

# 中国东部土壤水溶性有机物 含量与地域分异\*

张甲 陶澍<sup>†</sup> 曹军

(北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

**摘要** 测定了代表中国东部主要地带性土壤类型的 19 个表土样品中水溶性有机物的含量, 分析了水溶性有机物含量的地域分异规律、空间结构特征以及影响因素。研究结果表明, 所研究土壤样品的水溶性有机物 C 含量在  $0.008$  至  $0.379\text{mgg}^{-1}$  之间, 中值为  $0.159\text{mgg}^{-1}$ 。土壤水溶性有机物含量的空间分布具有各向异性的结构特征, 南北方向的变化幅度较东西方向大, 总体呈现出沿北偏东  $9.6$  度向南偏西递降的一般趋势。富里酸含量和 pH 是影响土壤 A 层水溶性有机物含量和地域分异的主导因素。

**关键词** 土壤, 水溶性有机物, 地域分异, 空间结构, pH

中图分类号 S153.6<sup>+</sup>21

土壤水溶性有机碳(以下简称 WSOC)指在室温及天然 pH 条件下土壤中能溶于水相的有机组分<sup>[1]</sup>。土壤 WSOC 是天然水中水溶性有机碳(DOC)的主要来源<sup>[2, 3]</sup>。作为环境中重要的天然配位体和吸着载体, 水环境 DOC 对微量元素和有机污染物的迁移活性、最终归宿以及营养物质的生物有效性等均具有重要意义<sup>[4~6]</sup>。此外, DOC 是自来水中多种卤代烃的主要母体物质, 对人体健康构成潜在的威胁<sup>[7, 8]</sup>。

探讨 WSOC 的含量和时空变化规律对研究其环境行为具有重要意义。目前, 国内外研究者对 WSOC 时空变化的研究主要集中在土壤剖面 and 较小尺度的流域范围内<sup>[9, 10]</sup>, 对不同气候带 WSOC 含量的区域性变化规律尚无系统研究。中国东部地区幅员辽阔, 气候的地带性分异规律明显, 土壤类型众多, 是研究 WSOC 区域变化的理想地区。本研究旨在通过对我国东部主要类型土壤代表性样品的采集和分析, 了解该地区土壤 WSOC 的含量、空间分布特征, 以及与腐殖酸、胡敏酸和富里酸含量及 pH 值的关系, 藉此探讨 WSOC 的地域分异规律及其形成原因。

\* 国家杰出青年基金项目(49525102)

<sup>†</sup> 通讯联系人

收稿日期: 1999-12-30; 收到修改稿日期: 2000-05-17

# 1 研究方法

## 1.1 样品采集

自 1998 年 7 月下旬至 1999 年 2 月下旬, 在中国东部地区采集了分属 10 种土类的 19 个样点表层 10cm 的土样。其中绵土, 黄垆土, 黄棕壤和益阳红壤样品在 1999 年 2 月下旬采集外, 其余样品采于 1998 年 7 月下旬至 8 月下旬。19 个样品中地带性土壤 15 个, 4 个非地带性土壤包括草甸土(2)、沼泽土(3)、土(11)和黄垆土(14)。采集的土样用塑料袋密封, 运回室内立即分析或置于 4℃ 的条件保存。图 1 为采样点分布图。

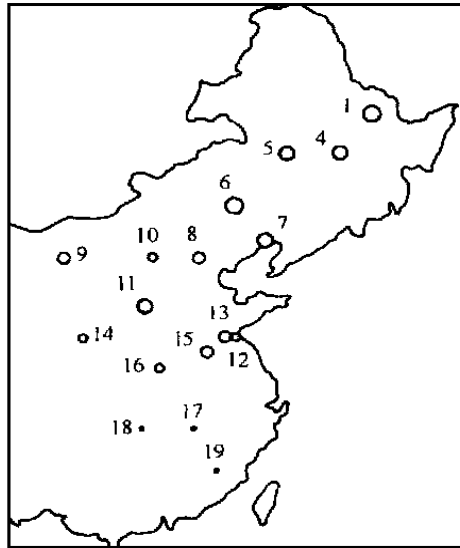


图 1 采样点分布图(圆圈大小代表实测 WSOC 相对含量)

