

土壤溶解性有机质中非迁移成分的特性研究

吕海波

(渭南师范学院 化学与生命科学学院,陕西 渭南 714000)

摘要:在3个刺槐林样地中分别设置20、40、60 cm深度的培养坑,坑底埋入装有不含枯落物土壤的尼龙袋,装填均匀混合枯落物碎屑的土壤,研究测定非迁移性有机质(LDOM)的成分,以期对LDOM含量及特性进行研究。结果表明:实验室提取的DOM和自然迁移性DOM存在较为复杂的差别,其差异受土壤深度和外界环境影响较大;非迁移性有机碳(LDOC)含量和非迁移性有机氮(LDON)含量随深度变化并无统一特征;LDOC含量在土壤较浅层7月<11月,深层7月>11月,LDON含量反之;LDOC/DOC比率和LDON/DON比率分别为0.01~0.55、0.05~0.87;LDOM有高的UV吸收值和低的DOC/DON值。

关键词:溶解性有机质;UV吸收值;非迁移性

中图分类号:S 153.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2014)03-0159-04

尽管溶解性有机质(DOM)仅占土壤有机质的很少一部分,但它对土壤的增溶和络合、重金属和亲水性有机成分的迁移以及土壤碳循环方面起着很重要的作用,因而被认为是当前研究的一个热点。相关学者对农地、林地和草原等生态系统土壤DOM进行了研究,积累的大量数据为横向对比奠定了基础。然而,由于DOM提取手段的不同,在进行对比时有必要考虑试验方法的差异。在大多数研究中,DOM仅被作为一种试验定义,即土壤溶液中的能够通过0.4~0.6 μm 的微孔滤膜的有机碳成分^[1],这种定义和实际土壤中能自由迁移的DOM并不等同。在实验室提取过程中,利用去离子水或者提取液来收集DOM过程中振动、离心、抽滤等都可能造成土壤团聚体的大幅度破坏,因此它包含了由土壤生物的溶解及矿质表面有机质的破坏引起的多余的成分,DOM值往往比实际要大^[1]。多余的DOM成分,即自然状态下非迁移性有机质(LDOM),包含了土壤团聚体和土壤毛细空隙中的有机质,以及被土壤吸附的一些潜在的DOM成分。LDOM的数量和性质研究对于现有DOM数据具有重要意义;另外,LDOM对于土壤疏水性污染物的吸附研究也有重要意义,DOM在土壤和水体中充当疏水性有机污染物的主要助溶剂和载体,其LDOM成分的多少直接决定了有机污染物的吸附量^[2],但由于土壤中各种矿物对DOM中疏水性成分的吸附要优于其它成分^[2-3],DOM中LDOM对于DOM含量的分析和土壤污染物的吸附研究均有重要意义,但是其基本

性质仍在探索阶段。

该试验在3个刺槐林中设置1 a的野外培养试验观测。设置培养坑并底部放置装有干净土的尼龙袋,均匀混合枯落物碎屑于土壤中并填埋培养坑,枯落物混合土样与原状土样用尼龙带分隔。迁移性DOM能自由通过尼龙网布,而LDOM被矿质土壤吸附而不能通过尼龙布进入袋内,枯落物产生的LDOM为尼龙袋内和袋外的样品DOM值之差。该研究通过分析培养过程中袋内袋外DOM的含量和性质差异,目的在于估计LDOM在实验室分析DOM中所占的比例及性质特点。

1 材料与方法

1.1 试验方法

培养坑设置于3个刺槐林中,分别标记为样地I、II、III,林龄分别为10、25、31 a。每个样地设置1组20、40、60 cm 3个深度的培养坑,收集地表枯落物称重并粉碎至小于1 cm的小段,挖掘1 m×1 m培养坑并取适量干净土装入30 cm×30 cm袋中,将封口后的尼龙袋系上细绳并放置与培养坑底部,其余土壤均匀混合枯落物后回填培养坑,压实至与地面齐平,尼龙袋上细绳延伸至地面并以标记牌标记。混合枯落物量相当于地表实际枯落物均匀混合20 cm深度的土壤,3个深度混合枯落物量烘干重分别为360、720、1 080 g。培养坑共9个,预设时间为2010年3月14日,分别于2010年7月和11月采样分析。根据细绳位置小范围挖掘至尼龙袋,每坑采集袋中样1个、袋周围土样3个,每样重500 g左右,每次采集样品36个,共采集土样72个。

1.2 项目测定

将土样以1:5的土水比加入去离子水,振动1 h后2 000 r/min,离心10 min,收集上清液。所有滤液经抽滤通过0.45 μm 的微孔滤膜,装入塑料瓶中在冰箱中放置

作者简介:吕海波(1980-),男,山西永济人,博士,讲师,现主要从事土壤有机碳等研究工作。E-mail:lhboboo@163.com.

