

不同提取条件下红壤水稻土溶解有机碳的含量变化

李忠佩¹ 焦 坤¹ 吴大付²

(1 中国科学院南京土壤研究所 南京 210008; 2 河南科技学院 河南新乡 453003)

摘 要 通过室内实验研究了不同提取条件对红壤水稻土溶解有机 C 量的影响。结果表明, 浸提时样品的水分含量越高, 溶解有机 C 量越大, 特别是水分含量超过 600 g/kg 时, 变化的趋势更明显。水土比也对溶解有机 C 量有影响, 随水土比增大, 溶解有机 C 量升高, 水土比>2 时, 增加的趋势更显著。提取时间的长短对溶解有机 C 量影响不明显。不同的提取剂种类和浓度对溶解有机 C 量的影响显著, 较高浓度的盐溶液对有机 C 的溶出作用明显, 显著增加溶液中的有机 C 量。有鉴于此, 为使研究结果可以比较, 提取的方法应当统一, 根据试验结果, 认为在进行溶解有机 C 含量变化研究时, 所采取的提取方法应该是: ①采用鲜土: 含水量在 200~400 g/kg; ②用去离子水作为提取剂; ③提取时的水土比应为 2:1; ④振荡提取时间为 30 min; ⑤离心 20 min (4000 r/min); ⑥用 0.45 μm 滤膜过滤; ⑦滤液中有机 C 用 TOC 分析仪测定。

关键词 红壤水稻土; 溶解有机碳; 提取条件

中图分类号 S153.6

溶解有机 C 是土壤有机 C 的重要组成部分, 其含量变化受温度、水分、土壤性质等自然因素和施肥、作物种类、管理方式等人为因素的综合影响^[1]。在以往的研究中, 各研究者由于采用的试验方法不统一, 特别是采用的提取剂、提取剂与土壤的比例、以及提取时间等都有明显不同, 以致结果之间难以比较^[2~5]。尽管对提取条件的差异会造成结果的明显不同有比较一致的看法, 但不同土壤中提取条件的差异到底会造成多大的影响仍不十分确定。本文采用不同发育程度的红壤水稻土研究提取条件差异对溶解有机 C 含量变化的影响。

1 材料与方法

1.1 供试样品

供试土壤采自中国科学院鹰潭红壤生态实验站所在地区的大田, 分别为种植水稻 3 年和 80 年的水

稻田, 田块不仅代表了不同的肥力水平, 而且, 由于 3 年的水田是从瘠薄荒地新垦而成, 施用秸秆等有机肥的时间较短, 而 80 年水田常年保持较高的施肥量水平, 二者也代表了不同的有机物质循环状况。于双季晚稻生长后期 (2003 年 9 月), 田面水分落干时, 在田间多点采集表层 0~15 cm 土壤混合样品。样品保持新鲜状态装于塑料袋内, 密封带回实验室, 适度阴晾, 挑去细根以及石块等, 过 2 mm 筛后保存于 4℃下备用。部分样品风干, 磨细过 2 mm 筛后备用。供试土壤的理化性质见表 1。

1.2 试验方法

1.2.1 不同水分状况试验 称取过 2 mm 筛风干土样 14 份 (每份 10 g), 置于 100 ml 离心管中, 分别加入 2、4、6、8、10、15 和 20 g 去离子水, 每处理均 2 次重复, 在室温条件下平衡 3 天, 形成土壤水分状况不同的土样系列。3 天后, 添加去离子

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of paddy soils tested

利用年限 (年)	pH _{H₂O}	有机 C (g/kg)	全 N (g/kg)	全 P (g/kg)	全 K (g/kg)	黏粒 (<0.002 mm) (g/kg)
3	5.59	7.24	0.86	0.45	4.28	320
80	5.56	22.93	2.59	0.64	4.36	180

①国家自然科学基金项目 (40471066) 资助。

水,使水土比均达到 2:1,振荡提取 30 min,在每分钟 3000~4000 转下离心 20 min,上清液过 0.45 μm 滤膜。测定滤液中的有机 C 量。

1.2.2 不同水土比试验 称取鲜土 12 份(每份 10 g),置于 100 ml 离心管中,按 0.5、0.6、1、2、5 和 10 的水土比(烘干基)加入去离子水,每处理均 2 次重复。其后,振荡提取、离心、过滤等步骤与 1.2.1 相同。测定滤液中的有机 C 量。

1.2.3 不同提取时间试验 称取鲜土 12 份(每份 10 g),置于 100 ml 离心管中,按水土比 2:1(烘干基)加入去离子水,振荡提取 0.25、0.5、1、2、3 和 5 h,每处理均 2 次重复。其后,离心和过滤操作与前两项试验相同。测定滤液中的有机 C 量。

