

温度对土壤吸附有机肥中可溶性有机碳、氮的影响

赵满兴¹ 周建斌^{2†} 王文强¹

(1 延安大学生命科学学院, 陕西延安 716000)

(2 西北农林科技大学资源环境学院/农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨凌 712100)

EFFECTS OF TEMPERATURE ON ADSORPTION OF SOLUBLE ORGANIC CARBON AND NITROGEN FROM MANURE ON ARABLE SOILS

Zhao Manxing¹ Zhou Jianbin^{2†} Wang Wenqiang¹

(1 College of Life Sciences, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China)

(2 College of Resource & Environment Sciences, Northwest A&F University/Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China)

关键词 有机肥; 温度; 土壤吸附; 可溶性有机碳、氮

中图分类号 S714 **文献标识码** A

可溶性有机碳、氮 (Soluble organic carbon or nitrogen, SOC 和 SON) 可被土壤吸附。土壤对可溶性有机碳、氮组分复杂, 土壤对可溶性有机物吸附的不均一性会导致可溶性有机物组分的变化, 大部分疏水性化合物被吸附, 而亲水性化合物被释放进入溶液中^[1]。因此, 可溶性有机碳、氮在土壤中的吸附, 直接影响其在土壤-水系统中的迁移和行为^[2-3]。林地土壤中含有相当数量的可溶性有机养分, 因此, 关于林地土壤对可溶性有机养分的吸附特性, 国外研究者已开展了不少研究。研究表明, 可溶性有机碳吸附特性与土壤性质如 pH、表面积、有机碳、铁铝氧化物和黏粒含量等因素有关^[4-5]。关于农业土壤对可溶性有机碳的吸附特性的影响, 国内也开展了一些研究, 主要集中在 pH、铁铝氧化物含量等对吸附影响方面^[6-9]。

土壤对可溶性有机碳、氮的吸附是一个物理化学过程, 无疑受温度的影响。但关于温度对可溶性有机碳、氮吸附的影响, 已有的研究结论不尽一致。一些研究表明, 温度对吸附有一定的影响, 温度升

高, 可能降低土壤对可溶性有机碳、氮的结合能力, 促进物质的释放^[10]。但也有研究指出^[11], 温度对土壤吸附可溶性有机碳的亲水力的影响较小。长期以来, 陕西关中地区农民有施用有机肥的习惯, 形成了当地典型的农业土壤之一红油土 (系统分类为普通土垫旱耕人为土), 此类土壤相对肥沃, 又是富含碳酸盐的石灰性土壤, 其对土壤可溶性有机碳、氮的吸附可能有别于南方酸性土壤。有研究表明^[12], 在富含碳酸盐土壤中, 亲水性 SOC 组分优先与碳酸盐矿物表面结合。酸性土壤铁铝氧化物/水氧化物组分含量高, 对疏水性 SOC 亲和力强^[12]。关于此类土壤对 SOC 和 SON 的吸附, 我们已进行了一些研究^[13], 但是, 我们还不清楚温度对吸附的影响规律如何。因此, 本文以黄土高原地区典型的农业土壤为研究对象, 研究了不同温度下土壤对有机肥中可溶性有机碳、氮的吸附特性, 旨在评价不同温度下有机肥中可溶性有机碳、氮在农田土壤中的迁移特性, 为合理施用有机肥, 保护生态环境等提供理论依据。

* 国家自然科学基金项目 (40571087)、陕西省教育厅重点实验室科研项目 (12JS122)、延安大学科研项目 (YD2007-61)、陕西省高水平大学建设专项资金资助项目-生态学 (2012SXSTS03) 和陕西省教育厅专项科研计划项目 (09JK828) 资助

† 通讯作者, E-mail: jbzhou@public.xa.sn.cn

作者简介: 赵满兴 (1971—), 男, 陕西合阳人, 副教授, 博士, 主要研究方向为土壤与植物养分调控。E-mail: zhaomanxing@163.com.cn

收稿日期: 2012-09-05; 收到修改稿日期: 2012-12-01

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试土壤分别采自西北农林科技大学农作一站红油土(系统分类为普通土垫旱耕人为土)的耕作层。采集的土壤风干过 2 mm 筛,采用常规土壤分析方法分析土壤基本性状。土壤可溶性有机氮和碳测定时用蒸馏水浸提,水土比为 10:1,振荡 30 min 后,过 0.45 μm 滤膜。供试土壤的有机质和全氮含量分别为 15.3 g kg⁻¹和 0.96 g kg⁻¹;可溶性有机碳、氮的含量分别为 140 mg kg⁻¹和 68 mg kg⁻¹;pH(H₂O)为 7.60;黏粒含量为 33.8%;CaCO₃、Fe₂O₃和 Al₂O₃的含量分别为 9.3 g kg⁻¹、5.89 g kg⁻¹和 14.0 g kg⁻¹。

