

## 3 种土壤对水溶性有机物的吸附和解吸研究

杨佳波, 曾希柏, 李莲芳, 白玲玉

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境与气候变化重点开放实验室, 北京 100081)

**摘要:** 【目的】了解不同类型土壤对水溶性有机物的吸附和解吸差异, 为有机肥的合理施用以及进一步研究其化学行为提供参考。【方法】选择普通肥熟旱耕人为土(黑土母质发育)、石灰肥熟旱耕人为土(褐土母质发育)和酸性肥熟旱耕人为土(第四纪红壤母质发育)3种理化性质差异较大的土壤, 开展添加水溶性有机物(DOM)后不同吸附时间下土壤对DOM的吸附和解吸试验, 并利用相关模型计算了土壤对DOM吸附和解吸的参数。【结果】外源DOM进入土壤后, 能很快被土壤胶体吸附, 并在1 h内达到平衡; 3种土壤对DOM的吸附差异明显, 其达到平衡时的吸附量分别为10 236、8 372和10 088 mg·kg<sup>-1</sup>, 即以有机质含量高的普通肥熟旱耕人为土和pH低的酸性肥熟旱耕人为土对DOM的吸附量大; 3种土壤对所吸附DOM的解吸量比较, 在吸附量达到最大时, 解吸量占吸附量的比例分别为63.2%、42.1%和93.3%; 3种土壤对所吸附DOM的解吸能力比较, 亦为酸性肥熟旱耕人为土>普通肥熟旱耕人为土>石灰肥熟旱耕人为土。【结论】土壤性质与其对DOM的吸附和解吸密切相关, 因此, 不同类型土壤在有机肥施用量和施用方法上也需要相应进行改变。

**关键词:** 土壤; 水溶性有机物; 吸附; 解吸

## Adsorption and Desorption of Dissolved Organic Matter (DOM) in Soils

YANG Jia-bo, ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, BAI Ling-yu

(*Institute of Agricultural Environment and Sustainable Development, Chinese Academy of Agricultural Sciences/  
Key Laboratory of Agro-Environment and Climate Change, Ministry of Agriculture, Beijing 100081*)

**Abstract:** 【Objective】The objective of this investigation was to compare the difference of adsorption/desorption of dissolved organic matter (DOM) in different types of soils, and to give guidance of correct application of organic fertilizer and further research on corresponding chemical behavior of DOM. 【Method】Three kinds of soils including Typic Fimi-Orthic Anthrosols (black soils—parent material), Calcaric Fimi-Orthic Anthrosols (cinnamon soils—parent material) and Dystric Fimi-Orthic Anthrosols (quaternary red clay—parent material) with great difference each other were selected for studying the adsorption, desorption and fixation of DOM. Some parameters on adsorption/desorption of DOM in soils were calculated using corresponding model through the adsorption/desorption experiment under the condition of different amounts of DOM added into soils at various times. 【Result】The study indicated that DOM from external source could be adsorbed by soil colloid, and adsorption and desorption of DOM would reach the balance within one hour. There was a great difference in the adsorption of DOM among the three kinds of soils, and the greatest adsorped amount of DOM in Typic Fimi-Orthic Anthrosols, Calcaric Fimi-orthic Anthrosols and Dystric Fimi-orthic Anthrosols was 10 236, 8 372 and 10 088 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively, when the balance between adsorption and desorption appeared, suggesting the relatively higher amount by adsorption occurred in Typic Fimi-Orthic Anthrosols with relatively higher organic matter content and in Dystric Fimi-Orthic Anthrosols and relatively lower pH value. In comparison with the desorption ability of three kinds of soils, the decreasing order rank was Dystric Fimi-Orthic Anthrosols>Typic Fimi-Orthic Anthrosols>Calcaric Fimi-Orthic

收稿日期: 2008-01-02; 接受日期: 2008-07-15

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划课题(2006BAD05B01)、国家“863”计划课题(2006AA10Z419)

作者简介: 杨佳波(1982-), 男, 湖南岳阳人, 硕士, 研究方向为农业环境演变与退化环境修复。Tel: 010-82106009; E-mail: yangjiabo8410@163.com。  
通讯作者曾希柏(1965-), 男, 湖南双峰人, 研究员, 博士, 研究方向为耕地质量培育、农业环境演变与退化环境修复。Tel: 010-82106027; E-mail: zengxb@cjac.org.cn

Anthrosols.【Conclusion】There is a close relationship between the soil quality and DOM amount in soils through desorption/sorption process. Therefore, some changes in the application amount and methods of organic fertilizer are needed for different types of soils.