1.2.4 不同提取剂试验 配制 0.05、0.1、0.25 和 0.5 mmol/L 的氯化钙溶液。称取鲜土 8 份(每份 10 g),置于 100 ml 离心管中,按水土比 2:1(烘干基)加入不同浓度的氯化钙溶液,每处理均 2 次重复,然后,进行振荡提取、离心和过滤(与前述操作相同)。测定滤液中的有机 C 量。

采用相同的步骤,进行硫酸钾和氯化钾溶液的提取试验。

1.2.5 不同提取剂酸度的影响试验 通过加入 HCl 或 NaOH 溶液调节去离子水的酸度,使其 pH 达到 2、4、5、5.5、6、7 和 8。称取鲜土 14 份(每份 10 g),置于 100 ml 离心管中,按 2:1 的水土比(烘干基)分别加入不同 pH 的去离子水,每处理均 2 次重复,然后,进行振荡提取、离心和过滤(与前述操作相同)。测定滤液中的有机 C 量。

1.3 测定方法

土壤有机 C 用丘林法,土壤全 N 用半微量凯氏法^[6];土壤全 P 用酸溶—钼锑抗比色法,土壤全 K 用氢氟酸—高氯酸消煮—火焰光度法,土壤 pH 用电位计法,黏粒用吸管法^[7];滤液中的溶解有机 C 直接用岛津 TOC-5050A 总有机碳仪测定^[2]。

2 结果与讨论

2.1 土壤水分含量差异对提取的溶解有机 C 量的影响

采用 80 年水田土壤风干样品,通过加入不同水分并平衡 3 天,形成不同的土壤含水量条件,进而提取测定土壤溶解有机 C 量。结果表明(图 1),土壤溶解有机 C 量随土壤含水量升高总体呈直线增加趋势。土壤水分含量在 800、1000 和 2000 g/kg 时,

土壤溶解有机 C 量分别比水分含量为 200 g/kg 时高 25%、48%和 87%。统计分析表明,提取的溶解有机 C 量与土壤水分含量呈极显著的直线相关关系: $Y = 0.873X + 16.504$, $R^2 = 0.9716^{**}$,式中 Y 为溶解有机 C 量(mg/kg),X 为土壤水分含量(g/kg)。

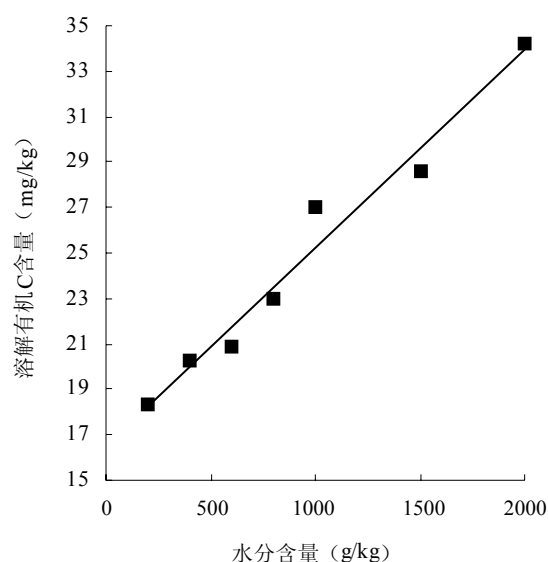


图 1 不同水分状况下溶解有机 C 含量的变化

Fig. 1 Change in content of water-soluble organic C in soils different in soil moisture regime

结果还表明,不同的土壤水分含量范围,土壤溶解有机 C 量随土壤水分含量升高而增加的幅度略有差异。土壤水分含量在 200~1000 g/kg 之间时,土壤水分含量每升高 200 g/kg 土壤溶解有机 C 含量增加的百分数分别是 10%、3%、10%和 18%。可见,水分含量为 400 g/kg 左右时,土壤溶解有机 C 含量受水分变化影响较小。

总体而言,土壤水分状况不同,将导致土壤溶液中有有机 C 量的差异。所以,提取时所采用的土壤样品的湿度,将会影响提取的溶解有机 C 量。从田间实际情况出发,采样及样品测定时的土壤湿度保持在田间饱和持水量水平或略低时最佳。

土壤水分状况不同影响到提取时溶解有机 C 的含量,其原因是:水分状况影响到有机 C 的溶出,水分越多,平衡期间进入土壤溶液的有机 C 量也就越多。

2.2 水土比差异对提取的溶解有机 C 量的影响

不同水土比条件下,溶解进入溶液的有机 C 量有明显差异。随着水土比增大,提取出的溶解有机 C 量升高(图 2),对数据拟合得方程: $Y_3 = 2.5849X$