供试有机肥为采自西北农林科技大学附近农

村的新鲜猪粪,全氮含量为 19.3 g kg⁻¹。新鲜猪粪用水(蒸馏水)提取,提取液与有机肥的比例为 10:1,浸提液过 0.45 μm 滤膜,备用。

1.2 试验方法

为了消除铵态氮等无机离子竞争吸附位点而影响可溶性有机碳、氮的吸附,用离子交换树脂分离滤液中的无机成分^[14]。所用的树脂为国产 732 型阳离子树脂和 717 型阴离子树脂。预试验发现,滤液与树脂(干重)的比例为 20:1 时,可有效地分离提取液中的无机离子。因此,分离时选择这一滤液与树脂的比例。分离无机氮前的滤液的电导率为 5 362 μS cm⁻¹,分离后为 191 μS cm⁻¹,说明此种分离方法显著降低了滤液中交换性离子的数量。测定分离前、后滤液中 NO₃⁻-N、NH₄⁺-N、SOC 和总可溶性氮(Total soluble nitrogen, TSN)的含量(表 1)。

表 1 供试有机肥分离前后可溶性养分含量

项目	SOC (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N (mg L ⁻¹)	SON (mg L ⁻¹)	TSN (mg L ⁻¹)	SON 占 TSN 比例(%)	SOC/SON
分离前滤液	325.9	10.8	22.6	42.1	75.5	55.7	7.7
分离后滤液	302.3	0.59	1.88	37.1	39.6	93.7	7.6

将分离后滤液稀释成 SON 0.0、3.1、3.7、4.6、6.2、9.3、18.5 和 37.1 mg L⁻¹和 SOC 0.0、25.2、30.2、37.8、50.4、75.6、151.2 和 302.3 mg L⁻¹的不同浓度梯度。参照 Kaiser 等^[11]提出的方法进行吸附试验,即分别称取风干过 2 mm 筛的供试土壤 10 g,各加入上述不同浓度的稀释溶液 100 ml,在不同温度(5℃、15℃、25℃)、60 r min⁻¹下振荡 24 h,然后离心并过 0.45 μm 滤膜,测定滤液中 NO₃⁻-N、NH₄⁺-N、TSN 和 SOC 的含量,根据吸附前后 SON 和 SOC 浓度的变化计算其吸附数量。在 15℃和 25℃下,振荡前在溶液中另加入 4 滴 1% NaN₃溶液,以便抑制微生物活性^[15]。每个处理重复 3 次。

测定吸附前和吸附后溶液的 UV280 吸收和荧光吸收特性,以此来评价吸附过程中可溶性有机物组分和结构的变化。

1.3 样品检测

有机肥和土壤提取液中 NO₃⁻-N 采用 UV-VIS 8500II 紫外/可见分光光度计测定;NH₄⁺-N 采用 FIA star 5000 流动注射仪测定;可溶性有机碳(SOC)采用 TOC-5050 分析仪测定;TSN 采用 3% 碱性过硫酸钾氧化、紫外/可见分光光度计测定,SON = TSN

-NO₃⁻-N - NH₄⁺-N^[16]。UV 在 280 nm 处的吸收值采用 UVIKON 930 型的光谱仪测定^[16];荧光吸收采用 SFM 25 型荧光光谱仪测定,计算腐殖化系数 HIX_{em}(Humification index)^[17],HIX_{em}定义为长波区域(435~480 nm)的面积除以短波区域(300~345 nm)的面积^[18]。在测定 UV280 和荧光吸收时,所有溶液 C 含量调节为 C 10 mg L⁻¹。

1.4 数据处理

溶质 SOC(或 SON)的吸附量计算:

$$S = (C_1 - C + C_0) \times V \div m$$

式中, S 为吸附量(mg L⁻¹); C_1 为初始浓度(mg L⁻¹); C 为吸附平衡时浓度(mg L⁻¹); C_0 为初始浓度为 0 mg L⁻¹吸附平衡时的浓度(mg L⁻¹); V 为溶液体积(mL); m 为吸附剂质量(g)。

