

# 森林凋落物淋溶中的溶解有机物与紫外-可见光谱特征

杨玉盛<sup>1,2</sup> 林瑞余<sup>1</sup> 李庭波<sup>1</sup> 董彬<sup>1</sup> 王小国<sup>1</sup> 郭剑芬<sup>1</sup>

(1. 福建师范大学地理科学学院, 福建 福州 350007; 2. 福建农林大学林学院, 福建 南平 353001)

**摘要:** 对格氏栲(*Castanopsis kawakamii*)和杉木(*Cunninghamia lanceolata*)人工林新近凋落物、半分解层(F层)和分解层(H层)凋落物进行室内模拟淋洗实验,研究了凋落物淋溶过程中溶解有机碳(DOC)浓度变化及紫外-可见(UV-Vis.)光谱特征。结果表明,格氏栲和杉木人工林新近凋落物淋出液的DOC浓度较低,F层淋出液的DOC浓度较高;格氏栲凋落物淋出液的DOC浓度基本上随淋溶次数的增加而降低,杉木的则先升后降。淋出液中溶解有机物(DOM)的紫外吸收值均随波长的增加而减小,且UV-Vis.吸收曲线均在200 nm附近出现吸收峰,不同来源DOM的 $E_{240}/E_{420}$ 存在显著差异;同一样品各次淋出液的DOC浓度与 $E_{200}$ 有很好的线性关系( $R^2 > 0.90$ ),据此,可用 $E_{200}$ 值估算DOC浓度。

**关键词:** 凋落物; 溶解有机物; 溶解有机碳; 紫外可见光谱

中图分类号: S 718

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2004)02-0124-05

## Ultraviolet-visible Spectroscopic Characteristics of Dissolved Organic Matter Released from Forest Litterfall

YANG Yu-sheng<sup>1,2</sup> LIN Rui-yu<sup>1</sup> LI Ting-bo<sup>1</sup> DONG Bin<sup>1</sup> WANG Xiao-guo<sup>1</sup> GUO Jian-fen<sup>1</sup>

(1. College of Geography Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2. College of Forestry, Fujian Agriculture and Forestry University, Nanping 353001, China)

**Abstract:** Laboratory leaching experiment and UV-visible spectra determination were carried out for leachates from fresh litter fall and litters in F (fragmented) and H (Humus) layers in 35-year-old plantations of *Castanopsis kawakamii* and China fir (*Cunninghamia lanceolata*) in Fujian Province. The results showed that the concentration of dissolved organic carbon (DOC) in leachate from fresh litter fall was lower and that from F layer was higher for both plantations. In *Castanopsis* plantation, DOC concentration declined with the increasing number of leaching times, whereas that in China fir plantation increased at first then decreased. UV-visible spectra absorption values of leachates from litter fall and different litter layers decreased with the increase of wavelength, and a peak at about 200 nm was observed in all cases.  $E_{240}/E_{420}$  ratio of dissolved organic matter from different sources was quite different. The concentration of DOC in leachates from the same sample was linearly correlated with  $E_{200}$  ( $R^2 > 0.90$ ), suggesting that DOC concentration could be estimated at  $E_{200}$ .

**Key words:** Litterfall; Dissolved organic matter; Dissolved organic carbon; Ultraviolet-visible absorption spectra

溶解有机物(Dissolved organic matter, DOM)通常指通过 0.45  $\mu\text{m}$  筛孔能溶于水、酸或碱中的不同大小和结构的有机分子混合物<sup>[1]</sup>。它是陆地和水生生态系统中的一种重要的、十分活跃的化学物质,不但能促进矿物的风化,是微生物生长和生物分解

过程中的重要能量来源,而且对生态系统营养物质的有效性和流动性、污染物质的毒性及其迁移特性、pH,甚至自来水水质等有直接影响<sup>[2-11]</sup>。在一般性描述时用 DOM 表示,具体描述时用 DOC(溶解有机碳)、DON(溶解有机氮)等。最近研究表明,凋落

收稿日期: 2003-01-20 接受日期: 2003-07-24

基金项目: 教育部优秀青年教师奖项目; 福建省基础研究重大项目(2000-F-004)资助

物、土壤腐殖质、土壤微生物和根系分泌物等是森林生态系统 DOM 的主要来源, 其组成从简单的糖类、氨基酸到复杂的、多功能的有机酸大分子和腐殖质等<sup>[3-5]</sup>。森林枯枝落叶层除了通过分解作用向大气释放 CO<sub>2</sub> 构成森林生态系统主要碳源之一外, 通过淋溶作用把 DOC 迁移到矿质土壤中, 则构成森林碳平衡的另一个重要部分, 但目前我国有关森林生态系统 DOC 研究鲜有人涉及<sup>[11-14]</sup>。本文研究了森林凋落物淋洗过程中 DOC 的释放, 以了解 DOC 在森林生态系统中的迁移, 并阐明凋落物在森林生态系统碳循环中的重要作用。

