

DOI: 10.5846/stxb201310272590

熊丽, 杨玉盛, 朱锦懋, 司友涛, 万菁娟, 谢锦升. 可溶性有机碳在米槠天然林不同土层中的迁移特征. 生态学报, 2015, 35(17): - .

Xiong L, Yang Y S, Zhu J M, Si Y T, Wan J J, Xie J S. Transport characteristics of dissolved organic carbon in different soil horizons in natural *Castanopsis carlesii* forest. Acta Ecologica Sinica, 2015, 35(17): - .

可溶性有机碳在米槠天然林不同土层中的迁移特征

熊 丽^{1,2}, 杨玉盛^{1,2}, 朱锦懋¹, 司友涛^{1,2,*}, 万菁娟^{1,2}, 谢锦升^{1,2}

1 福建师范大学地理科学学院, 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:选取我国中亚热带典型的常绿阔叶林米槠天然林(*Castanopsis carlesii*)为研究对象,采集林内米槠凋落物并通过挖剖面法分 6 个土层采集土样至 1 m。通过浸提米槠凋落物得到可溶性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)溶液并在室内模拟其不同土层的淋溶过程,不仅分析了土壤性质对 DOC 淋溶的影响,还研究了淋溶前后 DOC 化学结构的变化,以阐明 DOC 在不同土层中的迁移特征及影响因素,探寻米槠天然林土壤的固碳潜力和 DOC 在土壤有机碳循环中的作用。结果表明:(1)下层土壤比上层土壤吸附 DOC 的能力更强,亲水性 DOC 与疏水性 DOC 间会争夺土壤颗粒表面的吸附位点,而且芳香化合物和大分子物质等疏水性 DOC 组分会被优先吸附;(2)红外光谱表明,芳香类和醚类等疏水性物质会优先被吸附,烷烃类物质却不易被吸附,土壤中原有的酚、醇类亲水性物质会被初始 DOC 中的疏水性物质置换出来;(3)土壤 DOC 的截留能力与粘粒、游离氧化铁含量呈极显著正相关,而与土壤有机碳和砂粒含量呈极显著负相关,其中土壤有机碳的含量是影响米槠天然林不同土层 DOC 截留量的关键因素。

关键词:可溶性有机碳(DOC); 淋溶; 吸附; 光谱分析

Transport characteristics of dissolved organic carbon in different soil horizons in natural *Castanopsis carlesii* forest

XIONG Li^{1,2}, YANG Yusheng^{1,2}, ZHU Jinmao¹, SI Youtao^{1,2,*}, WAN Jingjuan^{1,2}, XIE Jinsheng^{1,2}

1 Institute of Geographical Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

2 State Key Laboratory of Humid Subtropical Mountain Ecology, Fuzhou 350007, China

Abstract: Dissolved organic carbon (DOC) is a mixture of organic compounds with varying molecular sizes and weights. In forest ecosystems, litterfall is a major aboveground resource of DOC, which supplies soils with carbon as a crucial component of terrestrial biogeochemical cycles. During the migration of litterfall-derived DOC from topsoils to subsoils, soils might retain, transform, or release DOC, depending on the chemical nature of DOC and its interactions with soil surfaces. These physicochemical processes contribute considerably to soil organic carbon (SOC) accumulation. It is generally accepted that soil properties have a great influence on the interaction between soil surface and DOC, with Fe/Al oxides constraining DOC losses and high SOC content being usually negatively correlated to DOC sorption. However, an inconsistency still remains regarding the extent to which soils properties impact DOC movement. In some cases topsoils rich in SOC might demonstrate higher DOC retention capacity. Although subsoils with abundant Fe/Al oxides are considered to have a stronger DOC retention capacity, relatively lower SOC content is often found in subsoils, and direct evidence for their higher carbon sequestration potential is rare. One reason for this maybe the amount of DOC from aboveground litterfall,

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(31100467); 福建师范大学优秀青年骨干教师培养基金(fjsdky2012008); 国家自然科学基金重点项目(31130013); 福建省自然科学基金项目(2011J05105); 高等学校博士学科点专项科研基金(优先发展领域)(20113503130001)

收稿日期:2013-10-27; 网络出版日期:2014-11-03

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

which is not sufficient and little DOC can reach subsoils. Another reason might be that highly sorptive DOC is preferentially absorbed by topsoils, and DOC that reaches subsoils has a weak affinity for soil surfaces. Supplying individual soil horizons with a common DOC solution is thus a good way to differentiate their carbon sequestration capacities. Natural *Castanopsis carlesii* forests are dominant evergreen broad-leaf forests in mid-subtropical China, and interaction between litterfall derived DOC and red soil (Ferralic Cambisols, World Reference Base) is now recognized as one of the most important mechanisms of C sequestration in this region. To solve inconsistencies about factors controlling DOC translocation in soils and to provide direct information to differentiate carbon sequestration potential between soil horizons, a 200-year-old natural *Castanopsis carlesii* forest without human interference was selected for undecomposed litter collection and soil sampling at the depth of 0—10 cm, 10—20 cm, 20—40 cm, 40—60 cm, 60—80 cm, 80—100 cm from each of the three profiles in the site. After extracting DOC from the collected litter with ultrapure water, we supplied individual soil cores with the common DOC in the laboratory. We not only analyzed the influences of soil properties on DOC interception, but also studied the changes in structural composition of DOC before and after leaching. The results showed that: (1) DOC interception in subsoils was greater than that in topsoils. Hydrophilic and hydrophobic DOC competed for binding sites on soil surfaces, and aromatic compounds and macromolecular substances of hydrophobic components were preferentially adsorbed by soils; (2) infrared spectrum suggested that hydrophobic materials such as aromatic substances and ethers were much more ready to be adsorbed than alkane materials, while indigenous hydrophilic substances such as phenols, alcohols could be displaced by hydrophobic components of DOC; (3) there was significant positive correlation between DOC interception and the content of clay and free iron oxide and significant negative correlation between DOC interception and the content of sand and soil organic carbon. Soil organic carbon content was the key factor affecting DOC interception in different soil horizons in natural *Castanopsis carlesii* forest.