SOC(或 SON)在土壤中的吸附状况采用原始物质吸附等温方程来描述^[4, 19]:

$$RE = a \times X_i - b$$

式中, RE 为土壤吸持的 SOC(或 SON)(mg kg⁻¹); a 为回归系数(SOC 或 SON 对土壤的亲合力); b 为无 SOC(或 SON)加入时土壤释放的 SOC(或 SON)量((mg kg⁻¹), X_i 为土壤溶液中初始 SOC

(或 SON) 含量 (mg L^{-1})。

数据采用 SAS 软件进行统计分析。

2 结 果

2.1 不同温度下土壤对 SOC 吸附特性分析

不同温度下土壤对 SOC 的吸附方程分别为： $RE = 3.77X + 34.20$ ($5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $R^2 = 0.998$); $RE = 3.26X + 45.73$ ($15\text{ }^{\circ}\text{C}$; $R^2 = 0.994$); $RE = 3.08X + 48.10$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $R^2 = 0.992$); 不同温度下土壤对 SOC 的吸附亲和力(a 值)比较, $5\text{ }^{\circ}\text{C} > 15\text{ }^{\circ}\text{C} > 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。表明 SOC 与土壤的亲和力随着吸附温度的升高而降低。由不同温度下 b 值大小可知, 当土壤中没有外源 SOC 加入时, 随着吸附温度的升高, 土壤中 SOC 的净释放增加。

随着温度的升高, 不同温度下土壤对 SOC 的吸附率(图 1)降低。 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的平均吸附率分别为 16.3%、15.2% 和 14.6%。统计检验表明, 不同温度间吸附率没有显著差异 ($F = 0.73, P = 0.6472$)。

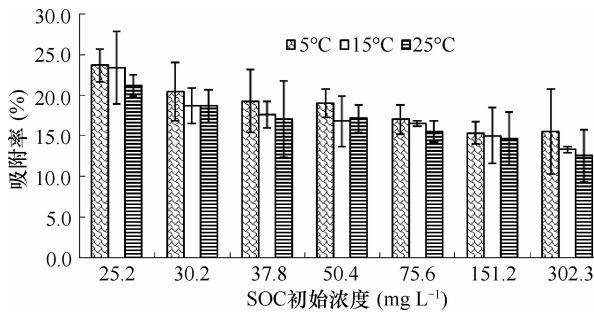


图 1 不同温度下土壤对 SOC 吸附率的比较

2.2 不同温度下土壤对 SON 吸附特性分析

不同温度下土壤对 SON 的吸附方程分别为： $RE = 5.53X + 0.11$ ($5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $R^2 = 0.997$); $RE = 5.16X + 0.46$ ($15\text{ }^{\circ}\text{C}$; $R^2 = 0.992$); $RE = 4.22X + 0.50$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$;

$R^2 = 0.996$)。不同温度下土壤对 SON 的吸附亲和力(a 值)比较, $5\text{ }^{\circ}\text{C} > 15\text{ }^{\circ}\text{C} > 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表明 SON 与土壤的亲和力随着吸附温度的升高而降低。由不同温度下 b 值大小可知, 当土壤中没有外源 SON 加入时, 随着吸附温度的升高, 土壤中 SON 的净释放增加。 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间 b 值的增加幅度小于 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间 b 值的增加幅度。

随着温度的升高, 不同温度下土壤对 SON 的吸附率(图 2)降低。 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的平均吸附率分别为 19.9%、18.4% 和 14.7%, 统计检验表明, 不同温度间吸附率没有显著差异水平 ($F = 0.74, P = 0.6460$)。在低浓度下, 土壤对 SON 的吸附率较在高浓度下的吸附率高。

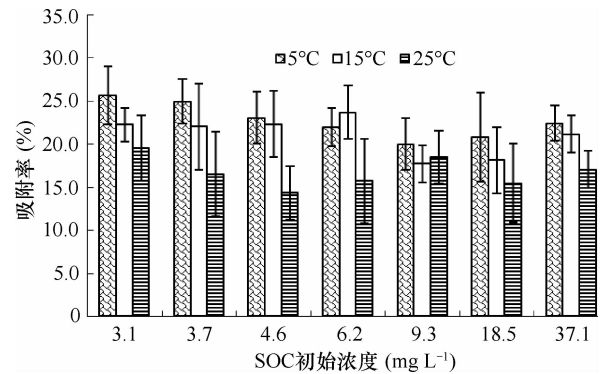


图 2 不同温度下土壤对 SON 吸附率的比较

2.3 吸附前后溶液中可溶性有机物成分和结构的变化

由表 2 和表 3 可以看出, 与吸附前相比, 吸附后溶液的 UV280 吸收值和 HIX_{em} 值均明显增加, 说明吸附导致溶液中残留的结构复杂的芳香化合物比例增加。一般来说, 在低浓度范围内, UV280 吸收值和 HIX_{em} 值增加的比例更大一些。在加入最高 SOC 和 SON 浓度下, 吸附后 UV280 和 HIX_{em} 值增加幅度相对较小。

