分子量DOM组分(>14 000)结合的分配系数明显大于小分子量

基金项目: 国家自然科学基金项目(41001322); 国家环境保护公益科研专项(201109020); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(11lgpy98; 12lgpy18)

作者简介: 雷秋霜(1990年生),女,硕士,研究方向为土壤污染与修复。*通信作者: 杨秀虹, E-mail: eesyxh@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2013-12-09

的 DOM 组分 (1 000 ~ 14 000 以及 <1 000)。这与大分子量 DOM 组分具有更低的极性、更强的疏水性与芳香性有关 (Wu 等, 2012)。

研究不同来源 DOM 与 PAHs 的结合作用及其与 DOM 性质的关系,有助于合理预测与评价 PAHs 的环境行为及生态风险。DOM 的组分复杂,包括低分子量和高分子量的天然有机物,如氨基酸、可溶性酚、蛋白质、脂肪族化合物、富羧酸脂环分子 (Carboxyl-rich alicyclic molecules, CRAM)、碳水化合物以及芳香族化合物等 (Lam 等, 2007), 其结构、分子量、极性等性质因不同来源而异。目前多数研究主要关注来源于腐殖质、土壤、沉积物及堆肥等的 DOM 与 PAHs 的相互作用 (Raber 和 Kögel Knabner, 1997; Shunitz 等, 1997; Yu 等, 2011), 但对于植物凋落物来源的 DOM 的关注较少。植物凋落物不但是森林生态系统营养循环与物质传递的重要方面,同时也是森林土壤 DOM 的一个重要来源 (Kalbitz 等, 2000)。由于凋落物自身化学组成的差异,凋落物的种类及类型不同,其溶出 DOM 的量及性质也不一样 (Maie 等, 2006; Uselman 等, 2012)。另一方面,因为森林冠层的截留、净化作用以及森林土壤的高有机质含量,使得森林土壤成为环境中一个重要的 PAHs“库” (Weiss 等, 2000; Howsam 等, 2001; Tian 等, 2008; Belis 等, 2011)。因此,不同植物凋落物产生的 DOM 与 PAHs 结合的能力不同,从而可能对富集于森林土壤中的 PAHs 的环境行为产生不同的影响。

本文以南亚热带常绿阔叶人工林的新近凋落叶为试验材料,研究其溶出 DOM 的量、组成及性质,基于此探究 DOM 对菲 (Phenanthrene) 为代表的 PAHs 的增溶作用,并分析 DOM 的性质对其与菲结合的影响。

1 材料与方法

1.1 供试凋落叶

从广州长岗山林地 (113°21'E, 23°09'N) 采集了尾叶桉 (*Eucalyptus urophylla*)、木荷 (*Schima superba*)、大叶相思 (*Acacia auriculiformis*) 和湿地松 (*Pinus elliottii*) 的新近叶凋落物,用 MilliQ 高纯水冲洗干净并自然风干备用。4 种凋落叶基本理化性质列于表 1。

1.2 试验方法

1.2.1 4 种树种凋落叶 DOM 的提取与性质表征

湿地松的松针剪成约 0.5 cm 长,其他 3 种树种的叶片剪成约 0.5 cm×0.5 cm 的方形小片。将上述已预处理的新近凋落叶与高纯水按照 1 : 10 在 25 °C 下 200 r·min⁻¹ 的水平恒温振荡机上振荡 24 h 后离心,上清液抽滤过 whatman GF/C 的玻璃纤维滤膜,所

表 1 4 种凋落叶样品的基本理化性质
Table 1 Physico-chemical properties of fresh litters of four kinds of trees

凋落叶种类	pH ^a	w(总有机碳)/ (g·kg ⁻¹)	w(全氮)/ (g·kg ⁻¹)	C/N
尾叶桉	3.07	755.8	12.703	59.50
木荷	4.27	548.8	10.938	50.17
大叶相思	4.62	521.7	15.959	32.69
湿地松	4.38	687.0	8.360	82.18

^a: 凋落叶 DOM 水提取液的 pH 值 (固液比为 1 : 10)

得滤液作为各种凋落叶的 DOM 母液溶液,4 °C 下保存,并于 1 周内完成所有指标测定。

滤液的可溶性有机碳 (Dissolved organic matter, DOC) 浓度采用 TOC 仪 (TOC-V CPH, SHIMADZU, 日本) 进行测定。另取一部分滤液用 MilliQ 高纯水稀释,在紫外分光光度计 (UV-2450, SHIMADZU, 日本) 上扫描 190~700 nm 范围的光谱图,并计算了 4 种凋落叶 DOM 的特征紫外 (UV) 吸光度 SUV-A₂₅₄、SUV-A₂₈₀ (单位 DOC 质量浓度下波长为 254、280 nm 处的吸收系数,单位 L·mg⁻¹·m⁻¹),及特定波长的吸光度比 (A₂₄₀/A₄₂₀、A₂₅₄/A₄₀₀) 指标。James 等 (2003) 的研究发现,pH 在 2~8.6 范围时基本不影响 DOM 的紫外吸光度的测定结果。各稀释样品的 pH 在 3.88~5.35 范围内,因此不调整样品的 pH 到某一定值。

将 4 种凋落叶提取母液进行 9 个以上的梯度稀释,分别测定其电导率 (25 °C, pH 值范围为 3.07~5.35)。提取液的可溶性糖 (Soluble sugars, SS) 含量采用硫酸-苯酚方法 (Maie 等, 2006; Nielsen, 2003) 测定;可溶性酚 (Soluble phenols, SP) 含量采用 Folin-Ciocalteu 方法 (Unger 等, 2009) 测定。

