

紫色土可溶性有机碳的吸附-解吸特征

李太魁^{1,2,3}, 王小国¹, 朱 波^{1*}

(1.中国科学院成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041; 2.河南省农业科学院植物营养与资源环境研究所, 郑州 450002; 3.中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要:选择代表性的酸性、中性和石灰性紫色土为实验材料,采用平衡吸附和动力学吸附法研究了紫色土对可溶性有机碳(DOC)的吸附-解吸特征,分析了土壤理化性质与 DOC 吸附量之间的关系。结果表明,紫色土对 DOC 的吸附容量呈以下顺序:酸性紫色土>中性紫色土>石灰性紫色土。石灰性紫色土对 DOC 的解吸率明显高于酸性、中性紫色土,其迁移淋失问题值得重视。紫色土对 DOC 的吸附过程包括快速吸附和慢速吸附 2 个阶段,0~0.5 h 内吸附速率最大,随后吸附速率逐渐减小,4~6 h 内基本达到吸附平衡。土壤 pH 值、有机质、粘粒和活性铁铝氧化物含量是影响土壤 DOC 吸附量与解吸率的重要因素。通径分析表明,土壤理化性质对 DOC 吸附量的直接作用系数大小顺序为活性铝含量>土壤 pH 值>有机质,对 DOC 解吸率的直接作用系数大小顺序为活性铁含量>粘粒>有机质。多元线性回归模型能较好地预测土壤对 DOC 的吸附及解吸的变化。

关键词:紫色土;可溶性有机碳(DOC);吸附;解吸;活性铝;活性铁

中图分类号:S153.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)04-0721-07

Adsorption and Desorption Characteristics of Dissolved Organic Carbon(DOC) on the Purple Soils

LI Tai-kui^{1,2,3}, WANG Xiao-guo¹, ZHU Bo^{1*}

(1.Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2.Institute of Plant Nutrition, Agricultural Resources and Environmental Science, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China; 3.Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The representative acidic, neutral and calcareous purple soils were collected in the hilly area of the central Sichuan Basin. Adsorption-desorption characteristics of dissolved organic carbon(DOC) by the purple soils were studied with the batch equilibrium technique. There were markedly differences of DOC adsorption between the 3 kinds of purple soils, with the adsorption capacities in the following sequence: acidic purple soils> neutral purple soils>calcareous purple soils. The desorption rate of DOC of calcareous purple soils was higher than that of other purple soils. The DOC adsorption kinetics of the purple soils could be divided into the two stages:fast(first 0.5 h) and slow reactions(after 4~6 h). The pH, clay, active iron and aluminum oxides and soil organic matter contents influenced DOC adsorption-desorption characteristics significantly. The results of path analysis indicated that the direct affecting coefficients of soil physical and chemical factors on DOC adsorption capacities were in the following order:active aluminum oxides>pH>soil organic matter; the direct acting coefficients on DOC desorption rate were in the following order:active iron oxides>clay content>soil organic matter. The multiple linear regression models could be used for simulation for DOC adsorption and desorption rate.

Keywords: purple soil; dissolved organic carbon(DOC); sorption; desorption; active iron oxides; active aluminum oxides

可溶性有机碳(DOC)是土壤有机碳最活跃的部分,对于调节土壤阳离子淋洗、矿物风化、土壤微

生物活动以及其他土壤化学、物理和生物学过程具有重要意义,在一定程度上有促进重金属和污染物转移的作用^[1-2]。土壤的吸附性能是土壤的重要特征之一,它不仅与土壤的肥力密切相关,还与元素在土壤中的行为有密切关系。DOC 在土壤中的吸附行为及其释放特性直接影响到 DOC 及元素在土壤-水系统中的迁移和行为^[3-4]。因此,研究土壤对 DOC 的吸附-解吸

收稿日期:2011-09-05

基金项目:国家自然科学基金项目(40901134);国家水体污染控制与治理科技重大专项课题(2009ZX07104-002)