表 2 吸附前后溶液中可溶性有机物的 UV280 吸收值的变化 ($\text{L (10 mg C)}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

吸附前 SOC 浓度 (mg L^{-1})	吸附前	5 °C		15 °C		25 °C	
		吸附后	增加率 (%)	吸附后	增加率 (%)	吸附后	增加率 (%)
25.2	0.048	0.114	137.5	0.110	129.2	0.101	110.4
30.2	0.065	0.121	86.2	0.111	70.8	0.117	80.5
37.8	0.087	0.103	18.8	0.103	18.4	0.101	16.1
50.4	0.082	0.136	65.9	0.092	12.2	0.120	46.3
75.6	0.117	0.120	2.6	0.155	32.5	0.158	35.0
151.2	0.137	0.199	45.3	0.162	18.2	0.179	30.4
302.3	0.216	0.259	20.1	0.254	17.6	0.224	3.7

表 3 吸附前后溶液中可溶性有机物的 HIX_{em} 值的变化

吸附前		5 °C		15 °C		25 °C	
SOC 浓度 (mg L ⁻¹)	吸附前	吸附后	增加率 (%)	吸附后	增加率 (%)	吸附后	增加率 (%)
25.2	1.2	2.9	136.8	2.4	96.3	3.0	149.1
30.2	1.6	3.4	116.3	1.7	6.9	3.3	106.5
37.8	1.8	2.8	50.5	1.9	5.4	2.4	31.9
50.4	1.1	2.5	121.6	1.4	24.5	2.0	76.9
75.6	1.6	2.2	37.0	1.8	13.2	2.7	70.2
151.2	1.7	4.3	153.2	3.2	89.2	4.6	174.0
302.3	2.7	3.3	22.6	2.8	4.5	3.3	22.1

在 5°C、15°C 和 25°C 下的 UV280 吸收值平均增加率分别为 53.7%、42.7% 和 46.1%； HIX_{em} 值平均增加率分别为 91.1%、34.3% 和 90.1%。 HIX_{em} 的增加幅度明显高于 UV280 的增加幅度，说明吸附后溶液中有有机物质的结构变化比成分的变化更加明显。平均来看，在同一 SOC 浓度下，随着温度的升高，UV280 吸收值增加率和 HIX_{em} 值增加率降低。在 15°C 下，UV280 吸收值和 HIX_{em} 值的增加率都最低，说明在 15°C 下土壤对碳水化合物等结构简单物质的吸附能力相对较小。

3 讨 论

本研究表明，随着温度升高，土壤对加入 SON 和 SOC 的吸附能力呈降低趋势。可见，温度升高降低了土壤对 SON 和 SOC 的吸附。在未加外源的 SON 和 SOC 溶液时，温度升高也增加了土壤中 SON 和 SOC 的释放。这与国外研究结果类似^[11]。本研究发现，不同温度相比，5°C 下溶液中 UV280 和 HIX_{em} 值增加幅度最大，15°C 下的增加幅度最小，说明温度还影响土壤对可溶性有机物中不同组分的选择吸附特性，这样会引起溶液成分的变化。

本研究还发现，供试土壤对 SON 和 SOC 的吸附率平均不到 20%，低于 Leenheer^[20] 报道的土壤对 SOC 的吸附率在 20%~50% 之间。原因可能与研究选用 SOC 的性质以及选用的土壤类型不同有关。研究同时发现，土壤对 SOC 的吸附率与其浓度有关，SOC 浓度低，土壤对其吸附率较高；而在较高的 SOC 浓度下，土壤对 SOC 的吸附率降低，与 Sposito^[21] 的研究结果一致。这可能与吸附位点的饱和有关。因此，大量施用有机肥会增加土壤 SON 和 SOC 含量，若短期内遭遇强降雨或灌溉，有机肥中的可溶性有机物存在很大的淋溶风险。

