

# 可溶性有机碳在盐碱水田土壤中的吸附特征及影响因素

汤洁, 宫志宇, 王静静, 曲云柯

(吉林大学新能源与环境学院, 长春 130000)

**摘要:** 土壤吸附可溶性有机碳(DOC)对土壤有机碳的循环转化有重要影响。为进一步明确田间实际情况下盐碱水田土壤对 DOC 的吸附规律,选取吉林西部不同盐碱程度的 5 块水田土壤(P1、P2、P3、P4 和 P5),采用室内模拟试验,在静止条件下培养 70 天,模拟研究了土壤在自然状态下对不同浓度 DOC 的吸附特征,分析了理化性质对 DOC 最大累积吸附量的影响。结果表明:土壤对 DOC 的吸附速率在试验初期较快,然后逐渐减弱并达到平衡,Elovich 方程可描述土壤对 DOC 的动力学吸附特征,且适用于土壤对不同浓度 DOC 的吸附。DOC 的等温吸附特征用 Freundlich 方程拟合效果最好,从方程参数看各样地土壤吸附能力有明显差异,表层吸附能力大于底层。碱化度和 pH 是影响土壤最大累积吸附量的主要因素;黏粒含量越高的土壤最大累积吸附量越大;有机质促进了土壤对 DOC 的吸附。研究结果对充分认识 DOC 在盐碱土壤中迁移转化具有重要意义。

**关键词:** 盐碱土; DOC; 动力学吸附; 等温吸附; 影响因素

中图分类号: X833

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2020)05-0259-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2020.05.036

## Adsorption Characteristics and Influence Factors of Dissolved Organic Carbon in Saline-alkali Paddy Fields

TANG Jie, GONG Zhiyu, WANG Jingjing, QU Yunke

(School of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130000)

**Abstract:** Soil adsorption of dissolved organic carbon (DOC) has an important effect on the cycling and transformation of soil organic carbon. In order to make clear the soil adsorption law of DOC in the natural saline-alkali paddy fields, 5 paddy fields (P1, P2, P3, P4 and P5) with different saline-alkali degrees in Western Jilin Province were sampled and incubated in the lab for 70 days in a stationary condition. The experiment studied the DOC adsorption characteristics under different solution concentrations and analyzed the effects of physical and chemical properties on DOC maximum cumulative adsorptions. The results showed that the soil adsorption rate was large in earlier period while decreased with time, which could be described by the Elovich equation suitable to DOC adsorption under different solution concentrations. The Freundlich equation, was best fitted with DOC isometric adsorption features, from which the coefficients indicated that adsorption capacity of soils significantly differed from each other and the adsorption capacity of surface soil was greater than the bottom layer. Exchangeable sodium percentage and pH significantly affected DOC maximum cumulative adsorption which increased with the increased content of clay and organic matter. This study was crucial to elucidate the cycling and transformation of DOC on saline-alkali paddy fields.

**Keywords:** saline-alkali soil; DOC; dynamics adsorption; isotherm adsorption; influencing factors

可溶性有机碳(DOC)是土壤中较为活跃的组分之一<sup>[1-2]</sup>,为微生物提供可直接利用的有机碳源,因其易氧化、分解、矿化等特性<sup>[3]</sup>,对有机物和无机物之间的迁移转化、矿质风化、微生物活动,以及土壤养分循环等具有一定的影响<sup>[4]</sup>。土壤的吸附是 DOC 在土壤中迁移、转化的重要过程,研究土壤对 DOC 的吸

附特征及影响因素对充分认识土壤生态系统碳循环过程具有重要意义。

已有研究<sup>[5-6]</sup>表明,pH、有机质、黏粒含量等均对土壤的吸附能力产生影响,但由于土壤类型和试验方法的不同,得出的结论存在差异。李太魁等<sup>[5]</sup>研究表明,酸性土壤对带负电荷的 DOC 吸附能力较强,但梁承明

收稿日期:2020-01-25

资助项目:国家自然科学基金项目(41471152)

第一作者:汤洁(1957—),女,博士生导师,主要从事生态环境信息系统理论技术研究。E-mail:tangjie0724@163.com

通信作者:宫志宇(1993—),女,硕士研究生,主要从事生态修复及信息系统理论技术研究。E-mail:453605639@qq.com

等<sup>[6]</sup>研究认为, pH=8 时土壤对 DOC 的吸附量最大。关于有机质对 DOC 吸附的影响, 也表现出不同的研究结果, 郭岳等<sup>[7]</sup>研究发现, 有机质可以促进土壤对 DOC 的吸附能力; 李太魁等<sup>[5]</sup>研究认为, 有机质含量与土壤对 DOC 的吸附量呈负相关关系; 而徐基胜等<sup>[8]</sup>的研究结果表明, 土壤有机质含量与 DOC 最大吸附量之间无良好的线性关系。目前诸多学者<sup>[5,9-10]</sup>对土壤吸附 DOC 方面做了相关研究, 研究对象主要集中在森林、草地和南方水田, 研究方法大多数是采用短时强振荡下的等温吸附试验, 但关于田间实际情况下盐碱水田土壤对不同浓度 DOC 的动力学吸附研究未见报道。本研究采集吉林西部不同盐碱程度的 5 块水田为土壤样本, 采用室内模拟试验, 在静止条件下培养 70 天, 模拟研究盐碱稻田土壤自然状态下对不同浓度 DOC 的吸附动力学及等温吸附特征, 并分析土壤理化性质对最大累积吸附量的影响, 为深入了解 DOC 在不同土壤环境中的吸附行为提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况与土样采集

吉林省西部位于中国东北部, 松嫩平原南侧, 属于典型温带大陆性季风气候<sup>[11]</sup>, 最高温度约为 23 °C (7 月); 最低温度可达 -17.5 °C (1 月)<sup>[12]</sup>; 年平均降水总量约为 400~500 mm。土壤主要以苏打盐碱土

为主, 盐碱化程度较为严重<sup>[13]</sup>, 其中, 盐碱稻田面积约为全省水稻种植面积的 1/3<sup>[14]</sup>。于 2018 年 9 月在松原市前郭灌区选取 5 块不同盐碱程度的水田 (图 1), 采集表层土壤 (0—20 cm) 和底层土壤 (20—40 cm), 使用土钻在每个采样点随机采集土样后装入密封袋运回实验室。土壤样品去除植株根系、树叶、石块等杂物后, 在室温下自然风干, 研磨过筛 (2 mm) 放于干燥处备用, 并于 2018 年 11 月进行土壤理化性质的测试及模拟试验。供试土壤理化性质见表 1。

