

东头山岛红树林柱状沉积物有机质示差红外光谱分析

符玉琳¹, 梁家新², 邱锦坤³, 罗松英^{1*}

¹岭南师范学院地理科学学院, 广东 湛江

²中山大学地球科学与工程学院, 广东 广州

³兰州大学资源环境学院西部环境教育部重点实验室, 甘肃 兰州

收稿日期: 2023年3月28日; 录用日期: 2023年4月20日; 发布日期: 2023年4月29日

摘要

本文基于傅里叶红外光谱测试, 利用差谱法对湛江东头山岛红树林湿地柱状沉积物进行有机质组分及含量研究。结果表明, 在排除土壤矿物干扰后, 对样品进行差谱分析发现, 红树林湿地有机质组成中芳香族碳、脂肪族碳化合物较多, 且有机质主要来源表层; 有机质特征吸收峰面积与土壤有机质含量的相关性分析显示, 1630 cm^{-1} 、1420 cm^{-1} 处有机质吸收峰面积和有机质吸收峰总面积与有机质含量呈现负相关, 通过特定吸收峰面积能判断有机质含量变化趋势。差谱法结合有机质吸收峰面积积分计算的方法能为红树林有机质组分和含量研究提供技术支持。

关键词

红树林, 有机质, 沉积柱, 红外光谱, 差谱

Spectral Subtraction of Infrared Spectroscopic Analysis of Organic Matter in the Columnar Sediment of Mangrove Wetland in Dongtoushan Island

Yulin Fu¹, Jiaxin Liang², Jinkun Qiu³, Songying Luo^{1*}

¹School of Geographical Sciences, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong

²School of Earth Sciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou Guangdong

³Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou Gansu

*通讯作者。

文章引用: 符玉琳, 梁家新, 邱锦坤, 罗松英. 东头山岛红树林柱状沉积物有机质示差红外光谱分析[J]. 地理科学研究, 2023, 12(2): 303-311. DOI: 10.12677/gser.2023.122028

Abstract

In this paper, based on Fourier infrared spectroscopy test, spectral subtraction is used to study the organic composition and content of organic matter in the columnar sediments of the mangrove wetland in Dongtoushan Island, Zhanjiang. The results show that after eliminating the interference of soil minerals, analyzed by spectral subtraction, samples found that the organic matter composition of mangrove wetland contains more aromatic carbon and aliphatic carbon compounds, mainly from the surface layer. The correlation analysis of the characteristic absorption peak area of organic matter and the content of soil organic matter shows that the organic matter absorption peak area and total organic matter absorption peak area at 1630 cm^{-1} and 1420 cm^{-1} are negatively correlated with the organic matter content, which can predict the changing trend of organic matter content. The spectral subtraction method combined with the calculation of organic matter absorption peak area integral can provide technical support for the study of mangrove organic matter composition and content.

Keywords

Mangrove, Organic Matter, Sedimentary Column, Infrared Spectrum, Spectral Subtraction

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

红树林是位于海陆生态交错带的特殊生态系统, 拥有惊人的固碳能力, 单位面积红树林的固碳能力约为热带雨林的 50 倍[1]。红树林发达的根系与长期水淹生境有利于土壤有机质(Soil Organic Matter, SOM)的积累与储存[2] [3]。红树林湿地沉积物中有机质的分解和固定不仅受到土壤矿物影响, 同时与有机质本身的化学结构有密切关系[4] [5] [6]。如 Lehmann 等研究发现, 有机质中的脂肪族和羧基的碳易于矿物表面吸附固定, 从而使有机质的稳定性提高[7]。

傅里叶变换红外光谱技术(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)是研究有机物结构组成的一种有效的方法, 已被广泛应用于 SOM 研究[8]。但由于土壤沉积物中的大多数有机质会与无机矿物结合, 红外光谱上有机物与无机物吸收峰会产生重叠, 无机矿物吸收峰会对有机物吸收峰产生干扰[9] [10] [11] [12]。因此, 如何避免或降低无机矿物对有机物吸收峰的干扰是土壤红外光谱测试中亟需解决的问题。已有学者尝试采用化学方法[13]或直接测定原土壤的红外光谱[14]从而获得 SOM 数据, 但测定效果不理想。在此基础上, 有学者发现, 差谱法是降低土壤矿物干扰的有效手段, 即利用示差法计算土壤光谱与去除有机质的灰分光谱之差。如彭义等利用差谱方法对土壤有机质的组分进行了成功预测[15]; 郝翔翔等利用差谱法对不同管理方式下的黑土有机质组成进行了分析, 实现了对土壤有机质组分变化进行快速测定的目标[16]。这为有“蓝碳”宝库美誉的红树林土壤有机质研究提供了新思路。