与吸附前相比，吸附后溶液的 UV280 吸收值和 HIX_{em} 值均明显增加，这与国外的一些研究结果有所不同。Karsten 等^[22] 研究发现，从森林 Oa（腐殖化）层获得的 SOC 溶液被土壤吸附后溶液的 UV280 和 HIX_{em} 值减少，认为土壤优先吸附可溶性有机物中的疏水性组分和芳香化合物。结果差异的原因可能与供试土壤的性质的差异有关。国外研究者多以酸性森林土壤为供试材料，而本研究的土壤属富含碳酸盐的石灰性土壤。因此，有必要进一步研究不同性质土壤对不同来源可溶性有机物的吸附特性。

4 结 论

随着初始浓度的增加，有机肥中的 SOC 和 SON 溶液在供试土壤中的吸附量呈直线增加趋势。随着温度的升高，土壤对 SOC 和 SON 的吸附亲和力呈降低趋势；温度升高也增加了土壤本身释放 SOC 和 SON 的能力，吸附后残留在平衡液中的芳香化合物和结构复杂的可溶性有机物的相对比例增加，土壤对 SON 的吸附能力强于对 SOC 的吸附能力。总体来看，土壤对可溶性有机碳、氮的吸附能力均较弱，其淋失损失问题值得关注。

参 考 文 献

- [1] Jekel M R. Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process. *Water Research*, 1986, 20 (12): 1535—1542
- [2] Kaiser K, Zech W. Rates of dissolved organic release and sorption in forest soil. *Soil Science*, 1998, 163(9): 714—725
- [3] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soil: A review. *Soil Science*, 2000, 165(4): 277—304
- [4] Donald R G, Anderson D W, Stewart W B. Potential role of dissolved organic carbon in phosphorus transport in forested soils.

- Soil Sci Soc Am J, 1993, 57(6): 1611—1618
- [5] Nelson P N, Baldock J A, Oades J M. Concentration and composition of dissolved organic carbon in streams in relation to catchment soil properties. *Biogeochemistry*, 1993, 19(1): 27—50
- [6] 赵满兴, 周建斌, 陈竹君, 等. 有机肥中可溶性有机碳、氮含量及其特性研究. *生态学报*, 2007, 27(1): 397—403
- [7] 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. *南京农业大学学报: 自然科学版*, 2005, 29(2): 15—18
- [8] 付美云, 周立祥. 垃圾渗滤液水溶性有机物在土壤中的吸附行为. *农业环境科学学报*, 2006, 25(4): 964—968
- [9] 类城霞, 陈长青, 蒋璐雯, 等. 水稻品种和种污染对土壤溶解性有机碳氮的影响. *土壤学报*, 2013, 50(1): 160—167
- [10] Vance G F, David M B. Dissolved organic carbon and sulfate sorption by spodosol mineral horizons. *Soil Science*, 1992, 154(2): 136—144
- [11] Kaiser K, Kaupenjohann M, Zech W. Sorption of dissolved organic carbon in soils: Effects of soil sample storage, soil - to - solution ratio, and temperature. *Geoderma*, 2001, 99(3/4): 317—328
- [12] Kaiser K, Guggenberger G, Zech W. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma*, 1996, 74(3/4): 281—303
- [13] 赵满兴, 周建斌, 陈竹君, 等. 不同类型农田土壤对可溶性有机碳、氮的吸附特性. *应用生态学报*, 2008, 19(1): 76—80
- [14] Zhou J B, Green M, Shaviv A. Mineralization of organic N originating in treated effluent used for irrigation. *Nutr Cycl Agroecosyst*, 2003, 67(3): 205—213
- [15] Benke M B, Mermut A R, Shariatmadari H. Retention of dissolved organic carbon from vinasse by a tropical soil, kaolinite, and Fe - oxides. *Geoderma*, 1999, 91(1/2): 47—63
- [16] 周建斌, 李生秀. 碱性过硫酸钾法测定溶液中全氮含量法氧化剂的选择. *植物营养与肥科学报*, 1998, 4(3): 299—304
- [17] Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 1999, 38(1): 45—50
- [18] Kalbitz K, Geyer W, Geyer S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances—A reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, 1999, 47(2): 219—238
- [19] Baham J, Sposito G. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions. *J Environ Qual*, 1994, 23(1): 147—153
- [20] Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ Sci Technol*, 1981, 15(5): 578—587
- [21] Sposito G. *The surface chemistry of soils*. New York: Oxford Univ Press, 1984: 234
- [22] Kalbitz K, Schwesig D, Rethemeyer J, et al. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 37(7): 1319—1331

(责任编辑: 卢 萍)