作者简介:李太魁(1978—),男,河南鹤壁人,博士研究生,主要从事环境土壤学方向的研究。E-mail:taikuilee@163.com

* 通讯作者:朱 波 E-mail:bzhu@imde.ac.cn

特征及规律,对于控制土壤 DOC 迁移损失和保护下游水环境具有重要意义。

土壤和土壤溶液中的诸多物理化学性质会影响土壤对 DOC 的吸附,通常认为土壤矿质层吸附 DOC 机制有阴离子吸附、配位体交换、阳离子桥、氢键、范德华力和物理吸附等,吸附 DOC 的物质包括铁、铝的氧化物和氢氧化物、层状硅酸盐如高岭石、蒙脱石等^[5]。研究发现,DOC 吸附特性与土壤性质如 pH、有机质、粘粒含量和表面积等因素有关^[6-7]。Kothawala 研究表明,含氧化物较多、pH 较低的土壤对 DOC 吸附较强,其中约有 60%左右的 DOC 被铁铝氧化物吸附^[20]。俞元春研究发现,pH 5.0 时土壤对 DOC 的吸附最强,在 pH 7.0 时的吸附最弱^[21]。韩成卫研究发现粘粒含量和有机质是影响土壤 DOC 吸附量的重要因素,随着粘粒含量的增加,有机质含量的降低,DOC 的吸附量增大^[13]。已有的研究主要集中在陆地生态系统中的森林土壤中^[8-9],而紫色土农田土壤的研究开展较少。紫色土是长江上游极为重要的耕地资源,集中分布在四川省与重庆市(三峡库区),仅四川盆地达 16 万 km²。紫色土是在频繁的风化-侵蚀作用下形成的非地带性土壤,有酸性、中性和石灰性紫色土 3 个亚类^[10],酸性紫色土主要分布在盆地南部的浅丘地带,中性紫色土主要分布在盆地东部的平行岭谷区,石灰性紫色土主要分布在盆地中部的浅丘和深丘地区。土壤的酸碱性直接影响土壤 CaCO₃ 和活性 Fe/Al 的含量,进而影响土壤对 DOC 的吸附和保留特性,同时,理化性质的差异导致土壤对 DOC 的吸附、解吸特征的不同。鉴于此,本文选择了紫色土丘陵区广泛分布且具有代表性的酸性、中性和石灰性紫色土,对紫色土的 DOC 吸附-解吸行为进行初步研究,旨在查明紫色土 DOC 迁移与固持的影响机制,为了解农田生态系统的 DOC 的行为特性和控制 DOC 迁移提供有益的数据。

1 实验材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为酸性、中性和石灰性紫色土。酸性紫色土采自四川盆地南部的乐山市五通桥区新云乡,中性紫色土采自平行岭谷区的重庆市北碚区槽上乡,石灰性紫色土采自绵阳市盐亭县林山乡。所采集的土壤样品代表了四川盆地 3 种典型酸碱度的紫色土,样地坡度在 5°~15°之间,小麦-玉米轮作,采样时间为 2010 年 4 月。土样用塑料袋封装后带回实验室,去除其中可见的植物根系和石块,风干、碾磨、过 2 mm

筛,混匀待用。

1.2 土壤理化性质的测定

用 pH 计(Handlab muti-12)测定土壤 pH 值(水土比 2.5:1);根据 Stokes 定律用比重法测定颗粒组成:粘粒≤0.002 mm,0.002 mm<粉粒≤0.05 mm,0.05 mm<砂粒≤2 mm;采用中和滴定法测定 CaCO₃ 含量;用重铬酸钾法稀释热法测定有机质含量;高氯酸消化法测总磷;0.2 mol·L⁻¹ 草酸-草酸铵缓冲液(pH 3.0~3.2)提取和测定土壤中活性铁铝氧化物(Fe-ox、Al-ox)含量。每个理化指标测 3 个重复。具体测定方法和步骤参见《土壤农业化学分析方法》^[11]。

1.3 DOC 的制备

供试有机肥采自盐亭县林山乡附近农村的新鲜猪粪,新鲜猪粪用去离子水提取,提取液与有机肥的比例约为 10:1,恒温(25℃)振荡 1 h 后,3 500 r·min⁻¹ 离心 20 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,滤液中的有机物即为 DOC。用流动分析仪(德国 BRAN+LUEBBE)测定滤液中 DOC 的浓度,稀释成不同浓度后于 4℃冰箱中保存备用(加入几滴浓硫酸,储存 4℃冰箱中,不超过 1 周)。