Key Words: Dissolved organic carbon (DOC); leaching; Adsorption; spectral analysis

在森林生态系统中,植物是土壤有机碳的重要来源。其中植物残体被微生物分解后产生的水溶性物质有相当一部分会进入到土壤溶液中去,因此凋落物层是森林土壤可溶性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)最重要的来源之一^[1]。DOC 在经过富含铁铝氧化物的土层时由于被吸附,其浓度会明显下降;反之,如果 DOC 不能有效地被土壤吸附,就会以较快的速度淋失。绝大部分(大约 90%)被吸附的 DOC 很难通过简单的物理方法和土壤颗粒分离^[2],因此就大大降低了微生物的可利用性。有报道指出有机碳被吸附后其微生物分解的速率只有未被吸附有机碳的 1/5^[3]。所以矿质土壤对 DOC 的吸附过程有利于有机碳的累积,在增加矿质土壤碳储量面具有重要意义^[4-5]。

虽然铁铝氧化物是酸性土壤中有效的吸附剂^[6-7],但是影响土壤吸附 DOC 的因素很多,这些因素在不同的土壤中发挥的作用往往不同。如 Kothawala 报道铁铝氧化物的含量与土壤最大吸附能力呈正相关^[8]。韩成卫等发现粘粒含量越高,土壤对 DOC 的吸附能力越强^[9],但也有研究表明土壤的吸附能力与土壤质地并无相关性^[10]。土壤有机碳与 DOC 吸附的关系,不同研究者也持有不同看法。Kaiser 认为土壤有机碳含量增加,抑制了总 DOC 的吸附,特别是亲水性 DOC 吸附量减少更为明显^[11],Liang 的研究表明随着有机碳含量的增加,土壤对 DOC 的吸附能力增强^[12],Oren 则认为已吸附的可溶性有机碳不会影响到土壤的吸附能力^[10]。鉴于 22%—25% 的矿质土壤碳源于 DOC 的固定^[13-14],因此确定 DOC 在土壤中截留的关键影响因素对于充分了解土壤的固碳潜力十分重要。另一方面,大多数研究关注的是土壤吸附 DOC 的量,而对被吸附 DOC 的化学结构了解较少。土壤颗粒表面的吸附和解吸是影响土壤中 DOC 化学成分的重要非生物过程^[15]。不同结构的 DOC 被吸附能力的大小,决定了土壤的固碳数量和质量,也决定了哪些物质可能被解吸从而被微生物利用。

本研究选取的米槠天然林是我国中亚热带典型的天然常绿阔叶林之一,广泛分布于长江以南的大部分省

份^[16]。通过模拟米槠凋落物的 DOC 在不同土层的淋溶过程,不仅分析了土壤性质与 DOC 截留量的相关性,而且还利用紫外、红外等光谱手段来探讨 DOC 在不同土层迁移过程中化学性质和物质结构的变化,以期为深入理解亚热带常绿阔叶林土壤有机碳的稳定机制和碳循环提供科学依据。

1 试验地概况

研究地区位于福建省三明市(25°29′—27°07′N, 116°22′—118°39′E),地处武夷山东南,戴云山脉西北。地貌以低山丘陵为主,属中亚热带海洋季风气候,年均气温 19.1 °C,年均降水量 1749 mm,年均蒸发量 1585 mm,相对湿度 81%,全年无霜期达 300 d。样地位于格氏栲(*Castanopsis kawakamii*)自然保护区内,约 200 年没有人为干扰,海拔 315 m,坡向 NE25°,坡度 35°。土壤为细粒石英砂岩发育的普通山地红壤,参照世界土壤资源参比基础(草案,1994)土壤对应为铁铝质锥形土^[17],厚度超过 1 m。建群树种为米槠,群落分层明显,可划分为乔木层、灌木层和草本层 3 个层次,其中乔木层以米槠占绝对优势。

2 研究方法

2.1 土柱的制备

在样地内布设 3 块 20 m×20 m 固定标准地,于 2013 年 7 月 5 日在每个标准地中部地势相对平缓,周围米槠分布较均匀的地段去除表层的枯枝落叶后,通过挖剖面法,按 0—10 cm、10—20 cm、20—40 cm、40—60 cm、60—80 cm、80—100 cm 的深度取土。为避免样地破坏,每个标准地只取一个剖面,每个土层取 6 个环刀,然后将环刀中的土样混合均匀,风干并挑除肉眼可见的碎石、凋落物、根系等杂物,过 2 mm 筛,一部分用于基本理化性质的测定;另一部分则用于土柱的填充。土壤按不同深度分别回填至 4 cm×10 cm(内径×高度)的 PVC 管内,参考 Guo^[18]的方法并略作修改,每根土柱填土 151 g,土壤密度约为 1.20 g/cm³;为了保证土柱内土壤紧实度的一致,我们将土壤分 3 次填充,并适当压实。为反映亚热带森林土壤的异质性,3 个剖面的土壤独立进行试验。

2.2 初始 DOC 溶液的制备

于 2013 年 7 月 5 日在样地内收集新近米槠凋落物,并立即送回室内烘干,混合均匀。每次淋溶实验前,按凋落物:水=1:100(质量:体积)的比例将凋落物用超纯水浸泡 24 h,然后用玻璃纤维滤膜(0.45 μm)过滤,此为用于模拟淋溶的初始 DOC 溶液。

2.3 模拟淋溶

在土柱的顶部和底部均铺一层玻璃纤维,以保证 DOC 淋溶的均匀性和防止底部土壤的流失,然后将土柱放置于布氏漏斗上,用恒流泵以 2 mL/min 的速度将新鲜制备的初始 DOC 溶液泵入土柱内,并用广口瓶收集滤出液,将其过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜后待测。每根土柱均淋溶一次,时间均控制在 80—90 min 内。土柱淋溶所用的初始 DOC 溶液体积均与土柱内的土重保持 1:1 的比例,为 151 mL。实验操作在 20 °C 下进行。

