史云龙,向海荣,谢慧芳,等.不同来源水热炭 DOM 特征及其与四环素的络合作用 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4596-4607.
Shi Y L, Xiang H R, Xie H F, et al. Characteristics of DOM from different hydrochar and the complexation with tetracycline [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4596-4607.

不同来源水热炭 DOM 特征及其与四环素的络合作用

史云龙[1,2],向海荣[1,2],谢慧芳[1,2],冯彦房[3],陈 欢[1,2],王冰玉[1,2*] (1.南京理工大学环境与生物工程学院,南京 210094；2.南京理工大学化工污染控制与资源化江苏省高校重点实验室,南京 210094；3.江苏省农业科学院农业资源与环境研究所;农业农村部长江下游平原农业环境重点实验室,南京 210014)

摘要：采用紫外光谱、红外光谱、荧光光谱及平行因子分析方法,探讨了四环素 TC 与 3 种不同来源(污泥、鸡粪、秸秆)水热炭溶解性有机质(DOM)之间的络合异质性及其作用机制.结果表明, 3 种水热炭 DOM 均表现出较高的亲水性和较低的芳香性特征,其中秸秆水热炭 DOM 尽管具有较高的芳香性和较大的分子量,但其溶解性有机碳(DOC)含量较低且表面含氧官能团较为丰富;相反,污泥水热炭 DOM 拥有最高的 DOC 含量,但其芳香性和分子量均最低.3 种水热炭 DOM 与 TC 之间的荧光猝灭均属于静态猝灭类型,其中污泥水热炭 DOM 和鸡粪水热炭 DOM 表现出显著的荧光猝灭效应,其络合常数 lgK 范围分别为 4.48～5.81 与 5.94～6.33,络合容量 *f* 值范围分别为 0.21～0.40 与 0.14～0.46.进一步分析显示,TC 更倾向于与水热炭 DOM 中富含的类蛋白组分发生猝灭反应,其中鸡粪水热炭 DOM 与类蛋白组分 C4 络合常数 lgK 与络合容量值 *f* 分别为 6.33 与 0.46 为最高.不同来源的水热炭 DOM 与污染物 TC 之间存在差异化的络合效应,这将影响环境中 TC 的存在形态、迁移行为及其生物有效性.

关键词：水热炭；溶解性有机质；络合作用；四环素
中图分类号：X505 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4596-12

Characteristics of DOM from different hydrochar and the complexation with tetracycline. SHI Yun-long[1,2], XIANG Hai-rong[1,2], XIE Hui-fang[1,2], FENG yan-fang[3], CHEN Huan[1,2], WANG Bing-yu[1,2*] (1.School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China；2.Jiangsu Key Laboratory of Chemical Pollution Control and Resources Reuse, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China；3.Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4596~4607

Abstract：Ultraviolet spectra, infrared spectra, and fluorescence spectroscopy with parallel factor analysis were used to explore the complexation heterogeneity and underlying mechanisms between tetracycline (TC) and dissolved organic matter (DOM) from hydrochars of three sources (i.e., sludge, chicken manure, and straw). Results showed that all three hydrochar DOM types exhibited high hydrophilicity and low aromaticity. Among these, straw-derived hydrochar DOM showed relatively higher aromaticity and larger molecular weight, whereas it had lower dissolved organic carbon (DOC) content and richer surface oxygen-containing groups. In contrast, sludge-derived hydrochar DOM possessed the highest DOC content but the lowest aromaticity and molecular weight. The fluorescence quenching of the three hydrochar DOMs by TC was static quenching. Sludge- and chicken manure-derived hydrochar DOMs showed significant quenching effects. The complexation constants (lgK) ranged from 4.48to 5.81for sludge-derived hydrochar DOM and from 5.94 to 6.33 for chicken manure-derived hydrochar DOM, with corresponding capacities (*f*) of 0.21~0.40 and 0.14~0.46, respectively. Further analysis indicated that TC tended to quench the protein-like components in hydrochar DOM. The chicken manure-derived hydrochar DOM exhibited the strongest binding affinity with the protein-like component (C4), with the highest lgK of 6.33 and f of 0.46. The complexation effects between different source-derived hydrochar DOMs with TC varied, influencing the environmental occurrence, migration, and bioavailability of TC.

Key words：hydrochar；dissolved organic matter；complexation；tetracycline

畜禽废弃物还田带来了农业面源与水环境污染的问题[1-2].在动物饲料中广泛使用的抗生素,导致畜禽粪便中这类环境污染物的残留量极高,尤其是在抗生素类污染物中,四环素(TC)的含量尤为突出[3-4].TC 可以通过畜禽粪便的重复施用在土壤中积累,并显示出持久性[5],对生态环境和人体健康构成了潜在风险[6].

水热炭是一种通过将生物质及其组分作为原

收稿日期：2025-01-26
基金项目：国家自然科学基金项目(42107398);中国博士后科学基金项目(2020M68618);低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室开放课题项目(课题编号 D2023FK098)
* 责任作者, 副教授, bingyuwang@njust.edu.cn

材料,在水为反应介质和溶剂的条件下经水解和脱水等反应生成的固态碳质产物[7].在农业施用过程中所释放大量的水热炭溶解性有机质(DOM)在特定条件及浓度下(≥299g/kg)可能会影响土壤环境中典型污染物的迁移转化[8-9].水热炭 DOM 因其高亲水性和丰富的表面官能团,例如羧基、羟基、酚基等高活性位点,能够通过络合作用影响污染物的迁移和生物有效性[11],是一种包含低分子量组分(类蛋白物质等)和高分子量组分(类腐殖质等)的物化性质活跃的复杂高分子聚合体[12].水热炭 DOM 的含量和组成受生物质原料和水热处理温度等因素的影响.然而,目前关于水热炭 DOM 环境行为的相关研究相对较少.

已有研究表明,水热炭 DOM 异质性是导致其与污染物相互作用不可预测性的主要因素.研究指出,TC 与 DOM 的络合作用主要在微生物源腐殖质上发生[13],但也有研究显示,以类蛋白为主的 DOM 对 TC 的络合作用强于类腐殖质为主的 DOM[14].通常来说,游离态四环素具有较高的生物有效性,可直接被生物体吸收利用;而络合态四环素的生物有效性较低,因其与 DOM 形成络合物从而减少游离态四环素,降低其生物可利用性[15].因此,DOM 类型及特征会影响四环素赋存形态,如游离态和络合态间的分布,进而影响其生物有效性.有研究表明,秸秆作为木质纤维素类生物质,主要由纤维素、半纤维素和木质素等有机物质组成[16],畜禽粪便、污泥等生物质通常含有蛋白质和脂质成分,也包含少量木质纤维素类物质,如鸡粪则富含粗蛋白、脂肪和纤维等有机成分[17];而污泥则主要以微生物发酵产生的蛋白质类有机物为主[18],对于不同类型原料其在水热碳化过程中发生的化学反应类型和产物种类存在差异[19].然而目前,研究多集中于不同水热温度下水热炭 DOM 组分的变化及其络合污染物特性[20-21],但关于原料对水热炭 DOM 与环境污染物的络合效应特征影响的研究相对较少.本文选取污泥、鸡粪、秸秆水热炭 DOM 为研究对象,利用紫外吸收光谱,三维荧光光谱和傅里叶红外光谱等多种光谱分析技术,探究不同来源水热炭 DOM 的组成及其与 TC 的络合作用异质性,旨在为水热炭的农田领域应用提供理论参考.

1　材料与方法

1.1　水热炭 DOM 的提取

选取污泥、鸡粪、秸秆作为制备水热炭的生物质原料.首先,将原料在自然条件下晾干,随后在 220℃(8MPa)的密闭高压反应器中下进行 1h 的水热碳化处理(固液(质量/体积)比设定为 1:10),该条件是基于前期研究结果,220℃ 属于中等温度范围,相比更高温度的条件,能够显著降低能耗[22];在此条件下,水热碳化 1h,可保持较高的生物质转化效率,生成的水热炭的比表面积和孔隙结构较为发达[23].通过过滤分离得到水热炭,再将其置于 90℃的烘箱中进行干燥处理,并筛分至 2mm(10 目)以下,从而获得污泥基、鸡粪基和秸秆基水热炭.按照文献方法[24]进行水热炭 DOM 的提取,准确称取 30.0g 上述 3 种水热炭,置于烧杯中,并加入 500mL 去离子水,以 50%功率进行 30min 的超声处理,同时进行搅拌,以促进水热炭 DOM 的溶出.超声处理完成后,将溶液静置 30min,以便水热炭充分沉淀,便于后续的过滤处理.上清液通过 0.45μm 滤膜进行过滤,重复上述步骤 3 次,并将 3 次过滤所得液体混合后避光保存,得到水热炭 DOM.由污泥、鸡粪和秸秆基水热炭 DOM 分别记为 SDOM、CDOM 和 RDOM.