Fig. 1 Sampling locations

1. 暗棕壤(伊春) 2<sup>\*</sup>. 草甸土(伊春) 3<sup>\*</sup>. 沼泽土(伊春) 4. 熟黑土(哈尔滨) 5. 黑土(白城) 6. 栗钙土(赤峰)
7. 棕壤(锦州) 8. 褐土(北京) 9. 灰漠土(石嘴山) 10. 绵土(应县) 11. 黄垆土(太谷) 12. 棕壤(日照) 13. 棕壤(临沂)
14. 土(乾县) 15. 黄壤(宿州) 16. 黄棕壤(舞钢) 17. 红壤(南昌) 18. 红壤(益阳) 19. 红壤(三明)

\* 与其他样点位置太接近, 图中未标出。

## 1.2 土壤水溶性有机碳测定

用多水土比法测定土样的水溶性有机碳(WSOC)及其吸着系数( $K_s$ )<sup>[1, 11]</sup>。其步骤如下:

1. 定量称取土样, 置于 150ml 三角瓶中, 加入 50ml 蒸馏水, 配制成 6~ 8 个不同水土比的系列样, 每个系列均做两组平行;

2. 连续振荡 5h;

3. 用 0.45 $\mu$ m 滤膜抽滤;

4. 用岛津 TOC-5000A 总有机碳分析仪测定滤出液中有有机碳含量;

5. 根据不同水土比的实测结果, 用下式拟合计算土壤样品中 WSOC 含量和 WSOC 吸着系数  $K_s$  (最小二乘法):

$$C_w = \frac{WSOC \times W_s}{K_s W_s + V_w}$$

式中  $C_w$  为提取液中有机碳浓度 ( $\text{mg g}^{-1}$ ), WSOC 为土壤中水溶性有机物的原始 C 含量 ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $W_s$  为固形重量 (g),  $K_s$  为吸着系数 ( $\text{lg}^{-1}$ ),  $V_w$  为水相体积。计算时对样品的水分和提取后残余物中大于 1mm 物质 (水筛分离) 做水分和重量校正。

### 1.3 其他参数的测定

用  $0.1\text{mol L}^{-1}$  焦磷酸钠和  $0.1\text{mol L}^{-1}$  氢氧化钠的混合提取液提取腐殖酸 (HS),  $0.5\text{mol L}^{-1}$  硫酸分离胡敏酸 (HA) 和富里酸 (FA) [12]。HS、FA 的测定用岛津 TOC-5000A 分析仪。将风干, 碾压, 过 1mm 筛后的土样研磨直至全部通过 200 目的土样筛, 用配备岛津 SSM-5000 固体总有机碳进样器的 TOC-5000A 分析仪测定其总有机碳含量 (TOC)。TOC 与 HS 之差为非腐殖质类有机物 (包括胡敏素和动植物残体, 记为 NHS)。用 2:1 水土比 (< 1mm 风干样) 溶液的 pH 代表土壤 pH [12]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 我国东部主要类型土壤 WSOC 含量与频率分布

据测定结果, 所研究 19 个样品的 WSOC 的 C 含量在  $0.008$  至  $0.379\text{mg g}^{-1}$  之间, 中值为  $0.159\text{mg g}^{-1}$ 。这些样品在相当程度上代表了我国东部地区主要地带性土壤。这一测定结果和国内外其他研究者报道的结果基本一致。Novak 等测得美国大西洋海滨平原森林地区不同地貌土壤 A 层 WSOC 的含量在  $0.146 \sim 0.644\text{mg g}^{-1}$  之间 [13]; Bijay-Singh 等测得草场 A 层 WSOC 含量在  $0.08 \sim 0.342\text{mg g}^{-1}$  之间 [14]; 林滨等测得伊春河流域暗棕壤 A 层 WSOC 含量为  $0.57\text{mg g}^{-1}$  [15]。其他研究者也获得了一些在上述范围之内的测定结果 [16, 17]。需要说明的是, 目前对 WSOC 含量的测定尚无统一方法, 研究者测定 WSOC 的方法之间差别较大, 而样品的测定结果在很大程度上依赖于样品的采集和前处理等 [11], 因此难以直接比较文献中有关 WSOC 含量的测定。