Key words: Soil; Dissolved organic matter (DOM); Adsorption; Desorption

## 0 引言

【研究意义】水溶性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 是指有机物料用水浸提后, 能通过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜、具有不同结构及分子量有机物 (如低分子量的游离氨基酸、碳水化合物、有机酸及大分子量的酶、氨基糖、多酚和腐殖质等) 的复合物<sup>[1]</sup>。水溶性有机物不仅影响氮 (N)、硫 (S) 和磷 (P) 等营养元素的生物有效性及污染物 (重金属、持久性有机物、农药等) 的迁移能力, 而且还是矿物风化、成土过程以及微生物代谢、土壤有机质分解和转化等过程的重要影响因素<sup>[2,3]</sup>。【前人研究进展】近年来, 水溶性有机物的化学和环境行为研究已逐渐成为土壤学、环境科学、生态学等学科的研究热点之一。研究表明, 水溶性有机物具有比固相有机质更多的活性点位<sup>[4]</sup>, 能参与土壤中的多种反应, 是土壤有机质中最活跃的、最重要的组分<sup>[5]</sup>。DOM 进入土壤后, 可以通过静电吸附、配位体交换、络合作用、疏水作用、熵值效应、氢键作用和阳离子键桥作用等方式与土壤胶体结合<sup>[6,7]</sup>, 从而被土壤吸附和固定、并在一定的条件下又重新释放出来。DOM 在土壤中的这种吸附-解吸行为, 对土壤养分的储存和释放, 土壤理化性质以及重金属元素的形态和有效性等起着十分重要影响<sup>[8-10]</sup>。研究土壤对 DOM 的吸附-解吸行为, 同时也对有机肥的施用具有重要的指导作用。【本研究切入点】本研究针对目前国内外在土壤性质与 DOM 吸附-解吸行为相互关系方面研究较少的实际, 选择了理化性质差异大的 3 种土壤, 通过对不同 DOM 添加量、不同吸附时间下土壤吸附-解吸 DOM 行为的比较, 探讨土壤理化性质与 DOM 吸附解吸行为的相互关系。【拟解决的关键问

题】通过本研究, 初步明确了土壤对 DOM 的吸附-解吸特性与其本身性质密切相关, 为指导有机肥的合理施用, 特别是为开展 DOM 对土壤中重金属化学行为影响研究等提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

本试验选择已有较长种植年限的普通肥熟早耕人为土 (黑土母质发育)、石灰肥熟早耕人为土 (褐土母质发育) 和酸性肥熟早耕人为土 (第四纪红壤母质发育), 这 3 种土壤的基本理化性质差异较大 (表 1)。供试土壤分别采自湖南祁阳、北京昌平和吉林长春。从野外采集土壤, 自然风干后过  $1 \text{ mm}$  筛备用。

试验用 DOM 溶液系鸡粪堆肥经去离子水浸提所得。堆肥原料主要有新鲜鸡粪、蘑菇渣和污水处理厂污泥。蘑菇渣经粉碎机粉碎处理后待用。新鲜鸡粪、蘑菇渣和污水处理厂污泥按  $3:1:1$  的体积比混合作为堆肥原料, 并调节含水量为  $55\% \sim 60\%$ 。称取一定量由上述堆肥原料堆沤 17 d 后的腐熟堆肥, 按水物比  $5:1$  混合, 在  $200 \text{ r/min}$  的水平振荡机上振荡 12 h 后, 在  $12\ 500 \text{ r/min}$  的高速离心机上低温 ( $4^\circ\text{C}$ ) 离心 30 min, 上清液立即用  $0.45 \mu\text{m}$  无菌微孔滤膜过滤, 滤液于  $4^\circ\text{C}$  低温保存, 备用 (不超过一周)。经测定, 本试验中所提取 DOM 的基本理化性质为: pH 8.16、全氮  $3.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、全磷  $83.55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、全钾  $240.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Ca  $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Mg  $40.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Cu  $46.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.2 试验与样品分析方法

1.2.1 土壤对 DOM 的吸附量 称取制备好的土壤  $1.000 \text{ g}$  于  $50 \text{ ml}$  塑料离心管中, 分别加入  $20 \text{ ml}$  含 DOM 为  $0$ 、 $50$ 、 $100$ 、 $250$ 、 $500$ 、 $750$ 、 $1\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of the tested soils

土壤类型 Soil types	pH	有机质 O.M ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全氮 Total N ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全磷 Total P ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全钾 Total K ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Fe ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Ca ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Mg ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
普通肥熟早耕人为土 Typic Fimi-Orthic Anthrosols	5.97	20.46	1.345	0.48	7.79	31.28	6.70	6.50
石灰肥熟早耕人为土 Calcaric Fimi-Orthic Anthrosols	7.81	14.16	1.008	1.58	4.99	25.44	20.46	10.78
酸性肥熟早耕人为土 Dystric Fimi-Orthic Anthrosols	4.67	14.88	1.063	1.69	12.96	48.76	0.90	3.29