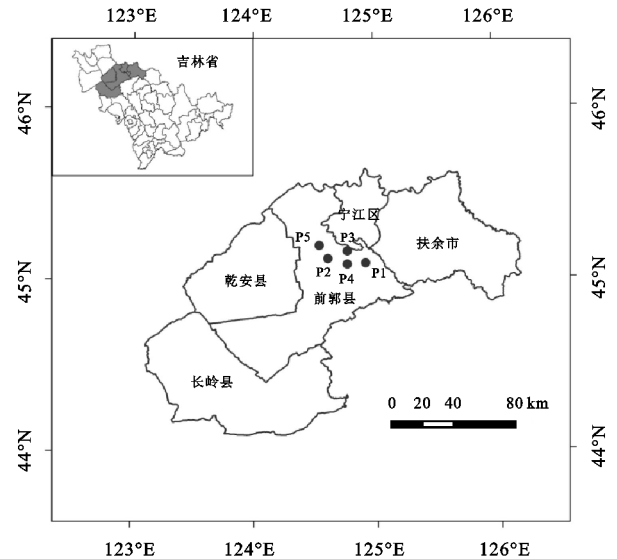


图 1 采样点位置

表 1 供试土壤理化性质

采样 点位	土层 深度/cm	地理 坐标	有机质/ (g · kg <sup>-1</sup> )	pH	黏粒/ %	粉砂粒/ %	砂粒/ %	碱化度/ %	土壤 质地
P1	0—20	45°00'18"N	26.98	7.74	11.17	43.24	45.59	6.35	壤土
	20—40	124°43'02"E	17.77	8.26	9.38	62.07	29.55	6.63	
P2	0—20	45°00'11"N	18.96	8.84	9.56	42.28	48.16	12.20	壤土
	20—40	124°41'55"E	15.45	9.16	7.11	50.45	42.44	14.17	
P3	0—20	45°01'25"N	18.75	7.52	12.38	48.38	39.24	2.66	壤土
	20—40	124°41'60"E	14.98	8.11	10.70	49.62	39.68	2.73	
P4	0—20	45°00'05"N	16.55	8.63	9.92	43.17	46.91	8.45	壤土
	20—40	124°42'28"E	12.90	8.80	9.36	55.11	35.53	9.07	
P5	0—20	45°00'24"N	17.64	8.79	9.78	52.29	37.93	11.76	粉砂质壤土
	20—40	124°40'42"E	13.60	9.09	8.87	54.84	36.29	13.39	

### 1.2 DOC 母液的制备

DOC 母液从有机肥中提取。有机肥溶液 (有机肥与去离子水比例为 1 : 15) 于 25 °C 下振荡 1 h 后以 5 000 r/min 的速度离心 20 min。上清液过 0.45 μm 滤膜, 即为 DOC 母液<sup>[5]</sup>, 母液中加入几滴浓硫酸后于 4 °C 冰箱中保存备用 (保存时间不超过 1 周)。母液中 DOC 的浓度用 TOC 分析仪测定。

### 1.3 试验设计

稀释 DOC 母液, 制备成浓度分别为 5, 10, 20, 40, 60 mg/L 的 DOC 添加液。称取风干土样 500 g 于 PVC 桶中, 分别加入不同浓度 DOC 添加液 2 L, 同时加入适量的 NaN<sub>3</sub> 溶液以抑制微生物活性。用

聚乙烯膜密封桶口, 在 25 °C 下恒温静置避光培养 70 天。分别于培养的第 2, 3, 4, 7, 10, 14, 18, 30, 38, 46, 56, 70 天时各取出 50 mL DOC 添加液, 利用 TOC 分析仪测定其 DOC 浓度。

### 1.4 测试方法

土壤 pH 用 pH 计测定 (水土比为 2.5 : 1); 有机质采用油浴加热重铬酸钾氧化—容量法测定; DOC 含量用 TOC 总有机碳分析仪测定; 土壤粒径用激光粒度分布仪测定; 交换性 Na<sup>+</sup> 采用原子发射光谱法, 使用原子吸收分光光度计 (TAS-990 型) 测定; 阳离子交换量 (CEC) 采用 EDTA—乙酸铵盐交换法测定; 土壤碱化度 (ESP) = Na<sup>+</sup> / CEC; 土壤的微观结构用

扫描电镜(5136SM)观察并拍照记录。具体测试方法及步骤详见《土壤分析技术指南》<sup>[15]</sup>。

### 1.5 数据分析及处理方法

试验期间土壤 DOC 的累积吸附量计算公式<sup>[6]</sup>为:

$$Q = \sum_{i=1}^n (C_{i-1} - C_i) (V - \sum_{j=0}^{i-1} V_j) / m \quad (1)$$

式中:Q 为土壤对 DOC 的累积吸附量(mg/kg); $C_i$  为第  $i$  次取样时 DOC 添加液浓度(mg/L); $V$  为 DOC 添加液体积( $V=2$  L); $V_j$  为第  $i-1$  次取样时取出的 DOC 添加液体积( $V_j=0.05$  L); $m$  为土壤质量( $m=0.5$  kg)。

常用等温吸附方程:IM isotherm 方程、Freundlich 方程、Temkin 方程、Langmuir 方程等描述 DOC 等温吸附特征。IM isotherm 方程基于分配理论,认为土壤颗粒对 DOC 吸附为线性分配作用;Freundlich 和 Temkin 方程用于描述非理想状态下的吸附过程,认为土壤对 DOC 吸附为非线性分配作用<sup>[16]</sup>。Langmuir 方程体现理想状态下的吸附过程,本研究中土壤表面不均匀,各吸附点位不等效,与 Langmuir 方程假设条件不符。采用 IM isotherm 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程对吸附平衡时土壤对 DOC 累积吸附量( $Q_e$ )与 DOC 添加液浓度( $C_e$ )的数据进行拟合,3 个方程应用范围有所区别,IM isotherm 方程主要为物理吸附, Freundlich 方程为物理与化学吸附, Temkin 方程为化学吸附。通过比较相关系数,分析土壤对 DOC 的等温吸附特征及吸附类型。

土壤对 DOC 的动态吸附过程分别采用一级动力学方程、抛物线扩散方程和 Elovich 方程进行拟合。一级动力学方程可反映土壤吸附过程主要受吸附速率影响;抛物扩散方程可说明吸附过程的扩散转运机制;Elovich 方程描述的是一系列反应机制的过程,反映土壤吸附过程受吸附速率与扩散因子综合控制<sup>[17]</sup>。通过采用 3 种方程对土壤累积吸附量与试验时间数据进行拟合,比较方程拟合效果,可深入分析土壤对 DOC 的动力学吸附机理。