对所有实测结果进行正态检验 (Shapiro-Wilk) 的结果如表 1 所列。表中分别列举了对全部样品 (19 个) 及地带性土壤样品 (15 个) 的检验结果。检验结果表明, 无论对所有样品还是对地带性样品, WSOC 均表现为正态分布。而其余参数均为非正态分布且多数表现为尖峰右偏分布, 其原因有待于进一步探讨。图 2 即为包括全部 19 个样品的 WSOC 频率分布图。图 3 则为 19 个样品 FA 的频率分布图。

表 1 Shapiro-Wilk 检验相伴概率

Table 1 Results of Shapiro-Wilk test

|                     | TOC   | HS    | NHS   | FA    | HA    | WSOC  |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P(全部样品, $n = 19$ )  | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.440 |
| P(地带性样品, $n = 15$ ) | 0.012 | 0.030 | 0.006 | 0.006 | 0.201 | 0.594 |

### 2.2 我国东部主要类型土壤 WSOC 的地域分异

从图 1 所示不同样点 WSOC 含量测定的相对大小 (图点大小) 可以大致看出其自北向南递降的一般趋势。这样的变化或多或少也反映在自东向西递减的变化上。为定量表述这样的变化趋势, 根据实测结果计算 WSOC 的一次趋势面, 所获方程为:

$$\text{WSOC} = -0.452 + 0.00162E + 0.0106N$$

式中  $E$ 、 $N$  分别为经、纬度。方程在 0.002 水平显著, 残差平方和为 0.044, 证明有显著方

向变异。据计算该趋势面倾向为南偏西  $9.6^\circ$ 。该趋势面及其倾斜方向如图 3 所示。

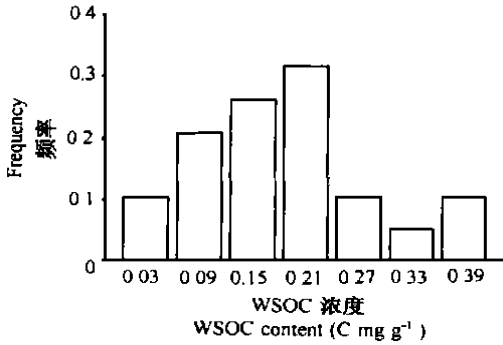


图 2 WSOC 含量频率分布图

Fig. 2 Frequency distribution of WSOC

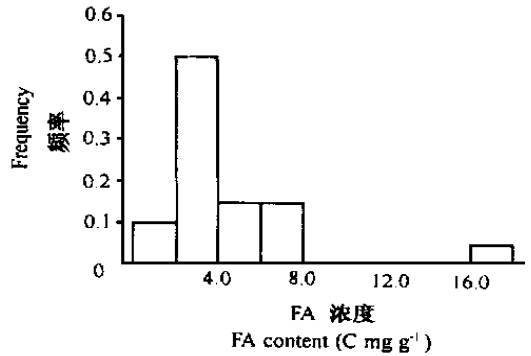


图 3 FA 含量频率分布图

Fig. 3 Frequency distribution of FA

需要说明, 趋势面的倾向仅表示 WSOC 含量在空间上具有沿该方向变化的一般趋势, 采样点不同, 计算的倾向值会略有差异。

土壤 WSOC 含量分布的空间变异从总体上取决于降水、气温、土壤、植被等地带性因素的地域性分异, 另一方面受到地形、母质等非地带性因素的影响, 从而表现出包含一定随机波动成分(残差)的空间变异(一次趋势面)。

若将所有 15 个地带性土壤样品实测 WSOC 含量沿上述趋势面递降方向排列(图 5), 这一变异趋势更是一目了然。图中除个别点(赤峰栗钙土)外, WSOC 含量基本沿该方向呈线性递降, 该样点测定值偏高可能由于土样发育在坡积物上, 造成 WSOC 大量富集。

