应 用 生 态 学 报 2015 年 5 月 第 26 卷 第 5 期
Chinese Journal of Applied Ecology, May 2015, **26**(5): 1289-1296

# 可溶性有机碳在土壤剖面淋溶过程中的分馏*

熊 丽[1,2] 杨玉盛[1,2] 万菁娟[1,2] 司友涛[1,2**]
([1]湿润亚热带山地生态国家重点实验室培育基地, 福州 350007; [2]福建师范大学地理科学学院, 福州 350007)

**摘 要** 选取中亚热带两种不同类型土壤为研究对象,采集 0~10、10~20、20~40、40~60、60~80、80~100 cm 土层土壤样品,提取米槠新近凋落物的可溶性有机碳(DOC)溶液为初始 DOC,研究其在土样中淋溶时的分馏现象和截留特征.结果表明:初始 DOC 在土柱中淋溶时,其浓度随深度增加呈逐层下降的趋势,而且化学结构更为简单,被土壤截留的 DOC 中主要是疏水性组分,但随着土层深度增加,亲水性 DOC 的截留量呈上升趋势;红外光谱显示含有芳环的疏水性物质最易被吸附,而烷烃和简单的碳水化合物则最有可能随土壤溶液进入下层土壤;由于到达下层土壤的 DOC 中易被吸附组分含量的减少,限制了其吸附能力的发挥,因此主要的吸附过程发生在40 cm 以上土层,表明 DOC 本身的化学性质比土壤性质更能影响其吸附行为;不同类型土壤的截留量具有显著差异,这与土壤黏粒和铁铝氧化物的含量呈显著正相关.

**关键词** 可溶性有机碳; 土柱; 淋溶; 吸附
**文章编号** 1001-9332(2015)05-1289-08 **中图分类号** S718.5 **文献标识码** A

**Fractionation of dissolved organic carbon along soil profiles during the leaching process.**

XIONG Li[1,2], YANG Yu-sheng[1,2], WAN Jing-juan[1,2], SI You-tao[1,2] ([1]*Cultivation Base of State Key Laboratory of Humid Subtropical Mountain Ecology*, *Fuzhou* 350007, *China*; [2]*School of Geographical Science*, *Fujian Normal University*, *Fuzhou* 350007, *China*). -*Chin. J. Appl. Ecol.*, 2015, **26**(5): 1289-1296.

**Abstract**: Two distinct soil types in mid-subtropical China were selected for soil sampling at the depth of 0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 cm for soil cores preparation. Dissolved organic carbon (DOC) extracted from recently fallen litters of *Castanopsis carlesii* with ultrapure water was leached through such soil cores to investigate the fractionation and retention pattern when migrating along the soil layers. The results showed the leachates out of deeper soil cores had lower concentrations and were chemically simpler, the hydrophobic pools contributed to the majority of the retention, but the proportion of retained hydrophilic materials gradually increased with the increasing soil depth. The infrared spectrum suggested that the hydrophobic materials containing aromatic rings could be easily absorbed by soils, but alkanes and simple carbohydrates would transport into subsoils with soil solution. Proportional decrease in the highly sorptive DOC restricted C sorption by subsoils, and thus the adsorption occurred mainly in 0-40 cm soil layers, suggesting that the chemical nature of DOC had a greater influence on sorption capacity of the soils than soil physicochemical properties. The retention amounts of DOC by different soil types differed significantly, which were significantly positively correlated with the contents of clay, iron and aluminum oxides.

**Key words**: dissolved organic carbon; soil core; leach; adsorption.

可溶性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)因其高度的流动性被认为是生物地球化学循环的关键组成部分,在生态系统内部或生态系统之间的碳循环和分配方面发挥着非常重要的作用,但 DOC 的迁移受到一系列物理化学和生物过程的调控作用.有研究表明,森林生态系统中土壤和 DOC 之间的吸附和解吸作用会影响到 DOC 在不同土壤分室中的存留和释放[1-2],这对土壤有机质的积累、地力的维

* 国家自然科学青年基金项目(31100467)、国家自然科学基金重点项目(31130013)、福建省自然科学青年基金项目(2011J05105)和福建师范大学优秀青年骨干教师培养基金项目(fjsdky20120080)资助.
** 通讯作者. E-mail: yt.si@fjnu.edu.cn
2014-05-13 收稿,2015-01-28 接受.

持等都有重要意义[3-4].

DOC 是含有小分子(如氨基酸、简单有机酸、小分子碳水化合物)和大分子(如各种腐殖物质有机物)的混合物[5],不同的分子量和化学结构决定了它们的亲水/疏水能力,以及与粘土矿物结合的能力.DOC 中的疏水性组分和芳香类物质会被土壤中的铁、铝氧化物/氢氧化物和粘土矿物优先吸附,而亲水性的小分子物质对土壤的亲和力则较弱[6-7];这种吸附特征会导致 DOC 在土壤剖面迁移过程中出现分馏现象[6,8],即化学结构更复杂的 DOC 组分会被上层土壤优先吸附和截留,而结构更简单的组分则会淋溶至更深的土层[8-9].虽然有研究表明,由于铁铝氧化物和黏粒含量的增加,下层土壤比上层土壤具有更强的吸附能力[10];但是迁移过程中 DOC 的分馏作用将使得上、下层土壤所接受的 DOC 化学组分不同,从而影响下层土壤对 DOC 吸附行为和固碳潜力的发挥.另一方面,土壤固有的有机碳含量和化学结构也会影响 DOC 在土壤中的存留[1,11].解吸就是亲和力强的 DOC 取代亲和力弱的 DOC 的过程,因此土壤固有的有机碳在一定程度上决定了解吸是否会发生以及发生的程度,并将进一步影响到输入底层土壤的 DOC 是新碳还是老碳[1].虽然,目前关于影响 DOC 吸附行为的研究较多[12-13],但主要集中在土壤性质方面,不仅得出的关键影响因素不一致[13-14],而且还忽略了迁移过程中 DOC 化学结构的改变对下层土壤吸附的影响.了解迁移过程中 DOC 的分馏作用对土壤吸附能力的影响以及 DOC 在整个土壤剖面(0~100 cm)迁移过程中的吸附特征,涉及到 DOC 和土壤性质的共同变化对土壤吸附行为的影响,对进一步了解底层土壤 DOC 的来源以及探究影响土壤吸附能力的关键因素等科学问题有着重要的意义.