采用 Excel 2017 和 SPSS 19.0 软件对试验数据进行整理及相关性分析,采用 Origin 8.0 软件进行图表分析以及吸附模型的拟合。

## 2 结果与分析

### 2.1 供试土壤扫描电镜图像

已有研究<sup>[18]</sup>报道,1 000 倍的扫描图像所显示的颗粒信息最多、最全面,因此本研究运用扫描电镜(1 000 倍)观测各样地土壤的微观结构,获得土壤的微形态信息<sup>[19]</sup>。由图 2 可知,各样地土壤颗粒表面无规则,形状、大小不一,砂、粉、黏粒均有分布;其中,P1 和 P3 样地土壤颗粒表面凹凸不平,黏粒数量较多,不同颗粒被黏粒胶结在一起;P2、P4 和 P5 样地土壤表面黏粒含量相对较少。表层和底层土壤对比发现,颗粒间受黏粒含量的影响,底层土壤较表层土壤颗粒表面相对平整,胶结程度相对较低。

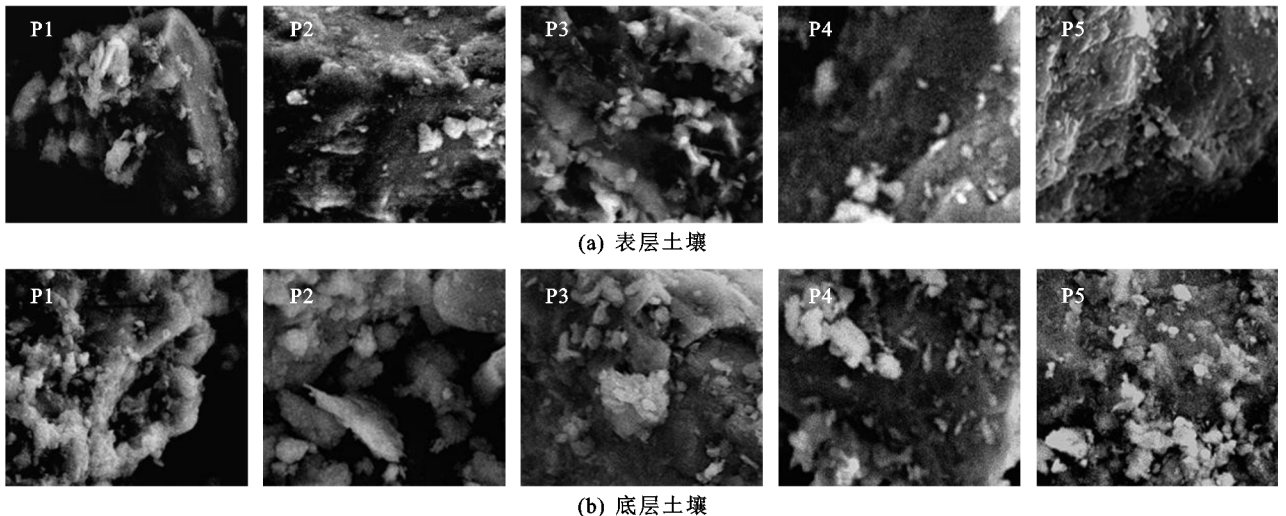


图 2 扫描电镜图像

### 2.2 土壤对 DOC 的吸附

不同盐碱水田土壤对不同浓度 DOC 的累积吸附量随时间变化如图 3 所示。对于表层土壤,0~7 天土壤对 DOC 的吸附速率较快;7~30 天尽管对 DOC 的吸附量仍在增加,但吸附速率显著降低;30~70 天呈平稳状态。在静止条件下,土壤对不同浓度添加液 DOC 的“快吸附”主要发生在前 7 天,此后进入“慢吸附”阶段并逐渐达到平衡,且 DOC 添加液浓度越高,土壤的吸附量越大。

不同盐碱程度的 5 块水田土壤达到吸附平衡的时间存在一定差异,P1 和 P3 样地吸附较快达到平衡,分别于第 14 天和第 18 天达到吸附平衡;P4 和 P5 较慢,于第 30 天和第 46 天达到平衡;P2 样地达平衡时间最长,在培养 70 天时达到吸附平衡。培养 70 天时,土壤对 DOC 的累积吸附量表现为  $P3 > P1 > P4 > P5 > P2$ ,表明 P3 样地吸附 DOC 的量最多,吸附能力最强。底层土壤对不同浓度 DOC 的吸附规律与表层土壤相似,但达到平衡所需时