1.2.2 凋落叶 DOM 对菲表观溶解度的影响试验

往三角瓶内依次移入 0.004 g 菲、0.004 g NaN₃ (抑制菲的微生物降解,最终质量浓度为 200 mg·L⁻¹) 然后按原液体积分数的 100%、75%、50%、25% 的比例分别加入不同量的各凋落叶 DOM 母液,并补充 MilliQ 高纯水使得最终体积为 20 mL;同时设置不加 DOM 溶液的空白对照 (含相同质量浓度的菲、NaN₃ 及 0.2 mol·L⁻¹ CaCl₂),25 °C 下置于水平恒温振荡机上以 200 r·min⁻¹ 避光恒温振摇 24 h (由预实验确定振荡平衡时间为 24 h)。取三角瓶中的上清液过 whatman GF/C 滤膜,滤液中的菲采用液液萃取法进行提取,气相色谱-质谱法 (Finnigan TRACE GC Ultra/TRACE DSQ) 测定菲的浓度。分析过程中加测方法空白样和空白加标样,菲的平均加标回收率在 77%~89% 之间。

仪器分析条件为:TR-5MS 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱温程序:35 °C 保持 1 min,

以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min ; 进样口温度: $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; 载气: 氦气; 进样方式: 无分流; 进样量: $1\text{ }\mu\text{L}$ 。质谱离子源: 电子轰击源 (EI); 离子源温度: $230\text{ }^{\circ}\text{C}$; 传输线温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; 扫描方式: SIM。采用内标法定量, 内标为 *m*-三联苯。

2 结果分析

2.1 凋落叶溶出 DOM 的含量及性质分析

2.1.1 DOC、可溶性糖及可溶性酚的含量

4 种凋落叶单位质量溶出 DOC 的大小顺序为: 尾叶桉 ($36.25\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > 木荷 ($19.50\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > 大叶相思 ($18.16\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > 湿地松 ($11.61\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 其占叶片总 TOC 质量分数的 $1.69\%\sim 4.80\%$ (见表 2)。不同种类凋落叶溶出 DOM 的有机碳含量有很大差别。例如, 湿地及河口植物锯齿草 (*Sawgrass*)、香蒲 (*Cattail*)、大红树 (*Red mangrove*) 等凋落物溶出 DOC 的质量分数范围为 $13.0\sim 55.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Maie 等, 2006), 与本研究 4 种凋落叶 DOC 质量分数接近; 而美国黄松 (*P. ponderosa*)、北美翠柏 (*C. decurrens*)、科罗拉多冷杉 (*A. concolor*)、加州黑桉 (*Q. kelloggii*)、颤毛美洲茶 (*C. vlutinus*) 等凋落叶提取的 DOC 的质量分数则高得多, 其范围为 $112.6\sim 311.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Uelman 等, 2012)。土壤 DOM 的有机碳质量分数则要小得多, 一般不超过 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (倪进治等, 2003)。可见, 凋落叶溶出 DOC 的量大大超过土壤, 是森林土壤 DOM 的一个重要来源。

从表 2 可以看出, 可溶性糖溶出量均大于可溶性酚, 不同凋落叶 DOM 中两者含量有较大差异, 其 C 质量分数分别在 $2.34\sim 12.33$ 、 $1.06\sim 10.49\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 两者之和占溶出 DOC 的 $26.93\%\sim 62.94\%$, 其大小顺序为: 尾叶桉 > 木荷 > 湿地松 > 大叶相思。其中, 尾叶桉和木荷 DOM 中该两种组分占 DOC 的比例超过 47% , 可见它们是 DOM 的主要组分。有研究测得 *Pinus radiata* 新近凋落叶中可溶性糖与可溶性多酚 C 质量分数分别为 34.2 、 $15.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Girisha 等, 2003)。锯齿草 (*Sawgrass*)、香蒲 (*Cattail*)、大红树 (*Red mangrove*) 等不同类型凋落叶经 36 d 培养后溶出 DOC 中可溶性糖和可溶性酚 C 质量分数范围分别为 $1.09\sim 7.22$ 、 $0.38\sim 12.4$

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Maie 等, 2006)。上述结果与本研究两者 C 质量分数范围接近。可溶性糖是一种高能且易被凋落物分解者利用的组分, 其大量溶出是导致凋落物分解初期质量损失的主要原因 (Girisha 等, 2003)。新近凋落物来源的 DOM 中很大部分由溶解性单体碳水化合物及亲水性中性部分组成 (Uelman 等, 2012)。因此, 可溶性糖是新近凋落物溶出 DOM 的重要组分。多酚类物质是另一类易于从老叶中淋滤的组分, 它是具有蛋白质螯合、吸附能力的有色可溶性有机物 (Chromophoric dissolved organic matter, CDOM) 的重要来源。在凋落叶分解初期, 单宁酸来源的酚化化合物的形成能部分改变溶出 DOM 的结构组成, 形成各种腐殖酸类物质的荧光峰。因此, 酚化合物作为腐殖酸类物质及 CDOM 重要的前驱物质, 它的含量在很大程度上影响着 DOM 的生物地球化学特性 (Maie 等, 2006; Nishimura 等, 2012)。