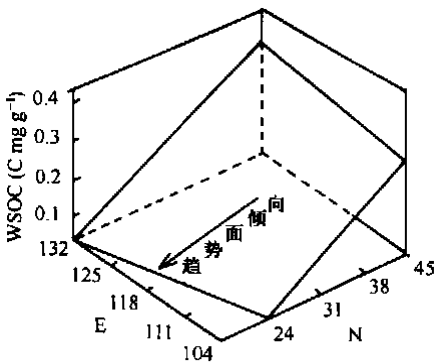


图 4 土壤 WSOC 含量一次趋势面及其倾向

Fig. 4 Trend surface of soil of WSOC

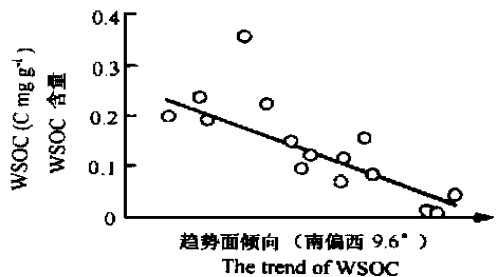


图 5 WSOC 含量沿北偏东  $9.6^\circ$  度向南偏西  $9.6^\circ$  度的趋势变化

Fig. 5 Decline trend of WSOC from north ( $9.6^\circ$  to west) toward south ( $9.6^\circ$  to east)

由于 WSOC 的形成、积累与植被条件、成土过程以及淋溶等作用密切相关, 因此, 水热条件差异是决定 WSOC 地域分布的根本原因。我国东部地区气温和降水的地带性分异规律明显, 自北向南降水逐步增加气温逐步升高, 随之发生土壤中生物小循环加剧, 有机质的生成和分解加快, 不易积累, 从而使土壤 HS、FA 等的含量呈现出自北向南逐步降

低的趋势,而降水自东向西减少的趋势使 HS、FA 含量在纬向分异的基础上又呈现出经向分异的特点。与之相似,土壤有机质含量、FA 及 HA 均在同一方向呈现出相似方向递变趋势。我国东部地带性土壤 pH 北高南低的格局则进一步增强了 WSOC 的纬向分异。有关土壤 HS、FA 这一变化趋势亦有文献报道<sup>[18]</sup>。

### 2.3 土壤 WSOC 含量分布的空间结构特征

上述土壤 WSOC 空间变异的双重性特征实质上是区域化变量的一般性特点。为进一步表征其空间变异的结构性特点,计算了实测 WSOC 的全方位和四方位半变异函数。考虑到一次趋势面的倾斜方向与南-北仅有 9.6 度偏斜,半变异函数分析除考虑全方位外,还按照正南-正北(S-N),正东-正西(E-W)方向计算了四方位实验与理论半变异函数。其结果如图 6 所示。

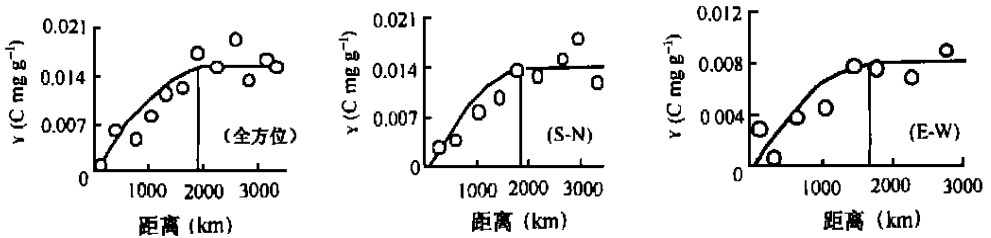


图 6 土壤 WSOC 含量的实验与理论半变异函数

Fig. 6 Experimental and theoretical semi-variograms of WSOC

无论是全方位或四方位的实验半变异函数均能用球状模型拟合,从而得到图中所示的理论半变异函数拟合曲线。由于研究样点很少,加之非网格分布,实验半变异函数对间隔取值非常敏感。尽管如此,图中计算点仍很有规律,理论半变异函数与实验半变异函数十分吻合,充分表现出了土壤 WSOC 在所研究宏观尺度条件下的连续性空间变异特征。一般而言,图中半变异函数基本没有明显的块金效应,惟一的例外是 E-W 模型中的第 1 点,该点的计算仅来自 69 个点对中的 1 个点对,其出现具有很大的偶然性,在理论半变异函数模型拟合时没有加以考虑。