2.4 样品分析

pH 值用奥豪斯 STARTER 300 测定,水土比为 2.5:1;土壤有机碳含量用土壤元素分析仪(Vario MAX-1, Elementar, 德国)测定,由于土壤为花岗岩发育,土壤中无机碳含量可忽略不计;土壤粒径组成采用比重计法测定;游离态铁铝(Fe_d、Al_d)的提取采用柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-重碳酸钠法。土壤粒径组成和铁铝氧化物的具体测定方法和步骤参见《森林土壤分析方法》^[19],浸提液中的 Fe 和 Al 分别采用邻菲罗啉比色法和络天青比色法测定。

滤出液的 DOC 样品中取一部分用总有机碳分析仪(TOC-VCPH/CPN)测定其浓度;另一部分用稀 HCl 将 pH 值调为 2,然后以恒速(2.5 mL/min)通过 XAD-8 树脂柱(Supelite),其中通过树脂柱的定义为亲水性 DOC 组分,吸附在树脂上的定义为疏水性 DOC 组分,疏水性 DOC 的浓度则通过差值法得出。

为了测定结果的可比性,一部分样品的 DOC 浓度用超纯水稀释至 10 mg/L, pH 值用稀 HCl 调为 2,然后用紫外-可见光分光光度计(UV-2450, 日本岛津)测定 250 nm、254 nm、365 nm 的吸光度值。

剩余的样品冷冻干燥后,在玛瑙研钵中与 KBr(光谱纯)混合均匀,并制成压片进行红外光谱的测定,波段为 400—4000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} (Nicolet 5700)。

2.5 数据分析

液相¹H 核磁共振的结果表明 254 nm 的紫外吸光度值与芳香 H 的含量呈正相关关系^[20],因此芳香化指数能够反映 DOC 溶液中芳香化合物含量的高低^[21]。芳香性指数的计算公式如下:

$$\text{AI} = 100 \times \text{UV}_{254} / b \times \text{DOC}$$

式中, AI 为芳香性指数($1 \text{ mg}^{-1} \text{ C m}^{-1}$), UV_{254} 为 254 nm 紫外吸光度值(cm^{-1}), b 为紫外吸收光程(1 cm), DOC 为样品的浓度(mg/L)。

E_2/E_3 可以反映 DOC 的平均分子量大小^[22], E_2/E_3 值越高,说明 DOC 的平均分子量越小,其计算公式如下:

$$\text{E}_2/\text{E}_3 = \text{UV}_{250} / \text{UV}_{365}$$

式中, UV_{250} 为 250 nm 的紫外吸光度值, UV_{365} 为 365 nm 的紫外吸光度值。

DOC 截留量可用下面公式计算:

$$Q = (C_0 \times V_0 - C_1 \times V_1) / M$$

式中, Q 为截留量(mg/kg); C_0 、 C_1 分别为初始 DOC 和滤出液 DOC 的浓度(mg/L); V_0 、 V_1 分别为初始 DOC 和滤出液 DOC 的体积(L); M 为土柱内的土重(kg)。

试验数据先进行正态分布检验(Kolmogoriv-Smirnov 检验),对其中不服从正态分布的芳香性指数进行对数转换后再进行统计分析。采用最小显著差数法(LSD)进行土层间土壤性质的差异和不同土层滤出液 DOC 的化学性质差异的显著性检验(显著性水平为 $\alpha = 0.05$)。DOC 截留量与土壤性质间的相关性分析用线性拟合完成。软件采用 SPSS 16.0。图形由 excel 2003 和 Origin 8.0 绘制。

3 结果与分析

3.1 土壤和初始 DOC 的基本性质

由表 1 可见,土壤 pH 值在 4.33—4.53 之间,土层间差异不显著。土壤有机碳含量随着土层深度增加而不断下降,40 cm 以下土层间差异不显著。随着土层深度增加砂粒含量逐渐降低,粘粒含量逐渐增加。游离态氧化铁(Fe_d)的含量随土层深度增加逐渐增加,而游离态氧化铝(Al_d)的含量变化并未表现出明显的规律,但 80—100 cm 土层的含量要显著高于 0—10 cm 土层。

初始 DOC 溶液的浓度为(211.87 ± 11.52) mg/L ,疏水性 DOC 组分所占比例为 $80.26\% \pm 2.47\%$, pH 值为 5.36 ± 0.15 ,芳香性指数为(1.70 ± 0.24) $1 \text{ mg}^{-1} \text{ C m}^{-1}$, E_2/E_3 值为 3.88 ± 0.07 。

表 1 米槠天然林土壤的主要理化性质($N=3$)

Table 1 Main soil chemico-physical properties under natural *Castanopsis carlesii* forest ($N=3$)

土壤深度 Soil depth /cm	0—10	10—20	20—40	40—60	60—80	80—100
pH	4.33±0.15a	4.37±0.10a	4.53±0.09a	4.46±0.14a	4.46±0.03a	4.41±0.23a
土壤有机碳/(g/kg) Soil organic carbon	28.24±2.04a	15.27±1.28b	6.58±0.80c	3.14±0.68d	2.44±0.21d	2.29±0.33d
砂粒 Sand /(g/kg)	604.86±1.42a	602.02±13.19a	523.85±4.79b	511.54±14.84bc	504.20±3.38bc	489.32±15.81c
粉粒 Silt /(g/kg)	138.19±5.40a	122.03±16.02a	155.79±10.35ab	156.25±9.03ab	147.83±4.33ab	162.50±10.07b
粘粒 Clay /(g/kg)	256.95±4.55a	275.99±12.69a	320.37±8.84b	332.21±16.51b	347.97±6.83b	348.23±21.68b
Fe_d /(g/kg)	23.94±0.18a	26.53±1.32b	29.79±0.75c	30.14±1.24c	31.34±1.08cd	33.33±1.69d
Al_d /(g/kg)	8.04±0.35a	10.11±1.34ab	8.95±0.82a	10.37±0.71ab	9.79±1.02ab	11.02±0.51b

结果表示为平均值±标准差;同一行内相同字母表示不存在显著性差异,不同字母表示差异性显著($P < 0.05$)

3.2 不同土层滤出液的 DOC 浓度、DOC 截留量及其与土壤性质的相关性

在淋溶过程中,由于吸附作用所有土层滤出液的 DOC 浓度与初始 DOC 溶液相比均有显著下降(见图

1),而且下降的程度随着土层深度增加而不断增加。0—10 cm 土层滤出液的 DOC 浓度下降了约 32%,80—100 cm 土层滤出液的 DOC 浓度下降了约 72%。不同土层 DOC 的截留量随着土层深度增加呈逐渐上升的趋势,80—100 cm 土层的截留量最大,达到了 174.84 mg/kg,显著高于 0—10 cm 土层,说明下层土壤具有更大的 DOC 吸附能力。