因此,本文选取亚热带两种不同母岩发育的土壤为对象,通过米槠凋落物浸提得到的 DOC 溶液来进行逐层淋溶试验,模拟了 DOC 在 0~100 cm 土层中的迁移过程,并研究了 DOC 在土柱淋溶过程中的分馏特征及其对吸附的影响;同时由于过去研究中主要关注的是 DOC 浓度的变化[6],为了充分理解土壤有机碳积累和稳定的过程,加强 DOC 分子结构层面的研究十分必要,所以本文通过紫外、红外等光谱手段分析了淋溶过程中 DOC 化学结构的变化,以期为深入理解亚热带常绿阔叶林土壤的固碳潜力和有机碳循环等问题提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 土样采集

土壤样品取自福建省三明市的格氏栲(*Castanopsis kawakamii*)自然保护区(26°11′ N,117°28′ E)和宁化县天鹅洞群风景区(26°19′ N,116°49′ E),二者地处武夷山东南,戴云山脉西北,地貌均以低山丘陵为主,属中亚热带海洋季风气候,年均气温为 19 ℃,年均降水量分别为 1749 和 1688 mm.前者为细粒石英砂岩发育的红壤,厚度>1 m,海拔 315 m,坡向 NE 25°,坡度 35°,建群树种为米槠(*C. carlesii*);后者为石灰岩、砂岩等发育的红黄壤,厚度>1 m,海拔 540 m,坡向 NE 28°,坡度 31°,乔木层以丝栗栲(*C. rargesn*)为主.

### 1.2 土柱制备方法

在样地内布设 3 块 20 m×20 m 的固定标准地,于 2013 年 7 月 5 日在每个标准地中部地势相对平缓的地段去除表层的枯枝落叶后,通过挖剖面法,按 0~10、10~20、20~40、40~60、60~80、80~100 cm 土层取土.为避免样地破坏,每个标准地只取一个剖面,每个土层用环刀取 6 个重复土样,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 等[8]的方法并略作修改,每根土柱填土 151 g,土壤密度约为 1.20 $g \cdot cm^{-3}$;为了保证土柱内土壤紧实度的一致,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,各剖面的土壤独立进行试验.

### 1.3 初始 DOC 溶液的制备

于 2013 年 7 月 5 日在格氏栲自然保护区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[15],然后用玻璃纤维滤膜(0.45 μm)过滤,作为模拟淋溶的初始 DOC 溶液.

### 1.4 模拟逐层淋溶

在制备好的土柱的顶部和底部均铺一层玻璃丝,以保证 DOC 淋溶的均匀性并防止底部土壤的流失,将土柱放置于布氏漏斗上,然后用恒流泵以 2 $mL \cdot min^{-1}$的速度将新鲜制备的 DOC 溶液泵入土柱内,并用广口瓶收集滤出液.初始 DOC 溶液首先淋溶 0~10 cm 土层,淋溶完成后取出 50 mL 滤出液并

将其过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜后待测，其余的则继续淋溶 10~20 cm 的土层，以此类推，直至逐层淋溶完 80~100 cm.每个剖面用于淋溶试验的初始 DOC 溶液体积与 6 层土柱的土重之和保持 1∶1 的比例，即 906 mL.整个操作在 20 ℃下进行.

### 1.5　样品分析

pH 值用奥豪斯 STARTER 300 测定，水土比为 2.5∶1.土壤用 10%HCl 去除无机碳后进行有机碳含量的测定[16]，分析仪器为土壤元素分析仪（Vario MAX-1, Elementar）.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见《森林土壤分析方法》[17]，其中浸提液中 Al 的测定稍作修改，采用络天青比色法测定[18].

滤出液的 DOC 样品中取一部分采用总有机碳分析仪（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$^{-1}$）通过 XAD-8 树脂柱，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[14].

为了测定结果的可比性，用于紫外光谱测定的样品 DOC 浓度用超纯水稀释至 10 mg·L$^{-1}$，pH 值用稀 HCl 调为 2，然后用紫外-可见光分光度计（UV-2450，日本岛津）测定 250、254、365 nm 处的吸光度值.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，并压片进行红外光谱的测定，波段为 4000~400 cm$^{-1}$，分辨率 4 cm$^{-1}$，扫描次数为 32（Nicolet 5700）.

### 1.6　数据处理

液相$^1$H 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[19]，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[20].芳香性指数的计算公式如下：

$$AI = (100 \times UV_{254}) / (b \times DOC)$$

式中：AI 为芳香性指数（L·mg$^{-1}$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$^{-1}$）.