的溶液, 另加入 3 滴甲苯以抑制微生物的活动, 在室温 (约 20℃) 下 200 r/min 振荡 6 h, 12 500 r/min 低温 (4℃) 离心 30 min, 上清液过 0.45 μm 无菌微孔滤膜, 测定溶液中 DOM 含量, 试验重复 3 次, 并用差减法计算土壤对 DOM 的吸附量。

**1.2.2 土壤对 DOM 的吸附与时间的关系** 取制备好的土壤 1.000 g 于 50 ml 塑料离心管中, 加入 20 ml 含 DOM 为 1 000 mg·L<sup>-1</sup> 的溶液, 另加入 3 滴甲苯以抑制微生物的活动。在室温 (约 20℃) 下 200 r/min 的水平振荡机上分别振荡 5、10、20、30、60、120、240、360 min, 在 12 500 r/min、低温 (4℃) 条件下, 离心 30 min, 上清液过 0.45 μm 无菌微孔滤膜, 测定溶液中 DOM 含量, 用差减法计算不同吸附时间内土壤对 DOM 的吸附量, 并计算土壤对 DOM 的吸附量与时间的关系曲线。

**1.2.3 土壤对所吸附 DOM 的解吸** 在上述 DOM 吸附量试验后的土壤中, 加入 20 ml 去离子水, 并同时添加 3 滴甲苯以抑制微生物的活动。在室温 (约 20℃) 下 200 r/min 振荡 6 h 后, 12 500 r/min 低温 (4℃) 离心 30 min, 上清液过 0.45 μm 无菌微孔滤膜, 测定滤液中 DOM 的含量, 即为土壤对所吸附 DOM 的解吸量。

**1.2.4 土壤和溶液中 DOM 含量的测定** DOM 中的碳含量用 TOC/CN 仪 (美国 Tekmar, Apollo-9000) 测定。其它理化指标的测定均参照相关分析方法进行<sup>[11]</sup>。

**1.2.5 DOM 理化性质的测定** DOM 的 pH 用 pH 计 (HANNA pH211) 直接测定, 氮含量用 TOC/CN 仪 (美国 Tekmar, Apollo-9000) 测定, 磷含量用钼锑抗比色法测定, 钾含量采用火焰光度计测定, 钙、镁、铁含量的测定采用原子吸收分光光度法 (日本岛津 AA-6800G/F)<sup>[11]</sup>。

### 1.3 土壤对 DOM 的等温吸附曲线

根据已有研究结果, 土壤对 DOM 的吸附通常采用原始质量吸附等温线 (initial mass isotherm, IM 方程) 来表示<sup>[12-14]</sup>, 其表达式为:

$$RE = m X_i - b \quad (1)$$

式中,  $RE$  (release in soils for DOM) 为土壤中释放的 DOM (mg·kg<sup>-1</sup>), 该值可正或负, 正值时表示释放, 负值时表示吸附;  $m$  为回归系数 (土-水体系中被土壤吸附 DOM 所占比例, 该值常在 0~1 之间);  $b$  为截距 (无 DOM 加入时土壤释放的 DOM 量, mg·kg<sup>-1</sup>);  $X_i$  为土-水体系中以土壤质量为基础的初始 DOM 浓度

(mg·L<sup>-1</sup>)。根据  $m$  值还可计算 DOM 在土壤中的分配系数  $K_d$ 。

$$K_d = \frac{m}{1-m} \times \frac{\text{溶液体积(ml)}}{\text{土壤样重(g)}} \quad (2)$$

式中,  $K_d$  为衡量土壤对 DOM 的亲合力大小的参数, 其值的大小可用来体现 DOM 在土壤固相和液相中的分配关系。

### 1.4 土壤对 DOM 的吸附动力学

土壤对溶液中 DOM 的吸附动力学过程可用一级和准二级动力学模型进行描述<sup>[15,16]</sup>。当考虑一级动力学模型时, 其微分形式为:

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 c \quad (3)$$

常用表达式为:

$$q_t = A (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

对于准二级动力学模型, 其微分表达式为:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

上述各方程式中:  $c$  为溶液中 DOM 的浓度 (mg·L<sup>-1</sup>);  $q_t$  为土壤对 DOM 的吸附量 (mg·kg<sup>-1</sup>);  $t$  为吸附作用时间 (h);  $k_1$  为一级动力学速率常数 (h<sup>-1</sup>);  $A$  为与初始浓度有关的常数;  $k_2$  为准二级动力学速率常数 (kg·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>);  $q_e$  为土壤对 DOM 的平衡吸附量 (mg·kg<sup>-1</sup>)。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤对 DOM 的吸附