1.2　水热炭 DOM 的表征分析

采用总有机碳含量分析仪(TOC 5000A)来测定水热炭 DOM 中的溶解性有机碳(DOC)含量.为了避免内滤效应对测量结果的影响,将水热炭 DOM 溶液稀释至 10mgC/L 以下.利用荧光光谱仪(RF-6000)对稀释后水热炭 DOM 进行荧光光谱测定,设定的测量参数设置包括:发射波长(E_m)范围为 200 ~ 450nm,激发波长(E_x)范围为 200 ~ 600nm,狭缝宽度设定为 5nm,扫描速率为 2400nm/min,电压设定为 600V;以蒸馏水为空白对照,以消除样品中的拉曼散射峰.本文通过平行因子分析对三维荧光光谱数据进行解析,识别水热炭 DOM 中主要组分的荧光信息,并与 OpenFluor 在线数据库(https://openfluor.lablicate.com)中的 E_x/E_m 波段进行匹配,采用分半分析法计算各组分的荧光强度.此外,使用紫外-可见分光光度计对水热炭 DOM 在 200 ~ 500nm 波长范围内的吸收光谱进行扫描,以蒸馏水为空白对照.特定波长下的吸光度与 DOC 比值,如 $SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{280}$,分别

用于分析 DOM 的芳香性和分子量,而吸光度比值 E_2/E_3(250nm 处的吸光度值与 365nm 处吸光度的比值),则用于表征 DOM 的腐殖化程度,其比值大小与腐殖化程度呈反比.荧光光谱和紫外可见吸收光谱是两种常用的分析手段,前者针对荧光溶解有机质(FDOM),后者针对有色溶解有机质(CDOM),两者的光谱特征数据可以互相补充.最后,使用傅立叶红外光谱对经过冷冻干燥的水热炭 DOM 粉末样品进行红外光谱测定,设置的参数为扫描次数 16 次,分辨率 $4cm^{-1}$.

1.3 猝灭实验和光谱检测

在进行猝灭实验之前,首先将 3 种水热炭 DOM 稀释至 10mgC/L 的浓度,同时将 TC 母液浓度配制成 20mg/L 的浓度.随后,利用这些 DOM 溶液和 TC 母液构建 8mL 的猝灭体系,其中水热炭 DOM 的浓度为 5mgC/L,TC 浓度范围为 0~10mg/L,具体为 0, 0.15, 0.6, 1, 2, 5, 10mg/L,同时设置不含 DOM 的 TC 体系作为对照,每个浓度梯度均设置 3 组平行.为了确保反应的充分进行,所有样品置于恒温摇床中,在 80r/min 的振荡速度和 25℃的温度条件下培养 2d,所有溶液均采用蒸馏水配制.实验结束后,对所有溶液样品进行紫外-可见光和荧光光谱的测定.此外,还制备 500mL 含 10mg/L 污染物的水热炭 DOM 溶液,按照与猝灭体系相同的比例配制,并在反应相同时间后进行冷冻干燥处理,以便用于傅立叶变换红外光谱的测定.上述光谱测定的条件和方法与 1.2 节中所述相同.

1.4 Stern–Volmer 模型拟合

采用修正的 Stern-Volmer 方程来探究水热炭 DOM 荧光组分与 TC 的结合能力,并将该模型应用于对平行因子分析所得数据的非线性拟合[25].选择此模型的基本假设是污染物/配体形成复合物比例为 1:1.通常,污染物与水热炭 DOM 的结合能力和络合常数是基于荧光猝灭实验,通过模型拟合得出的.

修正后的 Stern-Volmer 方程表达式如下:

$$\frac{F_0}{(F_0-F)}=\frac{1}{fKQ}+\frac{1}{f} \quad (1)$$

式中: F_0 和 F 分别代表 Q 浓度下未加入和加入 TC 时水热炭 DOM 的荧光强度,这两个荧光强度值均是通过 PARAFAC 分析获得; K 表示络合常数,反映了水热炭 DOM 与 TC 之间的络合亲和力;f 表示络合容量,即与 TC 络合的荧光组分的比例.

1.5 数据分析

数据间的相关性分析(斯皮尔曼)为 IBM SPSS Statistics 27 软件分析所得,使用单因素检验中 Duncan 检验分析其显著性 (*P≤0.05,**P≤0.01, ***P≤0.001).

2 结果与讨论

2.1 水热炭 DOM 含量和紫外指数分析

由图 1(a)可知, 3 种水热炭 DOM 的 DOC 含量范围在 2.88~58.38mg/g,在土壤施用水热炭的过程中,会有大量具有高迁移性的 DOM 组分释放到环境中.在本文设定的水热碳化条件(220℃)下,所有原料均经历了水解和聚合反应,其中大部分有机质分子的亲水基团朝向外部,而疏水基团则向内聚合[26].因此,水热炭表面富含亲水性基团,使得更大比例的 DOM 组分被吸附在水热炭表面,从而导致了较高的 DOM 释放量.在 3 种水热炭 DOM 中,污泥基水热炭 DOM(SDOM)的 DOC 含量最高,分别是鸡粪基水热炭 DOM (CDOM)和秸秆基水热炭 DOM (RDOM)的 15.99 和 20.24 倍.这一现象主要是由于污泥中富含蛋白类和多糖组分,易于发生美拉德反应,在水热碳化过程中形成更多的 DOM 类组分,与先前文献的结果相一致,污泥基水热炭通常具有较高含量的 DOM 组分,含量范围在 30.0~160.0mg/g[27],而鸡粪基和秸秆基水热炭的 DOM 含量分别在 10.9 ~ 25.0mg/g 和 7.1 ~ 10.3mg/g 之间[28-29].

对 3 种水热炭 DOM 的紫外-可见吸收光谱进行分析,并计算相应的紫外指数.$SUVA_{254}$ 是表示 DOM 疏水性的一个重要指标,与 DOM 中芳香族结构的含量相关,其值越大,表示疏水性越强[30].如图 1(b)所示,CDOM 和 SDOM 的 $SUVA_{254}$ 高于 RDOM,表明相比秸秆基水热炭 DOM 来说,鸡粪基和污泥基水热炭 DOM 具有较为丰富的芳香族结构.这一现象是由于鸡粪或污泥中富含蛋白质和多糖组分,在水热碳化过程中会发生裂解、聚合和重排,形成稠环芳香化合物(≥有 6 个芳环),具有高芳香性特征;而秸秆中的纤维素和木质素会裂解形成酚类化合物和芳香化合物,具有低芳香性特征[19].一般而言,当 $SUVA_{254}$> 4L/(mg·m) 时,表示 DOM 中主要为疏水性组分,尤

其是芳香物质,而 $SUVA_{254}$<3L/(mg·m) 则表示亲水性组分占比较大.在本文中,3 种水热炭 DOM 的 $SUVA_{254}$ 均小于 3,说明水热炭 DOM 主要由高亲水性物质和低芳香性物质组成,含有较多的活性官能团,因此,当水热炭施入到土壤后,水热炭 DOM 具有较强的与环境污染物的反应能力,容易引起环境中的污染物迁移和转化.$SUVA_{280}$ 是另一个表征 DOM 分子量大小的指标;通常,芳香族结构越多,分子量越大,与 $SUVA_{254}$ 规律相一致[31].如图 1(c)所示,CDOM 的 $SUVA_{280}$ 显著高于 SDOM 和 RDOM,表明鸡粪基水热炭 DOM 具有较大的分子量,其次为污泥基水热炭 DOM 和秸秆基水热炭 DOM,与芳香性顺序保持一致.已有研究指出,DOM 分子量大小与污染物络合能力呈线性关系[32],这意味着 3 种水热炭 DOM 可能会因分子量的差异而在与污染物络合能力的差异上表现出不同.