+2.1115, $R^2=0.9983^{**}$; $Y_{80}=3.335X+6.9968$, $R^2=0.9504^{**}$; 式中: X 为水土比, Y_3 、 Y_{80} 分别为 3 年、80 年水田土壤的溶解有机 C 量 (mg/kg)。水土比为 10 时, 提取出的溶解有机 C 量比水土比为 1 时高 5.6 倍 (3 年水田) 和 1.7 倍 (80 年水田)。这表明溶解有机 C 量受水土比影响极大, 而目前文献中采用的水土比差异很大, 可能会限制结果的可比性。

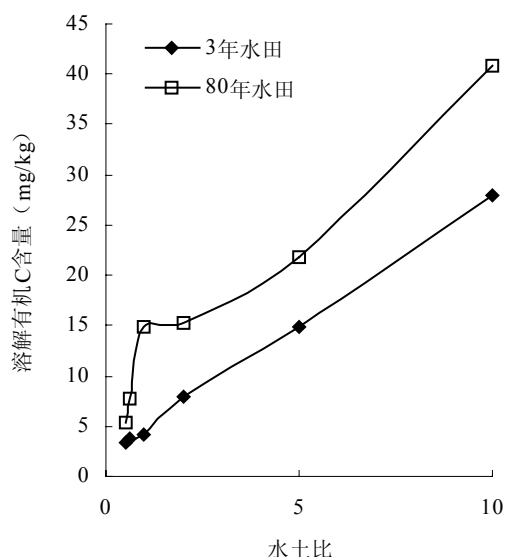


图 2 溶解有机 C 含量随水土比的变化

Fig. 2 Change in content of water-soluble organic C in soils different in water-soil ratios

从变化趋势可以看出, 3 年稻田土壤溶解有机 C

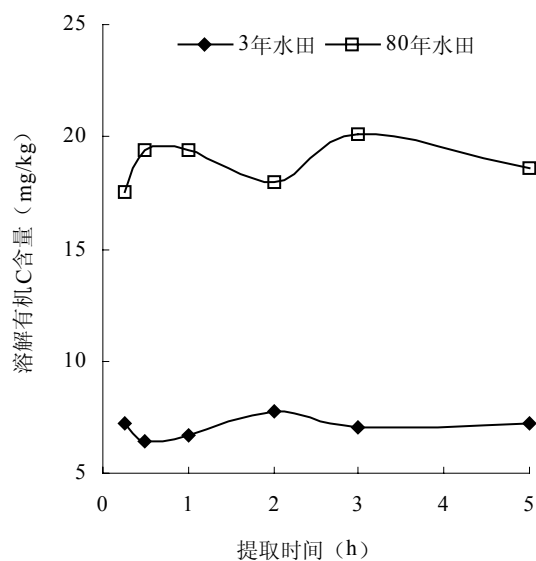


图 3 溶解有机 C 含量随提取时间的变化

Fig. 3 Change in content of water-soluble organic C with duration of the extraction

量随水土比变大而升高的幅度大于 80 年稻田土壤。这可能是由于 3 年水田耕垦和施肥利用的时间较短, 新形成的土壤有机质缩合程度较低, 较易被水溶出。

2.3 不同提取时间对提取的溶解有机 C 量的影响

振荡时间在 0.25 ~ 5 h 内, 提取出的溶解有机 C 量没有明显变化, 变异系数 < 5 % (图 3)。尽管文献中有关溶解有机 C 提取时间的报道从 10 min 到 5 h 不等^[8-10], 但从本项试验结果来看, 溶解有机 C 量受提取时间长短的影响较小。Qualls^[11]报道溶解有机 C 在土壤固相和提取液之间的吸附解吸达到平衡需要 5 天, 但如果提取时间过长, 则提取过程中微生物的利用可能会造成溶解有机 C 的较大损失^[12]。

2.4 提取剂种类及浓度对提取的溶解有机 C 量的影响

提取剂种类不同, 溶解有机 C 量有差异。在相同浓度下, 用硫酸钾提取的溶解有机 C 量最高, 氯化钙和氯化钾提取差异较小, 80 年水田土壤条件下, 氯化钙提取的溶解有机 C 量略高于氯化钾提取。以 0.5 mmol/L 浓度下进行比较, 硫酸钾提取的溶解有机 C 量比氯化钾、氯化钙提取高 28 %、45 % (3 年水田) 和 196 %、124 % (80 年水田) (图 4), 比去离子水提取高 54 % (3 年水田) 和 287 % (80 年水田)。