土壤对 DOM 的吸附在一定程度上受到土壤黏土矿物类型等理化性质的影响。本研究中, 3 种土壤对 DOM 的吸附量见表 2。

由表 2 可以看出, 在不添加 DOM 时, 土壤对 DOM 的吸附量表现为负值, 即从土壤胶体中释放 (解吸) 出一定量的 DOM 进入溶液中; 但当溶液中 DOM 的含量达到一定的浓度时, 土壤开始吸附溶液中的 DOM, 且随着加入 DOM 量的增加, 土壤对 DOM 的吸附量亦相应增加。3 种土壤比较, 其对 DOM 的吸附量差异较大, 当加入的外源 DOM 浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 时, 普通肥熟早耕人为土基本达到吸附和解吸的平衡, 酸性肥熟早耕人为土表现为吸附溶液中 DOM, 而石灰肥熟早耕人为土仍然表现为土壤中原有 DOM 的解吸。当添加 DOM 的浓度较低时 (<100 mg·L<sup>-1</sup>), 酸性肥熟早耕人为土对 DOM 的吸附量在 3 种土壤中最大; 但添加 DOM 的浓度 >100 mg·L<sup>-1</sup> 后, 普通肥熟早

表 2 3 种土壤对 DOM 的吸附量

Table 2 The adsorption of DOM by three soils ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

土壤类型 Soil types	添加 DOM 的浓度 Added amount of DOM ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )						
	0	50	100	250	500	750	1000
普通肥熟旱耕人为土 Typic Fimi-Orthic Anthrosols	-508.9	3.7	374.9	2876.2	5241.9	8019.4	10197.6
石灰肥熟旱耕人为土 Calcaric Fimi-Orthic Anthrosols	-538.7	-109.4	465.1	1470.8	4397.0	5692.2	8282.3
酸性肥熟旱耕人为土 Dystric Fimi-Orthic Anthrosols	-422.2	195.9	624.7	1667.6	3828.1	6983.5	9931.0

耕人为土的吸附量迅速增加, 并高于石灰肥熟旱耕人为土和酸性肥熟旱耕人为土。这种结果表明, 3 种土壤中, 酸性肥熟旱耕人为土对 DOM 的吸附反应最为

迅速, 而普通肥熟旱耕人为土对 DOM 的吸附量则最大。

上述结果可进一步从表 3 利用方程 (1) (IM 方程) 及计算出的相关参数来说明。

表 3 3 种土壤对 DOM 的吸附等温线参数和分配系数

Table 3 Sorption parameters and distribution coefficients from initial mass isotherms of DOM in three soils

土壤类型 Soil types	等温吸附方程 Isotherm equation of DOM	$K_d$	$r^2$
普通肥熟旱耕人为土 Typic Fimi-Orthic Anthrosols	$y_1=0.5705X_1-19.80$	26.57	0.9942**
石灰肥熟旱耕人为土 Calcaric Fimi-Orthic Anthrosols	$y_2=0.4553X_2-24.78$	16.72	0.9931**
酸性肥熟旱耕人为土 Dystric Fimi-Orthic Anthrosols	$y_3=0.5273X_3-28.39$	22.31	0.9913**

\*\*表示  $P<0.01$  的显著性差异。下同 \*\* means significant at  $P<0.01$  level. The same as below

IM 方程中的参数  $m$  值为回归系数, 亦表示水土体系中被土壤吸附的 DOM 所占比例,  $K_d$  值为 DOM 在土壤中的分配系数, 两者均可以用来衡量土壤对 DOM 的亲合力, 且  $m$  和  $K_d$  值越高, 表明土壤对 DOM 的亲合力越强。从表 3 的结果可以看出, 3 种土壤对 DOM 吸附等温线的  $m$  和  $K_d$  值能较好地反映土壤对 DOM 吸附能力的差异。3 种土壤对 DOM 的吸附等温线的分配系数分别为 26.57、16.72 和 22.31, 普通肥熟旱耕人为土明显高于石灰肥熟旱耕人为土和酸性肥熟旱耕人为土。3 种土壤对 DOM 吸附等温线的  $m$  值分别为 0.5705、0.4553 和 0.5273。根据 3 种土壤对 DOM 吸附等温线的  $m$  和  $K_d$  值比较, 可以看出其对 DOM 的亲合力排序为普通肥熟旱耕人为土 > 酸性肥熟旱耕人为土 > 石灰肥熟旱耕人为土。3 种土壤对 DOM 吸附等温方程的  $b$  值分别为 19.80、24.78 和 28.39, 说明在没有 DOM 加入时土壤释放 DOM 的量以酸性肥熟旱耕人为土最高, 石灰肥熟旱耕人为土次之, 普通肥熟旱耕人为土最小。

## 2.2 土壤对 DOM 的吸附量随吸附时间的变化

3 种土壤对 DOM 的吸附量与吸附时间的关系如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 3 种土壤对 DOM 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,