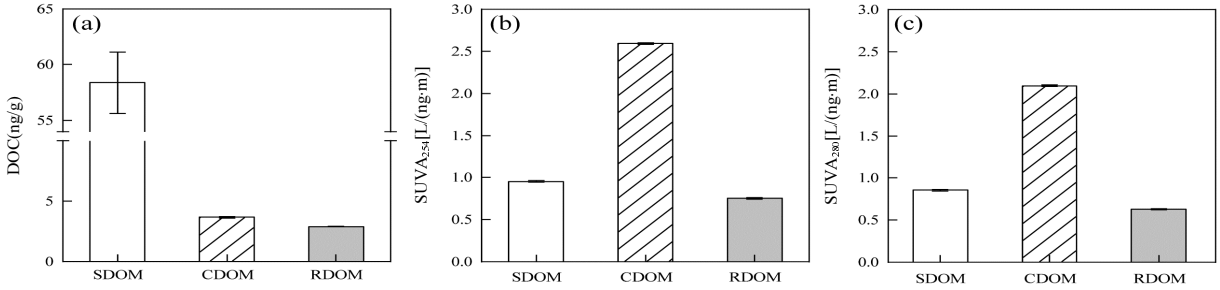


图 1　水热炭 DOM 的(a)DOC 含量、(b)$SUVA_{254}$ 和(c)$SUVA_{280}$

Fig.1　(a) DOC content, (b) $SUVA_{254}$, and (c) $SUVA_{280}$ of hydrochar−derived DOM

2.2　水热炭 DOM 中荧光组分识别

荧光光谱分析将荧光物质划分为 5 个区域,Ⅰ区(E_x/E_m=200~250nm/200~330nm)代表类络氨酸物质,Ⅱ区(E_x/E_m=200~250nm/330~380nm)代表类色氨酸物质,Ⅲ区(E_x/E_m=200~250nm/380~600nm)代表类富里酸物质,Ⅳ区(E_x/E_m=250~450nm/200~380nm)代表微生物代谢产物,Ⅴ区(E_x/E_m=250~450nm/380~600nm)表示类腐殖质酸物质.水热炭 DOM 样品的三维荧光光谱,如图 2(a)~2(c)所示.水热炭 DOM 的最大荧光特征可以通过寻峰法确定,污泥水热炭 DOM 激发/发射(E_x/E_m)波长为 325/400nm,鸡粪水热炭 DOM 激发/发射(E_x/E_m)波长为 320/395nm,秸秆水热炭 DOM 激发/发射(E_x/E_m)波长为 320/395nm.根据以往的研究,水热炭 DOM 的强荧光特征与腐殖酸样物质有关(E_x>280nm,E_m>380nm)[33].为了定量判别水热炭 DOM 的荧光特征,引入区域体积积分法对其荧光光谱图定量表征,可划分为 5 个区域.Ⅴ区代表类腐殖酸物质,3 种水热炭 DOM 在Ⅴ区均显示出非常显著的荧光峰,且荧光强度最高,腐殖酸物质组分的比例范围为 62%~71%(图 2(d)),这表明类腐殖酸是 3 种水热炭 DOM 中的主要组成部分.Ⅳ区代表可溶性微生物副产物,3 种水热炭 DOM 中均可观察到明显的Ⅳ区荧光峰,其荧光强度仅次于类腐殖酸物质,比例在 15%~19%(图 2(d)),说明可溶性微生物副产物在 3 种水热炭 DOM 中存在.Ⅲ区代表类富里酸物质,3 种水热炭 DOM 中未观察到明显的Ⅲ区荧光峰,比例范围在 10%~12%(图 2(d)),表明低分子量的类富里酸物质在水热炭 DOM 样品中比例不高.Ⅰ区和Ⅱ区分别代表类色氨酸物质和类酪氨酸物质,3 种水热炭 DOM 中几乎未检测到类色氨酸物质和类酪氨酸物质的荧光峰.如图 2(e)所示,在 3 种水热炭 DOM 中,CDOM 的荧光强度远大于 SDOM 和 RDOM,达到 4.62×10^8 αu nm^2.这一数据与文献中报道的荧光强度值为 1.5×10^8 αu nm^2 在同 1 个数量级,多数研究也指出粪源水热炭 DOM 通常具有较高的荧光强度[34-35].

为更准确地评估水热炭 DOM 样品的差异性,本文对各组分进行了平行因子分析,分析各组分所代表物质的变化情况.通过与 OpenFluor 数据库的研究结果进行比较,对比 E_x 和 Em 峰值的位置,确定了 3 种水热炭 DOM 样品中的 4 种组分(C1~ C4),如表 1 所示.4 种组分光谱特征如图 3(a)~3(d)所示,一致性系数大于 0.95.3 种 DOM 的荧光组分包括 3 种类腐殖质成分(C1、C2 和 C3)和一种类蛋白质成分(C4).C1(E_x/E_m = 330/415nm)表示一种陆地源类腐殖

质,与废水或营养丰富的地表水有关,源自微生物处理过的水生 DOM.C2(E_x/E_m = 315/385nm)是一种微生物源类腐殖质,可能来源于微生物代谢产生的 DOM.C3(E_x/E_m = 300,350/475nm)在 350nm 处有一个主激发峰,在 300nm 处显示另一个峰,在 475nm 处显示一个发射最大值,与芳香性高的腐殖质有关.C4(E_x/E_m = 280/325)成分的最大激发波长为 280nm,发射波长为 325nm,与传统上被认为是蛋白质色氨酸样成分相似,其主要来源为微生物分解.如图 3e 所示,3 种水热炭 DOM 组分可概括为陆地类腐殖质(C1+C3 组分)和微生物衍生腐殖质(C2+C4 组分).对比 3 种水热炭 DOM 样品,基于平行因子的荧光特征组分相对占比差异明显,表现为 SODM 和 CDOM 样品中微生物衍生腐殖质(C2+C4 组分)的占比为 47%,显著高于 RDOM 样品中的占比(39%).结果表明,秸秆基水热炭 DOM 荧光组分含量较低,且以陆地类腐殖质为主;污泥基水热炭 DOM 虽荧光组分含量不高,但主要荧光特征与鸡粪基水热炭 DOM 类似,这两种水热炭 DOM 中具有较多的微生物衍生腐殖质.已有研究指出,DOM 中微生物源腐殖质和陆地类腐殖质与 TC 具有较强的络合能力[39],可见不同来源水热炭 DOM 在土水环境中可能通过络合作用改变 TC 的迁移转化,但二者相互作用的差异尚需进一步研究.

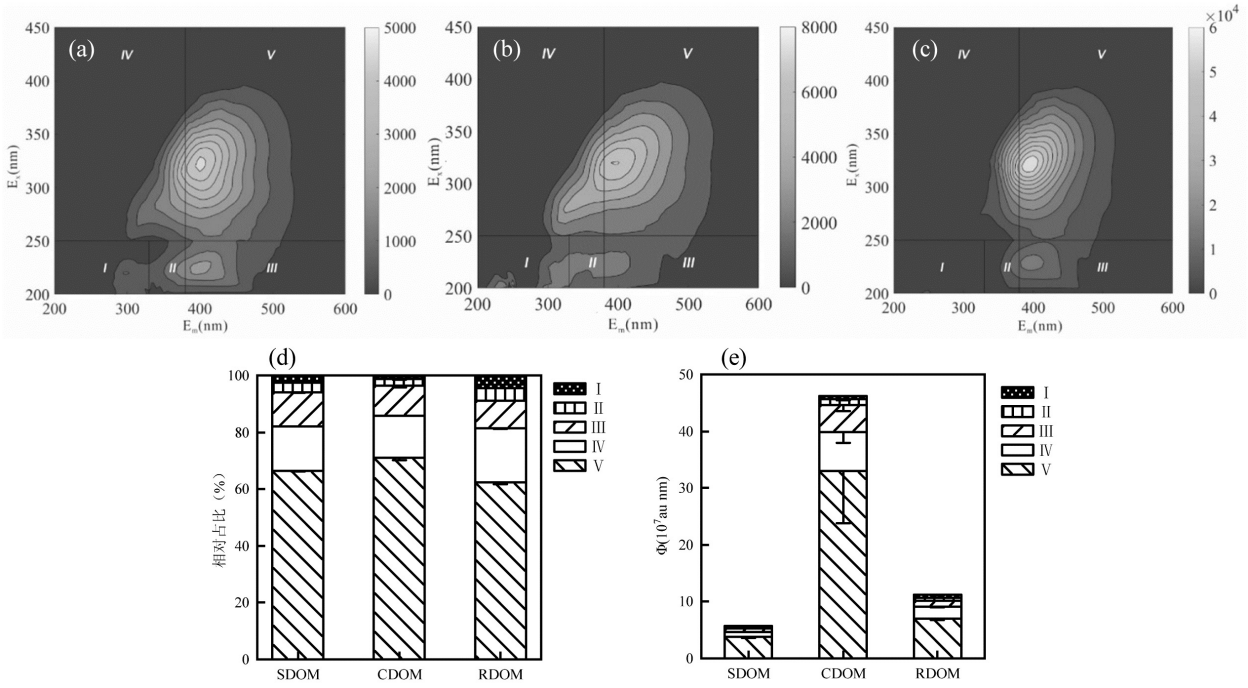


图 2 (a)污泥基水热炭 DOM、(b)鸡粪基水热炭 DOM、(c)秸秆基水热炭 DOM 的三维荧光谱及其(d)荧光强度和(e)相对占比

Fig.2 3D fluorescence spectra of (a) DOM derived from sludge based hydrochar, (b) DOM derived from chicken manure based hydrochar, (c) DOM derived from straw based hydrochar and their (d) fluorescence intensity and (e) relative proportion plots