溶液中阴离子通过从吸附位点上置换溶解有机 C 而增强其移动性, 其置换能力与阴离子的化合价

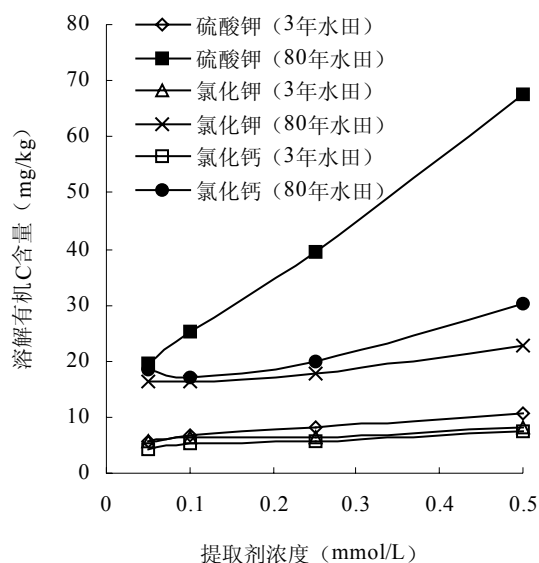


图 4 不同提取剂浓度对溶解有机 C 量的影响

Fig. 4 Changes in content of soluble organic C with concentration of extraction reagents

有关。 SO_4^{2-} 的置换能力大于 Cl^- [13, 14], 这可能是用硫酸钾提取时溶解有机 C 量比氯化钾提取时高的原因。用氯化钙提取时溶解有机 C 量比用氯化钾提取时高, 其可能原因是 Ca^{2+} 通过阳离子桥的作用与有机质形成大分子而更易进入溶液。

提取剂的浓度也影响溶解有机 C 的含量。随提取剂浓度升高, 溶解有机 C 量增加, 特别是 80 年稻田, 硫酸钾的浓度从 0.05 mmol/L 提高到 0.5 mmol/L, 溶解有机 C 量从 19.4 mg/kg 增加到 67.4 mg/kg, 增加了 247 %。其原因是盐溶液的浓度越高置换作用就越强。

综合来看, 文献报道中不同研究者采用不同的提取剂, 若从结果比较和符合田间实际情况的角度, 应以去离子水提取为宜。

2.5 提取剂酸度对提取的溶解有机 C 量的影响

总体来说, 溶解有机 C 量随提取剂的 pH 升高而增加, 特别是当 $\text{pH} > 6$ 时, 升高的趋势更加明显。 $\text{pH} 5 \sim 6$ 之间, 溶解有机 C 量变化较小 (图 5)。溶解有机 C 的主要组分是酸性的, 因此, 在 pH 升高时, 其在溶液中的溶解性会变大。土壤具有较大的酸碱缓冲作用, 本试验所用土壤为酸性水稻土, 在用 pH 为 5~6 的水提取时, 溶解有机 C 的含量无显著提高。提取液的 pH 升高到 8 时, 明显促进了有机 C 的溶解。

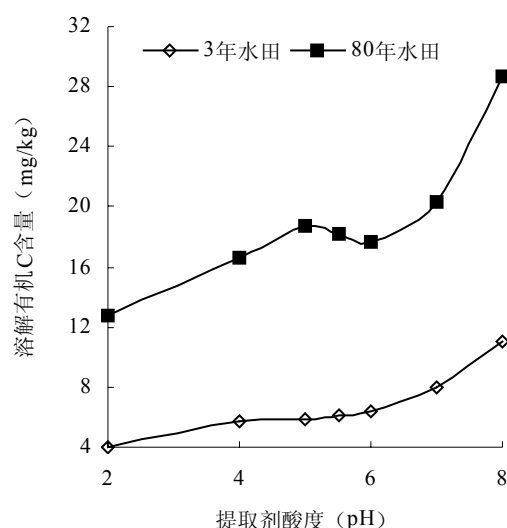


图 5 溶解有机 C 含量随提取剂 pH 的变化

Fig. 5 Change in content of water-soluble organic C with pH of the extraction reagent