E-N 向半变异函数的基台值( $C 0.014 mg g^{-1}$ )与范围值(1800km)与全方位模型基本相同,而 E-W 向半变异函数的基台值( $C 0.008 mg g^{-1}$ )明显偏低,而范围值与其他模型大体一致(1700km)。这样的各向异性特征说明研究地区土壤 WSOC 的空间结构特征主要受控于南北向的地带性变异,其变化幅度也显著大于东西向。这与研究区水热条件在南北方向的变化较东西方向更强有关。

### 2.4 影响 WSOC 地域分异的其他因素

除水热条件是决定 WSOC 地域分异规律的决定性因素外,有必要探究影响 WSOC 含量的其他直接因素。一般认为土壤腐殖质是 WSOC 最重要也是最稳定的来源<sup>[19]</sup>。然而由于土壤理化性质的不同,腐殖质的不同组分对 WSOC 的贡献并不相同。FA 易溶于水且其分子量分布范围与 WSOC 非常接近<sup>[20]</sup>,因而理论上 WSOC 的主体部分来自 FA。

尽管 FA 是 WSOC 的主要来源之一,但低分子量的非腐殖质类化合物同样构成 WSOC 中的一部分。此外,大分子天然有机物对 WSOC 的吸着(滞留)作用以及可能影响吸着的 pH

都可能成为 WSOC 含量的重要因素。为此, 计算了 WSOC 与富里酸(FA)、胡敏酸(HA)、胡敏素(HM) 以及 pH 之间的相关关系( 考虑到系数参数的非正态分布形式, 计算 Spearman 二元秩相关和一级偏相关系数, 表 2)。

表 2 WSOC 与 FA, HA, HM 及 pH 的相关关系

Table 2 Results of correlation analysis

| 二元相关(Binary relation) |          |          |          | 偏相关(Partial correlation) |            |            |
|-----------------------|----------|----------|----------|--------------------------|------------|------------|
| $r_{wf}$              | $r_{wh}$ | $r_{wm}$ | $r_{wp}$ | $r_{wf,p}$               | $r_{wh,p}$ | $r_{wm,p}$ |
| 0.721**               | 0.886**  | 0.704**  | 0.21 ns  | 0.879**                  | 0.893**    | 0.789**    |

注: 下标  $f, h, m, p$  分别代表 FA, HA, NHS 和 pH; \*\* : 0.01 水平显著, ns 不显著。二元相关 0.01 显著性水平临界值为 0.575, 偏相关 0.01 显著性水平临界值为 0.662。

据表 2 二元相关系数计算结果, FA、HA 及 NHM 均与 WSOC 具有显著(0.01 显著性水平)的正相关关系, 其中 FA 与 WSOC 的相关表明两者有某种意义的重迭。WSOC 与 HA 及 HM 间的显著相关可能与后者对前者的滞留有关, 也可能因为它们与 FA 之间本来就具有正相关关系。虽然 pH 与 WSOC 之间并无显著正相关关系, 但 pH 的影响在偏相关计算中一目了然。由于 pH 变量的导入, WSOC 与 FA、HA 及 NHM 的相关更加显著, 证明了 pH 对 WSOC 含量的非主导性影响。一般而言, 碱性条件有利于 WSOC 在水相聚集。

### 3 结论

代表我国东部主要天然类型土壤的 19 个表土样品 WSOC 的含量在 C 0.008 至 0.379mgg<sup>-1</sup> 之间, 中值为 C 0.159mgg<sup>-1</sup>。土壤 A 层 WSOC 含量具有各向异性的空间结构特征, 总体呈现出自北偏东 9.6° 向南偏西 9.6° 递降的一般趋势。WSOC 含量与 FA、HA 及 HM 均呈正相关关系, pH 也是影响 WSOC 分布的因素之一。