## 1 材料和方法

**样品的采集** 2002 年 9 月分别在福建农林大学莘口教学林场小湖工区 1967 年营造的格氏栲、杉木人工林上、中、下坡设 3 条平行于等高线的样线, 在每条样线上随机设 10 个 25 cm×25 cm 小样方, 去除未分解层(L 层)凋落物, 把半分解层(F 层)和分解层(H 层)凋落物<sup>[9]</sup> 样品(包括近表层土)带回室内, 将每种林分的 30 个小样方的各层样品分别混匀, 风干, H 层过 2 mm 尼龙网筛, 并去除矿质土。新近凋落物(杉木小枝带叶, 格氏栲叶)用框架法收集; 分别取小样测定含水量, 其余样品用于淋溶实验。

**淋溶实验** 分别准确称取 15 g 干重的样品, 装入 PVC 管(高 200 mm、内径 75 mm, 底部为两层孔径 0.1 mm 的尼龙网)中, 并置于漏斗上方, 用 200 ml 双重蒸馏水淋洗, 随之用 0.45 μm 滤膜过滤(压力为 -0.09 MPa), 每个样品连续淋洗 8 次, 每种样品 3 次重复, 将待测滤液置于生化培养箱中(4℃)保存, 用于测定 DOC 浓度。

**DOC 浓度的测定** 用重铬酸钾氧化法<sup>[16]</sup>。即

移取 20.00 ml 待测滤液, 加入 10.00 ml 0.02500 mol/L (1/6K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 溶液, 和 30 ml 0.5% 硫酸-硫酸银催化剂, 回流 2 h; 冷却至室温后, 用 0.01 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

**紫外可见光(UV-Vis.)光谱测定** 用 UV-1100 紫外可见光谱仪测定。通过对待测液吸光值与波长关系曲线、E<sub>240</sub>/E<sub>420</sub> 比较分析, 并利用线性回归分析, 探讨待测液 UV-Vis. 光谱特征、不同来源 DOM 组成上的差异及最大吸光值 E<sub>200</sub> 与 DOC 浓度之间的关系。

**统计方法** 所有统计计算均在 SPSS 10.0 软件包上进行。

## 2 结果和讨论

### 2.1 森林凋落物淋溶过程中 DOC 浓度变化

格氏栲凋落物各样品淋出液的 DOC 浓度除新近凋落物在第 3 次淋洗时略有升高外, 以后随着淋洗次数的增加而减小, 并以 H 层第 1 次淋出液的 DOC 浓度最大, 达 24.5 mgC L<sup>-1</sup>(图 1)。杉木凋落物各样品淋出液的 DOC 浓度在第 2、3、4 次淋洗时均有一升高的过程, 随后逐渐下降, 其中 H 层在第 5 次淋洗时下降最为明显, 1-4 次各淋出液 DOC 浓度大小为: H 层 > F 层 > 新近凋落物, 第 5 次以后淋出液的 DOC 浓度大小为: F 层 > H 层 > 新近凋落物(图 1)。格氏栲 H 层和 F 层第 1 次淋出液 DOC 浓度分别是杉木的 3.2 倍和 2.1 倍, 但第 8 次各层淋出液的 DOC 浓度均较小且比较接近(在 3.1-4.8 mgC L<sup>-1</sup> 之间)。

格氏栲 H 层和 F 层第 1 次淋出液的 DOC 浓度分别为 24.5 mgC L<sup>-1</sup> 和 16.0 mgC L<sup>-1</sup>, 分别为林外降雨(2.5 mgC L<sup>-1</sup>)的 6.4 和 9.8 倍, 亦高于木荷和杉木人工林地表径流的(11.8 mgC L<sup>-1</sup> 和 12.8 mgC L<sup>-1</sup>)、林