基金项目:陕西省教育厅科研资助项目(2013JK0855;12JK0814)。

收稿日期:2013-10-24

以备分析;溶液中的 DOM 用 TOC 分析仪(Phoenix 8000)分析;溶液中总氮用碱性过硫酸钾氧化比色法测定^[4];无机氮用连续自动分析仪测定(AA3);溶液中 DON 为总氮与溶解性无机氮之差。溶液中芳香烃化合物用紫外分光光度计测量(校正溶液为 10 mg/L)^[5],所有样品 3 次重复。计算公式:LDON=DOC(袋外)-DOC(袋内);LDON=DON(袋外)-DON(袋内)。

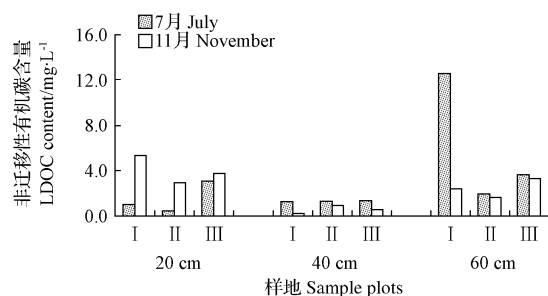


图 1 样地 I、II、III 的 LDOC 和 LDON 含量变化

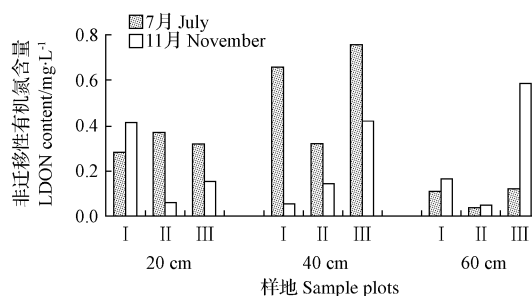
Fig. 1 The changes of content of LDOC and LDON in sample plots I, II, III

对 7 月和 11 月 LDOC 及 LDON 含量进行对比,发现 LDOC 含量在 20 cm 深度 7 月<11 月,而 40、60 cm 恰好相反;如果忽视样地 I 在 20 cm 深度处的异常,LDON 含量在 20、40 cm 深度处为 7 月>11 月,而 60 cm 深度处相反。

从图 2 可以看出,样地中 LDOC 占 DOC 总量的比率变化在 0.01~0.55,7 月份样地 I 和样地 II 表现为随深度

2 结果与分析

从图 1 可以看出,在 1 a 的培养过程中,LDOC 含量随深度变化在 3 个样地并未表现出一致的规律,样地 I 与样地 II 在 7 月份随土层深度增加其含量逐渐增加,11 月份均呈“V”形分布,而样地 III 在 7 月和 11 月份均呈“V”形分布;LDON 含量随深度变化同样未发现一致的规律。



增加而增加,而 11 月受 LDOC 总量影响,3 个样地随深度变化都表现出“V”形分布,7 月和 11 月相比,在 20 cm 深度处比率为 7 月<11 月,但在 40、60 cm 处 11 月<7 月;LDON/DON 比率变化在 0.05~0.87,3 个样地比率与深度没有明显一致的规律,7 月和 11 月相比,20、40 cm 处表现为 7 月>11 月,但在 60 cm 处样地 I、III 表现为 7 月<11 月,样地 II 仍表现为 7 月>11 月。

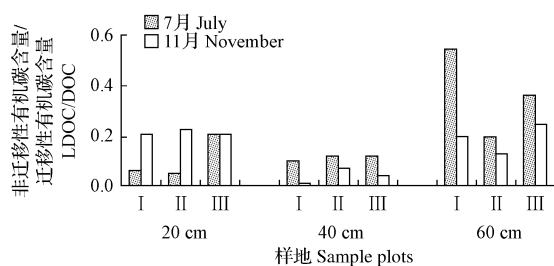


图 2 样地 I、II、III 的 LDOC/DOC 及 LDON/DON 比率变化

Fig. 2 The changes of ratio of LDOC/DOC and LDON/DON in sample plots I, II, III

从图 3 可以看出,袋内和袋外样品 DOM 的性质差异反映了 LDOM 的特点。通过比较发现,7 月 DOC/DON 值在各个样地都表现为袋内>袋外,11 月有同样特点,但差异明显较 7 月小。