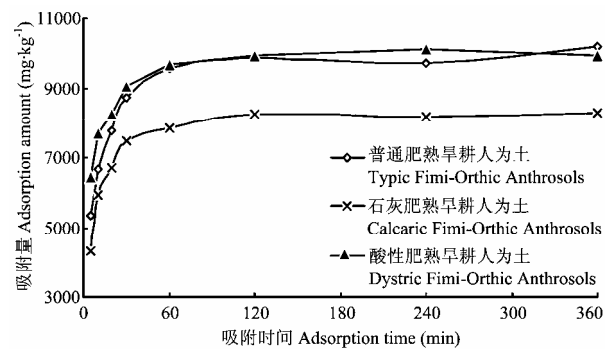


图 1 土壤对 DOM 的吸附量与吸附时间的关系

Fig. 1 Relationship between the adsorbed DOM in soils and adsorption time

土壤对 DOM 的吸附量呈直线增长趋势, 吸附曲线在大约 30 min 时出现第一个拐点, 此后吸附量随时间推延的增长有所减缓, 大约在 1 h 前后达到吸附解吸平衡。3 种土壤比较, 酸性肥熟旱耕人为土和普通肥熟旱耕人为土的吸附曲线差异不大, 但石灰肥熟旱耕人为土的吸附量一直低于其它 2 种土壤。

采用一级和准二级动力学模型对 3 种土壤吸附 DOM 的动力学过程进行初步描述, 其结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出, 尽管一级和准二级动力学模型都能较好地反映不同条件下土壤对 DOM 的等温吸附动力学过程, 但从相关系数的比较来看, 准二级动力学模型对该过程描述的相关系数更高, 对 3 种土壤的吸附模拟的相关系数均接近 1, 表明土壤对 DOM 的吸附动力学过程可能更加符合准二级动力学过程。在方程 (4) 一级动力学模型中, 速率常数  $k_1$  反映吸附

作用进行的快慢程度。由表 4 可知, 3 种土壤中普通肥熟旱耕人为土对溶液中 DOM 的吸附最为迅速, 酸性肥熟旱耕人为土次之, 而石灰肥熟旱耕人为土对 DOM 的吸附最为缓慢。由方程(4)可知, 当时间  $t \rightarrow +\infty$  时,  $q_t \rightarrow A$ , 因此  $A$  近似反映土壤对 DOM 的吸附能力, 可见, 3 种土壤中酸性肥熟旱耕人为土对 DOM 的吸附能力最强, 普通肥熟旱耕人为土次之, 而石灰肥熟

表 4 3 种土壤对 DOM 吸附的一级、准二级动力学方程

Table 4 The first-order and pseudo second-order kinetic equations of DOM in three soils by sorption

土壤类型 Soil types	一级方程 The first-order kinetic equation	$r^2$	准二级方程 The pseudo second-order kinetic equation	$r^2$
普通肥熟旱耕人为土 Typic Fimi-Orthic Anthrosols	$q_t=8779.4 (1-e^{-0.1639t})$	0.8850**	$\frac{dq_t}{dt}=1.062 \times 10^{-3} (10236-q_t)^2$	0.9994**
石灰肥熟旱耕人为土 Calcaric Fimi-Orthic Anthrosols	$q_t=7358.1 (1-e^{-0.1248t})$	0.8371**	$\frac{dq_t}{dt}=1.765 \times 10^{-3} (8372-q_t)^2$	0.9999**
酸性肥熟旱耕人为土 Dystric Fimi-Orthic Anthrosols	$q_t=9111.9 (1-e^{-0.1385t})$	0.8796**	$\frac{dq_t}{dt}=2.067 \times 10^{-3} (10088-q_t)^2$	0.9997**

旱耕人为土最弱。

根据表 4 中 3 种土壤吸附 DOM 的准二级动力学模型, 根据前述 1.4 中方程式 (5) 的描述, 可以得出 3 种土壤对 DOM 的平衡吸附量  $q_e$  分别为 10 236.8 372 和 10 088  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 即普通肥熟旱耕人为土和酸性肥熟旱耕人为土对 DOM 的平衡吸附量大于石灰肥熟旱耕人为土, 这也进一步验证了前面分析结果的正确性。

### 2.3 土壤对所吸附 DOM 的解吸

外源 DOM 被土壤吸附后, 在适当的条件下又能够解吸到土壤溶液中。本研究中对 3 种土壤吸附 DOM 达到平衡后, 所吸附 DOM 的解吸行为进行了相应研究, 其结果如表 5 所示。

由表 5 可知, 土壤中吸附的 DOM 大部分又很容

易解吸到土壤溶液中。3 种土壤比较, 其所吸附 DOM 的解吸量存在着较大的差别。在本试验条件下, 当土壤对 DOM 吸附量达到最大时, 其所解吸 DOM 占吸附量的百分数为普通肥熟旱耕人为土 63.2%、石灰肥熟旱耕人为土 42.1%、酸性肥熟旱耕人为土 93.3%。这种结果说明, 3 种土壤中, 酸性肥熟旱耕人为土所吸附的 DOM 最容易被解吸出来, 在本试验条件下所吸附的 DOM 的解吸比例是石灰肥熟旱耕人为土的 2.2 倍, 石灰肥熟旱耕人为土所吸附的 DOM 最不易被解吸出来。