表 1 PARAFAC 分析确定的 DOM 组分特征

Table 1 Characteristics of DOM components identified by PARAFAC analysis

组分	Ex/Em(nm)	成分描述	参考文献
C1	330/420	陆地源类腐殖质	[36]
C2	320/385	微生物源类腐殖质	[36]
C3	280,330/475	高芳香类腐殖物质	[37]
C4	280/325	类蛋白质物质	[38]

通过对 3 种水热炭 DOM 的荧光光谱数据进行平行因子分析,可以获取其荧光特征指数信息.荧光指数(FI)是一种区分 DOM 来源的指标.当 FI>1.9,表明 DOM 中溶解性物质主要来自于藻类或微生物分解产生的代谢产物,即生物源 DOM,FI<1.4 表示 DOM 组分主要为陆源类腐殖质.如图 3 所示,SDOM 和 CDOM 的 FI>1.9,表示污泥基水热炭 DOM 和鸡粪基水热炭 DOM 主要来源于微生物衍生产物.RDOM 的 FI 处于 1.4 和 1.9 之间,表示秸秆基水热炭 DOM 主要来源于陆源腐殖酸和生物源腐殖酸的混合.生物可利用性指数(BIX)和腐殖化指数(HIX)分别用来表征 DOM 的生

物可利用性和腐殖化程度.在 3 种水热炭 DOM 中,CDOM 具有最高的 BIX 和 HIX 值,且 HIX 值低于 1,这表示鸡粪基水热炭 DOM 主要来源于鸡粪原料在水热碳化过程中产生的小分子有机物质,以微生物衍生产物为主,腐殖化程度不高,具有较强的生物可利用性.已有研究表明,生物炭 DOM 的腐殖化程度是影响与污染物络合的关键因子[40],因此鸡粪基水热炭 DOM 将显著影响环境中 TC 的迁移转化.

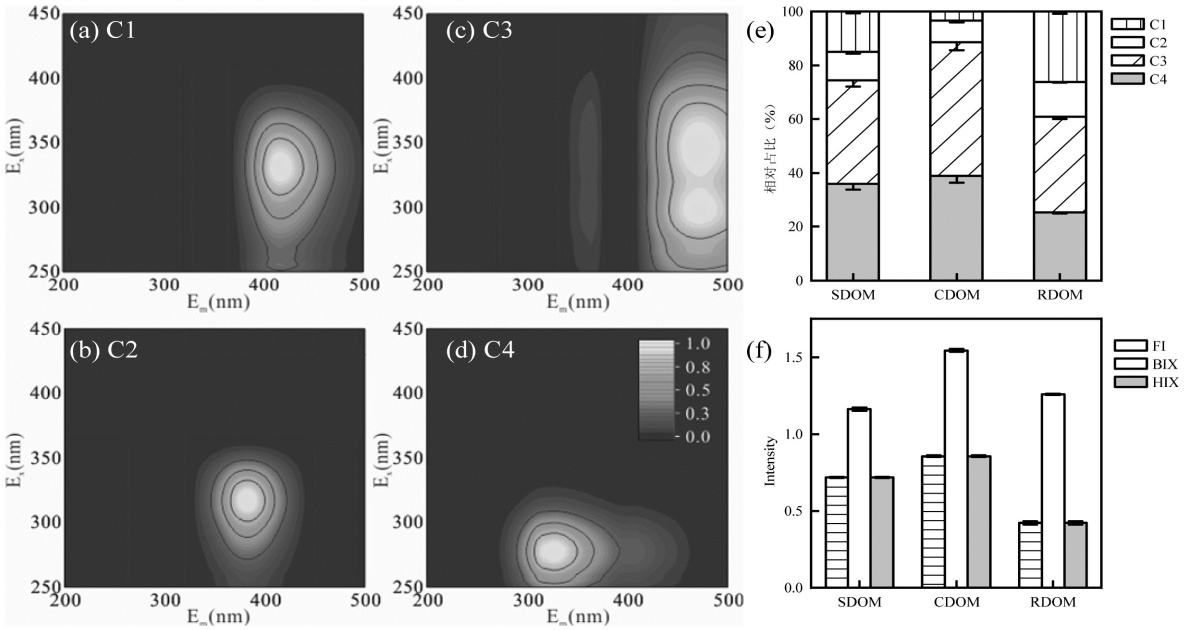


图 3　基于平行因子分析的水热炭 DOM 的(a~d)荧光组分、(e)相对占比及(f)荧光指数

Fig.3　(a–d) Fluorescence components, (e) relative proportion, and (f) fluorescence index of hydrochar–derived DOM identified by PARAFAC analysis

2.3　水热炭 DOM 的官能团分析

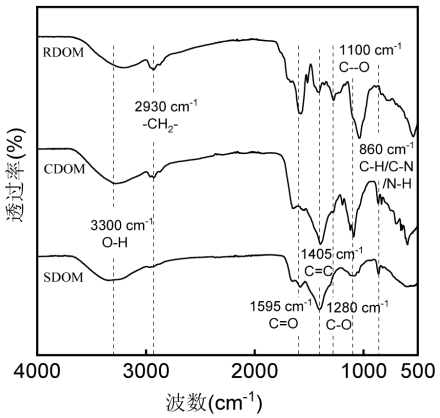


图 4　水热炭 DOM 的傅里叶红外光谱图

Fig.4　Fourier infrared spectroscopy of DOM derived from hydrochar

如图 4 所示,根据文献分析其揭示了其官能团特征[9,41].在 3300cm^{-1} 处观察到一宽峰,这归因于醇酚羟基或溶解性蛋白质中的羟基(O–H)的伸缩振动,这一特征峰在 3 种水热炭 DOM 种均观察到,可能是由于生物质原料在水热炭过程中的水解和聚合作用,导致羟基峰的保留.2930cm^{-1} 处的弱吸收峰对应于脂肪族亚甲基(–CH_2)的伸缩振动;1595cm^{-1} 处的明显特征峰由芳香族或羧基中的羰基(C=O)的伸缩振动引起;1405cm^{-1} 附近的特征峰可能是由双键(C=C)的伸缩振动引起,或表示甲基(–CH_3)的弯曲结构.1280cm^{-1}和 1100cm^{-1}附近的吸收峰可能由醇类、芳香族、脂肪族或苯酚的 C–O 键伸缩振动引起.860cm^{-1}处的吸收峰可能由芳香C–H的弯曲振动引起,也有可能是蛋白质中的氨基(N–H)引起的.

对比 3 种水热炭 DOM 共有的官能团,包含酚羟基(O–H)、羰基(C=O)、碳碳双键(C=C)、芳香族、脂肪族的 C–O 键等含氧官能团.与 RDOM 相比,SDOM 和 CDOM 在 1100cm^{-1} 和 1280cm^{-1} 处显示出更明显的特征峰,表明污泥基和鸡粪基水热炭 DOM 含有更多的 C=O 和 C–O 等含氧极性官能团,已有研究表明这些含氧极性官能团的存在会促进

DOM 与污染物的络合作用.此外,在 SDOM 和 CDOM 中 860cm^{-1} 处可观察到明显的 N−H 特征峰,表明污泥基和鸡粪基水热炭 DOM 中含有丰富的 N−H 官能团,这可能源于其丰富的类蛋白质组分等微生物衍生产物.与 RDOM 和 SDOM 相比,CDOM 在 1405cm^{-1} 处显示出更明显的特征峰,表明鸡粪基水热炭 DOM 含有更多的 C=C 等芳香族结构,具有相对较强的芳香性,这一结果与紫外光谱指数($SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{280}$)和荧光光谱指数(HIX)结果一致.