从图 4 可以看出,对于 UV 吸收值,7 月在土壤较浅层(20、40 cm)表现为袋内<袋外,在 60 cm 处差异不明显。在 11 月袋内和袋外样品没有明显差异。

3 讨论与结论

土壤中 DOC 的含量受温湿度及微生物等外界条件影响,在较浅层,合适的环境使得枯落物碎屑产生的

DOC 含量较高,但同样其降解和淋失量较大,有研究发现在 5 cm 深处腐殖质层的 DOC 仅有(20±3)%产生于 6 a 内,枯落物产生的 DOC 大部分被分解或淋溶消耗掉,能够保存下来的较少^[6];在土壤较深层,空气、温度、微生物等因素限制了枯落物分解 DOM 量,但同时降解和淋湿量较大。DOC 在不同深度产生和消解量的差异使得其含量与深度的关系复杂化,该试验中新生 DOC 驻留的那部分与 LDOC 有很大关系,导致 LDOC 含量随深度变化仍遗留了土壤有机碳(SOC)逐渐递减的规律,但研究结果中“V”形变化特点的存在说明 LDOC 含量和深度关

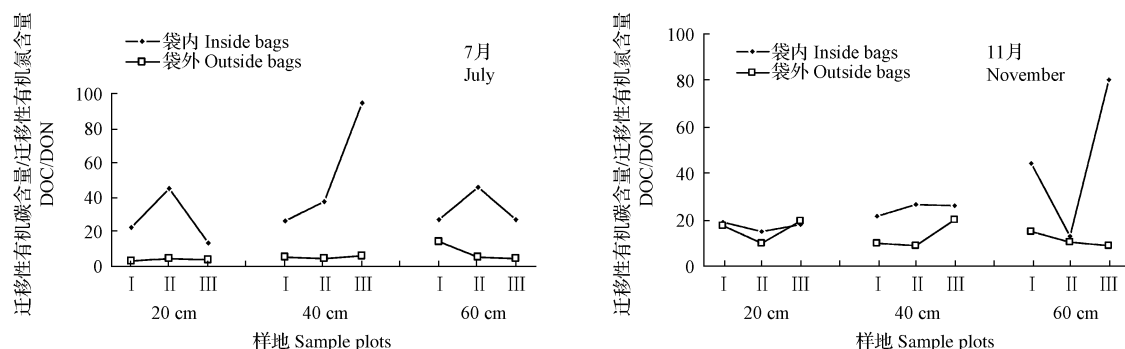


图3 袋内和袋外 DOC/DON 值的差异

Fig. 3 The difference of DOC/DON value between inside and outside bags

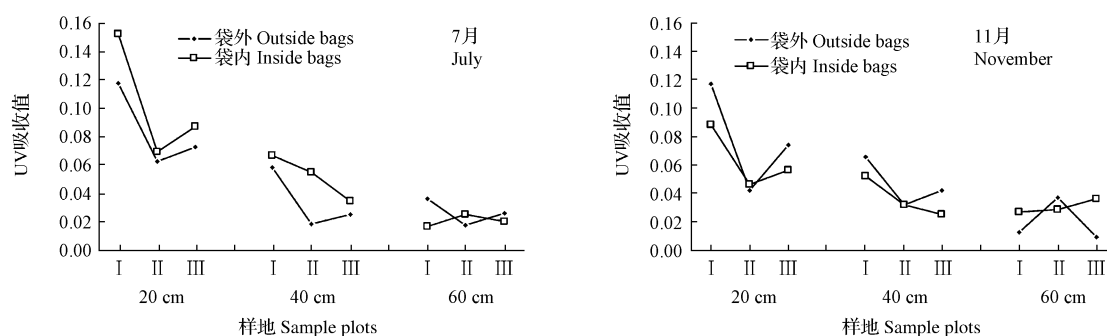


图4 袋内和袋外 UV 吸收值(280 nm)的差异

Fig. 4 The difference of UV-absorbance value between inside and outside bags(280 nm)