广东湛江拥有大面积的红树林, 具有巨大的生态价值, 土壤有机质在红树林湿地生态系统中起重要作用[17]。我国首个红树林碳汇项目和首个蓝碳交易项目也在湛江红树林保护区完成。东头山岛地处湛江

湾中心,是湛江红树林自然保护区的重要组成部分。朱耀军等对湛江高桥红树林进行有机碳研究,发现湛江红树林有很大的固碳潜力[18]。高天伦等研究湛江雷州附城红树林群落的碳储量,发现土壤的碳密度在 0~20 cm 和 20~40 cm 深处较大[19]。然而,目前尚缺乏对拥有高有机质含量的红树林土壤沉积物红外光谱方面研究,且对红树林土壤红外吸收峰与 SOM 含量之间定量关系的研究也有待深入。

基于此,本研究以东头山岛红树林湿地土壤沉积物为研究对象,对柱状沉积物及其灰分进行 FTIR 分析,采用示差法计算出差谱,以降低无机矿物对有机吸收峰造成的干扰;通过积分各吸收峰的相对强度,并与其含量进行相关性分析,探讨特定红外吸收峰面积与 SOM 含量之间的定量关系,以及不同深度下 SOM 组成及变化特征。研究结果以期为滨海红树林湿地土壤沉积物中 SOM 组分研究提供技术参考。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)用于样品烘干;KBr(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)用于制作红外光谱扫描的薄片。YP-2 压片机(上海山岳科学仪器有限公司)用于压制薄片;Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪(美国热电公司)用于样品红外光谱测定;高温箱式电炉(郑州科佳电炉,KJ-M1400-8LZ)用于有机质测定。

2.2. 试验区及样品采集

东头山岛位于湛江市西南约 10 km 处,与东海岛隔海相望。岛上红树林湿地主要位于西南侧的深泥港(图 1)。主要红树林植物群落类型为白骨壤(*Avicennia marina*),土壤类型为淤泥质。东头山岛红树林湿地是湛江红树林保护区的重要组成部分,具有典型的红树林湿地特征。

采样站点如图 1 所示。采样时,先除去表层枯枝残叶,使用俄罗斯泥碳钻进行柱状样采集;在 50 m × 50 m 范围内设置平行样 3 个,采样深度为 100 cm,然后将沉积柱以 10 cm 切割,共获得样品 30 个。样品在 50℃ 下烘干后过 2 mm 筛,取 5.0 g 土壤样品放在瓷坩锅中,置于干燥箱 105℃ 烘干 12 h 用于土壤有机质含量测定;过 0.25 mm 筛后,取 10.0 g 土壤样品放于瓷坩锅中,在马弗炉下用 550℃ 灼烧 4 h,以去除有机质,用于傅里叶红外光谱测定。