1.4 DOC 的等温吸附试验

使用液稀释成浓度梯度为 0、5、10、20、40、60 mg·L⁻¹ 的 DOC 溶液,称取 5.0 g 过 2 mm 筛的风干土样,置于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 不同浓度的 DOC 溶液,每管加入适量 NaN₃ 溶液抑制微生物活性。在(25±1)℃下振荡 5 h 后(预备试验证明已达吸附平衡),3 500 r·min⁻¹ 离心 20 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,过滤后测定滤液 DOC 浓度。根据 DOC 的添加量与平衡液中 DOC 的含量之差,扣除空白,计算土壤对 DOC 的吸附量。

1.5 DOC 的等温解吸试验

在上述 DOC 吸附试验后的土壤中,加入 25 mL 去离子水和适量 NaN₃ 溶液,在(25±1)℃下振荡 5 h 后离心,过滤(0.45 μm 滤膜),测定滤液 DOC 含量,即为土壤对所吸附 DOC 的解吸量。所有试验均在相同条件下做 3 次重复。

1.6 DOC 吸附动力学试验

称取 5.0 g 风干的供试土壤,置于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 DOC 溶液,每管加入适量 NaN₃ 溶液抑制微生物活性。在(25±1)℃下,按照拟定的时间,分别振荡 0.15、0.3、0.5、1、2、4、6、8 h 后取样,离心 20 min,过 0.45 μm 滤膜后,测定平衡液中的 DOC 的浓度,计算 DOC 吸附量。所有试验均

在相同条件下,做 3 次重复。

1.7 数据处理分析

土壤对 DOC 的吸附量 $Q(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ 可用下面公式计算:

$$Q=(C_1+C_0-C)\times V/m$$

式中: Q 为吸附量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_1 为初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C 为吸附平衡时浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_0 为初始浓度为, $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 吸附平衡时的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL ; m 为吸附剂质量, g 。

土壤对 DOC 的解吸量 $Q(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ 可用下面公式计算:

$$Q=C\times V/m$$

式中: Q 为解吸量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C 为解吸后滤液 DOC 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL ; m 为吸附剂质量, g 。

土壤对 DOC 的等温吸附方程采用原始物质吸附等温线(IM isotherm)方程^[12],其表达式为:

$$Y=kX-b$$

式中: Y 为土壤吸附或释放的 DOC, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; k 为回归系数(土-水体系中被土壤吸附 DOC 所占比例,该值常在 0~1 之间); b 为截距(无 DOC 加入时土壤释放的 DOC 量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); X 为土-水体系中以土壤质量为基础的初始 DOC 浓度, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

试验数据用 Excel 2003、SPSS 16.0 和 DPS 软件进行方差分析、多重比较、相关分析及通径分析。

2 结果与分析

2.1 土壤理化性质

表 1 列出了供试土壤的基本理化性质。土壤 pH

范围在 5.28~8.68 之间,分别代表了酸性、中性和石灰性紫色土;有机质含量分别为 15.36、17.35、18.16 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;总磷含量分别为 0.72、2.21、0.19 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;砂粒、粉粒和粘粒的含量分别为 28.7%~60.9%、17.7%~50.6%和 20.7%~23.8%;活性铁、铝氧化物含量分别为 203.41~524.85 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 262.55~363.44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。多重比较结果表明,不同土壤的理化性质差异明显。

2.2 紫色土对 DOC 的等温吸附特征

表 2 为原始物质吸附等温方程拟合的不同紫色土对 DOC 的吸附参数。方程表明,随着加入 DOC 初始浓度的增加,吸附平衡后土壤的 DOC 单位吸附量线性增加。土壤的 DOC 吸附量都与平衡前加入的 DOC 量呈极显著的线性关系。而且在研究的浓度范围内,土壤对 DOC 的吸附量还在增加,说明土壤的吸附点位尚未达到饱和。