2.1.2 紫外-可见 (UV-Vis) 光谱特征

紫外-可见吸收光谱常被用于表征 DOM 的某些结构、组成特征, 比如芳香性、疏水性、分子量大小等, 是评价 DOM 结构复杂程度的快速简便方法 (James 等, 2003; Jaffrain 等, 2007)。有研究已证实, $\text{SUV-}A_{254}$ 与核磁共振 (Nuclear magnetic resonance, NMR) 数据测得的芳香碳含量之间有很强的相关关系, 这说明 $\text{SUV-}A_{254}$ 可作为 DOM 芳香碳含量的有效指示器 (James 等, 2003); 而 280 nm 处的摩尔吸光度也可以作为 DOM 芳香化程度的一个参数 (Chin 等, 1994)。从表 3 中可以看出, $\text{SUV-}A_{254}$ 、 $\text{SUV-}A_{280}$ 的大小顺序均为: 尾叶桉 > 木荷 > 大叶相思 > 湿地松。可见, 尾叶桉和木荷凋落叶 DOM 的芳香化程度相对较高。

表 3 4 种凋落叶 DOM 的特定波长紫外吸收值及紫外可见吸收比
Table 3 Specific UV absorbance values and UV-Vis ratios of four leaf litter-derived DOM samples

凋落叶种类	$\text{SUV-}A_{254} / (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1})$	$\text{SUV-}A_{280} / (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1})$	A_{240}/A_{420}	A_{254}/A_{400}
尾叶桉	2.621	2.100	17.31	10.88
木荷	1.227	1.068	22.02	11.42
大叶相思	0.823	0.656	29.41	13.34
湿地松	0.643	0.488	40.44	17.48

表 2 4 种凋落叶 DOM 中 DOC、可溶性糖(SS)和可溶性酚(SP)的含量
Table 2 Contents of DOC, soluble sugar (SS) and soluble phenol (SP) in four leaf litter-derived DOM samples

凋落叶种类	$w(\text{DOC})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$w(\text{DOC}/\text{TOC})/\%$	$w(\text{SS})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$w(\text{SP})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$w(\text{SS}/\text{DOC})/\%$	$w(\text{SP}/\text{DOC})/\%$
尾叶桉	36.25	4.80	12.33	10.49	34.02	28.92
木荷	19.50	3.55	5.83	3.38	29.89	17.31
大叶相思	18.16	3.48	3.05	1.84	16.79	10.14
湿地松	11.61	1.69	2.34	1.06	20.16	9.13

另外, DOM 的性质变化也可以通过比较紫外-可见光谱特征进行证实。特定波长的紫外-可见吸收比可以用来指示 DOM 的腐殖化、团聚化程度和分子量大小情况。有研究者通过分析 A_{254}/A_{400} 的比值来反映 DOM 的分子量大小, A_{254}/A_{400} 越小, 该 DOM 的分子量越大 (Chatterjee 等, 2004)。4 种凋落叶中, 尾叶桉 DOM 的 A_{254}/A_{400} 比值最小, 说明其中各组分的平均分子量最大, 而湿地松 DOM 的分子量最小。也有研究者用 A_{240}/A_{420} 比值来比较不同来源 DOM 对紫外光和可见光吸收能力的相对关系。不同来源 DOM 的 A_{240}/A_{420} 比值存在显著差异 (陶澍等, 1990; 周焱等, 2008)。表 3 中 4 种凋落叶 DOM 样品的 SUV- A_{254} 、SUV- A_{280} 与 A_{240}/A_{420} 、 A_{254}/A_{400} 的大小顺序刚好相反, 两者之间呈负相关关系, 说明 DOM 的分子量越大, 其芳香化结构含量也越高。其中, 尾叶桉凋落叶 DOM 的分子量相对最大、芳香性特点最强, 湿地松 DOM 的分子量最小, 芳香性最弱。

2.1.3 电导率

DOM 是天然的两性物质, 具有一定的表面活性, 其临界胶束浓度 (Critical micelle concentration, CMC) 可通过测定其不同浓度时的表面张力、电导性、对疏水性有机污染物的增溶作用等的变化来确定 (Quagliotto 等, 2006)。Wu 等 (2010) 研究了合成表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (Sodium dodecylbenzene sulfonate, SDBS) 沉积物及松木屑来源 DOM 的胶束特性, 其结果表明, DOM 的电导率与浓度关系曲线与合成表面活性剂一样在一定质量浓度时存在拐点, 且浓度在拐点以上能增加有机污染物的溶解性。本研究中, 由各 DOM 样品电导率与其质量浓度的关系图 (图 1) 中可以看出, 4 种凋落叶 DOM 样品在一定质量浓度范围内的电导率也出现了明显的拐点, 与上述研究结果类似。这说明该 4 种新近凋落叶溶出的 DOM 也具有一定的表面活性特性。根据图中曲线的拐点, 可以估算得到 25 °C 条件下, 尾叶桉、木荷、大叶相思和湿地松 DOM 的 CMC 值分别为: 558.5、417.0、269.5 及 239.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于本研究相同条件下测得的 SDBS 的 CMC 值 735.8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (25 °C)。

2.2 不同凋落叶溶出 DOM 对菲的增溶作用

4 种凋落叶 DOM 的有机碳质量浓度在 CMC 值之上时对菲的表观溶解度的影响见图 2。可以看出, 对于同种 DOM, 菲的表观溶解度随着 DOC 质量浓度的增加而增加。该增溶结果与相关研究类似, 例如, Magee 等 (1991) 和占新华等 (2006) 在研究 DOM 对菲表观溶解度的影响时均发现, 添加 DOM 后, 菲在水相中的表观溶解度增加了, 且