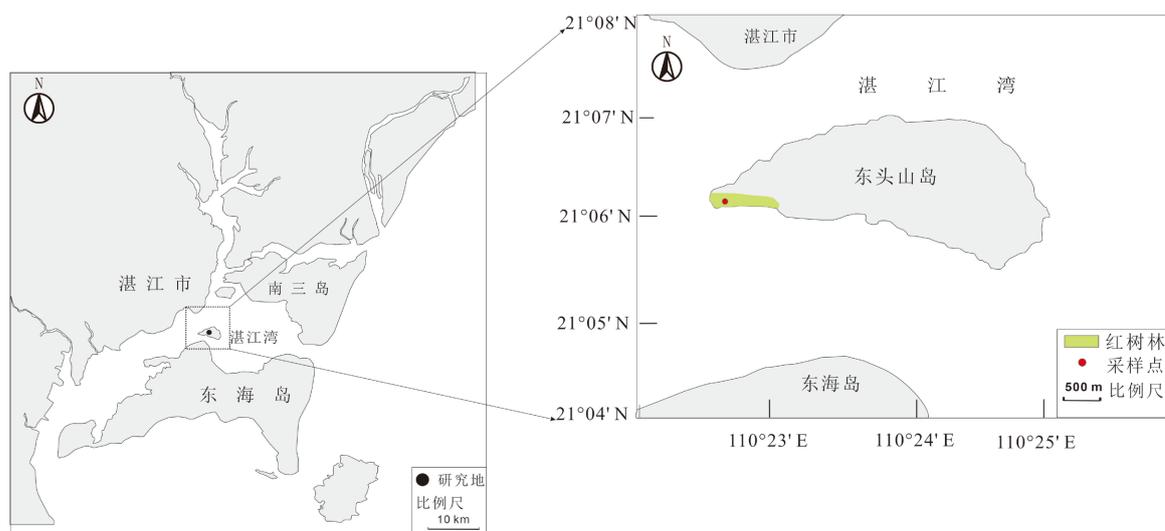


Figure 1. The location of the study area and the distribution of sampling stations

图 1. 研究区位置及采样站点分布

2.3. SOM 含量测定与 FTIR 采集参数条件

瓷坩埚空烧 2 h 至恒重, 将制备好的土壤样品 2.0 g, 记为 m 。放入已恒重的瓷坩埚后称重为 m_1 。移入马弗炉中 600℃, 恒温下 6~8 h 后取出坩埚, 放入干燥器中, 冷却后称重, 再将坩埚重新放入马弗炉中, 以 600℃ 温度下灼烧 10 min, 冷却后称重, 恒重记为 m_2 。

有机质含量可以通过以下公式(1) [20] 计算求出:

$$\text{有机质含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 1.724}{m} \times 1000 \quad (1)$$

式中, m_1 为坩埚和风干土壤样品的质量(g), m_2 为坩埚和灼烧后土壤样品的质量(g), 1.724 为有机碳换算成有机质的系数, M 为烘干土壤样品质量(g), 1000 为 g 换算成 kg 系数。

采用压片法制样, 称取已处理的土壤样品 2.0 mg, KBr 200 mg, 置于玛瑙研钵中充分研磨均匀后放入压片机中进行压片。制备样品后置于傅里叶红外光谱仪中扫描, 测定并记录其光谱。红外光谱测试范围为 4000~400 cm^{-1} 。各个样品累计扫描达 16 次[16]。

2.4. 数据处理

使用 Nicolet 公司的红外分析软件 Omnic 9.2 进行数据处理: 1) 为了减少扫描后的红外图谱基线倾斜, 对图谱进行自动基线校正; 2) 分别扫描原土壤沉积物样品及其煅烧后的土壤沉积物灰分, 分别获取原土壤沉积物和土壤沉积物灰分的傅里叶红外光谱图。运用差谱法对土壤光谱与灰分光谱进行差谱计算, 获得两者的差谱图; 3) 使用 Omnic 9.2 软件对红外谱图进行如下步骤的处理: 基线校正后, 确定有机质特定吸收峰的范围, 在该范围内作一条基线, 对吸收峰进行积分, 计算有机质吸收峰的面积。

3. 结果与讨论

3.1. 红树林柱状沉积物样品光谱特征

东头山岛红树林湿地不同深度的柱状沉积物样品的光谱分析结果如图 2 所示, 各深度谱图峰形总体上相似。从红树林土壤沉积物的红外光谱图(图 2(a))可以看到, 0~10 cm 处的光谱可见到 3696、3620、3437、2956、2924、2854、1877、1625、1470、1085、1032、912、779、693、533、470 cm^{-1} 等处有吸收峰。总体上, 不同深度的样品均在 3696、3620、1085、1032、915、693、533、470 cm^{-1} 处有明显的峰值。根据有机质吸收峰值归类, 3696 cm^{-1} 为高岭石红外光谱特征吸收峰, 可判断土壤中存在高岭石矿物。798 和 779 cm^{-1} 处的吸收峰主要为石英矿物中的 Si-O 伸缩振动, 图 2(a)中可见 700~800 cm^{-1} 有明显的峰值, 可识别为石英矿物。

红树林土壤灰分的红外光谱图(图 2(b))显示, 3500 cm^{-1} 附近处的吸收峰趋于平缓, 在 2924 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱, 但波数在 1000 cm^{-1} 以下的矿物吸收峰位置和强度均未见明显的变化。综上, 红树林土壤沉积物中矿物组成主要为高岭石和石英, 因此对样品中有机质进行红外光谱差谱分析时应考虑高岭石和石英的干扰, 以降低这些矿物对样品有机质红外吸收峰的影响, 而提高光谱图信息获取的准确性。