$E_2/E_3$ 可以反映 DOC 的平均分子量大小[21]，$E_2/E_3$ 值越高，说明 DOC 的平均分子量越小，其计算公式如下：

$$E_2/E_3 = UV_{250} / UV_{365}$$

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 截留量可用以下公式计算：

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

式中：$Q$ 为截留量（mg·kg$^{-1}$）；$C_0$、$C_1$ 分别为输入 DOC 和滤出液 DOC 的浓度（mg·L$^{-1}$）；$V_0$、$V_1$ 分别为输入 DOC 和滤出液 DOC 的体积（L）；$M$ 为土柱内的土壤质量（kg）.

采用最小显著差数法（LSD）进行同一类型土壤不同土层间基本理化性质差异的显著性检验，独立样本 $t$ 检验进行同一土层不同类型土壤间的理化性质差异的显著性检验（$\alpha = 0.05$）.各数据在分析前进行正态分布检验（Kolmogiriv-Smirnov 检验），不服从正态分布检验的先将数据进行对数转换使其通过检验后再进行统计分析.采用 SPSS 16.0 软件进行数据的统计分析，采用 Excel 2003 和 Origin 8.0 软件作图.图表中数据为平均值±标准差.

## 2　结果与分析

### 2.1　土壤和初始 DOC 的基本性质

由表1可以看出，红壤的pH值在4.33~4.53，

**表 1　不同类型土壤的主要理化性质**

**Table 1　Main chemical and physical properties of different types of soil**

| 土层 Soil layer (cm) | 红壤 Red soil | | | | | 红黄壤 Red yellow soil | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | pH | 土壤有机碳 Soil organic carbon (g·kg$^{-1}$) | 黏粒 Clay (%) | 游离态铁 $Fe_d$ (g·kg$^{-1}$) | 游离态铝 $Al_d$ (g·kg$^{-1}$) | pH | 土壤有机碳 Soil organic carbon (g·kg$^{-1}$) | 黏粒 Clay (%) | 游离态铁 $Fe_d$ (g·kg$^{-1}$) | 游离态铝 $Al_d$ (g·kg$^{-1}$) |
| 0~10 | 4.33±0.15aA | 28.24±2.04aA | 25.7±0.5aA | 23.94±0.18aA | 8.04±0.35aA | 4.64±0.11aA | 42.24±1.31aB | 19.2±1.5aB | 10.49±0.83aB | 1.44±0.12aB |
| 10~20 | 4.37±0.10aA | 15.27±1.28bA | 27.6±1.3aA | 26.53±1.32bA | 10.11±1.34abA | 4.73±0.09abB | 14.68±2.83bA | 21.1±2.1abB | 11.65±0.87aB | 1.48±0.12aB |
| 20~40 | 4.53±0.09aA | 6.58±0.80cA | 32.0±0.9bA | 29.79±0.75cA | 8.95±0.82aA | 4.71±0.12abA | 4.48±0.91cA | 22.9±3.1abB | 12.41±0.27abB | 1.60±0.04aB |
| 40~60 | 4.46±0.14aA | 3.14±0.68dA | 33.2±1.7bA | 30.14±1.24cA | 10.37±0.71abA | 4.88±0.14abB | 2.80±0.48dA | 23.9±3.2abB | 14.55±0.54bB | 1.72±0.07abB |
| 60~80 | 4.46±0.03aA | 2.44±0.21dA | 34.8±0.7bA | 31.34±1.08cdA | 9.79±1.02abA | 4.89±0.14abB | 2.57±0.35dA | 26.1±5.1abA | 17.38±1.39cB | 1.90±0.20bB |
| 80~100 | 4.41±0.23aA | 2.29±0.33dA | 34.8±2.2bA | 33.33±1.69dA | 11.02±0.51bA | 4.93±0.10bB | 2.54±0.26dA | 27.4±4.4bA | 18.52±2.31cB | 2.34±0.12cB |

同列不同小写字母表示同一土壤类型不同土层间差异显著，同行不同大写字母表示同一土层不同土壤类型间差异显著（$P<0.05$）Different small letters in the same column meant significant difference among different soil layers in the same soil type, and different capital letters in the same row meant significant difference among different soil types in the same soil layer at 0.05 level.

随土层深度增加无明显规律,而红黄壤的 pH 值则随土层深度增加基本呈逐渐上升的趋势,除 0~10 和20~40 cm土层外,红黄壤的 pH 值均显著高于红壤.两种土壤的有机碳含量均随土层深度的增加而下降,但红黄壤的降幅更大,而且在 0~10 cm 土层中,红黄壤的有机碳含量显著高于红壤.随着土层深度增加,两种土壤的黏粒含量均逐渐增加,并且各土层中红壤的黏粒含量均高于红黄壤,其中在 60 cm 以上土层中两种土壤间的差异达到显著水平.红壤中,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($Al_d$)的含量变化未表现出明显规律,但 80~100 cm 土层的含量显著高于 0~10 cm 土层;红黄壤中 $Fe_d$、$Al_d$含量虽然随着土层深度增加而增加,但各层中均显著低于红壤.

初始 DOC 溶液的浓度为(209.12±3.50) mg·L$^{-1}$,疏水性 DOC 组分所占比例为(80.5±0.5)%,pH 值为(5.57±0.21),芳香性指数为(1.73±0.08) L·mg$^{-1}$ C·m$^{-1}$,$E_2/E_3$值为(4.11±0.22).