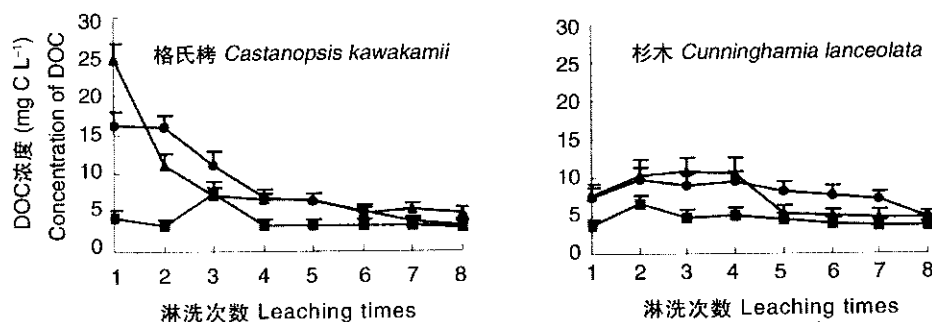


图 1 淋溶过程中 DOC 浓度的变化

Fig. 1 DOC released from forest litter during leaching

■ 新近凋落物 Freshly fallen litter; ● F 层 Fragmented layer; ▲ H 层 Humus layer

内雨 (15.0 mgC L<sup>-1</sup> 和 14.7 mgC L<sup>-1</sup>)、木荷树干茎流 (10.1 mgC L<sup>-1</sup>), 但低于杉木树干茎流的 39.6 mgC L<sup>-1</sup> (未刊资料)。该数值是闽江河水的(3.24 mgC L<sup>-1</sup>) 5.0-7.6 倍, 比土壤溶液(8.1 mgC L<sup>-1</sup>)和地表漫流 (11.6 mgC L<sup>-1</sup>) 均高, 但低于湿地滞留水 (44.8 mgC L<sup>-1</sup>)<sup>[13]</sup>。杉木 H 层、F 层第 1 次淋出液的 DOC 浓度分别为 7.73、7.48 mgC L<sup>-1</sup>, 分别为闽江河水的 2.4 倍和 2.3 倍, 新近凋落物各次淋出液的 DOC 浓度也大于闽江河水的。

### 2.2 凋落物淋出液 DOM 的 UV-Vis. 光谱

对格氏栲和杉木凋落物淋出液 DOM 的 UV-Vis. 光谱分析发现, 其紫外吸收值均随波长的

增加而减小, 在 200 nm 附近均出现明显吸收峰, 格氏栲的在 230-280 nm 之间有一明显吸收平台, 而杉木的则不明显。格氏栲和杉木凋落物 DOM 的紫外光谱与山地土壤 DOM 的相似<sup>[17]</sup>。图 2 为 DOC 浓度为 10 mgC L<sup>-1</sup> 左右的不同来源的 DOM 的 UV-Vis. 吸收光谱, 浓度相近的不同种凋落物淋出液 DOM 在波长 200 nm 吸光值表现明显差异, 以杉木 F 层吸光值最大(1.28), 而格氏栲新近凋落物的最小(0.23)。水生腐殖酸最大吸收波长为 220 nm, 而凋落物淋出液的最大吸收峰出现在更短波长(200 nm)处, 这可能是凋落物淋溶过程释放的 DOM 组成与结构可能比水生腐殖酸更为简单<sup>[14]</sup>。

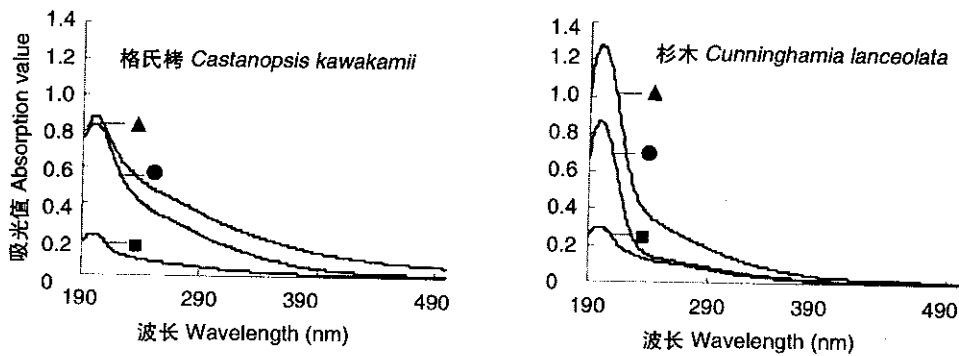


图 2 凋落物淋出液 UV-Vis. 光谱

Fig. 2 UV-Vis. absorption spectra of leachates

■ 新近凋落物 Freshly fallen litter; ● F 层 Fragmented layer; ▲ H 层 Humus layer

### 2.3 凋落物淋出液 DOM 的 E<sub>240</sub>/E<sub>420</sub>

特定波长的 UV-Vis. 吸收比常被用来指示腐殖酸的腐殖化或聚合程度, 比值越大, 表明腐殖酸的腐殖化或聚合程度越高。本研究选用 E<sub>240</sub>/E<sub>420</sub> 值代表 DOM 紫外光和可见光吸收能力的相对关系<sup>[14]</sup>。通过对所有淋出液的 E<sub>240</sub>/E<sub>420</sub> 进行单因子方差分析并进行多重比较 (LSD 法), 结果显示: 不同来源 DOM 的 E<sub>240</sub>/E<sub>420</sub> 可以分为 3 组: 第一组为格氏栲新