3.2. 示差光谱分析

示差光谱是利用示差法计算土壤沉积物光谱(图 2(a))与去除有机质的灰分光谱(图 2(b))之差。研究表明, 对土壤样品和其灰分差减计算后, 能显著减少矿物的干扰, 有利于观察和计算相应峰面积[16]。根据前面红外光谱分析结果, 本文差谱计算中主要考虑高岭石和石英的干扰。

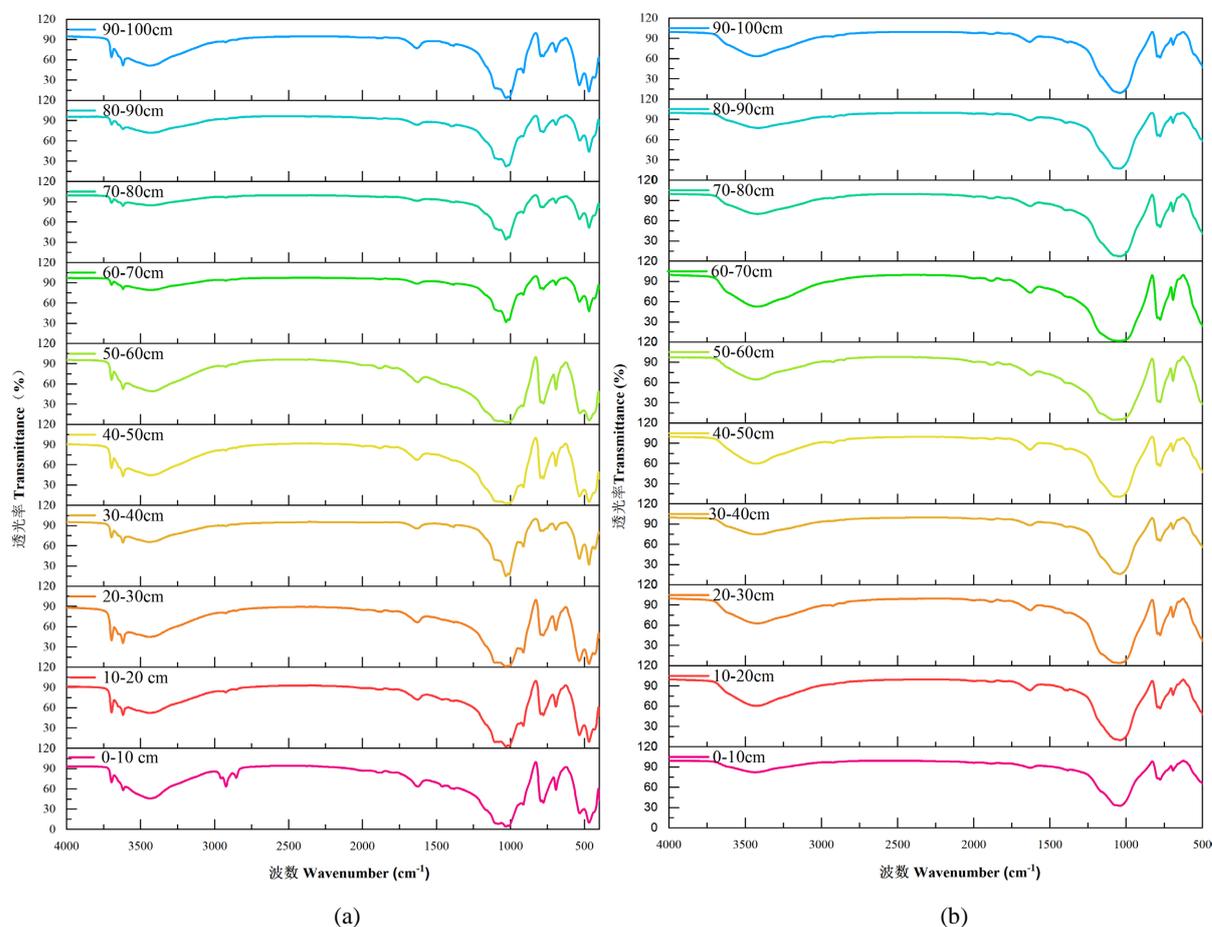


Figure 2. Spectrogram of columnar sediment (a) and ash (b) at different depths of mangrove wetland in Dongtoushan Island
图 2. 东头山岛红树林不同深度柱状沉积物(a)和灰分(b)光谱图