2.4 水热炭 DOM 与 TC 的络合作用

TC 是一种两性化合物,含有酚羟基、烯醇羟基及二甲氨基,这些官能团使得 TC 能够与水热炭 DOM 中的多种含氧官能团(如羧基、酚羟基等)发生络合反应.因此,通过紫外吸收光谱、三维荧光光谱和红外光谱来探究水热炭 DOM 与 TC 这一典型污染物络合后其分子结构的变化,从而推导出络合作用机制.

首先,通过水热炭 DOM 与 TC 相互作用后的紫外吸收光谱进行分析,可判定两者之间的络合猝灭类型,如图 5 所示.与未添加 TC 的紫外吸收光谱(0mg/L)相比,TC 的存在导致 3 种水热炭 DOM 的吸收光谱发生显著变化,这一现象表明 TC 对这些 DOM 的荧光猝灭作用属于静态猝灭机制,即形成非荧光性的 DOM−TC 络合物.这一结论是基于荧光猝灭原理[42],在静态猝灭过程中,受激荧光团和猝灭剂结合形成非荧光复合物,吸收光谱产生改变;而在动态猝灭过程中,受激荧光团和猝灭剂仅通过碰撞发生能量转移,吸收光谱则不会发生改变.随着 TC 浓度的增加,水热炭 DOM 在 270nm 处的吸收峰发生了显著变化,这种变化主要是由于 DOM 中类蛋白质组分与 TC 发生反应,形成了 TC−DOM 非荧光性络合物,导致在 270nm 的光吸收特性发生改变;同时,水热炭 DOM 在 360nm 处的吸收峰也发生了显著变化,该处的吸收峰为 TC 的特征峰,因此,随着 TC 浓度的增加而显著变化.这些结果表明,TC 与水热炭 DOM 之间的相互作用导致了荧光猝灭,且这种猝灭作用与 TC 浓度的增加有关.

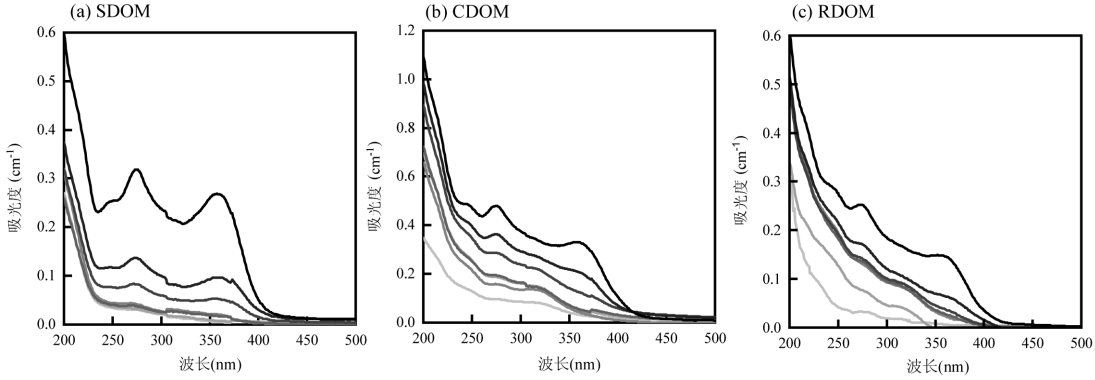


图 5 TC 猝灭体系下水热炭 DOM 的紫外吸收光谱图

Fig.5 UV−Vis spectra of hydrochar−derived DOM in a TC quenched system

由下至上分别为 0mg/L,0.15mg/L,0.6mg/L,1mg/L,2mg/L,5mg/L,10mg/L TC 添加

本文考察了在 TC 存在下 3 种水热炭 DOM 与 TC 相互作用后的荧光光谱变化,如图 6(a)~(c)所示.从图 6(d)中可知,不同浓度的 TC 自身荧光强度很弱,并不会影响水热炭 DOM 的荧光强度,从而确保荧光猝灭现象的准确归因于水热炭 DOM 与 TC 之间的相互作用.随着 TC 浓度的增加,3 种水热炭 DOM 的荧光光谱图在五个区域的荧光强度均显著下降.利用平行因子分析数据,进一步解析了水热炭 DOM 中不同荧光组分在与 TC 络合后的猝灭效果,如图 7 所示,不同荧光组分对 TC 的猝灭响应具有差异性.污泥基水热炭 DOM 中 C1、C2 和 C4 的荧光强度分别降低了 28.1%、39.6%和 57.6%,C3 的荧光强度略增 7.7%,这一变化并不显著(P>0.05);鸡粪基水热炭 DOM 中 C1、C2、C3 和 C4 的荧光强度分别降低了 30.8%、50.0%、32.3%和 79.2%;秸秆基水热炭 DOM 中 C1、C2、C3 和 C4 的荧光强度分别降低了 12.3%、23.9%、10.3%和 14.5%.结合表 1 可知,在四个荧光组分中,C4 作为类蛋白物质,其荧光强度降低幅度最为显著 14.5%~79.2%;而 C3 作为高芳

香类腐殖质物质,其荧光强度变化幅度不高,仅为7.7%~32.3%.在不同来源水热炭 DOM 中,SDOM 和 CDOM 与 TC 具有较强的络合能力,尤其是类蛋白质组分 C4 与 TC 的络合能力最为显著,为 57.6%~79.2%,说明在类蛋白质组分为主的 DOM 样品中更容易与 TC 发生猝灭反应[43-45].