吸附等温方程中的斜率 k (物质在土壤和溶液之间的分配系数)反映了吸附亲和力的大小, k 值越大,表示土壤吸附 DOC 的能力越强。由表 2 可知,3 种紫色土 DOC 吸附能力的大小顺序为酸性>中性>石灰性紫色土。由 t 检验可知,不同 pH 的旱地土壤对 DOC 的吸附量存在显著差异($P<0.05$, $n=9$)。

2.3 紫色土对 DOC 的等温解吸特征

外源 DOC 被土壤吸附后,在适当的条件下又能够解吸到土壤溶液中。土壤对所吸附 DOC 的解吸性质常用等温吸附-解吸试验中解吸量和吸附量之间的关系曲线来描述,表 3 列出了土壤 DOC 的解吸量和吸附量之间的回归方程及相关系数。结果表明,土壤对 DOC 的解吸曲线为一曲线,即 DOC 的解吸量随吸

表 1 试验土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the experimental soils

样点	利用方式	pH	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	总磷/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	砂粒/%	粉粒/%	粘粒/%	Fe-ox/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Al-ox/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
乐山市新云乡	旱地	5.28c	15.36b	0.72b	35.5b	40.7b	23.8a	524.85a	363.44a
重庆市槽上乡	旱地	7.37b	17.35a	2.21a	60.9a	17.7c	21.4b	365.34b	280.18b
绵阳市林山乡	旱地	8.68a	18.16a	0.19c	28.7c	50.6a	20.7b	203.41c	262.55b

注:Fe-ox 和 Al-ox 分别为酸性草酸铵提取的铁、铝氧化物含量;同列不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

表 2 不同紫色土吸附等温方程、平衡浓度及吸附量

Table 2 The adsorption isotherm equations, equilibrium concentrations and quantities of adsorption in different purple soils

土壤类型	pH	等温吸附方程	R^2	平衡浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	k	平衡吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
酸性紫色土	5.28	$Y=0.281x-75.13$	0.98	53.38	0.28	69.62
中性紫色土	7.37	$Y=0.230\ 8x-74.77$	0.98	50.94	0.23	63.81
石灰性紫色土	8.68	$Y=0.212\ 7x-51.56$	0.99	56.58	0.21	60.05

注: Y 为吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); x 为平衡前溶液中的物质相对于土壤的量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

附量的增加呈线性增长。

DOC 解吸量与吸附量的百分比,表示土壤 DOC 的解吸率。解吸率是评判土壤 DOC 释放能力大小的一个重要标准,即解吸率越小,向外界释放能力越小,反之,释放能力就大。由于不同土壤吸附 DOC 的能力存在差异,DOC 被解吸的难易程度必然有一定的差异。由 t 检验可知,不同 pH 旱地土壤对 DOC 的解吸量存在显著性差异 ($P<0.05, n=9$)。3 种紫色土 DOC 解吸率的大小顺序为石灰性>中性>酸性紫色土,在一定条件下,石灰性紫色土 DOC 被淋溶或随径流流失到水体的风险要明显高于中性和酸性紫色土。

2.4 紫色土对 DOC 的吸附动力学特征

土壤随时间吸附 DOC 的动态过程常用吸附动力学试验来研究。将土壤对 DOC 的吸附量与时间进行拟合,得到不同土壤 DOC 吸附动力学曲线(图 1)。结果表明,3 种土壤对 DOC 吸附量的增加主要集中在试验后 1 h 以内。特别是在前 30 min 内,土壤对 DOC 的吸附量呈直线增长趋势,随着时间的推移,吸附速率越来越低,6 h 后基本达到吸附平衡,与文献报道的 2~12 h 的平衡时间一致^[4,13]。

表 4 列出了不同土壤、不同取样时间段 DOC 的吸附速率(单位时间内、单位质量土壤对 DOC 的吸附量)。从表中可以看出,0~0.3 h 内土壤对 DOC 的吸附速率最大,为 $75.1\sim96.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是以后时间段的几倍至几十倍。统计结果显示,仅前 30 min 的 DOC 吸附量即占到吸附总量的 54.3%~58.6%(平均 56%),这表明土壤对 DOC 的吸附过程主要发生在 0~0.5 h 内。其原因可能是:吸附刚开始时,土壤中自带的 DOC 含量较低,未被占据的吸附点位较多,因而吸附