间较长, 累积吸附量较小, 表明底层土壤对 DOC 的

吸附能力较弱。

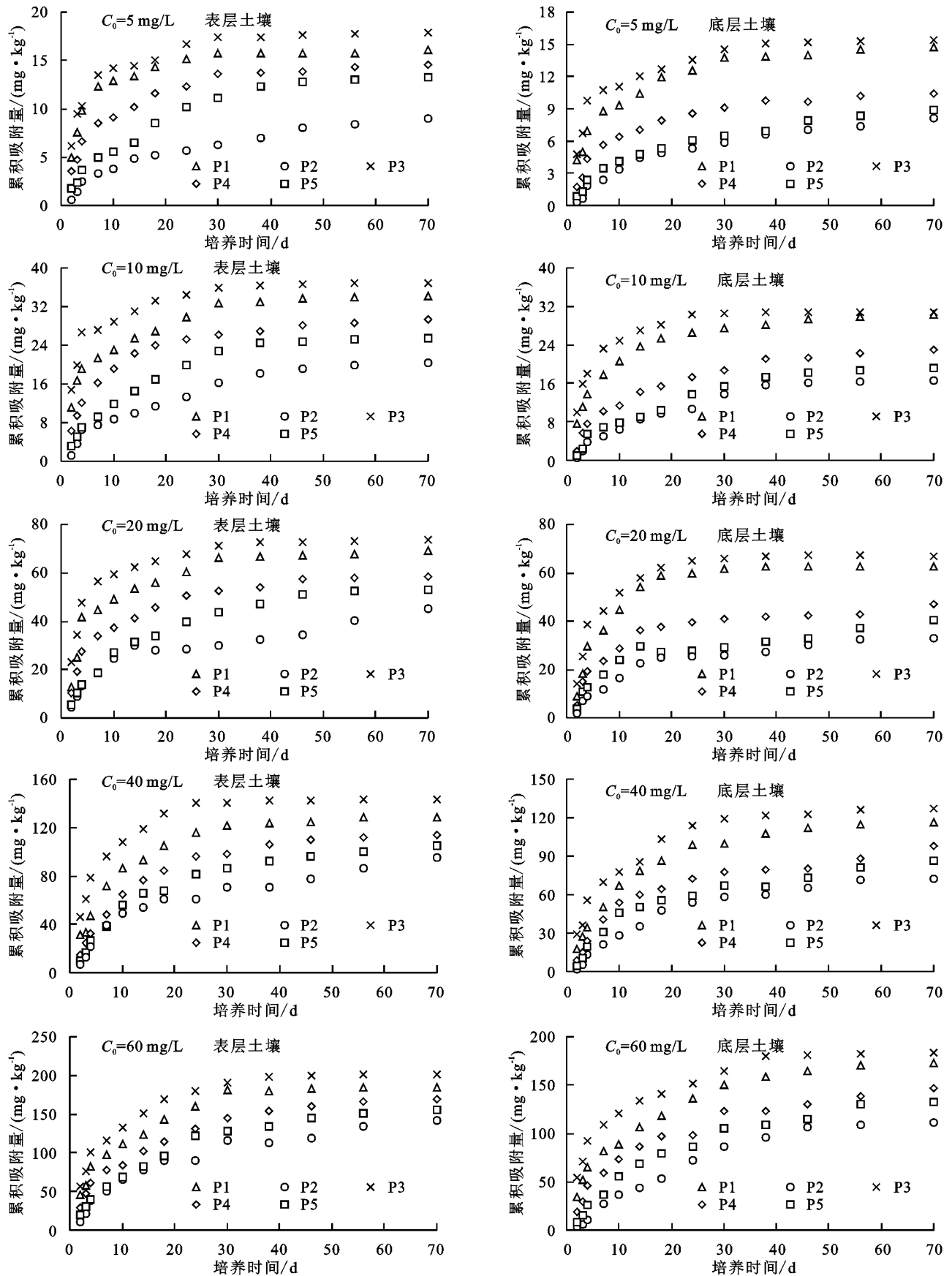


图 3 DOC 累积吸附量

### 2.3 吸附动力学特征

土壤吸附 DOC 的动态过程可用吸附动力学方程来

描述, 常用的吸附动力学方程有一级动力学方程、抛物线扩散方程和 Elovich 方程。为进一步研究盐碱土壤对

DOC 的动力学吸附特征,本研究分别采用 3 种动力学方程对盐碱土壤吸附不同浓度 DOC 的动态过程进行拟合(表 2)。3 种方程参数  $b$  均为吸附速率常数<sup>[8]</sup>,在一定程度上可反映土壤对 DOC 的吸附难易程度。由表 2 可知,随添加液浓度的增加, $b$  值增大,说明 DOC 浓度越高,占据土壤中吸附点位的速率越快,达到吸附平衡的时间也越短;表层土壤中,各样地  $b$  值差异显著,P3

样地  $b$  值在每个 DOC 浓度下均最大,表明 P3 样地对 DOC 的吸附速率最快;底层土壤  $b$  值均小于表层,随土层的加深,对 DOC 的吸附速率减慢。一级动力学方程和 Elovich 方程拟合的相关性均达到显著水平, $R^2$  在 0.815~0.994,通过比较相关系数  $R^2$ ,Elovich 方程  $R^2$  均大于 0.901,更适合描述盐碱土壤的动力学吸附过程,而抛物扩散方程  $R^2$  较小,拟合效果不显著。

表 2 动力学方程拟合参数

样地	土层深度/cm	添加液浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	一级动力学方程			抛物线扩散方程			Elovich 方程		
			$\ln(Q_m - Q_t) = a - bt^{1/2}$			$Q_t = a + bt^{1/2}$			$Q_t = a + b \ln t$		
			$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
P1	0—20	5	2.969	0.600	0.947	7.087	1.333	0.735	5.160	3.194	0.903
		10	4.441	0.720	0.939	12.291	3.129	0.887	8.802	6.424	0.974
		20	4.482	0.879	0.967	21.449	6.901	0.793	12.506	14.375	0.927
		40	5.694	0.900	0.982	27.198	14.772	0.852	9.279	30.263	0.967
		60	6.928	0.955	0.896	39.497	20.997	0.888	16.119	43.216	0.973
		5	3.396	0.596	0.961	3.975	1.520	0.889	2.257	2.541	0.982
	20—40	10	3.912	0.644	0.947	8.533	3.119	0.855	4.735	5.859	0.975
		20	5.345	0.677	0.907	16.001	7.131	0.744	5.794	14.368	0.912
		40	5.871	0.711	0.958	12.128	14.717	0.904	4.162	29.828	0.988
		60	6.334	0.762	0.919	24.523	20.325	0.945	4.519	37.772	0.989
		5	2.848	0.398	0.908	1.165	0.115	0.971	1.164	2.909	0.985
		10	3.962	0.515	0.903	0.357	2.779	0.961	2.826	5.461	0.970
P2	0—20	20	4.010	0.599	0.895	3.846	4.966	0.900	1.204	10.023	0.953
		40	4.829	0.622	0.974	2.003	11.684	0.932	9.820	23.615	0.985
		60	6.034	0.694	0.861	0.383	18.245	0.953	17.176	36.518	0.989
		5	2.699	0.372	0.981	0.517	1.127	0.958	1.588	2.234	0.992
		10	4.268	0.485	0.878	1.451	2.476	0.953	3.746	4.914	0.975
		20	4.353	0.506	0.894	1.491	4.281	0.900	3.195	8.785	0.980
	20—40	40	5.602	0.561	0.858	6.819	12.716	0.948	17.204	21.478	0.987
		60	6.249	0.586	0.889	20.229	17.630	0.972	34.965	34.474	0.962
		5	3.557	0.712	0.973	7.988	1.455	0.791	6.053	3.586	0.934
		10	3.931	0.755	0.984	18.555	2.717	0.773	14.930	6.592	0.915
		20	5.129	0.973	0.972	33.045	6.047	0.738	24.466	14.676	0.901
		40	6.683	1.236	0.953	55.375	13.274	0.781	37.220	30.945	0.935
P3	0—20	60	6.762	1.406	0.936	58.799	20.771	0.867	34.155	43.309	0.975
		5	3.529	0.602	0.952	6.026	1.351	0.823	4.347	2.845	0.944
		10	4.273	0.685	0.878	13.913	2.583	0.731	10.140	6.525	0.904
		20	5.263	0.877	0.910	23.566	6.675	0.729	13.856	14.519	0.901
		40	5.924	0.911	0.964	27.092	14.367	0.873	10.420	30.236	0.973
		60	6.353	0.953	0.927	53.298	18.445	0.908	33.202	40.842	0.987
	0—20	5	3.401	0.590	0.961	3.637	1.547	0.883	1.865	3.106	0.981
		10	4.039	0.617	0.979	7.025	3.158	0.861	3.209	5.792	0.977
		20	5.026	0.668	0.931	13.548	6.378	0.869	6.007	13.270	0.977
		40	5.557	0.844	0.973	9.713	14.714	0.903	6.611	28.566	0.988
		60	6.028	0.860	0.928	19.766	20.347	0.947	0.274	41.296	0.990
		5	2.984	0.512	0.968	1.847	1.206	0.886	0.469	2.487	0.984
P4	20—40	10	3.854	0.545	0.957	1.682	2.897	0.934	1.308	5.654	0.994
		20	4.265	0.568	0.942	9.344	5.132	0.824	2.847	10.856	0.953
		40	5.392	0.681	0.815	4.987	12.023	0.911	8.045	24.615	0.988
		60	5.985	0.744	0.847	9.455	18.025	0.949	8.255	37.147	0.992
		5	3.703	0.548	0.923	0.095	1.803	0.952	1.578	2.993	0.974
		10	4.713	0.579	0.898	0.629	3.483	0.934	2.838	5.478	0.970
	0—20	20	5.079	0.594	0.902	0.945	7.150	0.949	6.091	13.219	0.992
		40	5.282	0.649	0.987	2.688	13.897	0.928	11.897	28.255	0.993
		60	5.558	0.745	0.921	1.826	20.726	0.958	17.616	40.885	0.989
		5	2.794	0.407	0.936	0.094	1.139	0.965	0.975	2.252	0.993
		10	3.913	0.526	0.903	0.987	2.727	0.957	3.467	5.416	0.974
		20	4.216	0.549	0.860	5.103	4.465	0.874	0.194	9.158	0.954
P5	20—40	40	6.463	0.581	0.850	0.262	11.258	0.932	11.839	22.792	0.991
		60	6.172	0.604	0.846	8.953	18.715	0.967	26.102	36.205	0.987