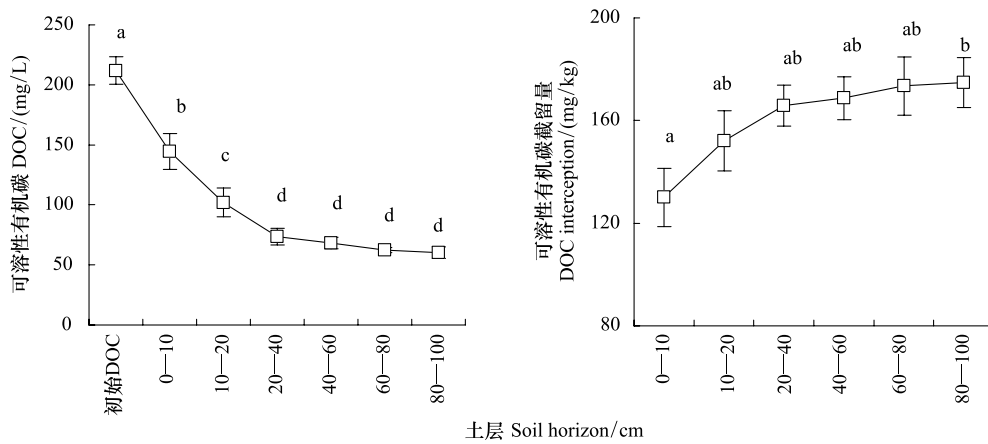


图 1 不同土层滤出液 DOC 的浓度(左)和 DOC 截留量(右)($N=3$)

Fig.1 DOC concentration of leachates(left) and DOC interception(right) of different soil horizons ($N=3$)

误差线表示标准差范围,相同字母表示两两比较不存在显著性差异,不同字母表示差异性显著($P<0.05$)

土壤性质与 DOC 截留量的关系如图 2 所示。DOC 截留量与土壤粘粒、游离态氧化铁的含量呈极显著正相关关系,与土壤有机碳、砂粒含量呈极显著负相关关系,而与游离态氧化铝的线性相关性却不显著。我们的研究发现米楮天然林中土壤有机碳的含量是不同土层 DOC 截留量的关键影响因素。

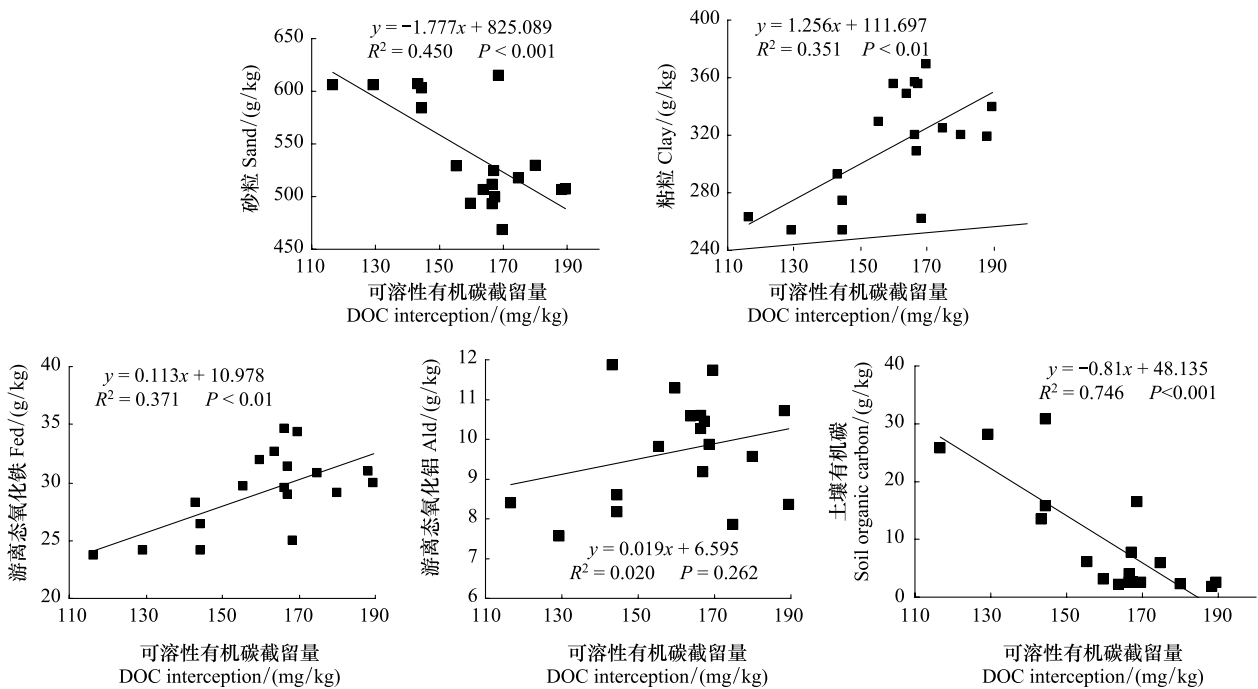


图 2 不同土层 DOC 的截留量与土壤性质的相关性($N=18$)

Fig.2 Relation between the DOC interception of different soil horizons and soil properties ($N=18$)

3.3 不同土层滤出液 DOC 的芳香性指数、E2/E3 和 pH 值

如图 3 所示,不同土层滤出液 DOC 的芳香性指数与初始 DOC 溶液相比均有显著性下降,下降程度随着

土层深度增加而增加,80—100 cm 土层滤出液 DOC 的芳香性仅为初始 DOC 的 23%,表明土壤会优先吸附 DOC 中的芳香化合物,而且下层土壤对芳香化合物的吸附能力更强。不同土层滤出液 DOC 的 E_2/E_3 值随土层深度增加呈逐渐增大的趋势,80—100 cm 土层滤出液 DOC 的 E_2/E_3 值是初始 DOC 溶液的 2 倍,说明下层土壤滤出液 DOC 的相对分子量更小,土壤优先吸附了 DOC 中大分子类物质。淋溶后,不同土层滤出液 DOC 的 pH 值与初始 DOC 溶液相比也均出现了显著下降。