红树林湿地不同深度沉积物的红外差谱图(图 3)显示, 主要吸收峰范围为 3700~3600、2920~2850、1650~1500、1250~100 cm^{-1} 。土壤黏粒脱水后在 3697 和 3621 cm^{-1} 产生吸收峰, 可能受到白云母的影响; 2920~2850 cm^{-1} , 为脂肪族的特征峰, 表明土壤中存在脂肪族物质; 1650~1600 cm^{-1} 为蛋白质特征吸收峰, 表明土壤中含有蛋白质; 1250~1000 cm^{-1} 处吸收峰呈现峰值, 该峰代表碳水化合物吸收峰, 表明土壤中含有碳水化合物。

观察红树林土壤沉积物样品的示差光谱, 发现脂肪族和蛋白质类有机物主要集中在表层。在 0~10cm 深度处, 2920~2850 cm^{-1} 处是脂肪族特征峰, 2924 cm^{-1} 处的峰值比其它深度的峰值更为明显突出, 在其他深度中未见该峰, 该峰代表的脂肪族受地表影响较大, 反映了红树林土壤表层有机质受到地表影响较大。1650~1600 cm^{-1} 为蛋白质特征吸收峰, 主要在 0~30 cm 深度处有微小的峰, 表明在表层土壤中存在蛋白质; 而在深层处没有出现该峰值, 说明红树林湿地蛋白质主要存在来源于表层。

碳水化合物主要集中在表层和底层, 1000~1250 cm^{-1} 代表的碳水化合物吸收峰变化趋势是在 0~30 cm 出现, 在 30~40 cm 的深度处有所减弱, 40~60 cm 深度处继续增强, 在 90~100 cm 又出现较强的吸收峰。碳水化合物的峰值在表层和底层呈现峰值, 碳水化合物在表层和底层可能来自不同因素影响。值得注意的是, 3624、3633、3645 cm^{-1} 是白云母中的 Al-OH 羟基形成的峰值, 其峰值在不同深度均呈现, 因此, 红树林湿地不同深度的土壤沉积物中均存在白云母。