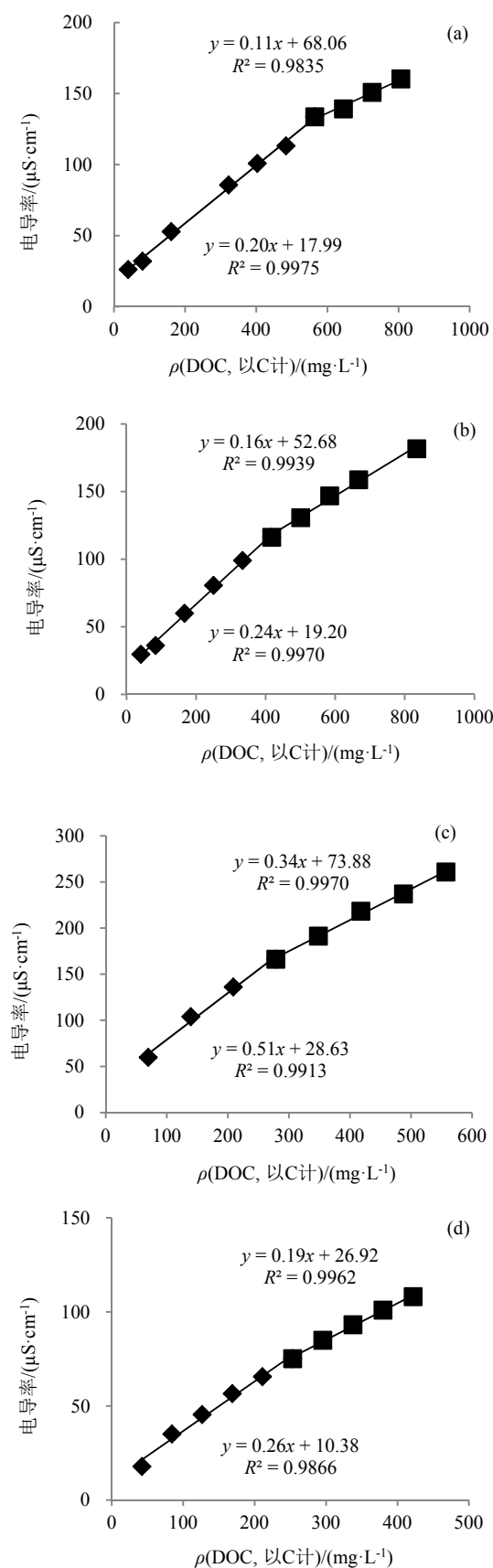


图1 25 °C条件下尾叶桉(a)、木荷(b)、大叶相思(c)和湿地松(d)凋落叶提取液电导率随DOC质量浓度的变化

Fig.1 Conductivity versus concentration of DOC derived from leaf litters of *Eucalyptus urophylla* (a), *Schima superba* (b), *Acacia auriculiformis* (c), and *Pinus elliotii* (d) at 25 °C

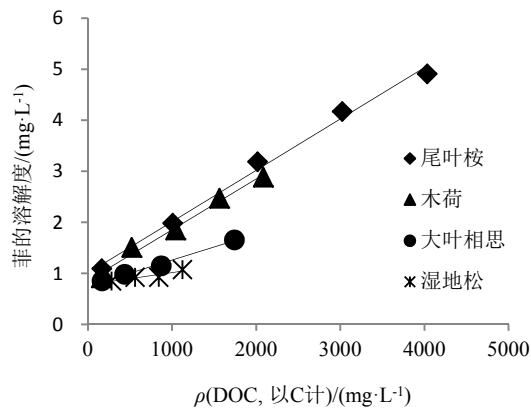


图 2 4 种凋落叶 DOM 对菲的水溶性增强作用
Fig.2 Water solubility enhancement of phenanthrene by four leaf litter-derived DOM

该增溶效果与一定范围内的 DOM 浓度之间有明显的线性关系。

有机污染物在 DOM 与水溶液两相间的分配系数 K_{DOC} 描述了 DOM 对有机污染物的亲和力,是影响有机污染物环境行为的重要物化特征参数。根据 DOC 质量浓度与菲表观溶解度之间的线性方程可估算出菲的 K_{DOC} 值 (Terashima 等, 2004; Wu 等, 2010)。由表 4 可知,不同树种凋落叶提取的 DOM 对菲的增溶程度不一样,大小顺序为:尾叶桉>木荷>大叶相思>湿地松。尾叶桉与木荷 DOM 的 $\log K_{DOC}$ 值明显大于大叶相思和湿地松 DOM,说明前两种凋落叶溶出的 DOM 对菲的亲和力更高,其

表 4 菲在不同来源 DOM 中的分配系数 K_{DOC}
Table 4 Partition coefficients (K_{DOC}) of phenanthrene with DOM from different sources

DOM 类型	来源	Log K_{DOC}	参考文献
腐殖酸 (HA)	Aldrich humic acid	4.02~4.78	(Landrum 等, 1984; Burkhard, 2000; Li 和 Lee, 2000; Laor 和 Rebhum, 2002; Durjava 等, 2007)
	Amherst HA	4.89	(Mei 等, 2009)
	lake water	4.43	(Mei 等, 2009)
	coal wastewater	3.98	(Poerschmann 等, 1997)
	soil	4.7	(Gauthier 等, 1986)
	Commercial coal	4.29	(Georgi 和 Kopinke, 2002)
富里酸 (FA)	lake water	4.16	(Mei 等, 2009)
	podzolic soil	4.73	(Gauthier 等, 1986)
DOM	seawater	4.03~4.56	(Li 等, 2006)
	Soil organic layer	4.1~4.6	(Raber 等, 1998)
	mineral soil	4.62	(Magee 等, 1991)
	groundwater	4.1~5.1	(Backhus 和 Gschwend, 1990)
	尾叶桉凋落叶	3.05	本研究
	木荷凋落叶	3.02	
	大叶相思凋落叶	2.79	
	湿地松凋落叶	2.54	