%1.4 不同土层滤出液和被截留 DOC 中的疏水性组分所占比例

不同土层滤出液中疏水性 DOC 所占比例随着土层深度增加而逐渐下降(图 4),与初始 DOC 溶液相比均有显著下降。0—10 cm 土层滤出液中疏水性 DOC 所占比例为 51.64%,而在 80—100 cm 土层滤出液中仅为 25.34%,显著低于 0—10 cm 土层;这说明亲水性 DOC 组分流动性更强,土壤会优先吸附 DOC 中的疏水性组分,而且疏水性 DOC 对下层土壤表现出更大的亲和力。但是不同土层被截留的 DOC 中疏水性组分所占的比例却呈下降的趋势,0—10 cm 土层截留的 DOC 中疏水性组分所占的比例要显著高于其他土层,这表明下层土壤对亲水性 DOC 的吸附能力也更强。

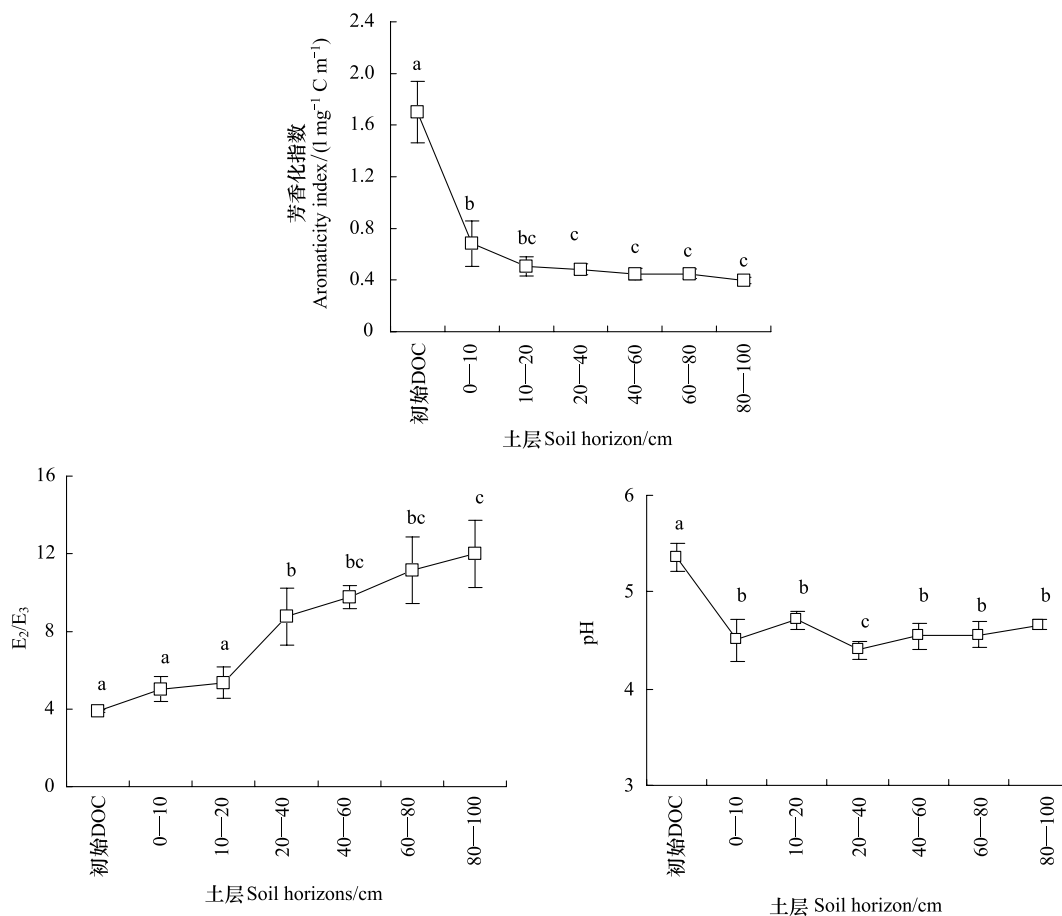


图 3 不同土层滤出液 DOC 的芳香性指数(左)、 E_2/E_3 (右)和 pH 值(下)($N=3$)

Fig.3 The aromaticity index(left), E_2/E_3 (right) and pH(down) of DOC leached from different soil horizons ($N=3$)

误差线表示标准差范围,相同字母表示两两比较不存在显著性差异,不同字母表示差异性显著($P<0.05$)

3.5 不同土层淋溶前后 DOC 红外光谱特征分析

初始 DOC 的红外光谱如图 5 所示,在 3418 cm^{-1} 附近的大而宽的吸收峰是 H 键键合的 -OH 的伸缩振动的特征吸收^[15],这个宽峰同时也掩盖了芳香环上 C—H 的伸缩振动; 1607 cm^{-1} (苯环的骨架伸缩振动)^[23] 和 618 cm^{-1} (苯环 C—H 弯曲振动)^[24] 处的两个强吸收峰可以证明芳香类物质的存在; 2928 cm^{-1} 的弱吸收应该

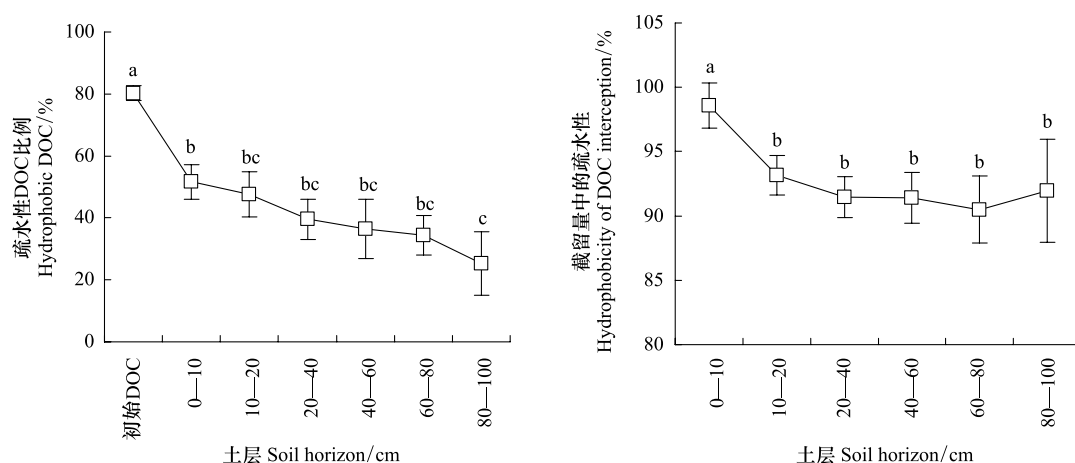


图4 不同土层滤出液(左)和被截留DOC(右)中的疏水性组分所占比例($N=3$)