**2.2 淋溶过程中 DOC 浓度和截留量的变化**

初始 DOC 在两种性质土壤的土柱中淋溶时,其浓度表现出明显不同的变化特征(图 1).在红壤中 DOC 浓度呈逐层下降的趋势,淋溶完 80~100 cm 土层后,DOC 浓度较初始 DOC 下降了 61.6%,其中最大下降幅度在 0~10 cm 土层,较初始 DOC 下降了 31.8%.DOC截留量也表现出逐层下降的特征,0~10 cm 土层中 DOC 截留量达到最高,为 494.51 mg C·kg$^{-1}$,占总截留量的比例为 54.1%,是 6 个土层平均截留量(152.23 mg C·kg$^{-1}$)的 3.3 倍.而在红黄壤中,初始 DOC 溶液经过 0~10 cm 土层后,其浓度反而上升 66.7%,达到 348.64 mg·L$^{-1}$,这是由于解吸的作用,继续淋溶 10 cm 以下土层浓度又逐渐降低.相应地,0~10 cm 土层 DOC 的净解吸量达到 756.99 mg C·kg$^{-1}$,之后随着土层深度增加截留量逐层下降,最大截留量出现在 10~20 cm 土层,为 750.66 mg·kg$^{-1}$,是 6 个土层平均截留量(127.22 mg C·kg$^{-1}$)的 5.9 倍,而且 80~100 cm 土层的截留量仅为 10~20 cm 土层的 7.0%.红壤的总截留量(913.35 mg C·kg$^{-1}$)显著高于红黄壤(763.33 mg C·kg$^{-1}$).

**2.3 不同土层滤出液和被截留 DOC 中的疏水性组分**

初始 DOC 在不同类型土壤的土柱中淋溶时,不同土层的滤出液中疏水性组分所占比例均随着土层深度增加而逐渐降低(图 2).在红壤和红黄壤中,80~100 cm 土层滤出液的 DOC 中疏水性组分所占比例分别为 60.7%和 61.9%,较初始 DOC 分别下降 24.6%和 23.1%,这表明土壤会优先吸附 DOC 中的疏水性组分,而亲水性 DOC 对土壤的亲和力更弱.被截留在红壤中的 DOC 中疏水性组分所占的比例随土层深度增加呈逐渐下降的趋势,80~100 cm

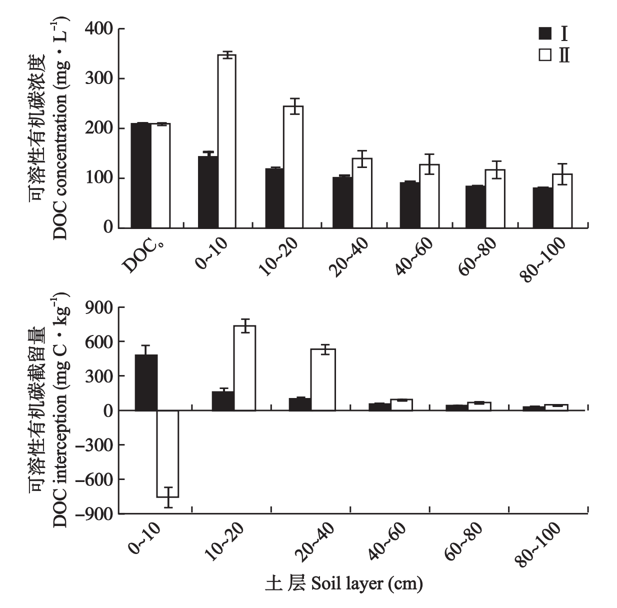


**图 1** 不同土层滤出液 DOC 浓度和 DOC 截留量

**Fig.1** DOC concentration of leachates and DOC interception of different soil layers.

$DOC_0$: 初始 DOC Initial DOC. Ⅰ: 红壤 Red soil; Ⅱ: 红黄壤 Red yellow soil. 下同 The same below.

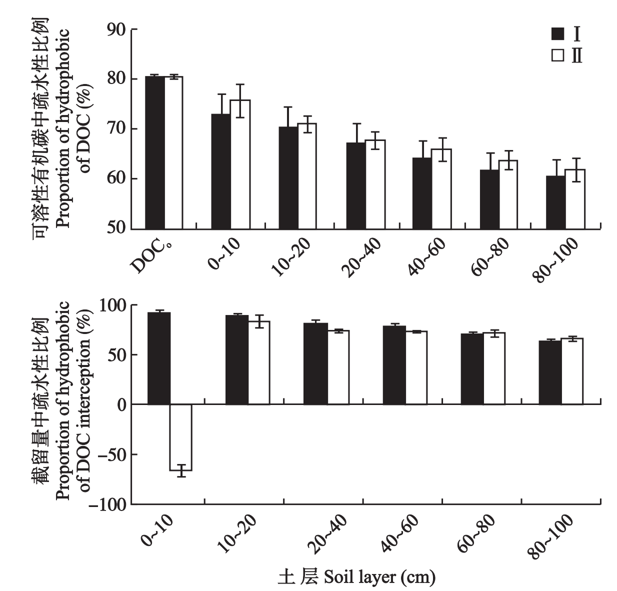


**图 2** 不同土层滤出液和 DOC 截留量中疏水性组分的比例

**Fig.2** Proportion of hydrophobic of leachates and DOC interception of different soil layers.

红黄壤 0~10 cm 土层中负值表示解吸的 DOC 中疏水性的比例 The negative number for the 0−10 cm soil layer of red yellow soil indicated the proportion of hydrophobic of desorbed DOC.