注: $Q_m$  为最大累积吸附量(mg/kg); $Q_t$  为培养时间  $t$  对应的土壤的累积吸附量(mg/kg); $t$  为培养时间(d); $b$  为吸附速率常数。

## 2.4 等温吸附特征

依据不同初始浓度下吸附平衡时土壤对 DOC 累积吸附量 ( $Q_e$ ) 与 DOC 添加液浓度 ( $C_e$ ) 的试验结果, 绘制吸附等温线(图 4)。从图 4 可以看出, 所有土壤样品对 DOC 的等温吸附试验均表现出类似的变化趋势, 即随着 DOC 初始浓度的增加, 土壤对

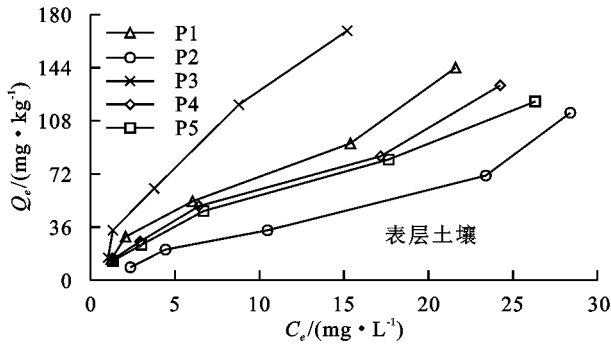


图 4 DOC 等温吸附曲线

利用 IM isotherm 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程分别对土壤 DOC 的等温吸附曲线进行拟合。由表 3 可知, IM isotherm 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程拟合的  $R^2$  均高于 0.856, 而 Freundlich 方程对 DOC 等温吸附特征拟合效果最好, 其  $R^2$  均在 0.960~0.995, 说明盐碱土壤对 DOC 的吸附类型为物理吸附和化学吸附并存。Freundlich 方程

DOC 的累积吸附量逐渐增加(7.359~168.580 mg/kg)。P3 样地对 DOC 的累积吸附量最大, P2、P4 样地相对较少; 在同一取样点的不同土层深度, 表层土壤对 DOC 的累积吸附量为 8.964~168.580 mg/kg, 底层土壤为 7.359~133.163 mg/kg, 各样地表层土壤对 DOC 的累积吸附量均大于底层。

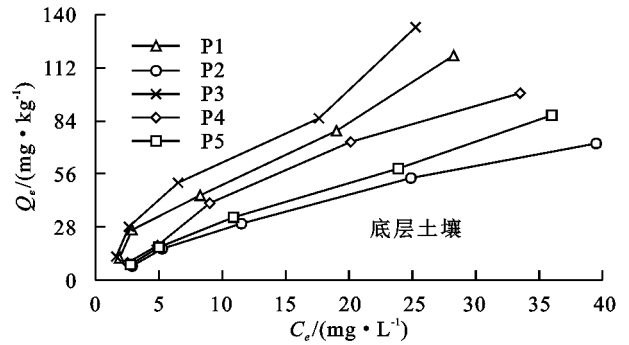


表 3 等温吸附方程拟合参数

样地	土层深度/cm	IM isotherm 方程			Freundlich 方程			Temkin 方程		
		$Q_e = aC_e + b$			$Q_e = aC_e^n$			$Q_e = m \ln C_e + d$		
		$a$	$b$	$R^2$	$a$	$n$	$R^2$	$m$	$d$	$R^2$
P1	0-20	5.823	12.930	0.971	14.234	0.731	0.974	40.311	-2.084	0.903
	20-40	3.773	10.732	0.979	9.125	0.759	0.986	35.151	-14.612	0.918
P2	0-20	3.827	-1.094	0.985	4.156	0.959	0.985	37.862	-34.290	0.856
	20-40	1.744	6.688	0.980	3.436	0.853	0.986	24.578	-23.259	0.965
P3	0-20	10.469	16.456	0.957	19.534	0.820	0.965	53.832	8.785	0.960
	20-40	4.618	12.697	0.954	10.920	0.766	0.960	39.156	-11.554	0.923
P4	0-20	4.763	11.713	0.979	11.690	0.740	0.991	37.193	-7.293	0.901
	20-40	2.867	7.905	0.968	4.340	0.926	0.980	35.120	-30.852	0.971
P5	0-20	4.146	11.867	0.988	10.629	0.738	0.995	34.751	-8.171	0.921
	20-40	2.289	4.872	0.985	3.651	0.892	0.990	29.191	-27.839	0.938

注:  $a$  为吸附能力;  $n$  为等温线的线性因子;  $m$ 、 $b$ 、 $d$  为吸附常数。

## 2.5 土壤理化性质与 DOC 最大累积吸附量的关系

土壤 DOC 最大累积吸附量与土壤理化性质相关性分析(表 4)表明, 土壤 pH 和碱化度与最大累积吸附量之间呈显著负相关, 且随 DOC 添加液浓度的增加, 最大累积吸附量与碱化度之间呈极显著负相关关系 ( $P < 0.01$ ), 底层土壤的相关性略高于表层土壤。最大累积吸附量还与黏粒含量正相关, 相关系数为 0.813~0.964, 表层土壤的相关性略大于底层土壤, 且 DOC 添加液浓度越高, 黏粒含量对土壤最大