Fig.4 The proportion of hydrophobic of leachates(left) and DOC interception(right) of different soil horizons ($N=3$)

误差线表示标准差范围,相同字母表示两两比较不存在显著性差异,不同字母表示差异性显著($P<0.05$)

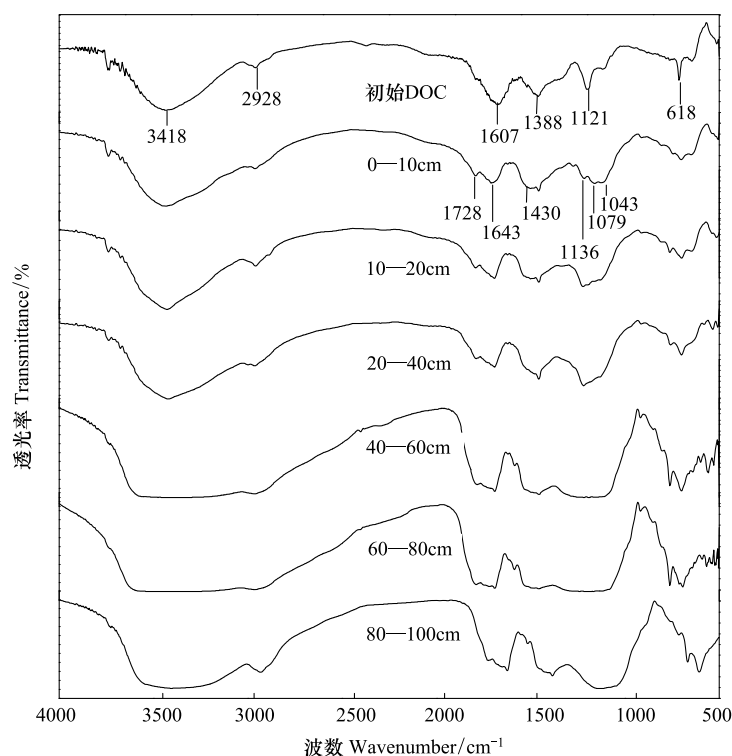


图5 不同土层淋溶前后DOC红外光谱图

Fig.5 Infrared spectra of DOC of different soil horizons before and after leaching

是烷烃类物质的C—H伸缩振动的表现^[25],这个峰和1388处的较强吸收(甲基C—H的弯曲振动)^[26]的共同存在,表明了初始DOC溶液中含有烷烃类物质;最后,1121 cm^{-1} ^[24]对应于C—O伸缩振动的频率。

当DOC淋溶0—10 cm土层后,1607 cm^{-1} 和618 cm^{-1} 两个吸收峰均消失;1643 cm^{-1} 和1430 cm^{-1} 是苯环骨架振动的体现^[24],但是其强度较弱,这说明芳香类物质被吸附。1728 cm^{-1} 的出现,表明羰基(C=O)的存在^[15],结合1136 cm^{-1} 、1079 cm^{-1} 和1043 cm^{-1} ,可以推测羧酸类或醇类物质被解吸附继而出现在滤出液中^[24],淋溶后溶液pH值的下降亦可证明这一点。1121 cm^{-1} 吸收峰的消失,说明虽然结构中都含有C—O单元,但是醚类物质比酚、醇类物质更容易被吸附。2930 cm^{-1} 和1384 cm^{-1} 的吸收仍然存在,表明烷烃类物质没

有被吸附。

10—20 cm 和 20—40 cm 土层的滤出液的结果和 0—10 cm 的结果相似,区别主要在于芳香环类物质的比例逐渐减小,而醇、酚类物质的相对比例增加了,这应该是水溶性较好的结构相对简单的分子。

40 cm 以下土层的滤出液的谱图和 40 cm 以上的有明显的不同。其最大的特征是 3000—3600 cm^{-1} 范围内都存在强而宽的吸收,同时 1000—1200 cm^{-1} 范围内的吸收比例也明显增加。这两个区域的强度的同时增加,证明了含有羟基的小分子物质在滤出液中的比例很高^[24,26]。

对于所有的土层,小分子的烷烃基本都没有被吸附。

4 讨论

4.1 不同土层截留 DOC 的数量和质量

由上层到下层,土壤截留 DOC 的能力逐渐增强,而且疏水性、亲水性 DOC 的截留数量均不断增加,俞元春等研究也发现下层土壤比上层土壤吸附 DOC 的能力更强^[27]。虽然被截留的疏水性 DOC 的数量随土层加深而增加,但是其在被截留的总 DOC 中的比例基本呈下降的趋势(98—90%)。这说明:第一,DOC 在土壤中截留主要是因为吸附而不是生物的分解作用,这与 Yano^[28]的报道一致。因为不仅初始 DOC 中疏水性组分占绝大多数(>80%),而且被吸附的 DOC 也主要是疏水性组分,而这也正好是生物难以利用的部分,而且研究中淋溶实验的时间较短(80—90 min),而生物分解作用是非常缓慢的过程;第二,下层土壤不仅吸附疏水性 DOC 的能力强,而且对亲水性物质的吸附能力也会增强。研究表明亲水性 DOC 与疏水性 DOC 会争夺土壤和氧化铁表面的吸附位点^[29],在有限的吸附位点的情况下,疏水性 DOC 会限制亲水性 DOC 的吸附^[11],上层土壤的吸附证明了这一点。下层土壤有机碳含量较上层土壤低、粘粒和铁铝氧化物含量高,未被占据的吸附位点也较多,因此亲水性 DOC 占总吸附量的比例随土层深度增加呈逐渐上升的趋势。同时,芳香类物质、大分子物质表现出和疏水性物质相似的趋势,表明这些疏水性 DOC 有相当一部分就是芳香类的大分子物质。这类物质之所以更易被吸附,一是因为分子体积较大,流动性不高;二是因为它们往往不是简单的碳氢化合物,而是含有醚基等官能团,这些官能团更容易通过配体交换等方式固定在氧化铁的表面上^[30]。已有的研究也表明 DOC 在土壤迁移过程中大分子物质、芳香化合物能被土壤矿物优先吸附^[31-32],疏水性 DOC 组分比亲水性 DOC 组分具有更大的土壤亲和力^[18,33]。