增溶作用明显强于后两者。例如,当尾叶桉、木荷、大叶相思和湿地松凋落叶的 DOC 质量浓度均为 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,菲的表观溶解度分别为 1.89 、 1.72 、 1.15 和 $0.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别是菲在高纯水中溶解度(本研究是 $0.87\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的 2.2 、 2.0 、 1.3 、 1.2 倍。

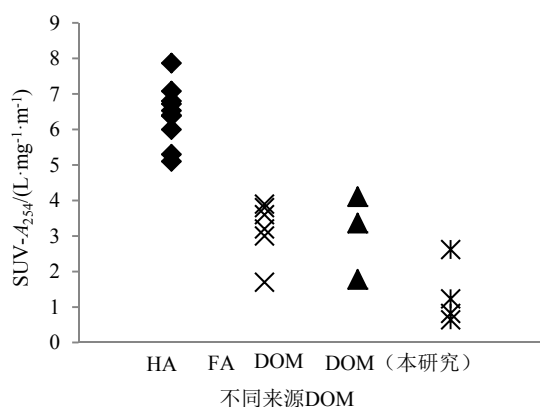
3 讨论

3.1 凋落叶溶出 DOM 与菲的结合能力分析

森林凋落物包括林内乔木和灌木的枯枝、枯叶、落皮及繁殖器官、野生动物残骸及代谢产物,以及林下枯死的草本植物及枯死植物的根,其中,凋落叶占绝对优势 (Palma 等, 1998)。有研究表明,一般枯叶可占凋落物总量的 $49.6\%\sim 100.0\%$ (吴承祯等, 2000),而且新近凋落物在分解初期损失大量的有机碳,大部分是以溶出 DOM 的形式流失 (Maie 等, 2006)。因此,随着季节的变化,不断输入的凋落物增加了土壤中 DOC 的含量 (Hansson 等, 2010)。故本研究采用新近凋落叶进行研究具有较好的代表性。

从表 2 可以看出,尾叶桉、木荷、大叶相思和湿地松 4 种凋落叶可溶出大量的 DOC。采样地区属南亚热带季风气候,雨量充沛,年降水量超过 1600 mm 。因此,凋落叶作为森林凋落物最主要的组成部分,其溶出 DOM 成为该地区土壤 DOM 来源及养分循环的不可忽视的一个部分。从图 2 可以看出,4 种凋落叶 DOM 质量浓度在 CMC 值之上时均对菲具有不同程度的增溶作用。凋落叶溶出 DOM 的含量越高对菲的溶解性增强作用越明显,与菲的结合量随 DOM 质量浓度升高呈线性增加。可以推测,DOM 中的某些组分能够与疏水性的菲结合,或是在较高质量浓度时形成类胶束而使得其疏水性区域增加,从而增加菲在水相中的溶解度。Lippold 等 (2008) 研究指出,当超过 DOM 溶液的 CMC 值时,疏水性有机污染物会进入 DOM 溶液形成的类胶束中,从而增加疏水性有机污染物在水中的表观溶解度。另有研究指出,当 DOM 的浓度低于其 CMC 值时,对菲的表观溶解度影响不明显,而当其高于 CMC 值时,菲的表观溶解度明显增大 (Wu 等, 2010)。

目前,关于 PAHs 在水-DOM 两相体系中分配的研究较多,主要关注土壤、沉积物、水体、有机物料及不同来源的水溶性腐殖酸类物质 (包括 Aldrich 等商业腐殖酸) 与 DOM 对 PAHs 的吸附作用。表 4 总结了其他文献报道的不同来源 DOM (包括腐殖酸类物质) 与菲的结合系数 $\log K_{DOC}$ 值,其分布范围为 $3.98\sim 4.89$,明显高于本研究中 4 种凋落叶溶出 DOM 与菲的结合系数 ($2.54\sim 3.05$)。已有研究证明,PAHs 在 DOM 中的分配系数 K_{DOC} 通常随着 DOM 芳构化程度的增大而增大 (Shunitz 等, 1997;

图3 不同来源 DOM 的 $SUV-A_{254}$ 值

(James 等, 2003; Helms 等, 2008; Hur 等, 2009)

Fig.3 $SUV-A_{254}$ values of DOM from different sources

Akkanen 等, 2004)。从各来源 DOM 的 $SUV-A_{254}$ 的分布范围图 (图 3) 中可以看出, 自然来源的各类 DOM 相对于腐殖酸、富里酸等物质, 具有较低的芳构化程度, 因此其与菲的结合能力相对较小; 而腐殖酸类物质 (包括 Aldrich、Amherst 等商业腐殖酸) 通常比天然来源 DOM 对疏水性有机污染物具有更强的亲和力 (Burkhard, 2000; Durjava 等, 2007)。

3.2 凋落叶溶出 DOM 的性质对菲增溶作用的影响

不同 DOM 与疏水性有机污染物结合的能力不同, 这主要取决于 DOM 组成与性质的差异, 例如, 亲疏水性组分的比例、芳香性、脂肪碳等的不同 (Shunitz 等, 1997; Chefetz 等, 2000)。