中的  $a$  可表示土壤对 DOC 的吸附能力<sup>[20]</sup>,  $a$  值越大, 土壤对 DOC 的吸附能力越强, 越难被解吸。本研究中 5 块样地  $a$  值范围为 3.436~19.534, 其中, P1 和 P3 样地  $a$  值较大, 吸附的 DOC 难被解吸, 固碳能力较强, P2 和 P5 样地  $a$  值较小, 分别为 4.156 和 10.629, 吸附能力较弱; 底层土壤的  $a$  值均小于表层, 即随着土层的加深, 土壤对 DOC 的吸附能力逐渐减小。

累积吸附量的影响越显著; 与黏粒含量相比, 粉砂粒与砂粒含量对 DOC 的最大累积吸附量影响较小。有机质含量与土壤的最大累积吸附量的相关系数为 0.334~0.526, 略低于其他理化性质与最大累积吸附量的相关系数, 可能是由于本研究中 pH 和碱化度对 DOC 吸附影响较大, 使得有机质对 DOC 吸附的贡献没有突出体现。

## 3 讨论

### 3.1 土壤对 DOC 吸附特征

吸附动力学研究可以很好地反映土壤对 DOC

的吸附速率,然而,目前关于土壤吸附 DOC 的动态过程的研究较少,采用的模型也较为单一<sup>[21]</sup>。本研究 Elovich 方程对盐碱土壤吸附 DOC 动态过程的拟合效果优于其他方程,且对于不同浓度 DOC 的吸附特性拟合效果也较好。说明吸附初期主要为土壤对 DOC 的表面吸附与表面扩散过程,需要的吸附热较少,吸附速率较快(快吸附);随试验时间的延长,DOC 扩散至土壤内部孔隙中,与土壤中高能点位发生化学吸附形成稳定结构,此过程需要较大的吸附热,反应速率逐渐缓慢(慢吸附)。李太魁等<sup>[22]</sup>振荡

条件下 DOC 吸附动力学试验也表明,56% 的 DOC 吸附发生在前 30 min,后吸附速率逐渐减慢。此外,添加液浓度越高,DOC 分子与土壤表面接触的几率越高,向土壤孔隙中扩散的越快,分子间相互作用力越大,土壤对 DOC 的吸附速率越快,这与 Elovich 方程吸附速率常数  $b$  的大小一致。表层土壤吸附 DOC 的速率明显大于底层,这可能是因为水稻种植过程中翻耕、施肥以及长期淹水等改变了表层土壤性质,促进了土壤对 DOC 的吸附,且 DOC 优先被表层土壤吸附,随着土层的加深,向土壤内部扩散速率减慢。

表 4 土壤理化性质与最大累积吸附量相关性

土层 深度/cm	吸附量/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	碱化度/%	pH	黏粒/%	粉砂粒/%	砂粒/%	有机质含量/ (g · kg <sup>-1</sup> )
0—20	$Q_{m5}$	-0.858	-0.845	0.844	0.274	-0.470	0.478
	$Q_{m10}$	-0.929*	-0.930*	0.910*	0.113	-0.338	0.397
	$Q_{m20}$	-0.951*	-0.946*	0.936*	0.114	-0.334	0.390
	$Q_{m40}$	-0.976**	-0.958*	0.964**	0.124	-0.362	0.353
	$Q_{m60}$	-0.960**	-0.942*	0.947*	0.142	-0.374	0.334
	$Q_{m5}$	-0.956*	-0.998**	0.813	0.267	-0.439	0.526
20—40	$Q_{m10}$	-0.956*	-0.991**	0.850	0.334	-0.516	0.470
	$Q_{m20}$	-0.967**	-0.991**	0.880*	0.261	-0.456	0.427
	$Q_{m40}$	-0.975**	-0.979**	0.920*	0.236	-0.447	0.336
	$Q_{m60}$	-0.966**	-0.974**	0.923*	0.264	-0.474	0.339

注: \* 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关; \*\* 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。 $Q_{m5}$ 、 $Q_{m10}$ 、 $Q_{m20}$ 、 $Q_{m40}$ 、 $Q_{m60}$  分别为土壤对不同浓度 DOC 添加液的最大累积吸附量。

已有学者<sup>[8-9,21]</sup>对草地、林地及我国南方水田土壤进行 DOC 等温吸附模拟研究,且多数运用等温吸附方程进行拟合。本研究中 Freundlich 方程与其他方程相比,较好地描述了盐碱水田 5 块样地表层和底层土壤对 DOC 的等温吸附特征,方程参数  $n$  值均小于 1,表明盐碱水田土壤对 DOC 的吸附不是简单的线性分配,而是非线性吸附。土壤颗粒表面存在不同的吸附点位,且每个吸附点位的能量不完全相同,吸附能大的吸附点位表现出较高的亲和力,会优先与 DOC 分子结合而被占据。本研究中,5 块样地土壤吸附 DOC 的平衡时间均随 DOC 添加液浓度的增加而增长,原因是当 DOC 添加液浓度较低时,土壤颗粒表面吸附点位较多,DOC 分子会迅速竞争土壤颗粒表面吸附力较高的点位;吸附达到平衡的时间较短;随着 DOC 添加液浓度的增加,吸附力高点位逐渐被填满,当其达到饱和之后,DOC 分子将占据吸附力较小的点位,此时表现为非线性吸附,所需的吸附平衡时间较长。此外, Freundlich 等温吸附方程拟合结果也证实土壤对 DOC 吸附过程除有由分子间作用力引起的物理吸附外,还包括氢键结合、阳离子架桥、离子交换等化学吸附,且多以稳定的化学吸附为主。

### 3.2 土壤理化性质对 DOC 吸附量的影响

土壤对 DOC 的最大累积吸附量受到土壤物理

化学性质的影响。盐碱土壤具有盐分多、碱性大、有机质少、质地黏重、板结等特点,土壤化学性质如碱化度、pH、有机质等通过改变土壤的物理吸附和化学反应等过程而影响土壤对 DOC 吸附。本研究中,pH 和碱化度是影响土壤最大累积吸附量的重要指标,且随着 DOC 浓度的增加,影响效果越显著( $P < 0.01$ )。土壤 pH 不仅可以影响土壤的表面组成和电荷性质,也可以影响土壤颗粒表面的吸附特征,DOC 官能团组成的亲、疏水性物质的比例,进而影响土壤对 DOC 的最大累积吸附量<sup>[1]</sup>。本研究中,5 块样地土壤 pH 和碱化度的差异使土壤对 DOC 吸附过程表现出明显的差异性,P2 样地较其他样地相对对 DOC 的最大累积吸附量相对较少,且 5 块样地底层土壤对 DOC 的最大累积吸附量均低于表层土壤。这是因为在较高的碱性条件下,土壤中存在大量的  $\text{OH}^-$ ,减弱了土壤对 DOC 分子中芳香族成分的吸附能力,且使得部分 DOC 分子与土壤中的物质发生中和反应,或与土壤中金属离子螯合后形成溶解性较低金属—有机配合物或者形成不溶性的配合物,进而抑制了土壤对 DOC 的吸附<sup>[4]</sup>。此外,盐碱土壤中代换性钠离子浓度较高,可溶性盐离子以  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  为主,离子会不断发生电解和水合过程,使得土壤 pH 呈偏