综上, 红树林湿地土壤沉积物有机质主要赋存于表层 0~30 cm 深度, 以碳水化合物、芳香族碳和脂肪族碳为主。

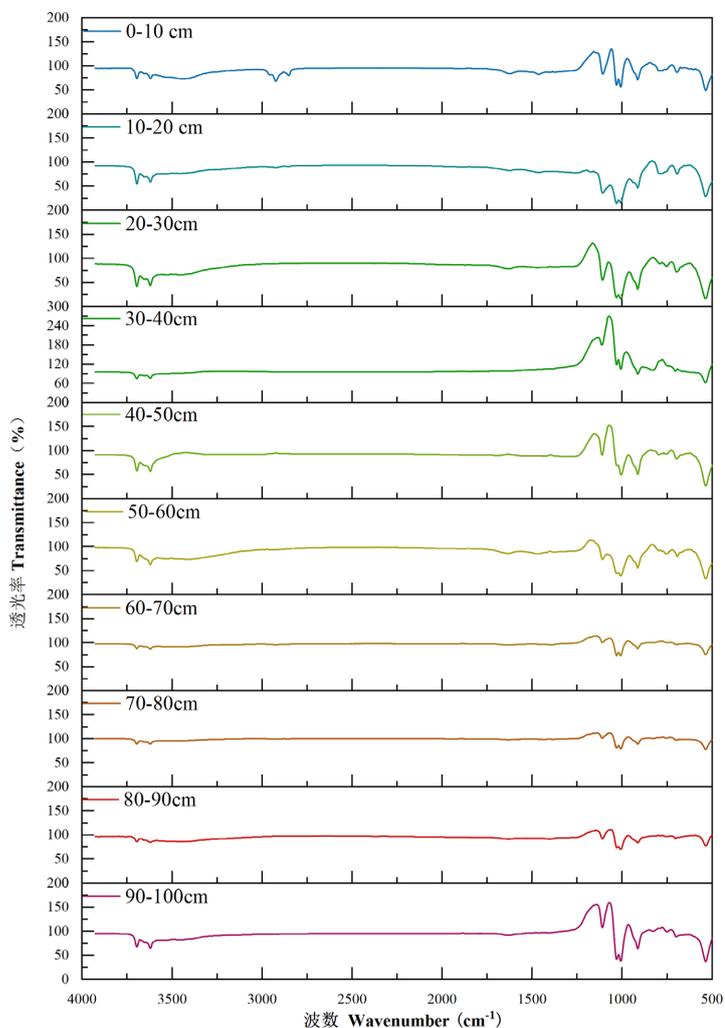


Figure 3. Infrared difference spectrum of samples at different depths of mangrove wetland in Dongtoushan Island

图 3. 东头山岛红树林湿地不同深度样品的红外差谱图

3.3. 红外光谱中特定有机质吸收峰与土壤有机质含量的相关性分析

上文是利用红外光谱对有机质进行定性分析, 为了量化红外光谱吸收峰与土壤沉积物中有机质含量的关系, 通过采用烧失法测定有机质含量和计算分析有机质傅里叶红外光谱吸收峰总面积, 以探讨红外光谱吸收峰面积与有机质含量的相关性。有机质吸收峰面积是采用 Omnic 软件进行积分获取后, 计算出有机质吸收峰的面积。不同深度有机质吸收峰面积计算结果如表 1 所示。结合不同深度有机质吸收峰总面积和不同深度有机质含量变化趋势曲线(图 4), 可以发现, 有机质吸收峰总面积与有机质含量呈现负相关关系: 0~10 cm 深度, 有机质含量为 $10.67 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 为沉积柱有机质含量的最高峰值, 而有机质吸收峰总面积在这深度则表现为低峰值; 50~60 cm 深度有机质吸收峰总面积出现次高峰值, 对应深度有机质含量则表现为低峰值。

Table 1. Organic matter absorption peak area at different depths
表 1. 不同深度有机质吸收峰面积

深度(cm)	2920 cm^{-1} 吸收峰	1630 cm^{-1} 吸收峰	1420 cm^{-1} 吸收峰	吸收峰总面积
0~10	8.26	1.81	0.6	10.67
10~20	0.77	1.15	1.27	3.19
20~30	0	2.38	0.9	3.28
30~40	0	0.09	0.06	0.15
40~50	0.32	0	0.28	0.6
50~60	0.23	2.39	1.6	4.22
60~70	0.22	0.09	0.04	0.35
70~80	0.11	0.17	0.06	0.34
80~90	0	0.09	0.01	0.1