土壤对所吸附 DOM 的解吸性质同样可以用 IM 方程来表示, 其相关参数亦可用  $m$  值和  $K_d$  值来定量地表征。利用相关结果, 计算了土壤对所吸附 DOM 的解吸特性的相关参数, 所得结果如表 6 所示。

表 5 3 种土壤在不同 DOM 吸附量下的解吸量

Table 5 The desorption of DOM adsorbed by three types of soil ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

土壤类型 Soil types	项目 Items	添加 DOM 的浓度 Added amount of DOM ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )						
		0	50	100	250	500	750	1000
普通肥熟旱耕人为土 Typic Fimi-Orthic Anthrosols	吸附量 Adsorbed amount	-508.8	3.6	374.9	2876.2	5241.92	8019.4	10197.6
	解吸量 Desorbed amount	690.0	80.3	71.9	1365.9	2828.89	4380.4	6446.9
石灰肥熟旱耕人为土 Calcaric Fimi-Orthic Anthrosols	吸附量 Adsorbed amount	-538.7	-109.4	465.1	1470.8	4397.0	5692.2	8282.3
	解吸量 Desorbed amount	17.7	44.7	482.6	976.1	1891.1	2475.8	3487.2
酸性肥熟旱耕人为土 Dystric Fimi-Orthic Anthrosols	吸附量 Adsorbed amount	-422.2	195.8	624.7	1667.6	3828.1	6983.5	9931.0
	解吸量 Desorbed amount	8.2	43.6	442.2	1226.5	3087.3	6092.0	9264.9

表 6 3 种土壤对 DOM 的解吸等温线参数和分配系数

Table 6 Desorption parameters and distribution coefficients from initial mass isotherms of DOM in three soils

土壤类型 Soil types	等温解吸方程 Isotherm equation	$K_d$	$r^2$
普通肥熟旱耕人为土 Typic Fimi-Orthic Anthrosols	$y_1=0.5594 X_1 - 12.064$	25.39	0.9650**
石灰肥熟旱耕人为土 Calcaric Fimi-Orthic Anthrosols	$y_2=0.3924 X_2 - 11.863$	12.92	0.8845**
酸性肥熟旱耕人为土 Dystric Fimi-Orthic Anthrosols	$y_3=0.9109 X_3 + 4.3622$	204.47	0.9934**

从表 6 可知, 3 种土壤中, 酸性肥熟旱耕人为土对 DOM 的解吸等温线的  $m$  值和  $K_d$  值都显著高于其它 2 种土壤, 普通肥熟旱耕人为土次之, 石灰肥熟旱耕人为土则最低。此处  $m$  值和  $K_d$  值均可以表征土壤对所吸附 DOM 的解吸趋势,  $m$  值和  $K_d$  值越高, 表明土壤对所吸附 DOM 的解吸趋势越强。从 3 种土壤对 DOM 解吸等温线相关参数的比较可以看出, 酸性肥熟旱耕人为土的  $m$  值为 0.9109,  $K_d$  值为 204.47, 均显著高于其它 2 种土壤, 也就是说, 酸性肥熟旱耕人为土所吸附的 DOM 更容易被解吸出来; 而石灰肥熟旱耕人为土的  $m$  值为 0.3924,  $K_d$  值为 12.92, 均显著低于其它 2 种土壤, 说明其所吸附的 DOM 与土壤的结合较牢固, 稳定性最强。由此也说明, 对 DOM 吸附量大的土壤, 其土壤胶体与 DOM 的结合并不稳定, 或者说更容易被解吸出来。但是, 目前国内外对于这方面的研究还较少, 因此, 进一步研究土壤对所吸附 DOM 的解吸与吸附量的关系, 特别是深入探讨 DOM 与土壤胶体作用的机理等, 可能是今后相关研究中值得引起重视的内容之一。

### 3 讨论

土壤对 DOM 的吸附是 DOM 进入土壤后十分重要的化学行为。土壤对 DOM 的吸附通常与土壤黏粒矿物含量、土壤电荷种类、土壤 pH、土壤有机质含量等有关<sup>[17]</sup>。由于 DOM 通常带负电荷, 因此, 负电荷密度较高的土壤 (如含 2:1 型矿物较多的土壤) 对其吸附较弱; 而含氧化物较多、负电荷密度较低的土壤 (如铁铝土纲类土壤) 则对 DOM 的吸附较强<sup>[18]</sup>。本研究中, 酸性肥熟旱耕人为土对 DOM 的吸附速度最快, 可能是由于该土壤的酸性较强, 所带的负电荷密度相对较低, 与同样带负电荷的 DOM 间的静电排斥作用比其它两种土壤要小的缘故。同时, 土壤有机质含量高的土壤, 其比表面更大, 吸附点位更多, 对 DOM 的吸附能力更强<sup>[19]</sup>, 而普通肥熟旱耕人为土中有机质含量较高, 吸附反应中表面反应的比例较大。这可能是本研究中普通肥熟旱耕人为土对 DOM 的吸附能力