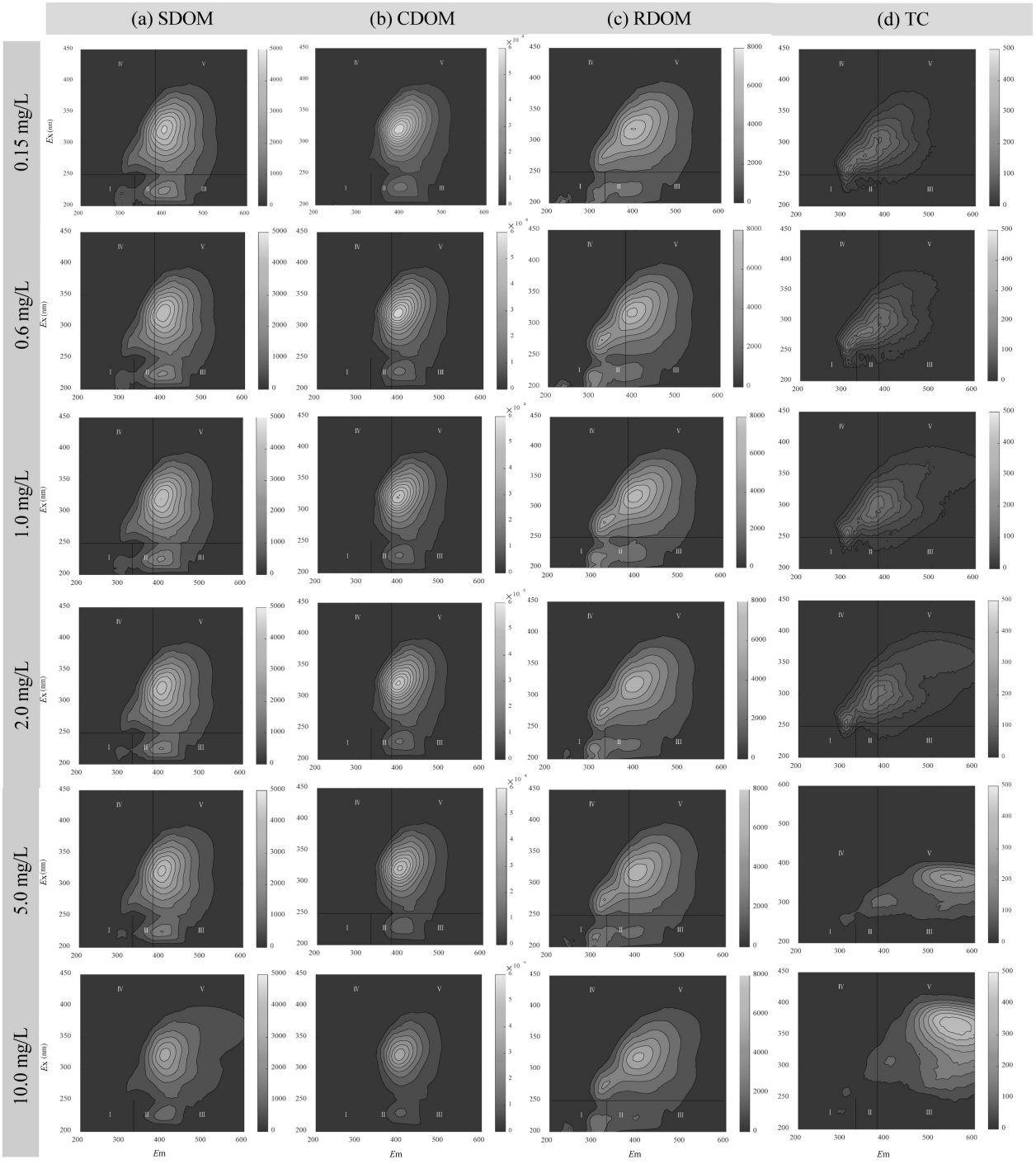


图 6　水热炭 DOM 在不同浓度 TC 下及 TC 对照的三维荧光谱图

Fig.6　3D fluorescence spectra of hydrochar-derived DOM at different concentrations of TC and TC control

(a)污泥基水热炭 DOM; (b)鸡粪基水热炭 DOM; (c)秸秆基水热炭 DOM 和(d)TC 对照

利用修正的 Stern-Volmer 模型对荧光组分在 TC 体系中的猝灭过程进行拟合,从而获得水热炭 DOM 与 TC 的络合常数 lg$K$ 和络合容量 f,如表 2 所示.SDOM、CDOM 和 RDOM 的荧光组分的络合常数

lg*K* 范围分别为 4.48 ~ 5.81、5.94 ~ 6.33 和 5.33 ~ 5.44,表明 TC 与 SDOM、CDOM 发生了强烈的络合作用.在这 2 种水热炭 DOM 中,C2 或 C4 组分的络合常数 lg*K* 高于其他组分,表明 CDOM 和 SDOM 中的类蛋白组分或微生物衍生产物荧光组分与 TC 具有较强的络合能力.SDOM、CDOM 和 RDOM 荧光组分的络合容量 *f* 值范围分别为 0.21 ~ 0.40、0.14 ~ 0.46 和 0.15 ~ 0.18,表明 DOM 组分与 TC 络合容量存在差异.在 SDOM 中,尽管 C2 更易与 TC 反应,但 C1 组分与 TC 络合后的比例更高,这可能与 C1 组分在 SDOM 中较高的占比有关.在 CDOM 中,C4 组分对 TC 的络合能力和络合容量都是最高的,表明类蛋白组分在 CDOM 更易与 TC 发生络合反应.这一结果与红外光谱数据相符合,蛋白类组分主要以氨基和脂肪族为主,而 N−H 官能团是水热炭 DOM 与 TC 络合过程中的作用官能团.为进一步验证上述推测,测定了与 10mg/L TC 络合后的水热炭 DOM 的傅立叶红外光谱,如图 8 所示.结果显示,与 TC 络合后, SDOM 和 CDOM 中 C=C、C−O 和 N−H 官能团的特征峰强度显著降低,表明这些官能团与 TC 发生了较强的相互作用[46-47].

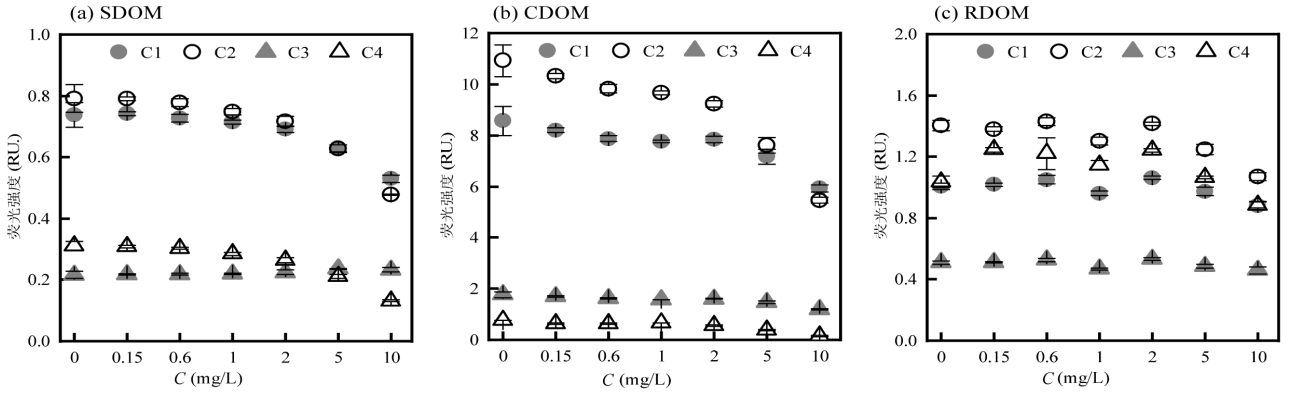


图 7 基于平行因子分析的水热炭 DOM 与 TC 的荧光猝灭定量数据图

Fig.7 Fluorescence quenching quantitative data plots of hydrochar−derived DOM and TC based on parallel factor analysis

为了进一步阐明水热炭 DOM 荧光组分在与污染物络合过程中的贡献大小,主要围绕水热炭 DOM 中 C1 和 C2 组分的络合常数 lg*K* 与其光谱特征参数进行了斯皮尔曼相关性分析,C3 和 C4 因拟合数据样本限制无法进行分析.由图 9 可以看出,C1 组分的络合常数 lg*K* 与 $SUVA_{280}$ 和 BIX 呈强显著正相关(P≤0.001).结果表明,C1 作为陆地类腐殖质,其与污染物 TC 间的络合能力与水热炭 DOM 的分子量和生物可利用性密切相关.由图 9 可以看出,C2 组分的络合常数 lg*K* 与 FI 和 HIX 呈强显著正相关(P≤0.001).结果表明,C2 作为微生物衍生腐殖质,其与污染物 TC 间的络合能力与水热炭 DOM 的微生物来源和腐殖化程度密切相关.通常来说,DOM 络合能力与其分子量和腐殖化程度密切相关[32,40].研究指出,分子量较大的 DOM 通常具有更多的结合位点,从而增强了其与污染物的络合能力[20].另一项研究指出具有更高腐殖化的土壤 DOM 表现出更高的污染物络合能力,而土壤 DOM 具有微生物来源特性,与本文中水热炭 DOM 的 C2 组分(微生物衍生腐殖质)相似,表明腐殖化程度对 DOM 的络合能力有显著影响[48].因此,本文说明水热炭 DOM 中不同荧光组分(陆地类腐殖质和微生物衍生腐殖质)会影响其与污染物的络合能力,其与水热炭 DOM 自身性质密切相关(如分子量和腐殖化程度).

表 2 水热炭 DOM 荧光组分与 TC 络合作用的拟合参数

Table 2 Fitting parameters for the complexation of the hydrochar DOM fluorescent component with TC

DOM	C1		C2		C3		C4	
	lg*K*	*f*	lg*K*	*f*	lg*K*	*f*	lg*K*	*f*
SDOM	4.48	0.40	5.81	0.21	–	–	4.85	0.27
CDOM	6.14	0.14	5.94	0.23	6.02	0.16	6.33	0.46
RDOM	5.33	0.15	5.44	0.18	–	–	–	–

注:–表示SDOM−C3、RDOM−C3和RDOM−C4与TC间的荧光猝灭作用较弱无法模拟.