3 小结

不同的提取条件对溶解有机 C 量有显著影响, 这种影响的程度还因土壤性质的不同而异。在红壤水稻土中, 浸提时样品的水分含量越高, 溶解有机 C 量越大, 特别是水分含量超过 600 g/kg 时, 变化的趋势更明显。水土比也对溶解有机 C 量有影响, 随水土比增大, 溶解有机 C 量升高, 水土比 > 2 时, 增加的趋势更显著。提取时间的长短对溶解有机 C 量影响不显著。不同的提取剂种类和浓度对溶解有机 C 量的影响显著, 较高浓度的盐溶液对有机 C 的溶出作用明显, 显著增加溶液中的有机 C 量。有鉴于此, 为使研究结果可以比较, 提取的方法应当统一, 根据本项试验的结果, 我们认为在进行红壤水稻土溶解有机 C 含量变化研究时, 所采取的提取方法是: ①采用鲜土: 含水量在 200~400 g/kg; ②用去离子水作为提取剂; ③提取时的水土比应为 2:1; ④振荡提取时间为 30 min; ⑤离心 20 min (4000 r/min); ⑥用 0.45 μm 滤膜过滤; ⑦滤液中有有机 C 用 TOC 分析仪测定。

另一方面, 由于土壤性质的差异导致提取条件对溶解有机 C 量的影响各有不同, 因此, 要针对不同的研究目的和土壤条件建立适用的、规范可比的方法。

参考文献

- Kalbitz K, Solinger S, Park JH, Michalzik B, Matzner E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Sci.*, 2000, 165: 277 ~ 304
- 张甲坤, 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*, 2000, 31: 174 ~ 176
- Wagai R, Sollins P. Biodegradation and regeneration of water-soluble carbon in a forest soil: Leaching column study. *Biol. Fertil. Soils*, 2002, 35: 18 ~ 26
- Gregorich EG, Liang BC, Drury CF, Mackenzie AF, McGill WB. Elucidation of the source and turnover of water soluble and microbial biomass carbon in agricultural soils. *Soil Biol. Biochem.*, 2000, 32: 581 ~ 587
- 李忠佩, 张桃林, 陈碧云. 可溶性有机碳的含量动态及其与土壤有机碳矿化的关系. *土壤学报*, 2004, 41 (4): 544 ~ 552
- 文启孝主编. 土壤有机质研究法. 北京: 农业出版社, 1984, 318

- 7 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- 8 Zsolnay A. Dissolved organic matter: Artifacts, definitions, and functions. *Geoderma*, 2003, 113: 187 ~ 209
- 9 张甲坤, 陶澍, 曹军. 中国东部土壤水溶性有机物含量与地域分异. *土壤学报*, 2001, 38 (3): 308 ~ 314
- 10 俞元春, 李淑芬. 江苏下蜀林区土壤溶解有机碳与土壤因子的关系. *土壤*, 2003, 35 (5): 424 ~ 428
- 11 Robert QG. Comparison of the behavior of soluble organic and inorganic nutrients in forest soil. *Forest Ecology and Management*, 2000, 138: 29 ~ 50
- 12 Gregorich EG, Beare MH, Stoklas U. Biodegradability of soluble organic matter in maize-cropped soils. *Geoderma*, 2003, 113(3-4): 237 ~ 252
- 13 Gu B, Schmitt J, Chen Z, Liang L, McCarthy JF. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28:38 ~ 46
- 14 Reemtsma T, Bredow A, Gehring M. The nature and kinetics of organic matter release from soil by salt solutions. *Eur. J. Soil Sci.*, 1999, 50: 53 ~ 64

SOLUBLE ORGANIC C CONTENT OF PADDY SOILS IN SUBTROPICAL CHINA IN RELATION TO EXTRACTION CONDITIONS

LI Zhong-pei¹ JIAO Kun¹ WU Da-fu²

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;*

2 *Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003*)

Abstract Laboratory analysis was conducted to investigate soluble organic C content of paddy soils in subtropical China in relation to extraction conditions. Results showed that the concentration of water-soluble organic carbon (WSOC) increased with soil moisture, which was more obvious in soil higher than 600 g/kg in moisture content. WSOC was positively and significantly related to water-soil ratio, especially when the water-ratio was over 2. WSOC was not influenced by duration of the extraction when it was not longer than 5 h. Type and concentration of the extraction reagents influenced significantly the soluble organic carbon contents in soils, indicating a higher concentration of extraction reagent would bring out a higher WSOC. Based on the above findings, it can be concluded that to keep experiment results comparable, it is advisable to adopt a uniform extraction method, that is, ①fresh soil samples, 200 ~ 400 g/kg in soil moisture content; ②deionized water as extraction reagent; ③water-ratio being 2; ④shaking and extraction for 30 min; ⑤centrifugation for 20 min (4000 r/min); ⑥0.45 μm membrane for filtration; and ⑦TOC analyzer to determine organic carbon in filtrate.

Key words Paddy soils in subtropical China, Soluble organic C, Extraction conditions