土层所截留的 DOC 中疏水性组分所占比例为 63.4%，而在 0~10 cm 土层中为 92.2%；在红黄壤的 0~10 cm 土层，虽然净解吸的 DOC 中疏水性组分的比例为 65.4%，但在 10 cm 以下土层被截留的 DOC 中，疏水性组分所占的比例则呈逐渐下降的趋势（83.7%~66.7%），这表明下层土壤对亲水性 DOC 的吸附能力有所增强.虽然红壤的总截留量显著高于红黄壤，但红壤总截留量中疏水性物质的比例（87.2%）低于红黄壤（91.6%），这也表明红壤的吸附能力更强，能吸附更多的亲水性物质.

**2.4**　淋溶过程中 DOC 化学结构的变化

初始 DOC 在两种类型土壤的土柱中淋溶时，滤出液的芳香化指数均随土层深度增加而逐渐下降（图 3）.在红壤和红黄壤中，80~100 cm 土层滤出液的芳香性指数较初始 DOC 溶液分别下降 82.6% 和 78.8%，最大下降幅度分别出现在 0~10 和 10~20 cm 土层，与 DOC 浓度的最大降幅一致.但在淋溶过程中，滤出液的 $E_2/E_3$ 均随着土层深度增加而增大，

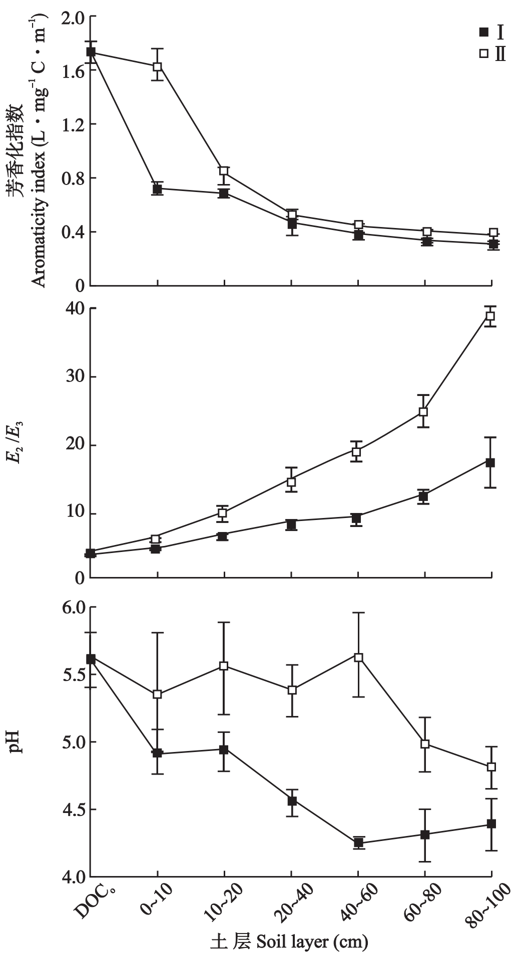


图 3　不同土层滤出液 DOC 的芳香性指数、$E_2/E_3$、pH 值

**Fig.3**　Aromaticity index, $E_2/E_3$ and pH of DOC leachates from different soil layers.

淋溶完 80~100 cm 土层后，与初始 DOC 相比，分别增大 4.3 和 9.6 倍，说明初始 DOC 进入土壤后，在向下迁移过程中芳香类大分子物质的含量逐渐减少，DOC 中较小分子量的物质含量有所增加.滤出液的 pH 值基本呈下降的趋势，但在红壤中的下降程度更为明显.

**2.5**　淋溶过程中 DOC 的红外光谱特征

如图 4 所示，初始 DOC 的红外光谱在 3418 $cm^{-1}$附近大而宽的吸收峰是 H 键键合的-OH 的伸缩振动的特征吸收[11]，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）[21]和 618 $cm^{-1}$（苯环 C-H 弯曲振动）[22]处 2 个强吸收峰可以表明芳香类物质的存在；2928 $cm^{-1}$的弱吸收是烷烃类物质的 C-H 伸缩振动的表现[23]，这个峰与 1388 处的较强吸收（甲基 C-H 的弯曲振动）的共同存在[24]，表明了初始 DOC 溶液中含有烷烃类物质；1121 $cm^{-1}$对应于 C-O 伸缩振动的频率[22].

在红壤的淋溶过程中，初始 DOC 经过 0~10 cm 土层后，所有吸收峰都变宽，3525~3012 $cm^{-1}$的钝而宽的峰表明缔合 OH 的数量有所增加[22]，1720~1612 $cm^{-1}$的宽吸收峰表明羰基的存在[11]，结合 1151~1025 $cm^{-1}$显现的 C-O 单键数量的增加[7]，可以断定羧酸和酯类物质被淋溶到了 0~10 cm 土层的淋滤液中；同时，初始 DOC 中 1386 $cm^{-1}$处的甲基吸收在该层淋滤液中消失，这是因为含甲基的物质