凋落叶种类不同, 溶出的 DOM 在化学组成及光谱学性质方面也会有很大差异, 从而会影响其与菲的结合能力。由 $\log K_{DOC}$ 值与各项 DOM 性质参数的相关分析结果可知, $\log K_{DOC}$ 分别与各凋落叶 DOM 的可溶性糖和可溶性酚的相对含量、芳香化表征指数 $SUV-A_{254}$ 与 $SUV-A_{280}$ 之间存在显著的正相关关系 ($p < 0.01$), 说明 DOM 的芳香结构含量越高, 可溶性糖和可溶性酚所占比例越高, 对菲的溶解性增强作用越明显。而 $\log K_{DOC}$ 值与 A_{240}/A_{420} 、 A_{254}/A_{400} 呈显著负相关关系 ($p < 0.01$), 这说明凋落叶 DOM 分子量越大对菲的亲和力越强。总的来说, 凋落叶溶出 DOM 的质量浓度越大、可溶性糖和酚的含量越高、紫外吸光度反映的芳香化程度越高、分子量越大, 对菲的增溶作用越明显。4 种凋落叶溶出的 DOM 在化学组成及光谱学性质方面均存在差异, 其中尾叶桉和木荷凋落叶溶出 DOM 的芳香性、团聚化程度和分子量相对较大, 其可溶性糖和酚的含量也较高, 故对菲的亲和力也较大。

上述分析表明, 对于各类自然来源的 DOM 如森林凋落叶源 DOM, 可通过分析各 DOM 的

UV-Vis 光谱特征来评价其对疏水性有机污染物的结合能力。此外, 可溶性糖和可溶性酚作为凋落叶 DOM 的重要组成成分, 两者的含量也可作为有效的表征参数。

4 结论

新近凋落叶作为森林凋落物的主要成分, 可溶出大量的 DOM。不同凋落叶 DOM 的溶出量、组成及性质不一样。4 种凋落叶溶出 DOC 质量分数的大小顺序为: 尾叶桉 ($36.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 木荷 ($19.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 大叶相思 ($18.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 湿地松 ($11.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。相对大叶相思和湿地松而言, 尾叶桉和木荷输入的 DOM 还具有更高的芳香性、更大的分子量以及含有更多可溶性糖和可溶性酚的特点。

4 种凋落叶 DOM 具有表面活性剂的性质, 电导率随 DOC 质量浓度增大均出现明显的转折点, 尾叶桉、木荷、大叶相思和湿地松的 CMC 值分别为 558.8、417.0、269.5 和 239.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。4 种 DOM 在 CMC 值之上对菲都具有一定的增溶作用, 其与菲的结合系数 $\log K_{DOC}$ 值分布在 2.54~3.05 之间, 增溶效果强弱顺序为尾叶桉 DOM > 木荷 DOM > 大叶相思 DOM > 湿地松 DOM。

4 种凋落叶 DOM 与菲的结合作用受到其 DOC 含量、芳香性及分子量大小的影响, DOC 含量越高、芳香化程度越大, 对菲的溶解性增强作用越明显, 其中, 尾叶桉和木荷凋落叶溶出 DOM 的芳香性与分子量大于大叶相思和湿地松 DOM; 另外, 可溶性糖和可溶性酚作为凋落叶 DOM 的重要组成成分, 其相对含量与 $\log K_{DOC}$ 值也呈显著正相关关系 ($p < 0.01$), 因此也可作为表征凋落叶 DOM 对疏水性有机污染物亲和力的有效参数。

凋落物经雨水淋洗可溶出高浓度的 DOM, 一部分随着地表径流进入到周边水体中, 一部分进入土壤层被微生物利用或发生矿化作用, 而 DOM 中存在的一些难生物降解的部分可能会向土壤下层迁移最终进入到地下水中。由于凋落物 DOM 与疏水性有机污染物具有一定的结合能力, 可通过增溶、促进解吸等作用使污染物随之通过地表径流迁移或向土壤深层淋滤 (Sabbah 等, 2004; Cheng 和 Wong, 2006; Zand 等, 2010; Yu 等, 2011)。因此, 森林凋落物溶出 DOM 的大量输入可能增大周边地表水及地下水污染的环境风险。为了更合理预测和评价凋落物溶出 DOM 对土壤中 PAHs 环境行为的影响, 有必要深入研究两者的相互作用及其机理。

致谢: 罗国杰、邱绍麒、李仲涛、王鹏等同学参加了野外采样, 汤叶涛副教授修改了英文摘要, 在此一并致谢!

参考文献:

- AKKANEN J, VOGT R D, KUKKONEN J V K. 2004. Essential characteristics of natural dissolved organic matter affecting the sorption of hydrophobic organic contaminants[J]. *Aquatic Sciences*, 66 (2): 171-177.
- BELIS C A, OFFENTHALER I, WEISS P. 2011. Semivolatiles in the forest environment: the case of PAHs [M]. *Organic Xenobiotics and Plants*. Netherlands: Springer: 47-73.
- BURKHARD L P. 2000. Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 34 (22): 4663-4668.
- CHATTERJEE B, GJESSING E, KUKKONEN J V K, et al. 2004. Key site variables governing the functional characteristics of Dissolved Natural Organic Matter (DNOM) in Nordic forested catchments[J]. *Aquatic Sciences*, 66 (2): 195-210.
- CHEFETZ B, DESHMUKH A P, HATCHER P G, et al. 2000. Pyrene sorption by natural organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 34 (14): 2925-2930.
- CHENG K Y, WONG J W C. 2006. Combined effect of nonionic surfactant Tween 80 and DOM on the behaviors of PAHs in soil-water system[J]. *Chemosphere*, 62 (11): 1907-1916.
- CHIN Y P, AIKEN G, O'LOUGHLIN E. 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 28 (11): 1853-1858.
- DURJAVA M K, LAAK T L T, HERMENS J L M, et al. 2007. Distribution of PAHs and PCBs to dissolved organic matter: high distribution coefficients with consequences for environmental fate modeling[J]. *Chemosphere*, 67 (5): 990-997.
- EDWARDS N T. 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment—A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 12 (4): 427-441.
- FLORES-CÉSPEDES F, FERN NDEZ-P REZ M, VILLAFRANCA-S NCHEZ M, et al. 2006. Cosorption study of organic pollutants and dissolved organic matter in a soil[J]. *Environmental Pollution*, 142 (3): 449-456.
- GAUTHIER T D, SHANE E C, GUERIN W F, et al. 1986. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 20 (11): 1162-1166.
- GEORGI A, KOPINKE F D. 2002. Validation of a modified Flory Huggins concept for description of hydrophobic organic compound sorption on dissolved humic substances[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21 (9): 1766-1774.
- GIRISHA G, CONDRON L, CLINTON P, et al. 2003. Decomposition and nutrient dynamics of green and freshly fallen radiata pine (*Pinus radiata*) needles[J]. *Forest Ecology and Management*, 179 (1): 169-181.
- HANSSON K, KLEJA D B, KALBITZ K, et al. 2010. Amounts of carbon mineralised and leached as DOC during decomposition of Norway spruce needles and fine roots[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 42 (2): 178-185.
- HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*: 955-969.
- HOWSAM M, JONES K C, INESON P. 2001. Dynamics of PAH deposition, cycling and storage in a mixed-deciduous (*Quercus-Fraxinus*) woodland ecosystem[J]. *Environmental Pollution*, 113 (2): 163-176.
- HUR J, LEE D H, SHIN H S. 2009. Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments[J]. *Organic Geochemistry*, 40 (10): 1091-1099.
- JAFFRAIN J, GÉRARD F, MEYER M, et al. 2007. Assessing the quality of dissolved organic matter in forest soils using ultraviolet absorption spectrophotometry[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 71 (6): 1851-1858.
- JAMES L W, GEORGE R A, BRIAN A B, et al. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 37 (20): 4702-4708.
- KALBITZ K, SOLINGER S, PARK J H, et al. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review[J]. *Soil Science*, 165 (4): 277-304.
- LAM B, BAER A, ALAEE M, et al. 2007. Major structural components in freshwater dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 41 (24): 8240-8247.
- LANDRUM P F, NIHART S R, EADIE B J, et al. 1984. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 18 (3): 187-192.
- LAOR Y, REBHUN M. 2002. Evidence for nonlinear binding of PAHs to dissolved humic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 36 (5): 955-961.
- LIPPOLD H, GOTTSCHALCH U, KUPSCH H. 2008. Joint influence of surfactants and humic matter on PAH solubility. Are mixed micelles formed?[J]. *Chemosphere*, 70 (11): 1979-1986.
- MAGEE B R, LION L W, LEMLEY A T. 1991. Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 25 (2): 323-331.
- MAIE N, JAFFÉR, MIYOSHI T, et al. 2006. Quantitative and qualitative aspects of dissolved organic carbon leached from senescent plants in an oligotrophic wetland[J]. *Biogeochemistry*, 78 (3): 285-314.
- MEI Y, WU F, WANG L, et al. 2009. Binding characteristics of perylene, phenanthrene and anthracene to different DOM fractions from lake water[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 21 (4): 414-423.
- NIELSEN S S. 2003. Phenol-sulfuric acid method for total carbohydrates[M]. *Food Analysis Laboratory Manual*. US: Springer: 39-44.
- NISHIMURA S, MAIE N, BABA M, et al. 2012. Changes in the quality of chromophoric dissolved organic matter leached from senescent leaf litter during the early decomposition[J]. *Journal of Environmental Quality*, 41 (3): 823-833.
- PALMA R M, PRAUSE J, FONTANIVE A V, et al. 1998. Litter fall and litter decomposition in a forest of the Parque Chaqueno Argentino[J]. *Forest Ecology and Management*, 33 (19-20): 3653-3661.
- POERSCHMANN J, ZHANG Z, KOPINKE F D, et al. 1997. Solid phase microextraction for determining the distribution of chemicals in aqueous matrices[J]. *Analytical Chemistry*, 69 (4): 597-600.
- POLUBESOVA T, SHERMAN-NAKACHE M, CHEFETZ B. 2007. Binding of pyrene to hydrophobic fractions of dissolved organic matter: effect of polyvalent metal complexation[J]. *Environmental Science & Technology*, 41 (15): 5389-5394.
- QUAGLIOTTO P, MONTONERI E, TAMBONE F, et al. 2006. Chemicals from wastes: compost derived humic acid like matter as surfactant[J]. *Environmental Science & Technology*, 40: 1686-1692.
- RABER B, KÖGEL KNABNER I. 1997. Influence of origin and properties of dissolved organic matter on the partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *European Journal of Soil Science*, 48 (3): 443-455.
- SABBAH I, REBHUN M, GERSTL Z. 2004. An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 75 (1/2): 55-70.
- SHUNITZ T, OBA K, FUKUSHIMA M, et al. 1997. Water solubility enhancement of pyrene in the presence of humic substances[J]. *Analytica Chimica Acta*, 337 (3): 351-357.
- SMITH K E C, THULLNER M, WICK L Y, et al. 2011. Dissolved organic carbon enhances the mass transfer of hydrophobic organic compounds from nonaqueous phase liquids (NAPLs) into the aqueous phase[J]. *Environmental Science & Technology*, 45 (20): 8741-8747.