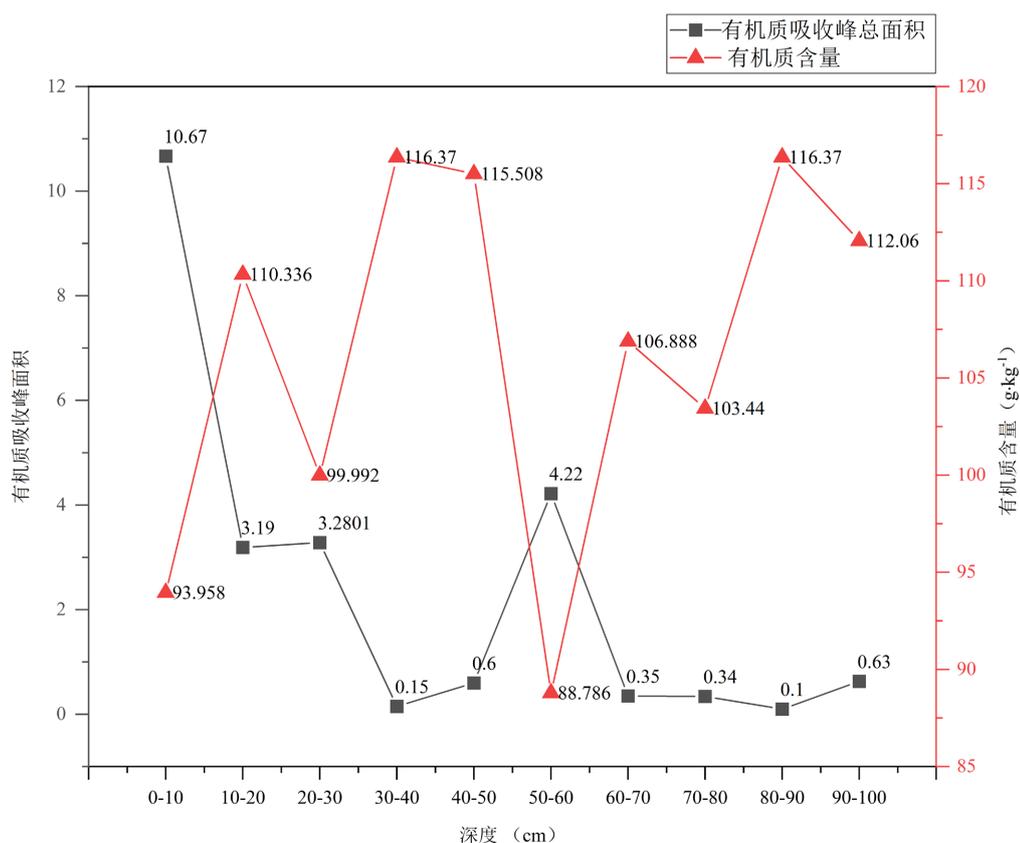


Figure 4. Total area of organic matter absorption peaks and content of organic matter at different depths
图 4. 不同深度有机质吸收峰总面积和有机质含量

采用 SPSS 软件进一步验证不同深度下红外光谱中有机质吸收峰面积与土壤有机质含量之间的关系。红树林土壤沉积物中有机质含量与有机质红外光谱吸收峰面积的相关性分析结果表明(表 2), 总体上, 有

机质含量与土壤红外光谱中有机质吸收峰面积呈显著的负相关关系,与前面含量分析结果一致。其中,有机质吸收峰总面积与有机质含量的相关性指数为-0.709,表现显著负相关;有机质吸收峰在 1630 cm^{-1} 最为突出,有机质吸收峰与有机质含量相关性指数为-0.824,呈现显著负相关关系; 1420 cm^{-1} 处相关性指数为-0.645, 2920 cm^{-1} 处相关性指数为-0.535,均呈现负相关关系。综上,红树林土壤有机质含量与 1630 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 吸收峰及有机质吸收峰总面积表现出显著相关性。因此得出结论,可以采用红外光谱测定红树林土壤中特定有机质吸收峰面积快速地反映土壤中有机质含量的变化趋势。

Table 2. Correlation analysis between infrared absorption peak area and soil organic matter content

表 2. 红外吸收峰面积与土壤有机质含量的相关分析

类别	2920 cm^{-1} 吸收峰面积	1630 cm^{-1} 吸收峰面积	1420 cm^{-1} 吸收峰面积	有机质吸收峰总面积
有机质含量	-0.535	-0.824**	-0.645*	-0.709*

注: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ 。

4. 结论

本研究利用傅里叶红外光谱现代分析测试技术对湛江东头山岛红树林湿地土壤有机质组分进行研究。结果显示,红树林湿地土壤的有机质组分中碳水化合物居多,以芳香族碳、脂肪族碳为主,并且有机质主要集中在表层;有机质吸收峰面积与有机质含量显著负相关关系。利用傅里叶红外光谱差谱技术的测试手段可以快速测出有机质组分,并且可以通过特定吸收峰面积快速反映土壤中有机质含量变化趋势。本方法耗时短,实验步骤简单,测验结果精度高,为红树林土壤有机质的测定提供一种快速、精确的方法。

基金项目

湛江市海洋青年人才创新项目(2021E050182021);岭南师范学院燕岭优秀青年教师培养计划项目(YL20200209);岭南师范学院红树林研究院开放课题(YBXM03);“挑战杯·创青春”大学生创业大赛项目(2021-1181)资助。