碱性,减弱了土壤对 DOC 的吸附;另一方面,土壤中的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  与 DOC 分子上带负电荷的官能团竞争吸附点位,且当碱化度达到一定程度时,土壤理化性质发生一定的改变,土壤盐碱化导致土壤孔隙度低,质地黏重、易板结,对 DOC 最大累积吸附量减少<sup>[23]</sup>。关于有机质含量对土壤吸附能力的影响目前存在争议,吕艳超等<sup>[24]</sup>研究发现,有机质能改变土壤结构,促进团聚体的形成,增加 DOC 的吸附;而李太魁等<sup>[5]</sup>研究发现,紫色土壤 DOC 的吸附量随有机质的增加而减少。本研究中随 DOC 添加液浓度的增大,有机质对土壤吸附 DOC 的促进作用相对减弱,这是因为 DOC 添加液浓度较低时,土壤颗粒表面吸附点位未饱和,有机质含量能够提高土壤吸附 DOC 所需的吸附点位,提高土壤的比表面积,并通过表面配位、离子交换等方式增加了土壤对 DOC 的吸附;当 DOC 添加液浓度接近土壤颗粒表层吸附饱和时,有机颗粒可能阻塞土壤内部吸附点位,降低了有机质对土壤吸附 DOC 的促进作用。

此外,土壤的物理性质如黏粒含量也是影响 DOC 最大累积吸附量的主要因素( $R^2 = 0.813 \sim 0.964$ )。黏粒含量高的土壤对 DOC 的最大累积吸附量较大,这与吕艳超等<sup>[21]</sup>在长期施肥处理下潮土上的研究结果一致。李太魁等<sup>[5]</sup>在紫色土上的研究也认为,黏粒含量与土壤吸附 DOC 的量相关性较好,对土壤吸附能力影响显著。5 块盐碱水田土壤黏粒矿物组成大致相同,均以蒙脱石和伊利石为主,含有一定数量的蛭石和高岭石,与其他黏粒矿物相比,蒙脱石和伊利石具有更大的比表面积和阳离子交换能力<sup>[1]</sup>。一方面,土壤中不同颗粒被黏粒胶结在一起,增大了土壤的比表面积,DOC 的吸附底物充足,累积吸附量增大;另一方面,黏粒表面阳离子通过配位体交换与 DOC 分子形成结构稳定的配合物<sup>[1]</sup>,提高了 DOC 组分的稳定性,促进了土壤对 DOC 的吸附。通过扫描电镜的观测也发现,P1 和 P3 样地较其他样地相比,土壤颗粒表面凹凸不平,黏粒含量相对较多,土壤孔隙发达,颗粒内分布的表面较多,比表面积大,吸附 DOC 性能较强,对 DOC 最大累积吸附量也越大。

## 4 结论

(1)随着 DOC 添加液初始浓度的增加,DOC 在盐碱土壤中的最大累积吸附量也越大。在吸附初期各样地对不同浓度 DOC 的吸附速率较快,表明 DOC 在土壤表面扩散、吸附,后期吸附速率逐渐减慢,并趋于平衡,表明 DOC 扩散至土壤内部与高能点位形成稳定结构。DOC 在盐碱水田土壤中的等温吸附特征相同。吸附平衡时,土壤对 DOC 累积吸附量随 DOC 添加液浓度的增加而增大,且吸附平衡时间随 DOC

添加液浓度的增加而增长。

(2)盐碱土对 DOC 的动力学吸附特征符合 Elovich 方程,方程参数可反映土壤对 DOC 的吸附速率。另外 DOC 的等温吸附特征用 Freundlich 方程拟合效果最佳,盐碱水田土壤对 DOC 的吸附过程既包括物理吸附,也包括化学吸附,且化学吸附为土壤固定 DOC 的主要方式,方程参数  $n$  小于 1,表明 DOC 在盐碱水田土壤中的吸附并非简单的线性吸附,而是非线性的吸附过程;参数  $a$  可表示吸附能力,表层土壤吸附速率、对 DOC 的吸附能力均大于底层土壤。

(3)土壤碱化度和 pH 的增加不利于土壤对 DOC 的吸附,对吸附过程影响较大;而有机质和黏粒含量的增加提升了土壤的吸附能力。因此,降低土壤碱化度和 pH,增加有机质和黏粒含量是提高盐碱土壤固存有机碳的重要措施之一。

## 参考文献:

- [1] 黄倩,吴靖霆,陈杰,等.土壤吸附可溶性有机碳研究进展[J].土壤,2015,47(3):446-452.
- [2] Rashad M, Dultz S, Guggenberger G. Dissolved organic matter release and retention in an alkaline soil from the Nile river delta in relation to surface charge and electrolyte type[J].Geoderma,2010,158(3/4):385-391.
- [3] 李红伟,张建国.土壤可溶性有机碳研究进展及展望[C]//中国环境科学学会科学技术年会论文集.陕西 杨凌:西北农林科技大学,2018:2934-2940.
- [4] 吴健敏,郗敏,孔范龙,等.土壤溶解性有机碳(DOC)动态变化影响因素研究进展[J].地质论评,2013,59(5):953-961.
- [5] 李太魁,杨小林,寇长林,等.可溶性有机碳在紫色土中的吸附及影响因素分析[J].生态环境学,2016,25(11):1836-1841.
- [6] 梁承明,郑小东,徐学池,等.旱地和水田土壤 DOC 吸附—解吸对 pH 的响应[J].农业现代化研究,2017,38(3):536-543.
- [7] 郭岳,张仲胜,宋晓林.三江平原不同土地利用方式下土壤可溶性有机碳的分布特征[J].湿地科学与管理,2017,13(4):43-47.
- [8] 徐基胜,赵炳梓.可溶性有机碳在典型土壤上的吸附行为及机理[J].土壤,2017,49(2):314-320.
- [9] 普慧梅,王良梅.不同经营模式下杨树人工林土壤溶解性有机碳的吸附行为[J].南京林业大学学报,2019,43(2):55-63.
- [10] 张苗苗,陈伟,林丽,等.青海省不同高寒草地土壤主要养分及可溶性有机碳特性研究[J].草业学报,2019,28(3):20-28.
- [11] 赵晴.吉林松原盐碱农田土壤理化性质和酶活性对有机碳的影响研究[D].长春:吉林大学,2018.