系的复杂化。在 DOC 的淋溶过程中有一部分被矿质土壤吸附,较深处 LDOC 存在另一来源。与土壤浅层相比,土壤深层 DOC 产出少消耗少,但能部分接受浅层的淋溶,在该试验中,60 cm 虽产出量少,但能接受较多来自上层淋溶迁移来的 DOC 及有机碎屑,LDOC 含量反而升高。DON 是 DOM 的另一成分,但与 DOC 的产生及迁移规律有区别。DON 的深度分异有 2 种不同的研究结果,Brian 等^[7]发现在森林砍伐后的样地随着 DOM 的向下移动,高 C/N 值的 DOM 成分从溶液中移除,暗示了 DON 成分较难被矿质土壤吸附,这一研究结果得到其它一些研究的证实^[8]。然而,Kalbitz 等^[9]报道了低 C/N 值的活性 DOM 成分被优先析出,DON 优先被矿质土壤吸附。从研究结果看,LDON 随深度变化并没有表现出一定规律,但与 LDOC 不同的是,60 cm 深度 LDON 并没有表现出高值,可能是由于 DON 优先被吸附造成淋溶 DON 的减少,但具体原因仍需探索。

LDOM 是决定实验室定义和实际 DOM 误差的关键,在该试验培养监测过程中,LDOC/DOC 值和 LDON/DON 值在 0.01~0.87 之间,其中 LDON 比率略高于 LDOC,支持了 DON 优先移除理论。LDOC/DOC 值和 LDON/DON 值同深度变化的关系分别与 LDOC 及 LDON 类似,表示前者大小主要决定于后者的含量,DOC 和 DON 含量越大,LDOC 和 LDON 所占比例就越

高。夏季土壤微生物量高,DOM 含量较大,同时 DOM 淋溶量也多,7 月分 LDOC 及 LDOC/DOC 值在浅层有低值表现,而高层则表现为高于 11 月对应值,分析其原因可能是因为夏季在降水、温度及微生物量较可观的条件下 LDOC 浅层通过淋溶和降解,其含量急剧减少,吸附于土壤中的 LDOC 含量反而小于冬季,深层由于较弱的降解并接受了上层 DOM 中的部分成分,含量大于冬季;LDON 及 LDON/DON 值表现出与前者相反的特点,原因在于 DON 较容易被土壤吸附,夏季更多的 DON 停留原地而不随水迁移,深层接受上层 DON 较少,LDON 含量反而小于 7 月。DOM 成分的随水迁移及受土壤吸附作用的差异造成了 LDOC 和 LDON 的季节性特点,夏季 DOM 产量大,但土壤水迁移活跃造成其某些成分的向下迁移并快速分解,DOM 中不同成分增长和削减程度的不同是 LDOC 和 LDON 季节性差异的根本原因。该研究中仍有不同于上文提到的特点出现,如样地 I 的 20 cm 深度 LDON 含量表现为 7 月<11 月,样地 III 的 20 cm 深度 LDOC/DOC 值在 7 月和 11 月差别不大,造成这种情况的原因在于夏季产出 DOM 量没有被淋溶量或分解量明显削弱,对应 DOM 成分仍表现为增加。

UV 吸收值和 DOC/DON 常被用来估计 DOM 的特性和组成,前者被作为芳香烃化合物含量的表征,高的 UV 吸收值表征 DOM 中高的芳香烃化合物的含量;后

者是反映 DOM 性质的一个指标,低 DOC/DON 值表征 DOM 的微生物可利用较高^[7]。该研究中袋内和袋外 2 个指标的差异反映了 LDOM 的特性,即高的 UV 吸收值和低的 DOC/DON 值,意味着 LDOM 包含较多的芳香烃成分,腐殖化程度较高。凌婉婷等^[10]总结前人研究发现 DOM 中高分子量组分含量越高,其疏水性成分越多,意味着疏水性成分分子量较高,与高芳香烃化合物含量取得一致。从研究结果来看,DOM 产生后一些芳香烃化合物迁移性较差,DON 先被移除出土壤溶液而使得这部分 DOC/DON 值较低,这同样与前人的研究结果取得一致^[9,11]。结合该研究结果,实际情况可能是高 UV 值的芳香烃成分尽管较难讲解,但易于被土壤吸附,在实验室分析过程中,这部分通过震荡离心从土壤颗粒中剥离下来,成为 DOM 的分析对象。与 DOM 中其它亲水性成分相比,LDOM 的低 DOC/DON 值和高 UV 吸收值特性在 7 月份表现的更为明显,说明这种特性受季节影响明显。