红外光谱可以从更加微观的角度揭示被截留物质的结构特征。初始 DOC 溶液通过 0—10 cm 土层后,红外光谱显示芳香类和醚类等疏水性物质明显减少,同时酚、醇类小分子亲水性物质会被置换出来。我们在实验过程中发现初始的 DOC 通过 0—10 cm 土层后,疏水性 DOC 的截留量有时会大于总的截留量,同时还发现由上层土壤到下层土壤,疏水性 DOC 占滤出液总 DOC 的比例和占总吸附量的比例同时下降;对此合理的解释是初始 DOC 溶液中的疏水性物质置换了土壤中原有的亲水性物质。亲水性物质主要包含酚类和醇类,它们虽然也有可能被吸附在氧化铁的表面,但当有吸附能力更强的物质存在时,它们就可能发生解吸附^[11],Scott 通过原状土柱的淋溶试验也发现,土壤中已吸附的亲水性组分会被新鲜输入的 DOC 溶液置换出来,增加溶液中亲水性 DOC 的含量^[34]。不同土层滤出液的 pH 值较初始 DOC 溶液低,也表明了小分子酸类物质的存在。40 cm 以下的土层淋滤液中的小分子量物质的比例明显增大,这一方面表明这些土壤本来就含有较多的小分子物质,原因是在自然条件下大分子量的芳香类物质被上层土壤截留,而流动性较高的小分子物质能达到下层土壤;二是因为小分子物质被土壤中粘粒和铁铝氧化物吸附的能力较小,容易被亲和力更大的物质取代。初始 DOC 中的烷烃类物质由于没有官能团,所以在所有的土层中均不易被吸附,这与 Kaiser 的报道相一致^[35]。

4.2 DOC 截留与土壤性质的关系

在影响 DOC 截留量的诸多因素中,粘粒和游离氧化铁的含量与土壤截留能力呈正相关。在下层土壤中,由于碳含量较低,缺乏足够的粘合剂,而且铁铝氧化物含量较高,因此粘粒的含量较高,游离铁铝氧化物在<2

μm 的颗粒组中会更加富集^[36-37]。粘粒的径级小,比表面积大,而且铁铝氧化物是有效的 DOC 吸附剂,因此粘粒吸附 DOC 的能力也会加强。在温带耕地土壤中,总有机碳的 50%—75%与粘粒结合,其余 20%—40%与粉粒结合,与砂粒结合比例 $<10\%$ ^[38]。值得一提的是,tiessen 等人研究发现,粘粒组分吸附的 DOC 大多是一些结构不稳定的小分子化合物^[39],这可能是因为在 DOC 下渗过程中,结构复杂的大分子化合物优先被上层土壤截留了,无法到达下层土壤,这与我们的研究结果相似,即下层土壤吸附的亲水性小分子类物质的比例增加了。研究中可能是因为游离氧化铁的存在且含量较高,DOC 截留量与游离氧化铝的线性关系并不显著。

土壤本来的有机碳含量与截留能力呈负相关,且是最关键的影响因素,这表明土壤的固碳量有一定的上限。韩成卫报道,DOC 吸附量随土壤有机碳含量的增加而减少,土壤有机碳含量较高时吸附 DOC 的能力较弱^[9]。Shen 用 H_2O_2 去除土壤约 90%的有机碳后,土壤的 DOC 吸附量增加约 30%,也说明有机碳降低了土壤对 DOC 的吸附^[40]。我们的研究表明土壤有机碳的含量是 DOC 在土壤中截留的最大影响因子。这可能是由于上层土壤较高的有机碳含量占据了大量的吸附位点从而限制了土壤的吸附能力,而下层土壤因有机碳含量少,粘粒和铁铝氧化物含量多,可利用的吸附位点较多,因此具有较大的 DOC 截留能力。本研究发现砂粒含量与土壤截留能力呈极显著负相关,这是因为砂粒含量增多不仅减少了铁铝氧化物的含量,还减少了土壤的比表面积,导致 DOC 截留量的减少。而且受优先流和大孔隙流动的影响,砂粒含量增多可能会减少 DOC 与土壤颗粒的接触时间和接触面积,这也会影响 DOC 的吸附。

5 结论

(1)DOC 在土壤迁移过程中由于吸附作用会截留在土壤中,其中疏水性 DOC、芳香化合物等大分子物质会被优先吸附,下层土壤比上层土壤吸附 DOC 的能力更强;由上层到下层,亲水性 DOC 的截留量占总 DOC 截留量的比例均逐渐增加,说明亲水性 DOC 与疏水性 DOC 间争夺土壤和氧化铁表面的吸附位点,在有限的吸附位点的情况下,疏水性 DOC 限制了亲水性 DOC 的吸附。

(2)红外光谱表明芳香类物质和醚类等疏水性物质会优先被吸附,烷烃类物质不易被吸附,同时酚、醇类小分子亲水性物质会被吸附能力更强的疏水性物质置换出来,说明当有吸附能力更强的物质存在时,土壤中原有的亲水性物质就可能发生解吸附。

(3)粘粒、游离氧化铁与土壤 DOC 的截留能力呈极显著正相关,而土壤有机碳和砂粒含量与土壤 DOC 的截留能力呈极显著负相关,其中土壤有机碳的含量是影响米楮天然林不同土层 DOC 截留量的关键因素。