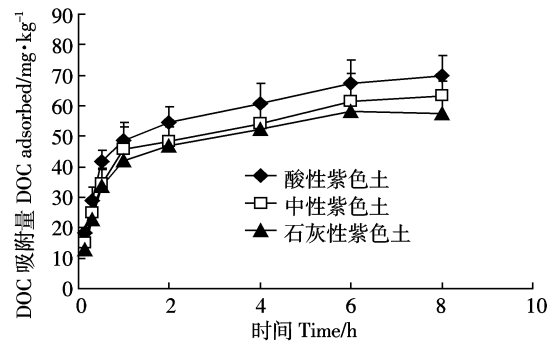


图 1 DOC 在紫色土中的吸附动力学曲线

Figure 1 Kinetic curves of DOC adsorption on purple soils

速率相对较高,随着吸附作用的进行,土壤中剩余的吸附点位越来越少,吸附速率也随之降低。当土壤中吸附点位被全部占据时,吸附也就达到动态平衡状态,吸附速率降至最低,有时甚至会出现解吸现象。

2.5 土壤性质对紫色土 DOC 吸附-解吸容量的影响

土壤对 DOC 的吸附和解吸容量受到土壤物理化学性质的影响,不同土壤因其理化性质的差异而具特殊性。选择影响吸附的主要理化性质与 DOC 的吸附容量、解吸率进行一元线性回归,结果表明(表 5),pH 值和有机质与 DOC 吸附量呈线性负相关关系,而与 DOC 解吸率呈正相关关系,表明 pH 值的改变,影响土壤胶体电荷并可能改变其吸附-解吸机制。粘粒和活性铁、铝含量与 DOC 吸附量有明显的正相关关系,而与 DOC 解吸率有明显的负相关关系。这可能意味着活性铁、铝氧化物主要分布在粘粒上,而粘粒对 DOC 的吸附作用主要通过影响活性铁、铝氧化物含量实现的。

通径分析是通过对自变量和因变量之间的相关

表 3 不同紫色土的 DOC 解吸方程和相关系数

Table 3 Parameters and correlation coefficients of desorption equations of DOC in different purple soils

土壤类型	pH	等温解吸方程	R^2	平衡解吸量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	解吸率/%
酸性紫色土	5.28	$Y=0.2867x+9.695$	0.85	19.96	28.67
中性紫色土	7.37	$Y=0.2913x+0.784$	0.81	17.63	29.13
石灰性紫色土	8.68	$Y=0.3972x+4.5667$	0.96	31.29	49.62

注:Y 为解吸量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);x 为平衡前溶液中的吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

表 4 紫色土的 DOC 吸附速率

Table 4 DOC sorption rates in different purple soils

土壤类型	不同取样时间段 DOC 的吸附速率/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$						
	0~0.3 h	0.3~0.5 h	0.5~1.0 h	1.0~2.0 h	2.0~4.0 h	4.0~6.0 h	6.0~8.0 h
酸性紫色土	96.7	63.7	22.4	5.5	3.2	2.9	1.4
中性紫色土	83.5	55.1	14.9	4.4	2.9	3.1	1.1
石灰性紫色土	75.1	47.1	24.2	4.9	3.4	2.9	-0.6

表 5 紫色土理化性质与 DOC 吸附量-解吸率线性回归方程

Table 5 The linear regression equations of adsorption quantities, desorption percent of DOC and physicochemical properties of purple soils

项目	吸附回归方程	R^2	解吸回归方程	R^2
pH	$y_1 = -2.819x + 84.51$	0.999	$y_2 = 2.9585x + 11.499$	0.667
有机质	$y_1 = -3.3703x + 121.65$	0.993	$y_2 = 3.3605x - 24.484$	0.598
粘粒	$y_1 = 2.2923x + 14.8$	0.974	$y_2 = -2.1538x + 79.2$	0.529
Fe-ox	$y_1 = 0.0299x + 53.585$	0.985	$y_2 = -0.0343x + 45.036$	0.788
Al-ox	$y_1 = 0.0872x + 38.118$	0.945	$y_2 = -0.0768x + 55.722$	0.883