### 参 考 文 献

1. 林滨, 陶澍. 沉积物中天然有机物吸着系数的动态测定. 地理科学, 1996, 16(2): 165~ 169
2. McDowell W H, Wood T. Podzolisation: soil process control DOC concentration in stream water. Soil Science, 1984, 137: 23~ 32
3. Moore T R. Dissolved iron and organic carbon in northern peat lands. Soil science, 1987, 145:70~ 76
4. Frimmel F H. In: Christman R F. ed. Humic Substances and Their Role in the Environment. Chichester: John Wiley & Sons, 1988
5. Allard B. Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment. New York: Springer Verlag, 1991
6. Stewart A J, Wetzel R G. Dissolved humic materials: photodegradation, sediment effects, and reactivity with phosphate and calcium carbonate precipitation. Archiv. Hydrobiol., 1981, 2: 265~ 286
7. Rok J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Water Treatment Examination, 1974, (23): 234~ 243
8. Cantor K P, Hoover R, Hartage P. et al. Tap water consumption and drinking water waters source. Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effect, 1990, (6): 411~ 419
9. Candler R, Zech W, Alt H G. Characterization of water soluble organic substances from a type dystrochrept under spruce

- GPC, IR,  $^1\text{H}$  NMR, and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Soil Sci.*, 1988, 146: 445~ 452
10. Candler R, Van deve K. A comparison of aqueous extracts from the B horizon of A birch and Aspen forest in interior Alaska. *Soil Sci*, 1982, 134: 176~ 180
  11. 张甲, 陶澍, 曹军. 土壤中水溶性有机碳测定中的样品保存与前处理方法. *土壤通报*, 1999, 待发
  12. 中国科学院南京土壤研究所. *土壤理化分析*. 上海: 上海科学技术出版社, 1978
  13. Novak J M, Bertsch P M. The influence of topography on the nature of humic substances in soil organic matter at a site in Atlantic Coastal Plain of South Carolina. *Biogeochemistry*, 1991, 15: 111~ 126
  14. Bi jay-Singh Ryden J C, Whitehead D C. Some relationships between denitrification potential and fractions of organic carbon in air-dried and field-moist soils. *Soil Biol. Biochem.*, 1988, (20): 737~ 741
  15. 林滨, 陶澍, 赵智杰等. 伊春河流域土壤与沉积物中水溶性有机物含量与吸着系数. *中国环境科学*, 1996, 16(4): 307~ 310
  16. Davidson E A, Galloway L F, Strand M K. Assessing available carbon: Comparison of techniques across selected forest soil. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.*, 1987, 18: 45~ 64
  17. Cook B D, Allen D L. Dissolved organic carbon in old field soil: Total amounts as a measure of available resources for soil mineralization. *Soil Biol. Biochem.*, 1992, 24: 585~ 594
  18. 陶澍, 陈静生, 邓宝山等. 中国东部主要河流河水腐殖酸的起源、含量及地域分异规律. *环境科学学报*, 1988, 8(3): 286~ 293
  19. Zsohny A. Dissolved humic in soil waters. *In: Piccolo A. ed. Humic substances in terrestrial ecosystem*. Elsevier Science B. V., 1996, 185~ 190
  20. Madhun Y A, Young J L, Freed V H. Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soil. *J. Environ. Qual.*, 1986, 15: 64~ 68

## SPATIAL DISTRIBUTION PATTERN OF WATER SOLUBLE ORGANIC CARBON IN EASTERN CHINA

Zhang Jia-shen Tao Shu Cao Jun

(*Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871*)

### Summary

Contents of water soluble organic carbon (WSOC) of 19 soil samples collected from the eastern part of China were determined and the spatial variation in WSOC were analyzed by means of trend surface and semivariogram analysis. It was found that WSOC contents in the studied samples ranged from 0.008 to 0.379mg g<sup>-1</sup> C with a median of 0.159mg g<sup>-1</sup> C. There is a decreasing tendency of WSOC content from NNE to NNW. Fulvic acid is one of the main sources of WSOC and pH plays an important role in WSOC accumulation in soil.

**Key words** Soil, Water-soluble organic matter, Spatial distribution pattern, pH