参考文献(References):

- [1] Kaiser K, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(7/8): 711-725.
- [2] Showers W J, Angle D G. Stable isotopic characterization of organic carbon accumulation on the Amazon continental shelf. *Continental Shelf Research*, 1986, 6(1/2): 227-244.
- [3] Keil R G, Montlucon D B, Prah F G, Hedges J I. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature*, 1994, 370(6490): 549-552.
- [4] 李玲, 仇少君, 刘京涛, 刘庆, 陆兆华. 土壤溶解性有机碳在陆地生态系统碳循环中的作用. *应用生态学报*, 2012, 23(5): 1407-1414.
- [5] Saidy A R, Smernik R J, Baldock J A, Kaiser K, Sanderman J. The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide. *Geoderma*, 2013, 209-210: 15-21.
- [6] Davis J A. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(11): 2381-2393.
- [7] Tipping E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(2): 191-199.
- [8] Kothawala D N, Moore T R, Hendershot W H. Soil properties controlling the adsorption of dissolved organic carbon to mineral soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(6): 1831-1842.
- [9] 韩成卫, 李忠佩, 刘丽, 车玉萍. 溶解性有机碳在红壤水稻土中的吸附及其影响因素. *生态学报*, 2008, 28(1): 445-451.
- [10] Oren A, Chefetz B. Successive sorption-desorption cycles of dissolved organic matter in mineral soil matrices. *Geoderma*, 2012, 189-190: 108-115.

- [11] Kaiser K, Guggenberger G, Zech W. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma*, 1996, 74(3/4): 281-303.
- [12] Liang B C, Gregorich E G, Schnitzer M, Schulten H R. Characterization of water extracts of two manures and their adsorption on soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, 60(6): 1758-1763.
- [13] Neff J C, Asner G P. Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystems: Synthesis and a model. *Ecosystems*, 2001, 4(1): 29-48.
- [14] Kalbitz K, Schwesig D, Rethemeyer J, Matzner E. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37(7): 1319-1331.
- [15] Kothawala D N, Roehm C, Blodau C, Moore T R. Selective adsorption of dissolved organic matter to mineral soils. *Geoderma*, 2012, 189-190: 334-342.
- [16] 陈勿琼, 杨智杰, 谢锦升, 刘小飞, 钟小剑. 中亚热带米槠天然林土壤甲烷吸收速率季节变化. *应用生态学报*, 2012, 23(1): 17-22.
- [17] 陈健飞. 福建山地土壤的系统分类及其分布规律. *山地学报*, 2001, 19(1): 1-8.
- [18] Guo M X, Chorover J. Transport and fractionation of dissolved organic matter in soil columns. *Soil Science*, 2003, 168(2): 108-118.
- [19] 张万儒, 杨光滢, 屠星南, 张萍. 森林土壤分析方法. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [20] Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D, Matzner E. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, 2003, 113(3/4): 273-291.
- [21] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, Fram M S, Fujii R, Mopper K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4702-4708.
- [22] Peuravuori J, Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 337(2): 133-149.
- [23] 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. *生态学报*, 2002, 22(2): 259-269.
- [24] 占新华, 周立祥, 杨红, 蒋廷惠. 水溶性有机物与多环芳烃结合特征的红外光谱学研究. *土壤学报*, 2007, 44(1): 47-53.
- [25] 张玉兰, 孙彩霞, 陈振华, 李东坡, 刘兴斌, 陈利军, 武志杰, 杜剑雄. 红外光谱法测定肥料施用 26 年土壤的腐殖质组分特征. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(5): 1210-1213.
- [26] Bu X L, Wang L M, Ma W B, Yu X N, McDowell W H, Ruan H H. Spectroscopic characterization of hot-water extractable organic matter from soils under four different vegetation types along an elevation gradient in the Wuyi Mountains. *Geoderma*, 2010, 159(1/2): 139-146.
- [27] 俞元春, 何晟, 李炳凯, 李淑芬, 姜德锋. 杉林土壤溶解有机碳吸附及影响因素分析. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 2005, 29(2): 15-18.
- [28] Yano Y, Lajtha K, Sollins P, Caldwell B A. Chemical and seasonal controls on the dynamics of dissolved organic matter in a coniferous old-growth stand in the Pacific Northwest, USA. *Biogeochemistry*, 2005, 71(2): 197-223.
- [29] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, Liang L Y, McCarthy J F. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(2): 219-229.
- [30] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, Liang L Y, McCarthy J F. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(1): 38-46.
- [31] Oren A, Chefetz B. Sorptive and desorptive fractionation of dissolved organic matter by mineral soil matrices. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(2): 526-533.
- [32] Jagadamma S, Mayes M A, Zinn Y L, Gísladóttir G, Russell A E. Sorption of organic carbon compounds to the fine fraction of surface and subsurface soils. *Geoderma*, 2014, 213: 79-86.
- [33] Jardine P M, Weber N L, McCarthy J F. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53(5): 1378-1385.
- [34] Scott E E, Rothstein D E. The dynamic exchange of dissolved organic matter percolating through six diverse soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 69: 83-92.
- [35] Kaiser K, Guggenberger G, Haumaier L, Zech W. Dissolved organic matter sorption on sub soils and minerals studied by ^{13}C -NMR and DRIFT spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, 1997, 48(2): 301-310.
- [36] 律兆松, 徐琪. 中国白浆土研究 II. 无定形铁、锰、铝氧化物特性及其元素地球化学分异. *土壤学报*, 1995, 32(1): 32-40.
- [37] 魏朝富, 陈世正, 谢德体. 长期施用有机物料对紫色水稻土有机无机复合性状的影响. *土壤学报*, 1995, 32(2): 159-166.
- [38] Christensen B T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Advances in Soil Science*, 1992, 20: 1-90.
- [39] Tiessen H, Stewart J W B. Particle-size fractions and their use in studies of soil organic matter: II. cultivation effects on organic matter composition in size fractions. *Soil Science Society of America Journal*, 1983, 47(3): 509-514.
- [40] Shen Y H. Sorption of natural dissolved organic matter on soil. *Chemosphere*, 1999, 38(7): 1505-1515.