高于酸性肥熟旱耕人为土和石灰肥熟旱耕人为土的主要原因。

土壤对所吸附 DOM 的解吸是对 DOM 吸附的逆反应。土壤对 DOM 的吸附通常是可逆的, 一般认为, 对 DOM 吸附能力强的土壤, 其解吸能力会相应较弱。从本试验供试的 3 种土壤比较看, 酸性肥熟旱耕人为土对所吸附的 DOM 的解吸趋势最强, 普通肥熟旱耕人为土次之, 而以石灰肥熟旱耕人为土最弱, 这种结果与通常认为的铁铝土纲类土壤与所吸附的 DOM 结合牢固、稳定性强、释放难<sup>[17,21,22]</sup>不一致, 而且也与本研究中酸性肥熟旱耕人为土对 DOM 亲和力较强的结果有出入, 导致这种现象的主要原因可能是由于本研究所选用的土壤均为熟化度较高的耕作土壤, 其有机质和养分含量相应较高, 这样, 与 DOM 亲和力很强的铁铝氧化物已经与土壤中原有的有机质结合, 因此, 尽管其与 DOM 的亲和力仍然较强, 但由于其同时对 DOM 的吸附量也大, 所以, 土壤所吸附的 DOM 反而较容易释放出来, 但其相互作用的规律及机理如何? 看来还有待深入研究。

DOM 在土壤中的吸附和解吸行为实际上是 DOM 在土壤中的储存和释放, DOM 在土壤中的吸附和解吸, 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有着重要影响<sup>[22,23]</sup>。一般来说, 对 DOM 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 DOM 的同时, DOM 也容易将土壤中原来所吸附的污染元素 (如 Cu、Cd、Cr、Pb 等) 带进土壤溶液中, 从而提高其有效性。因此, 对于 DOM 吸附量大的土壤, 同时又是污染元素含量较高的土壤, 在施用有机肥时应考虑有机肥中 DOM 对提高重金属有效性方面的可能影响, 在施用后一是要注意充分翻耕混匀, 二是适当控制土壤水分, 以减少 DOM 增加可能带来的负面影响。对 DOM 吸附量小的土壤, 其储存养分的能力相对较弱, 所以在施用有机肥的时候, 应少量多次施用, 同时注意充分翻耕混匀, 使其与土壤胶体充分反应。

## 4 结 论

4.1 土壤对 DOM 的吸附与其性质密切相关, 本试验 3 种土壤比较, 其达到平衡时的最大吸附量以普通肥熟旱耕人为土和酸性肥熟旱耕人为土较大, 分别达到 10 236 和 10 088  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 而石灰肥熟旱耕人为土则仅 8 372  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而且, 3 种土壤比较, 对 DOM 吸附量大的土壤其亲和力也较强, 等温吸附曲线的  $m$  值和  $K_d$  值也相应较大。

4.2 土壤对 DOM 的吸附是一个快速反应的过程, 在外源 DOM 加入土壤 30 min 左右时即出现第一个拐点, 土壤对 DOM 的吸附量即达到其最大吸附量的一半左右; 1 h 左右时土壤对 DOM 的吸附达到基本平衡, 此时的吸附量已接近最大吸附量。3 种土壤比较, 对 DOM 吸附量大的土壤, 其吸附速率也更快。

4.3 3 种土壤对所吸附 DOM 的解吸量在一定程度上随吸附量的增加而增加, 但达到最大吸附量时的解吸量占吸附量的比例差异较大, 其中普通肥熟旱耕人为土为 63.2%、石灰肥熟旱耕人为土为 42.1%, 酸性肥熟旱耕人为土则达到 93.3%。3 种土壤对所吸附 DOM 的解吸难易与其解吸量有关, 解吸比例高的土壤, 其所吸附的 DOM 的解吸趋势也较强, 反之亦然。

4.4 土壤对 DOM 吸附-解吸特性与土壤 pH、有机质及铁、钙、镁等元素的含量、黏土矿物类型等性质密切相关, 这种结果对指导不同性质土壤合理施用有机肥、提高有机肥的施用效果、减少其环境影响具有重要意义。同时, 利用该结果可进一步探讨土壤性质与外源 DOM (或有机肥) 对土壤中重金属化学行为和生物有效性的影响。