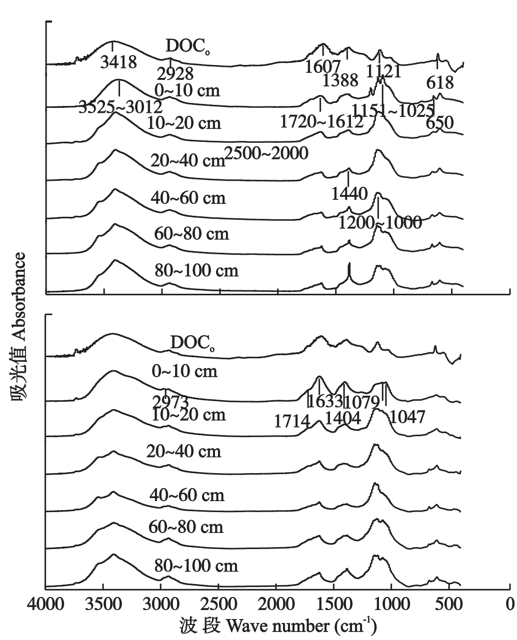


图 4　淋溶过程中不同土层滤出液的红外光谱图

**Fig.4**　Infrared spectra of leachates from different soil layers.

比其他烷基更容易被吸附.10~20 cm 土层淋滤液的 DOC 与 0~10 cm 土层相似,只是 2500~2000 $cm^{-1}$有一些不饱和烃的弱吸收[25],在 650 $cm^{-1}$左右对应着这些不饱和烃的弯曲振动[22];同时,醇、酚类物质略有增加.20~40 cm 土层的 DOC 在 3413 $cm^{-1}$附近吸收变窄,1718 $cm^{-1}$处羰基的吸收变得相当明显,同时 1440 和 1128 $cm^{-1}$处的稍宽吸收的比例增大,表明酯、酚类物质增加,而 1718 $cm^{-1}$则是芳香酯[26].40~60 cm土层淋滤液的 DOC 结构中醇、酚类继续增加,表现为>3000 $cm^{-1}$和 1200~1000 $cm^{-1}$的宽吸收峰,同时 2242 和 2119 $cm^{-1}$的强度略有增加,这表明含有叁键物质的存在[27],这与 650 $cm^{-1}$附近的吸收峰吻合.60~80 cm 土层的吸附能力在红外谱图中表现明显,与 40~60 cm 土层的 DOC 相比,每个吸收峰都变得更尖锐,这是由于醇类物质增加,但酚类物质减少.经过 80~100 cm 土层后,羰基和酯中 C-O 单键的吸收基本不见,相反 1382 $cm^{-1}$处烷基的吸收强而尖锐,这一方面说明底层土壤对酸、酯的吸附能力很强,另一方面说明烷烃类物质确实不容易被土壤吸附.

在红黄壤的淋溶过程中,经过 0~10 cm 土层后,出现了 2973 $cm^{-1}$的小峰,表明饱和烷烃的量增加;1606 $cm^{-1}$向 1633 $cm^{-1}$移动,并且有 1714 $cm^{-1}$的微弱肩峰,1386 $cm^{-1}$移动到 1404 $cm^{-1}$,这两处的变化表明羧酸盐类的增加[22];1116 $cm^{-1}$变为 1079 和 1047 $cm^{-1}$2 个小峰,这是醇类物质的吸收[23].淋溶完 10~20 cm 土层后,醇、酚等小分子的比例继续增加,1718 $cm^{-1}$处有微弱的吸收,表明酯类物质被淋溶出来.20~40 cm 土层淋滤液中,不仅饱和烷烃的吸收比例明显增加,而且羰基和 C-O 单键的吸收较 10~20 cm 土层的淋滤液也更明显,这是由酯类物质的比例继续上升引起的.40~60 cm 土层淋滤液中 DOC 烷基的比例开始下降,羰基的吸收较上层淋滤液有所减弱,表明了其吸附能力较强,但是醇、酚类的小分子含量增加了.经过 60~80 cm 土层后,最大的变化是甲基和亚甲基的比例增加,经过 80~100 cm 土层后,溶液的组成变得简单,主要为烷烃、羧酸盐和可溶性醇类.

## 3 讨 论

DOC 分解试验表明,微生物呼吸是非常缓慢的过程并且对淋溶过程中的 DOC 影响非常小[28],因此本研究中 DOC 在土壤中的迁移主要是受一些物理化学过程的控制.由于 DOC 化学组分和土壤性质的不同,它在不同土层中表现出不同的吸附/解吸特征或者分馏现象;这不仅表现在数量上,更体现在质量上.

DOC 在不同性质土壤中淋溶时,其浓度基本呈逐层下降的趋势,而且被截留的主要是疏水性组分(红壤和红黄壤中的比例分别为 87.2%和 91.6%)和芳香类物质.通过红外光谱分析发现,含有芳环的物质最容易被吸附,这应该是疏水性物质的主要成分;羧酸和羧酸盐类物质的吸附能力也较强,因为羧基可以和矿物黏粒表面发生配体交换作用;而烷烃和简单的碳水化合物则会随土壤溶液进入底层土壤,这表明疏水性大分子物质和芳香化合物对土壤具有更强的亲和力,这与多数研究一致[1-2,7].

在红黄壤的 0~10 cm 土层中出现了净解吸现象,导致滤出液中 DOC 浓度增大,增加的部分来自于土壤.研究发现,尽管该层出现了净解吸,但其滤出液的化学结构更为简单,表现为亲水性组分含量增加和芳香化指数下降.这是由于新鲜输入的 DOC 中疏水性组分和芳香类化合物的含量较高,具有较强的吸附能力,它能置换出土壤中原有的吸附能力较弱的物质如微生物的代谢产物(红外光谱也表明,淋溶完该层后滤出液中饱和烷烃含量有所增加),这说明取代吸附是导致解吸的主要动力.近年的研究表明,森林表层的 DOC 含有更小的放射性碳年龄(其组成主要是新近的光合产物),而底层土壤 DOC 却含有更大的放射性碳年龄,表明其含有更老的碳[29],取代吸附合理地解释了这种现象.新近的疏水性 C 源与土壤中已吸附的亲水性老碳相交换,并使其随土壤溶液迁移至更深的土层,这可能是底层 DOC 的重要来源.Kaiser 等[6]也曾报道,吸附能力更强的疏水性碳有可能取代先前被吸附的老碳.