- partitioning[J]. Science of the Total Environment, 2019, 666: 683-693.
- [12] Oerter E, Finstad K, Schaefer J, et al. Oxygen isotope fractionation effects in soil water via interaction with cations (Mg, Ca, K, Na) adsorbed to phyllosilicate clay minerals[J]. Journal of Hydrology, 2014, 515: 1-9.
- [13] 马小军, 靳静静, 司炳成, 等. 提取方法对土壤水同位素和植物水源分割的影响[J]. 应用生态学报, 2019, 30(6): 1840-1846.
- [14] 黄一民, 宋献方, 章新平, 等. 洞庭湖流域不同水体中同位素研究[J]. 地理科学, 2016, 6(8): 1252-1260.
- [15] 戴军杰, 章新平, 罗紫东, 等. 长沙地区樟树林土壤水稳定同位素特征及其对土壤水分运动的指示[J]. 环境科学研究, 2019, 32(6): 974-983.
- [16] Evaristo J, Jasechko S, McDonnell J J. Global separation of plant transpiration from groundwater and streamflow[J]. Nature, 2015, 525(7567): 91-94.
- [17] Yang B, Wen X, Sun X. Irrigation depth far exceeds water uptake depth in an oasis cropland in the middle reaches of Heihe River Basin[J]. Scientific Reports, 2015, 5(5): 289-296.
- [18] Nie Y P, Chen H S, Wang K L, et al. Seasonal water use patterns of woody species growing on the continuous dolostone outcrops and nearby thin soils in subtropical China[J]. Plant and Soil, 2011, 341(1/2): 399-412.
- [19] 姚天次, 章新平, 谢宇龙, 等. 长沙地区近地面水汽中氢氧稳定同位素的变化特征[J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 545-553.
- [20] 刘文茹, 彭新华, 沈业杰, 等. 激光同位素分析仪测定液态水的氢氧同位素及其光谱污染修正[J]. 生态学杂志, 2013, 32(5): 1181-1186.
- [21] Yang B, Wen X F, Sun X M, et al. Seasonal variations in depth of water uptake for a subtropical coniferous plantation subjected to drought in an East Asian monsoon region[J]. Agricultural and Forest Meteorology, 2015, 201: 218-228.
- [22] 吴华武, 章新平, 关华德, 等. 不同水汽来源对湖南长沙地区降水中  $\delta D$ 、 $\delta^{18}O$  的影响[J]. 自然资源学报, 2012, 27(8): 1404-1414.
- [23] Craig H. Isotopic variations in meteoric water[J]. Science, 1961, 133(3465): 1702-1703.
- [24] Leng X, Cui J, Zhang S, et al. Differential water uptake among plant species in humid alpine meadows[J]. Journal of Vegetation Science, 2013, 24(1): 138-147.
- [25] Brett M T. Resource polygon geometry predicts Bayesian stable isotope mixing model bias[J]. Marine Ecology Progress Series, 2014, 514: 1-12.
- [26] Sun S J, Meng P, Zhang J S, et al. Variation in soil water uptake and its effect on plant water status in *Juglans regia* L. during dry and wet seasons[J]. Tree Physiology, 2011, 31(12): 1378-1389.
- [27] 罗紫东, 关华德, 章新平, 等. 亚热带樟树干液流量变化规律[J]. 热带地理, 2016, 36(4): 658-665.
- [28] 刘自强, 余新晓, 贾国栋, 等. 北京山区侧柏和栓皮栎的水分利用特征[J]. 林业科学, 2016, 52(9): 22-30.
- [29] Liu Y H, Xu Z, Duffy R, et al. Analyzing relationships among water uptake patterns, rootlet biomass distribution and soil water content profile in a subalpine shrubland using water isotopes[J]. European Journal of Soil Biology, 2011, 47(6): 380-386.
- [30] Wang J, Lu N, Fu B. Seasonal variation in water uptake patterns of three plant species based on stable isotopes in the semi-arid Loess Plateau[J]. Science of the Total Environment, 2017, 607: 27-37.

(上接第 266 页)

- [12] 汤洁, 荣广智, 张勇, 等. 吉林西部盐碱区农田土壤盐碱程度与碳的稳定同位素比值的关系统[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(7): 68-74.
- [13] Tang J, Liang S, Li Z Y, et al. Emission law and influence factors of greenhouse gases in saline-alkali paddy fields[J]. Sustainability, 2016, 163: 1-14.
- [14] 汤洁, 刘禹晴, 王思宁, 等. 吉林西部盐碱地区稻田土壤有机碳矿化特征[J]. 水土保持学报, 2019, 33(2): 162-168.
- [15] 郑必昭. 土壤分析技术指南[M]. 2 版. 北京: 中国农业出版社, 2013.
- [16] 刘晓东, 杨靖宇, 王林, 等. 南京城市绿地土壤对菲的吸附特征[J]. 生态环境学报, 2018, 27(8): 1563-1568.
- [17] 郭令, 王艳娇, 张莹, 等. 融雪剂对 Cd 在土壤中吸附规律及动力学影响[J]. 土壤科学, 2019, 7(3): 226-232.
- [18] 叶万军, 吴云涛, 杨更社, 等. 干湿循环作用下古土壤细
- 微观结构及宏观力学性能变化规律研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2019, 38(10): 2126-2136.
- [19] 李裕瑞, 范朋灿, 曹智, 等. 基于扫描电镜解析毛乌素沙地砒砂岩与沙复配成土的微观结构特征[J]. 应用基础与工程科学学报, 2019, 27(4): 707-719.
- [20] 赵满兴, 王文强, 周建斌. 温度对土壤吸附有机碳中可溶性有机碳、氮的影响[J]. 土壤学报, 2013, 50(4): 842-846.
- [21] 吕艳超, 中华平, 周世伟, 等. 长期不同施肥潮土对可溶性有机碳的吸附特征[J]. 中国土壤与肥料, 2017(2): 5-10.
- [22] 李太魁, 王小国, 朱波. 紫色土可溶性有机碳的吸附—解吸特征[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(4): 721-727.
- [23] 徐晓腾. 苏打盐碱地水田“淡化表层”土壤的物理、化学及生物特性[D]. 长春: 吉林农业大学, 2011.
- [24] 吕艳超, 詹志杰, 王小利. 长期施肥下黄壤水稻土对可溶性有机碳的吸附特征[J]. 耕作与栽培, 2016(3): 4-7.