LDOC 和 LDON 对外界条件变化的反映较为敏感,在 7 月和 11 月,二者随深度变化都出现一定差异,如除个别样次外,LDOC 在 7 月表现为随深度增加递增,但在 11 月则表现为高-低-高的“V”形特点,LDON 含量随深度变化在 3 个样地共同点不多,没有明显规律可循。7 月和 11 月相比,LDOC 在各深度多表现为浅层 7 月<11 月,深层相反,LDON 表现出与 LDOC 相反的特点,表明二者对外界条件的响应并不相同。上述特点对于 LDOC/DOC 以及 LDON/DON 同样适用。LDOM 有高的 UV 吸收值和低的 DOC/DON 值,7 月较 11 月表现的更为显著。研究证明,LDOM 中不同成分在不同深度、不同季节表现出复杂的变化特点,实验室提取的与自然

环境下随水迁移的 DOM 不太可能表现出高相关。在进行相关研究时,特别是不同数据的对比时,DOM 提取方法的差异应受到足够重视。

参考文献

- [1] Zsolnay A. Dissolved humus in soil waters. In: Piccola, A. (Ed.). Humic Substances in Terrestrial Ecosystems[M]. Elsevier Amsterdam, 1996: 171-223.
- [2] 郭杏妹,吴宏海,王伟伟,等. 土壤溶解性有机质及其表面反应性的研究进展[J]. 生态科学, 2007, 26(1): 88-92.
- [3] 凌婉婷,高彦征,徐建民,等. 矿物对溶解性有机质及其不同组分的吸附作用[J]. 土壤学报, 2009, 46(4): 401-405.
- [4] Goertz H M. Technology development in coated fertilizers[M]. Workshop on controlled release fertilizer. Israel: Haifa Technion, 1993: 158-164.
- [5] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying[J]. Chemosphere, 1999, 38(1): 45-50.
- [6] Matthias M, Christine A, Frank H. Effective retention of litter-derived dissolved organic carbon in organic layers[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2009, 41: 1066-1074.
- [7] Brian D S, Robert B H, Thomas A T, et al. Changes in dissolved organic matter with depth suggest the potential for postharvest organic matter retention to increase subsurface soil carbon pools[J]. Forest Ecology and Management, 2009, 258: 2347-2352.
- [8] Kaiser K, Guggenberger G, Haumaier L, et al. Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by C-13-NMR and DRIFT spectroscopy[J]. European Journal of Soil Science, 1997, 48: 301-310.
- [9] Kalbitz K, Kaiser K. Contribution of dissolved organic matter to carbon storage in forest mineral soils[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2008(171): 52-60.
- [10] 凌婉婷,徐建民,高彦征,等. 溶解性有机质对土壤中有有机污染物环境行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, 15(2): 326-330.
- [11] Bernd M, Andrea B. Temperature effects on release and ecologically relevant properties of dissolved organic carbon in sterilized and biologically active soil samples[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2002, 34: 459-466.

Study on Characteristics of Non-migrating Compounds in Soil Dissolved Organic Matter

LV Hai-bo

(College of Chemistry and Life Science, Weinan Normal University, Weinan, Shaanxi 714000)

Abstract: Three plots at 20, 40, 60 cm were set in three acacia wood, non-migrating compounds(LDOM) was measured to explore the quantity and characteristics of it, a compact nylon bags filled by no-litter soil was buried in bottom of each hole by litter-mixed soil. The results showed that DOM distilled in experiment and those moved freely in natural ecosystem represent complicated differences, they were affected greatly by soil depths and environment; there were not obvious rule for the changes with depth of both Non-migrating organic carbon (LDOC) and Non-migrating organic nitrogen (LDON); LDOC was July<November in shallow layer, and July>November in deeper layer, LDON showed reverse trend; the ratios were 0.01~0.55 for LDOC/DOC and 0.05~0.87 for LDON/DON; LDOM suggested high UV-absorbance and low DOC/DON value.

Key words: dissolved organic matter; UV-absorbance value; non-migrating compounds