注: y_1 为 DOC 吸附量; y_2 为 DOC 解吸率; x 为对应土壤理化性质。

分解来研究因变量的相对重要性。将实验中测定的影响 DOC 吸附的各效应因子与 DOC 吸附量进行回归分析, 得线性回归方程

$$Y = -0.355X_1 + 0.168X_2 + 0.698X_5$$

其中 Y 为 DOC 吸附量, X_1 、 X_2 、 X_5 分别为土壤 pH 值、有机质和活性铝含量。

模型检验达到显著水平 ($F=45.411$, $P=0.000$), 说明进行通径分析具有意义。通径分析结果显示, 影响土壤 DOC 吸附量的因子 X_1 、 X_2 、 X_5 与 DOC 吸附量 Y 的直接通径系数分别为 -0.355 、 0.168 和 0.698 。从各影响因子对 DOC 吸附量的通径系数可知, 对 DOC 吸附的影响程度依次为: 活性铝含量 > 土壤 pH 值 > 有机质。即从供试紫色土的测定指标综合因素来看, 土壤活性铝含量对 DOC 吸附的影响最大, 其次是土壤 pH 值。将影响 DOC 解吸的各效应因子与 DOC 解吸率进行回归分析, 得线性回归方程

$$Y = -0.326X_2 + 0.798X_3 - 1.73X_4$$

其中 Y 为 DOC 解吸率, X_2 、 X_3 、 X_4 分别为土壤有机质、粘粒和活性铁含量。

模型检验达到显著水平 ($F=26.628$, $P=0.0002$), 通径分析结果显示, 影响土壤 DOC 解吸率的因子 X_2 、 X_3 、 X_4 与 DOC 解吸率 Y 的直接通径系数分别为 -0.326 、 0.798 和 -1.730 。由此可见, 上述因子影响土壤 DOC 解吸的大小顺序为土壤活性铁含量 > 粘粒 > 有机质。

线性回归模型是研究要素之间具体数量关系的数学模型, 可以用于对因变量的预测。选择土壤活性铝含量 (X_5)、pH 值 (X_1) 和有机质 (X_2) 与土壤 DOC 吸附量 (Y) 进行多元线性回归, 得到回归方程为

$$Y = 59.572 - 3.129X_1 + 0.214X_2 + 0.087X_5$$

校正后 $R^2=0.961$, 此模型可解释 96.1%DOC 吸附量变化, 可预测土壤对 DOC 的吸附情况。

选择土壤活性铁含量 (X_4)、粘粒 (X_3) 和有机质 (X_2) 与土壤解吸率 (Y) 进行多元线性回归, 得到回归

表 6 多元回归预测模型的预测值和实测值的对照

Table 6 Comparison of predicted and observed value of multiple-linear regression

DOC 吸附			DOC 解吸		
测量值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	预测值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$dx/\%$	测量值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	预测值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$dx/\%$
69.62	71.96	3.25	28.67	26.73	-7.25
63.81	64.60	1.22	29.13	32.03	9.05
60.05	59.14	-1.53	49.62	47.61	-4.22

注: dx 为多元线性回归模型得出的预测值的相对误差。

方程为

$$Y = 45.151 - 0.662X_2 + 1.574X_3 - 0.089X_4$$

校正后 $R^2=0.935$, 此模型可解释 93.5%DOC 解吸量变化, 可预测土壤对 DOC 的解吸情况。

表 6 为上述两种回归模型对预测值和测量值对照, 可以看出, DOC 吸附量回归模型预测值的相对误差在 1.22%~3.25%之间, DOC 解吸率回归模型预测值的相对误差在 4.22%~9.05%之间, 表明这两种模型可以较成功地预测土壤 DOC 吸附-解吸性能的变化。