参考文献

- [1] Sandilyan, S. and Kathiresan, K. (2012) Mangrove Conservation: A Global Perspective. *Biodiversity & Conservation*, **21**, 3523-3542. <https://doi.org/10.1007/s10531-012-0388-x>
- [2] Donato, D.C., Kauffman, J.B., Murdiyarso, D., Kurnianto, S., Stidham, M. and Kanninen, M. (2011) Mangroves among the Most Carbon-Rich Forests in the Tropics. *Nature Geoscience*, **4**, 293-297. <https://doi.org/10.1038/ngeo1123>
- [3] Ray, R., Ganguly, D., Chowdhury, C., Dey, M., Das, S., Dutta, M.K., Mandal, S.K., Majumder, N., De, T.K., Mukhopadhyay, S.K. and Jana, T.K. (2011) Carbon Sequestration and Annual Increase of Carbon Stock in a Mangrove Forest. *Atmospheric Environment*, **45**, 5016-5024. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.074>
- [4] Fontaine, S., Barot, S., Barré, P., Bdioui, N., Mary, B. and Rumpel, C. (2007) Stability of Organic Carbon in Deep Soil Layers Controlled by Fresh Carbon Supply. *Nature*, **450**, 277-280. <https://doi.org/10.1038/nature06275>
- [5] 罗璐, 周萍, 童成立, 石辉, 吴金水, 黄铁平. 长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 692-697.
- [6] Calderón, F.J., Reeves, J.B., Collins, H.P. and Paul, E.A. (2011) Chemical Differences in Soil Organic Matter Fractions Determined by Diffuse-Reflectance Mid-Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, **75**, 568-579. <https://doi.org/10.2136/sssaj2009.0375>
- [7] Lehmann, J., Kinyangi, J. and Solomon, D. (2007) Organic Matter Stabilization in Soil Microaggregates: Implications from Spatial Heterogeneity of Organic Carbon Contents and Carbon Forms. *Biogeochemistry*, **85**, 45-57. <https://doi.org/10.1007/s10533-007-9105-3>

- [8] 林志丹, 汪玉冰, 王儒敬, 汪六三, 鲁翠萍, 张正勇, 宋良图, 刘洋. 波长优选对土壤有机质含量可见光/近红外光谱模型的优化[J]. 发光学报, 2016, 37(11): 1428-1435.
- [9] 虞丹尼, 雷世勤, 黎司, 江忠远, 高智席, 敖克厚. 红外光谱在土壤有机质检测中的应用进展[J]. 分析化学进展, 2016, 6(3): 51-55.
- [10] Xing, Z., Du, C.W., Tian, K., Ma, F., Shen, Y.Z. and Zhou, J.M. (2016) Application of FTIR-PAS and Raman Spectroscopies for the Determination of Organic Matter in Farmland Soils. *Talanta*, **158**, 262-269.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.05.076>
- [11] 刘沛, 周卫军, 李娟, 郭子川, 潭洁, 樊腾芳, 陈恋, 曹胜. 澧阳平原古水稻土有机质红外光谱特征[J]. 土壤学报, 2016, 53(4): 901-908.
- [12] 张福韬, 乔云发. 红外光谱与核磁共振在土壤有机质结构研究中的应用[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(7): 81-84.
- [13] 于飞健, 闵顺耕, 巨晓棠, 张福锁. 近红外光谱法分析土壤中的有机质和氮素[J]. 分析试验室, 2002, 21(3): 49-51.
- [14] Demyan, M.S., Rasche, F., Schulz, E., Breulmann, M., Müller, T. and Cadisch, G. (2012) Use of Specific Peaks Obtained by Diffuse Reflectance Fourier Transform Mid-Infrared Spectroscopy to Study the Composition of Organic Matter in a Haplic Chernozem. *European Journal of Soil Science*, **63**, 189-199.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2011.01420.x>
- [15] 彭义, 解宏图, 李军, 董智, 白震, 王贵满, 陈智文, 张旭东. 免耕条件下不同秸秆覆盖量的土壤有机碳红外光谱特征[J]. 中国农业科学, 2013, 46(11): 2257-2264.
- [16] 郝翔翔, 韩晓增, 邹文秀. 示差红外光谱在土壤有机质组成研究中的应用[J]. 分析化学, 2018, 46(4): 616-622.
- [17] 张伟, 张义丰, 张宏业, 韩维栋, 杨林生, 贾大猛, 孙瑞峰. 生态城市建设背景下湛江红树林的保护与利用[J]. 地理研究, 2010, 29(4): 607-616.
- [18] 朱耀军, 郭菊兰, 武高洁. 红树林湿地有机碳研究进展[J]. 生态学杂志, 2012, 31(10): 2681-2687.
- [19] 高天伦, 管伟, 毛静, 姜仲茂, 廖宝文. 广东省雷州附城主要红树林群落碳储量及其影响因子[J]. 生态环境学报, 2017, 26(6): 985-990.
- [20] 钱宝, 刘凌, 肖潇. 土壤有机质测定方法对比分析[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2011, 39(1): 34-38.