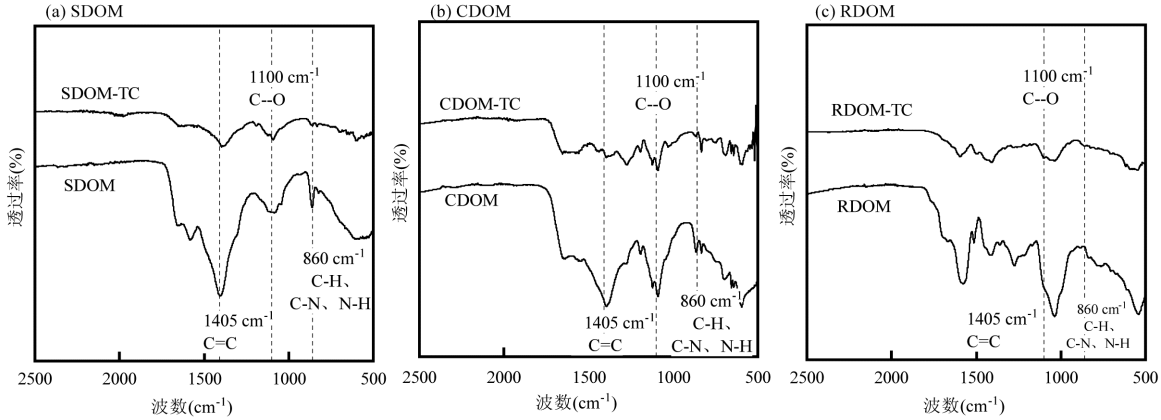


图 8　TC 猝灭后水热炭 DOM 的傅立叶红外光谱

Fig.8　Fourier infrared spectroscopy of DOM derived from hydrochar after TC quenching

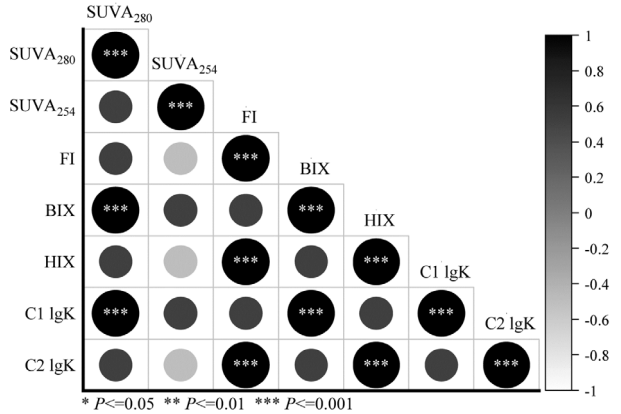


图 9　水热炭 DOM 的络合常数与其光谱参数的相关性分析

Fig.9　Correlation analysis between the complexation constant of DOM derived from hydrochar and its spectral parameters

3　结论

3.1　秸秆基水热炭 DOM 显示出较高的芳香性和分子量,但 DOC 含量低;而污泥基水热炭 DOM 的 DOC 含量最高,但芳香性及分子量最低.其中污泥基水热炭 DOM 的 DOC 值高达秸秆基水热炭 DOM 的 20.24 倍.

3.2　秸秆基水热炭 DOM 具有较低的荧光组分含量,且主要以占比为 61%的陆地类腐殖质为主;而污泥基水热炭 DOM 荧光特性与鸡粪基水热炭 DOM 相似,均富含微生物衍生腐殖质且占比高达 47%,富含 C=O 和 C−O 等含氧极性官能团和 N−H 官能团.

3.3　3 种水热炭 DOM 与 TC 之间的猝灭作用均属于静态猝灭类型,TC 能改变 DOM 分子结构,形成非荧光化合物.污泥基和鸡粪基水热炭 DOM 与 TC 的络合作用比秸秆基 DOM 更为明显,污泥基 DOM 络合常数 lgK 最低值 5.94 大于秸秆基 DOM 络合常数 lgK 最高值 5.44.其主要结合组分为蛋白类组分,归因其 C=C、C−O 和 N−H 官能团与 TC 的强结合作用,从而降低 TC 的生物有效性.

3.4　水热炭 DOM 中不同荧光组分(如陆地类腐殖质和微生物衍生腐殖质)会影响其与污染物的络合能力,且这种能力与其自身的分子量和腐殖化程度密切相关.

参考文献:

[1] 胡家晴,王　洋,于　锐,等.典型河源区畜禽粪便农田施用的环境承载力研究 [J]. 土壤与作物, 2021,10(1):7−46.
Hu J J, Wang Y, Yu R, et al. Environmental carrying capacity of livestock and poultry manure application to farmland in typical river source region [J]. Soils and Crops, 2021,10(1):37−46.

[2] Wang Y J, Jia D A, SUN R J, et al. Adsorption and cosorption of tetracycline and copper(II) on montmorillonite as affected by solution pH [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42(9):3254−3259.

[3] 彭　秋,王卫中,徐卫红.重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价 [J]. 环境科学, 2020,41(10):4757−66.
Peng Q, Wang W Z, Xu W H. Ecological risk assessment of tetracycline antibiotics in livestock manure and vegetable soil of chongqing [J]. Environmental Science, 2020,41(10):4757−4766.

[4] 吴丹妮,冯皓迪,代世婷,等.畜禽粪便源有机肥中四环素类抗生素及转化产物的分布特征 [J]. 环境化学, 2024,43(5):1445−1454.
Wu D N, Feng H D, Dai S T, et al. Occurrence of tetracyclines and their transformation products in manure−based organic fertilizers [J]. Environmental Chemistry, 2024,43(5):1445−1454.

[5] Wang B, Zhang Y, Zhu D, et al. Assessment of bioavailability of biochar−sorbed tetracycline to escherichia coli for activation of antibiotic resistance genes [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(20):12920−12928.

[6] Wang Y, Wang X J, Li Y, et al. Effects of coexistence of tetracycline, copper and microplastics on the fate of antibiotic resistance genes in manured soil [J]. Science of the Total Environment, 2021,790:10.

[7] Fu H B, Wang B Y, Wang H H, et al. Assessment of livestock manure-derived hydrochar as cleaner products: Insights into basic properties, nutrient composition, and heavy metal content [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,330:10.

[8] Cheng H, Zhou Y, Beiyuan J, et al. Insights into the effect of hydrochar-derived dissolved organic matter on the sorption of diethyl phthalate onto soil: A pilot mechanism study [J]. Science of the Total Environment, 2024,912:9.

[9] Ge M, Wang B, Chen B, et al. Hydrochar and Its dissolved organic matter aged in a 30-Month rice–wheat rotation system: do primary aging factors alter at different stages? [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(6):3019-3030.

[10] Sun Y, Xiong X, He M, et al. Roles of biochar-derived dissolved organic matter in soil amendment and environmental remediation: A critical review [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,424(4): 130387.

[11] Ji R T, Zhou Y, Cai J B, et al. Release characteristics of hydrochar-derived dissolved organic matter: Effects of hydrothermal temperature and environmental conditions [J]. Chemosphere, 2023,321:11.

[12] Yang C, Xia P, Zhao L, et al. Hydrothermal carbonization of woody waste: Changes in the physicochemical properties and the structural evolution mechanisms of hydrochar during this process [J]. Chemosphere, 2024,366:143524.

[13] 万洁婷,唐剑锋,杜妙柔,等.溶解性有机质疏水性馏分的四环素络合机制 [J]. 环境化学, 2024,43(12):4238-4249.
Wan J T, Tang J F, Du M R, et al. Complexation mechanism of tetracycline with fractionated hydrophobic components from dissolved organic matter [J]. Environmental Chemistry, 2024,43(12):4238-4249.

[14] 曹驰程,王友权,章 奇,等.典型湖泊天然有机质与四环素的相互作用 [J]. 湖泊科学, 2018,30(4):1004-1011.
Cao C C, Wang Y Q, Zhang Q, et al. Interactions of tetracycline and dissolved organic matter from freshwater lakes [J]. Journal of Lake Sciences, 2018,30(4):1004-1011.

[15] Chen Z, Zhang Y, Gao Y, et al. Influence of dissolved organic matter on tetracycline bioavailability to an antibiotic-resistant bacterium [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(18):10903-10910.

[16] 张 根,陈宝锐,陈 涛,等.农作物秸秆木质纤维素生物降解酶及降解菌的研究进展 [J]. 农学学报, 2023,13(2):24-32.
Zhang G, Chen B R, Chen T, et al. Research progress on enzymes and microorganisms for biodegradation of lignocelluloses from crop straw [J]. Journal of Agriculture, 2023,13(2):24-32.

[17] 王晓明.鸡粪常规营养成分分析及其开发利用 [J]. 湖北农业科学, 2013,52(21):5314-5316.
Wang X M. Analysis on nutrient contents of chicken manure and its utilization and development [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2013,52(21):5314-5316.