3 讨论

由几种紫色土 DOC 吸附的 k 值可知, 酸性紫色土对 DOC 的吸附能力强于中性紫色土和石灰性紫色土, 这可能与土壤的性质差异有关。酸性紫色土采自四川省乐山市, 其所在地区年均降雨量要高于石灰性紫色土所在地区, 因此土壤的黏化作用较强, 土壤粘粒和铁、铝氧化物也高于中性紫色土和石灰性紫色土。通常认为, 粘粒和铁、铝氧化物含量越高, 土壤对 DOC 的吸附能力越强, 这与粘粒和铁、铝氧化物含量高时土壤表面积较大且具有较强的吸附能力有关^[9]。另外, 酸性土壤在较低的 pH 条件下, 土壤表面正电荷较强, 从而促使了带负电荷的 DOC 的吸附^[5]。另有研究报道, 较高有机质含量的土壤其 DOC 的吸附能力较低, 原因可能是土壤有机碳含量增加, 抑制了土

壤对 DOC 的吸附^[13], 本研究发现采自乐山的酸性紫色土有机质含量偏低, 这可能也是导致其 DOC 吸附性能较强的原因之一。

紫色土对 DOC 的吸附是一个复合动力学过程, 包括快速吸附和慢速吸附, 两阶段的吸附速率差异明显, 说明土壤固相表面存在着高、低不同能态的吸附点位。也有研究将土壤 DOC 的吸附过程分为快反应(表面的吸附过程)和慢反应(进入土壤团聚体内的扩散过程)^[14-15]。根据吸附速率判断, 本研究中 0~0.25 h 内对 DOC 的吸附属于土壤颗粒表面的吸附过程, 而 0.75 h 后溶液中 DOC 开始进入土壤团聚体内, 并逐渐达到吸附动态平衡。

土壤对所吸附 DOC 的解吸是 DOC 吸附的逆反应。一般认为, 对 DOC 吸附能力强的土壤, 其解吸能力会相应较弱。从本试验的几种紫色土来看, 吸附能力比较强的酸性紫色土解吸趋势相对较弱, 而吸附能力比较弱的石灰性紫色土解吸趋势相对较强, 这种结果与通常认为的酸性土壤所吸附的物质结合牢固、稳定性强、释放难的观点相一致^[16]。DOC 在土壤中的吸附和解吸行为对于土壤中养分的储存、转化和释放, 微量元素和污染元素的作物有效性等都具有重要影响^[17]。一般来说, 对 DOC 吸附量大的土壤, 储存养分的能力强, 而且储存的养分也较容易释放出来供作物吸收和利用, 但另一方面, 在土壤释放其所吸附 DOC 的同时, DOC 也容易将土壤中原来所吸附的污染元素(重金属和农药)带进土壤溶液中, 从而提高其有效性和迁移能力^[18]。由于目前国内外对于这方面的研究还较少, 深入研究土壤 DOC 的吸附-解吸行为与有机污染物迁移的关系及其作用机理, 可能是今后的研究中值得重视的内容之一。

4 结论

(1) 不同 pH 的紫色土对 DOC 的吸附解吸存在显著差异, 酸性有利于土壤对 DOC 的吸附。DOC 吸附量呈酸性>中性>石灰性紫色土趋势, 解吸率呈现石灰性>中性>酸性紫色土趋势。石灰性紫色土对 DOC 的解吸率最高, 其迁移损失所带来的环境影响值得注意。

(2) 土壤对 DOC 的吸附包括快速吸附和慢速吸附 2 个过程, 0~0.5 h 内吸附速率最大, 随着时间的推移, 吸附速率逐渐减小, 4~6 h 内基本达到吸附平衡。

(3) 通径分析表明, 土壤理化性质中活性铝含量、pH 值和有机质是影响土壤 DOC 吸附的主要因素, 活

性铁含量、粘粒和有机质是影响土壤 DOC 解吸的主要因素。多元线性回归模型可以较好地模拟土壤对 DOC 的吸附及解吸的变化。

参考文献:

- [1] Zhou L X, Wong J W C. Behavior of heavy metals in soil: Effect of dissolved organic matter [M]//Selim M, Kingery W L, et al. Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soil[M]. New York: CRC Press, 2003: 245-270.
- [2] Zhou L X, Zhou S G, Zhan X H. Sorption and biodegradability of sludge bacterial extracellular polymers in soil and their influence on soil Cu behavior[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(10): 154-162.
- [3] Kaiser K, Zech W. Rates of dissolved organic release and sorption in forest soil[J]. *Soil Science*, 1998, 163(9): 714-725.
- [4] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Control on the dynamics of dissolved organic matter in soil: A review[J]. *Soil Science*, 2000, 165(4): 277-304.
- [5] Moore T R, Souza W, Kouprivnjak J F. Controls on the sorption of dissolved organic carbon[J]. *Soil Science*, 1992, 154: 120-129.
- [6] Donald R G, Anderson D W, Stewart W B. Potential role of dissolved organic carbon in phosphorus transport in forested soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57: 1611-1618.
- [7] Nelson P N, Baldock J A, Oades J M. Concentration and composition of dissolved organic carbon in streams in relation to catchment soil properties[J]. *Biogeochemistry*, 1993, 19: 27-50.
- [8] Michalzik B, Matzner E. Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a central European Norway spruce ecosystem[J]. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50: 579-590.
- [9] Moore T R, Dalva M. Some controls on the production of dissolved organic carbon in soils[J]. *Soil Science*, 2001, 166: 38-47.
- [10] 李仲明, 张先婉, 何毓蓉, 等. 中国紫色土(上)[M]. 北京: 科学出版社, 1991: 1-10.
Li Zhong-ming, ZHANG Xian-wan, HE Yu-rong, et al. Purple soil in China(A)[M]. Beijing: Science Press, 1991: 1-10.
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agrochemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [12] Nodvin S C, Driscoll C T, Likens G E. Simple partitioning of anions and dissolved organic carbon in a forest soil[J]. *Soil Science*, 1986, 142(1): 27-35.
- [13] 韩成卫, 李忠佩, 刘 丽, 等. 溶解性有机碳在红壤水稻土中的吸附及其影响因素[J]. 生态学报, 2008, 28(1): 445-451.
HAN Cheng-wei, LI Zhong-pe, LIU Li, et al. Adsorption of dissolved organic carbon on paddy soils of subtropical China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(1): 445-451.
- [14] Rose A L, Waite T D. Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 84: 85-103.
- [15] Amery F, Degryse F, Moorlegheem C V. The dissociation kinetics of Cu-

- dissolved organic matter complexes from soil and soil amendments[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 670:24–32.
- [16] 张甲坤, 曹 军, 陶 澍. 土壤水溶性有机物吸着系数及其影响因素研究[J]. 地理科学, 2001, 21(5):423–427.
- ZHANG Jia-shen, CAO Jun, TAO Shu. Sorption coefficients of water-soluble organic carbon in soils from eastern China[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2001, 21(5):423–427.
- [17] Li K, Xing B S, Torello W A. Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134:187–194.
- [18] 杨佳波, 曾希柏, 李莲芳, 等. 三种土壤对水溶性有机物的吸附和解吸研究[J]. 中国农业科学, 2008, 41(11):3656–3663.
- YANG Jia-bo, ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, et al. Adsorption and desorption of dissolved organic matter(DOM) in soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2008, 41(11):3656–3663.
- [19] Benke M B, Mermut A R, Shariatmadari H. Retention of dissolved organic carbon from vinasse by a tropical soil kaolinite, and Fe-oxides[J]. *Geoderma*, 1999, 91:47–63.
- [20] Kothawala D N, Moore T R, Hendershot W H. Soil properties controlling the adsorption of dissolved organic carbon to mineral soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(6):1831–1842.
- [21] 俞元春, 何 晟, 李炳凯, 等. 杉林土壤溶解有机碳吸附及影响因素分析[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2005, 29(2):15–18.
- YU Yuan-chun, HE Sheng, LI Bing-kai, et al. The dissolved organic carbon(DOC) adsorption and its influence factor on the soil of Chinese Fir Plantation[J]. *Journal of Nanjing Forestry University(Natural Sciences Edition)*, 2005, 29(2):15–18.