在红壤和红黄壤中,被截留的 C 占土壤有机碳的比例分别为 1.7%和 1.2%,因此 DOC 随土壤水分下渗被土壤吸附是土壤固碳的重要过程;研究表明,林地 0~100 cm 土层有 20%的碳是 DOC 运移和固定所造成的[30].但不同性质土壤的固碳潜力存在显著的差异,这与多种因素相关.研究表明,土壤黏粒和铁铝氧化物是土壤中有效的吸附剂,它们含量的多寡与土壤的吸附能力呈正相关,而有机碳的含量与土壤的吸附能力则呈负相关[31-33].在红壤中,各土层黏粒和铁铝氧化物的含量均显著高于红黄壤,这为 DOC 的吸附提供了巨大的表面积和更多的吸附位点,因此红壤 0~100 cm 土层中的 DOC 截留量显著高于红黄壤.两种土壤 0~100 cm 土层内的黏

粒、游离态铁和铝以及有机碳的含量与总截留量的相关系数分别为 0.804、0.709、0.638 和 0.414，除了有机碳外，其他土壤性质与 1 m 土层内的总截留量的线性关系均达到了显著水平.表明不同的土壤性质，特别是黏粒和铁铝氧化物的含量会显著影响到 DOC 在土壤剖面迁移过程中的截留量和土壤的固碳能力.这与 Scott 等[1]的研究相反，其研究表明 DOC 在不同类型土壤中(0~50 cm)迁移时，DOC 的截留量不会产生显著差异，这可能与所选取土壤的性质和试验方法有关.Scott 等[1]所选取的土壤不仅黏粒和铁铝氧化物含量的差异小于本研究，并且是通过采集原状土柱在饱和流下进行试验的，这增加了溶液的运移速度，抑制了吸附作用的进行.本研究采用风干土再填充的土柱在非饱和流下进行试验，这更有利于吸附/解吸附作用的进行和 DOC 的截留，也更能反映淋溶过程中 DOC 的化学性质[1,34].

本研究发现，红壤 0~40 cm 土层中所截留的 DOC 占总截留量的 84.0%，红黄壤中这一比例为 70.2%，而且有 86.8%和 76.7%的疏水性 DOC 也截留在 0~40 cm 土层中，这表明 DOC 在土壤淋溶过程中大部分的吸附过程发生在 40 cm 以上土层.芳香性指数也表现出类似的结果，DOC 的芳香性指数在红壤和红黄壤的 0~40 cm 土层中降幅占 0~100 cm 土层的 89.5%和 87.2%，这是土壤选择性吸附的结果.初始 DOC 在土壤中迁移时，由于上层土壤中的铁铝氧化物和粘土矿物能优先吸附 DOC 中的疏水性和芳香性大分子物质，并且使一些已被吸附的亲水性物质通过取代吸附进入到溶液中，使得到达下层土壤的 DOC 中易被吸附组分含量减少.红壤和红黄壤中，淋溶完 40 cm 土层的滤出液中亲水性 DOC 的比例分别为 32.9%和 32.3%，显著高于初始 DOC 中亲水性组分的含量，这降低了 DOC 对土壤的亲和力.因此，尽管 40 cm 以下土层中有机碳含量低，黏粒和铁铝氧化物含量高，未被占据的吸附位点较多，具有较强的吸附能力，但是 DOC 在运移过程中由于分馏作用导致其化学性质的改变，限制了下层土壤吸附能力的发挥，所以 40 cm 以下土层截留了更少的 DOC；这表明 DOC 本身的化学性质比土壤性质更能影响其在土壤中运移时的吸附行为.土壤截留的 DOC 中亲水性组分所占的比例随着土层深度增加而基本呈上升的趋势也证明了这一点.红壤和红黄壤中，80~100 cm 土层截留的 DOC 中亲水性组分的比例分别为 36.6%和 33.3%，而在红壤的 0~10 cm 和红黄壤的 10~20 cm 土层中则分别为 7.8%和 16.2%，这表明下层土壤吸附了更多的亲水性 DOC，这是 DOC 中疏水性组分和亲水性组分竞争吸附位点的结果.上层土壤中不仅有机碳含量高，黏粒、铁铝氧化物含量低，有效吸附位点较少，而且所接受的 DOC 中疏水性组分的比例也较高，因此疏水性 DOC 迅速抢占了剩余的吸附位点；但在下层土壤中不仅未被占据的吸附位点较多，而且由于上层土壤的逐层分馏作用，使得到达下层的 DOC 中亲水性比例增加，亲水性 DOC 占总截留量的比例随土层深度增加呈逐渐上升的趋势.Kaiser 等[14]的报道也表明，在吸附位点有限的情况下，疏水性 DOC 会限制亲水性 DOC 的吸附.

限于技术条件，本研究还不能量化淋溶对底层土壤有机碳的贡献，在以后的研究中，应结合标记技术明确在更长时间尺度上凋落物 C 源对矿质土壤碳库的贡献及其在深层土壤有机碳循环中的作用.