## References

- [1] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, Michalzik B, Matzner E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science*, 2000, 165(4): 277-304.
- [2] 李 睿, 屈 明. 土壤溶解性有机质的生态环境效应. *生态环境*, 2004, 13(2): 271-275.  
Li R, Qu M. Effects of dissolved organic matter on environment. *Ecology and Environment*, 2004, 13(2): 271-275. (in Chinese)
- [3] 凌婉婷, 徐建民, 高彦征, 汪海珍. 溶解性有机质对土壤中有有机污染物环境行为的影响. *应用生态学报*, 2004, 15(2): 326-330.  
Ling W T, Xu J M, Gao Y Z, Wang H Z. Influence of dissolved organic matter (DOM) on environmental behaviors of organic pollutants in soil. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(2): 326-330. (in Chinese)
- [4] Temminghoff E J M, Van Der Zee S E A T M, De Haan F A M. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(4): 1109-1115.
- [5] William H McDowell. Dissolved organic matter in soils-future directions and unanswered questions. *Geoderma*, 2003, 113(3): 179-186.
- [6] Gu B, Schmitt J, Chen Z, Liang L, McCarthy J F. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28: 38-46.
- [7] 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): 258-269.  
Huang Z C, Chen T B, Lei M. Environmental effects of dissolved organic matters in terrestrial ecosystems: A review. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(2): 258-269. (in Chinese)
- [8] 赵劲松, 张旭东, 袁 星, 王 晶. 土壤溶解性有机质的特性与环境意义. *应用生态学报*, 2003, 14(1):126-130.  
Zhao J S, Zhang X D, Yuan X, Wang J. Characteristics and environmental significance of soil dissolved organic matter. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(1): 126-130. (in Chinese)
- [9] 李廷强, 杨肖娥. 土壤中水溶性有机质及其对重金属化学与生物行为的影响. *应用生态学报*, 2004, 15(6): 1083-1087.  
Li T Q, Yang X E. Soil dissolved organic matter and its effect on chemical and biological behaviors of soil heavy metal. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(6): 1083-1087. (in Chinese)
- [10] 王良梅, 周立祥. 陆地生态系统中水溶性有机物动态及其环境学意义. *应用生态学报*, 2003, 14(11): 2019-2025.  
Wang G M, Zhou L X. Dynamics of dissolved organic matter in terrestrial ecosystem and its environmental impact. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11): 2019-2025. (in Chinese)
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 12, 107, 146-211.  
Lu R K. *Soil Agro-Chemical Analysis*. Beijing: Chinese Agricultural Science & Technology Press, 2000: 12, 107, 146-211. (in Chinese)
- [12] Nodvin S C, Driscoll C T, Likens G E. Simple partitioning of anions an dissolved organic carbon in a forest soil. *Soil Science*, 1986, 142(1): 27-34.
- [13] 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.
- [14] Zhou L X, Wong J W C. Chapter 10 Behavior of heavy metals in soil:

- Effect of dissolved organic matter. In: Selim M, Kingery W L. *Geochemical and Hydrological Reactivity of Heavy Metals in Soils*. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2003: 245-270.
- [15] Ozacar M. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2003, 9: 125-132.
- [16] Kostura B, Kulveitova H, Juraj L. Blast furnace slaga as sorbents of phosphate from water solutions. *Water Research*, 2005, 39: 1795-1802.
- [17] 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. *地理科学*, 2001, 21(5): 423-427.
- Zhang J S, Cao J, Tao S. Sorption coefficients of water-soluble organic carbon in soils from eastern China. *Scientia Geographica Sinica*, 2001, 21(5): 423-427. (in Chinese)
- [18] Kaiser K, Kaupenjohann M. Influence of the soil solution composition on retention and release sulfate in acid forest soils. *Water Air and Soil Pollution*, 1998, 101: 363-376.
- [19] Shen Y H. Sorption of natural dissolved organic matter on soil. *Chemosphere*, 1999, 38(7): 1505-1515.
- [20] Moore T R, Souza W D, Koprivnjak J F. Controls on the sorption of dissolved organic carbon by soils. *Soil Science*, 1992, 2: 120-12.
- [21] 林 滨, 陶 澍, 刘晓航. 土壤与沉积物中水溶性有机物释放动力学研究. *环境科学学报*, 1997, 17(1): 8-13.
- Lin B, Tao S, Liu X H. Release kinetics of water soluble organic compounds from soil and sediments. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1997, 17(1): 8-13. (in Chinese)
- [22] 陶 澍, 曹 军. 山地土壤表层水溶性有机物淋溶动力学模拟研究. *中国环境科学*, 1996, 16(6): 410-414.
- Tao S, Cao J. Leachation kinetics of water soluble organic carbon from surface horizon of upland soil. *China Environmental Science*, 1996, 16(6): 410-414. (in Chinese)
- [23] Karlik B. The comparison of leaching of dissolved organic matter from limed and no limed soils. *Polish Ecological Studies*, 1995, 19(3-4): 221-227.

(责任编辑 李云霞)