- TERASHIMA M, FUKUSHIMA M, TANAKA S. 2004. Evaluation of solubilizing ability of humic aggregate basing on the phase-separation model[J]. *Chemosphere*, 57 (6): 439-445.
- TIAN X, LIU J, ZHOU G, et al. 2008. Estimation of the annual scavenged amount of polycyclic aromatic hydrocarbons by forests in the Pearl River Delta of Southern China[J]. *Environmental Pollution*, 156 (2): 306-315.
- UNGER I M, MOTAVALLI P P, MUZIKA R M. 2009. Changes in soil chemical properties with flooding: a field laboratory approach[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 131 (1): 105-110.
- USELMAN S M, QUALLS R G, LILIENFEIN J. 2012. Quality of soluble organic C, N, and P produced by different types and species of litter: root litter versus leaf litter[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 54: 376-377.
- WEISS P, LORBEER G, SCHARF S. 2000. Regional aspects and statistical characterisation of the load with semivolatile organic compounds at remote Austrian forest sites[J]. *Chemosphere*, 40 (9): 1159-1171.
- WU J Z, SUN H W, WANG C P, et al. 2012. Binding of pyrene to different molecular weight fractions of dissolved organic matter: effects of chemical composition and steric conformation[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 28 (4): 624-630.
- WU W L, SUN H W, WANG L, et al. 2010. Comparative study on the micelle properties of synthetic and dissolved organic matters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1/3): 635-640.
- YANG Y, ZHANG N, XUE M, et al. 2010. Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils[J]. *Environmental Pollution*, 158 (6): 2170-2174.
- YU H, HUANG G H, AN C J, et al. 2011. Combined effects of DOM extracted from site soil/compost and biosurfactant on the sorption and desorption of PAHs in a soil-water system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 190 (1/3): 883-890.
- ZAND A D, GRATHWOHL P, NABIBIDHENDI G, et al. 2010. Determination of leaching behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil by column leaching test[J]. *Waste Management & Research*, 28 (10): 913-920.
- 倪进治, 徐建民, 谢正苗. 2003. 土壤水溶性有机碳的研究进展[J]. *生态环境*, 12 (1): 71-75.
- 陶澍, 崔军, 张朝生. 1990. 水生腐殖酸的可见—紫外光谱特征[J]. *地理学报*, 45(4): 484-489.
- 吴承祯, 洪伟, 姜志林等. 2000. 我国森林凋落物研究进展[J]. *江西农业大学学报*, 22 (3): 405-410.
- 吴鑫, 杨红. 2003. 可溶性有机物对土壤中主要有机污染物环境行为的影响[J]. *生态环境*, 12 (1): 81-85.
- 占新华, 周立祥, 黄楷. 2006. 水溶性有机物对菲的表观溶解度和正辛醇/水分配系数的影响[J]. *环境科学学报*, 26 (1): 105-110.
- 周焱, 傅丽娜, 阮宏华等. 2008. 武夷山不同海拔土壤水溶性有机物的紫外-可见光谱特征[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 32(4): 23-27.

Characteristics of fresh leaf litter-derived dissolved organic matter and its capacity to enhance the apparent water solubility of phenanthrene

LEI Qiushuang¹, YANG Xiuhong^{1,2*}, FANG Zhiwen¹, WANG Shizhong^{1,2}, ZHAO Yun¹, QIU Rongliang^{1,2}

1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275, China

Abstract: Leaf litter, being a major component of forest litter, can produce substantial amounts of organic matter that contribute largely to dissolved organic matter (DOM) in forest soil. Understanding the effect of leaf litter-derived DOM on the solubility of PAHs helps to reasonably predict their environmental behaviors, and to comprehensively evaluate the ecological risk of PAHs in forest soil. In this study, fresh leaf litters of four common trees (i.e. *Eucalyptus urophylla*, *Schima superba*, *Acacia auriculiformis* and *Pinus elliottii*) were collected in south subtropical region of China, and the contents, compositions and properties of litter-derived DOM were determined. Besides, the capacity of DOM in increasing water solubility of phenanthrene and its correlation with DOM properties were studied. The results show that the contents of dissolved organic carbon (DOC) in leaf litters ranged from C 11.61 mg·g⁻¹ to 36.25 mg·g⁻¹, with the highest in the water extract of *E. urophylla* and the lowest in that of *P. elliottii*. The major components of DOM in leaf litters of *E. urophylla* and *S. superba* were soluble sugars (SS) and soluble phenols (SP) which contained over 47% of the total DOC, while in other two plant litters-derived DOM the value was less than 30%. In addition, the conductivities of four DOMs increased upon their increasing aqueous concentrations with a distinct change in the slope observed, indicating that leaf litter-derived DOM could form micelle structure and exhibit surfactant properties. The critical micelle concentration (CMC) values of four DOMs were between 239.1 mg·L⁻¹ to 558.8 mg·L⁻¹. The apparent water solubility of phenanthrene was increased to some degree by the four DOMs when their DOC concentrations were above CMC values. The partition coefficients of phenanthrene to four DOMs (log K_{DOC}) varied in the order of *E. urophylla* (3.05 L·kg⁻¹) > *S. superba* (3.02 L·kg⁻¹) > *A. auriculiformis* (2.79 L·kg⁻¹) > *P. elliottii* (2.54 L·kg⁻¹), indicative of a stronger solubilization of phenanthrene by the water extracted DOM from *E. urophylla* and *S. superba* than *A. auriculiformis* and *P. elliottii*. Significant positive correlations ($p < 0.01$) were found between values of log K_{DOC} and specific UV absorption values at 254 nm and 280 nm (SUV- A_{280} , SUV- A_{254}), and between log K_{DOC} and the relative contents of SS and SP, while significant negative correlations ($p < 0.01$) were found between log K_{DOC} and the values of A_{240}/A_{420} and A_{254}/A_{400} . This implies that leaf litter-derived DOM with more aromatic structures, higher molecular weight and higher proportions of SS and SP, tends to hold a greater capacity to enhance phenanthrene solubility.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons; dissolved organic carbon; apparent solubility; partition coefficient; binding capacity