## 参考文献


[1] Scott EE, Rothstein DE. The dynamic exchange of dissolved organic matter percolating through six diverse soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, **69**: 83-92

[2] Yang Y-S (杨玉盛), Guo J-F (郭剑芬), Chen G-S (陈光水), *et al*. Origin, property and flux of dissolved organic matter in forest ecosystems. *Acta Ecologica Sinica* (生态学报), 2003, **23**(3): 547-558 (in Chinese)

[3] Neff JC, Asner GP. Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystems: Synthesis and a model. *Ecosystems*, 2001, **4**: 29-48

[4] Kalbitz K, Schwesig D, Rethemeyer J, *et al*. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, **37**: 1319-1331

[5] Zhan X-H (占新华), Cui C-H (崔春红), Lu Y-Y (卢燕宇), *et al*. Vertical fractionation of dissolved organic matter in soil profile under water-dry cultivation. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2004, **15**(6): 1025-1029 (in Chinese)

[6] Kaiser K, Kalbitz K. Cycling downwards-dissolved organic matter in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, **52**: 29-32

[7] Oren A, Chefetz B. Sorptive and desorptive fractionation of dissolved organic matter by mineral soil matrices. *Journal of Environmental Quality*, 2012, **41**: 526-533

[8] Guo M, Chorover J. Transport and fractionation of dissolved organic matter in soil columns. *Soil Science*, 2003, **168**: 108-118

[9] Guggenberger G, Kaiser K, Zech W. Mobilization and immobilization of dissolved organic matter in forest soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 1998, **161**: 401-408

[10] Yu Y-C (俞元春), He S (何　晟), Li B-K (李炳凯), *et al*. The dissolved organic carbon (DOC) ad-

sorption and its influence factor on the soil of Chinese fir plantation. *Journal of Nanjing Forestry University* (Natural Science)(南京林业大学学报: 自然科学版), 2005, **29**(2): 15-18 (in Chinese)

[11] Kothawala DN, Roehm C, Blodau C, *et al*. Selective adsorption of dissolved organic matter to mineral soils. *Geoderma*, 2012, **189**: 334-342

[12] Han C-W (韩成卫), Li Z-P (李忠佩), Liu L (刘丽), *et al*. Adsorption of dissolved organic carbon on paddy soils of subtropical China. *Acta Ecologica Sinica* (生态学报), 2008, **28**(1): 445-451 (in Chinese)

[13] Kothawala DN, Moore TR, Hendershot WH. Soil properties controlling the adsorption of dissolved organic carbon to mineral soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, **73**: 1831-1842

[14] Kaiser K, Guggenberger G, Zech W. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma*, 1996, **74**: 281-303

[15] Cleveland CC, Wieder WR, Reed SC, *et al*. Experimental drought in a tropical rain forest increases soil carbon dioxide losses to the atmosphere. *Ecology*, 2010, **91**: 2313-2323

[16] Kaiser KG, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, 2000, **31**: 711-725

[17] Zhang W-R (张万儒), Yang G-Y (杨光滢), Tu X-N (屠星南), *et al*. Forest Soil Analysis Methods. Beijing: China Standards Press, 2000 (in Chinese)

[18] Xie H-B (谢宏斌), Liu J-X (刘建湘), Qiu C-L (邱昌莲). Improvement of determination aluminum in water by chrome azurol S spectrophotometry. *Journal of Environment and Health* (环境与健康杂志), 2002, **19**(3): 265-266 (in Chinese)

[19] Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D, *et al*. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, 2003, **113**: 273-291

[20] Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, *et al*. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**: 4702-4708

[21] Peuravuori J, Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 1997, **337**: 133-149

[22] Huang Z-C (黄泽春), Chen T-B (陈同斌), Lei M (雷 梅). Environmental effects of dissolved organic matters in terrestrial ecosystems: A review. *Acta Ecologica Sinica* (生态学报), 2002, **22**(2): 259-269 (in Chinese)

[23] Zhan X-H (占新华), Zhou L-X (周立祥), Yang H (杨 红), *et al*. Infrared spectroscopy of DOM-PAHs complexes. *Acta Pedologica Sinica* (土壤学报), 2007, **44**(1): 47-53 (in Chinese)

[24] Zhang YL, Sun CX, Chen ZH, *et al*. Analysis of soil humus and components after 26 years' fertilization by infrared spectroscopy method. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**: 1210-1213

[25] Gressel N, McGrath AE, McColl JG, *et al*. Spectroscopy of aqueous extracts of forest litter. Ⅰ. Suitability of methods. *Soil Science Society of America Journal*, 1995, **59**: 1715-1723

[26] Kaiser K, Guggenberger G, Haumaier L, *et al*. Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by $^{13}$C-NMR and DRIFT spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, 1997, **48**: 301-310

[27] Wu Y-H (伍越寰), Li W-C (李伟昶), Shen X-M (沈晓明). Organic Chemistry. Revised Ed. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2002 (in Chinese)

[28] Jandl R, Sollins P. Water-extractable soil carbon in relation to the belowground carbon cycle. *Biology and Fertility of Soils*, 1997, **25**: 196-201

[29] Fröberg M, Hanson PJ, Trumbore SE, *et al*. Flux of carbon from $^{14}$C-enriched leaf litter throughout a forest soil mesocosm. *Geoderma*, 2009, **149**: 181-188

[30] Sanderman J, Amundson R. A comparative study of dissolved organic carbon transport and stabilization in California forest and grassland soils. *Biogeochemistry*, 2008, **89**: 309-327

[31] Kothawala DN, Moore TR, Hendershot WH. Soil properties controlling the adsorption of dissolved organic carbon to mineral soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, **73**: 1831-1842

[32] Davis JA. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, **46**: 2381-2393

[33] Tipping E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, **45**: 191-199

[34] Qualls RG. Comparison of the behavior of soluble organic and inorganic nutrients in forest soils. *Forest Ecology and Management*, 2000, **138**: 29-50

**作者简介** 熊 丽,男,1989 年生,硕士研究生. 主要从事森林土壤碳氮循环研究. E-mail: 1326765030@qq.com

**责任编辑** 孙 菊