[18] 马晓军,江天宇,李冬娜,等.污泥厌氧发酵产酸的研究进展及应用 [J]. 天津科技大学学报, 2022,37(5):71-80.
Ma X J, Jiang T Y, Li D N, et al. Research progress of acid production from anaerobic fermentation of sludge and its application [J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2022,37(5):71-80.

[19] Liu Z, Zhao L, Yao Z, et al. Behaviors and interactions during hydrothermal carbonization of protein, cellulose and lignin [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,476:146373.

[20] Chen B, Gu X, Feng M, et al. Hydrothermal temperature-dependent compositions and copper complexing behaviors of hydrochar-derived dissolved organic matter: Insights from FT-ICR MS and multi-spectroscopic analysis [J]. Journal of Environmental Sciences, 2025, 152:685-700.

[21] Soares Da Silva L, Constantino I C, Bento L R, et al. Humic extracts from hydrochar and Amazonian Anthrosol: Molecular features and metal binding properties using EEM-PARAFAC and 2D FTIR correlation analyses [J]. Chemosphere, 2020,256:127110.

[22] Zhang C, Wang B, Wang J, et al. Assessment of the applied potential of sludge-derived hydrochar in terms of process parameters and product properties [J]. Comptes Rendus Chimie, 2024,27:1-18.

[23] 王 森,袁娇娇,易 佩,等.水热炭化技术及其在废水处理中的应用研究进展 [J]. 工业水处理, 2022,42(3):1-8.
Wang S, Yuan J J, Yi P, et al. Hydrothermal carbonization technology and its application research progress in wastewater treatment. Industrial Water Treatment [J]. 2022,42(3):1-8.

[24] Qu X, Fu H, Mao J, et al. Chemical and structural properties of dissolved black carbon released from biochars [J]. Carbon, 2016,96: 759-767.

[25] Xing J, Xu G, Li G. Analysis of the complexation behaviors of Cu(II) with DOM from sludge-based biochars and agricultural soil: Effect of pyrolysis temperature [J]. Chemosphere, 2020,250:126184.

[26] Chen R J, Sheng Q, Chen S S, et al. The three-stage effect of hydrothermal treatment on sludge physical-chemical properties: Evolution of polymeric substances and their interaction with physicochemical properties [J]. Water Research, 2022,211:12.

[27] Lin C, Xin Z, Yuan S, et al. Effects of production temperature on the molecular composition and seed-germination-promoting properties of sludge-based hydrochar-derived dissolved organic matter [J]. Water Research, 2024,251:121133.

[28] Gui X, Liu C, Li F, et al. Effect of pyrolysis temperature on the composition of DOM in manure-derived biochar [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020,197:110597.

[29] 周向阳,刘佳玥,孙尚贵,等.几种原料生物炭溶解性有机质(DOM)的光谱特征研究 [J]. 生态与农村环境学报, 2023,39(6):819-826.
Zhou X Y, Liu J Y, Sun S G, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter released from biochar made from different biomass [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2023,39(6):819-826.

[30] 李婉秋,施暖暖,Drosos M,等.秸秆生物质炭 DOM 光谱特征及其与 Cu^{2+}的相互作用 [J]. 中国环境科学, 2021,41(8):3714-3722.
Li W Q, Shi N N, Marios Drosos, et al. DOM spectral characteristics of straw biochar and its interaction with Cu2+[J]. China Environmental Science, 2021,41(8):3714-3722.

[31] 李 丹,何小松,高如泰,等.紫外-可见光谱研究堆肥水溶性有机物不同组分演化特征 [J]. 中国环境科学, 2016,36(11):3412-3421.
Li D, He X S, Gao R T, et al. Evolution based on the spectra of different hydrophilic and hydrophobic components separated from dissolved organic matter (DOM) during compost [J]. China Environmental Science, 2016,36(11):3412-3421.

[32] 赵 敏,陈丙法,冯慕华,等.不同裂解温度下生物炭释放溶解性有机质的光谱特征分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020,40(8):2505-2511.

Zhao M, Chen B F, Feng M H, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter released from biochar at different pyrolysis temperatures [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020,40(8): 2505−2511.

[33] He H, Wang B, Wu J, et al. Efficient Disposal of the Aqueous Products of Wet Organic Waste Hydrothermal Carbonization by Paddy Constructed Wetlands [J]. ACS ES&T Engineering, 2022,2(9):1651−1664.

[34] Zhang P, Shao Y, Xu X, et al. Phototransformation of biochar−derived dissolved organic matter and the effects on photodegradation of imidacloprid in aqueous solution under ultraviolet light [J]. Science of The Total Environment, 2020,724:137913.

[35] Zhang P, Huang P, Xu X, et al. Spectroscopic and molecular characterization of biochar−derived dissolved organic matter and the associations with soil microbial responses [J]. Science of The Total Environment, 2020,708:134619.

[36] Kurek M R, Frey K E, Guillemette E F, et al. Trapped under Ice: spatial and seasonal dynamics of dissolved organic matter composition in tundra lakes [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2022,127(4):e2021JG006578.

[37] Dainard P G, Guéguen C, Mcdonald N, et al. Photobleaching of fluorescent dissolved organic matter in beaufort sea and north atlantic subtropical gyre [J]. Marine Chemistry, 2015,177:630−637.

[38] Zhou X Z, Johnston S E, Bogard M J. Organic matter cycling in a model restored wetland receiving complex effluent [J]. Biogeochemistry, 2023,162(2):237−255.

[39] Ren H Y, Shen X, Shen D B, et al. Regional differences in lead (Pb) and tetracycline (TC) binding behavior of sediment dissolved organic matter (SDOM): effects of DOM heterogeneity and microbial degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,474:14.

[40] Tamg J, Li X, Luo Y, et al. Spectroscopic characterization of dissolved organic matter derived from different biochars and their polycylic aromatic hydrocarbons (PAHs) binding affinity [J]. Chemosphere, 2016,152:399−406.

[41] 韩晓峰,李文涛,高丽娟,等.城市生活垃圾热解炭化特性与焦炭 FTIR 表征研究 [J]. 电力科技与环保, 2019,35(4):53−56.
Han X F, Li W T, Gao L J, et al. Pyrolysis carbonization and char FTIR characterization study on municipal solid waste [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2019,35(4):53−56.

[42] Xu J, Sheng G P, Ma Y, et al. Roles of extracellular polymeric substances (EPS) in the migration and removal of sulfamethazine in activated sludge system [J]. Water Research, 2013,47(14):5298−5306.

[43] 许　明,刘伟京,白永刚,等.典型可溶有机质与磺胺二甲嘧啶的络合作用研究 [J]. 环境科学学报, 2018,38(10):4103−4112.
Xu M, Liu W J, Bai Y G, et al. Complexation of sulfamethazine with typical dissolved organic matter. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(10):4103−4112.

[44] Anand U, Jash C, Boddepalli R K, et al. Exploring the mechanism of fluorescence quenching in proteins induced by tetracycline [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011,115(19):6312−6320.

[45] 王　筱,晏彩霞,聂明华,等.紫外老化微塑料衍生 DOM 理化特性及其与磺胺嘧啶、铜的络合机制 [J]. 环境科学, 2023,44(11):6159−6171.
Wang X, Yan C X, Nie M H, et al. Characteristics of microplastic−derived dissolved organic matter (MPDOM) and the complexation between MPDOM and sulfadiazine/Cu^{2+} [J]. Environmental Science, 2023,44(11):6159−6171.

[46] 刘　稜,方逸川,孙孝龙.基于三维荧光光谱−平行因子分析(EEM−PARAFAC)的有机质研究进展 [J]. 净水技术, 2022,41(10):7−16,185.
Liu L, Fang Y C, Sun X L. Research progress of organic matter based on three−dimensional fluorescence spectroscopy−parallel factor analysis (EEM−PARAFAC) [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(10):7−16,185.

[47] Zhang Z, Li H, Liu H. Insight into the adsorption of tetracycline onto amino and amino–Fe^{3+} gunctionalized mesoporous silica: Effect of functionalized groups [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 65:171−178.

[48] Cui H, Zhao Y, Zhao L, et al. Insight into the soil dissolved organic matter ligand–phenanthrene−binding properties based on parallel faction analysis combined with two−dimensional correlation spectroscopy [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(43):13873−13881.

作者简介：史云龙(1998−),男,黑龙江省佳木斯市人,南京理工大学硕士研究生,主要研究方向为水热炭 DOM 的环境行为.906344739@qq.com.