近凋落物、H 层, 第二组为格氏栲 F 层、杉木新近凋落物和 H 层, 第三组为杉木 F 层, 组间差异的显著水平 P<0.05, 组内差异不显著(表 1)。对于天然有机物的分子结构或团聚化程度与其紫外光谱特征之间的关系人们尚未有一致的认识, 部分研究者认为土壤和水体中的天然有机物的团聚化程度和分子量与其紫外可见吸收比呈负相关关系<sup>[18]</sup>, 亦有人认为样品的紫外可见吸收比与团聚化程度无关

表 1 不同来源 DOM 的平均 E<sub>240</sub>/E<sub>420</sub> 值

Table 1 E<sub>240</sub>/E<sub>420</sub> ratio in DOM from different sources

DOM 来源 Sources of DOM	平均 Mean E <sub>240</sub> /E <sub>420</sub> ratio
格氏栲新近凋落物 Freshly fallen litterfall of <i>Castanopsis kawakamii</i>	5.32
格氏栲 H 层 <i>Castanopsis kawakamii</i> litterfall in H layer	7.79
杉木新近凋落物 Freshly fallen litter of <i>Cunninghamia lanceolata</i>	10.13
杉木 H 层 <i>Cunninghamia lanceolata</i> litterfall in H layer	10.93
格氏栲 F 层 <i>Castanopsis kawakamii</i> litterfall in F layer	12.56
杉木 F 层 <i>Cunninghamia lanceolata</i> litterfall in F layer	19.12

n=24; DOM=Dissolved organic matter; H and F=Humus and fragmented layers, respectively.

或呈正相关关系<sup>[19]</sup>。森林凋落物是其土壤 DOM 的主要来源, 土壤 DOM 中腐殖酸占 50% 左右<sup>[1]</sup>, 森林凋落物从其死亡时起就已开始腐殖化<sup>[20]</sup>。格氏栲和杉木 F 层的  $E_{240}/E_{420}$  相对较高, 这可能与其淋出液以腐殖化程度较高、平均分子量大而脂肪侧链较少的物质为主有关。从表中还可以看出, 杉木凋落物 DOM  $E_{240}/E_{420}$  值总体上比格氏栲的高, 说明杉木凋落物 DOM 的组成与结构可能比格氏栲的更为复杂<sup>[4,14]</sup>。

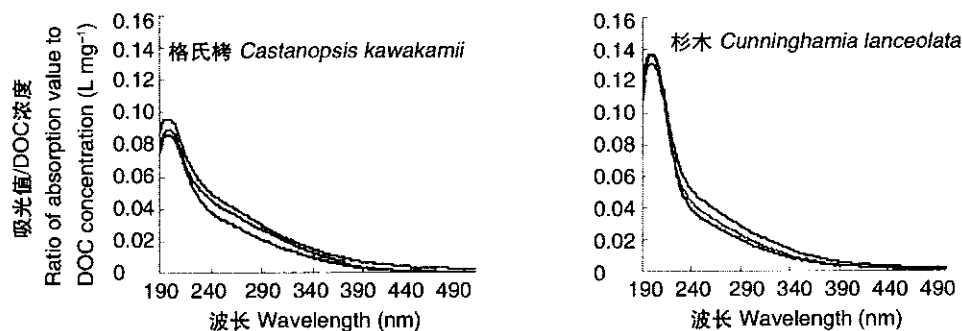


图3 DOC 单位浓度吸光值随波长变化趋势  
Fig. 3 Changes in E/DOC at different wavelength

化曲线。由图3可见, 不同种凋落物 DOM 单位浓度的吸光值随波长变化的趋势基本一致, 说明特定样品的紫外吸光值与 DOC 浓度之间存在线性关系。但杉木 F 层淋出液的 DOM 在 200 nm 处单位浓度的吸光值明显高于格氏栲的, 证明杉木 F 层淋出液 DOM 对紫外光吸收的能力比格氏栲强, 这可能与其中腐殖酸的芳构化程度高于格氏栲的有关<sup>[14]</sup>。

对不同来源淋出液的吸光值-DOC 关系进行回归, 相关系数  $R^2$  均在 0.90 以上, 各回归方程如下:

$$\text{杉木 F 层: } DOC(\text{mg C L}^{-1}) = 3.99 E_{200} + 5.14, \\ n = 24, R^2 = 0.91$$

$$\text{杉木 H 层: } DOC(\text{mg C L}^{-1}) = 8.94 E_{200} + 1.03, \\ n = 24, R^2 = 0.98$$

$$\text{杉木新近凋落物: } DOC(\text{mg C L}^{-1}) = 13.08 E_{200} + 0.40, \\ n = 24, R^2 = 0.96$$

$$\text{格氏栲 F 层: } DOC(\text{mg C L}^{-1}) = 9.61 E_{200} + 0.31, \\ n = 24, R^2 = 0.96$$

$$\text{格氏栲 H 层: } DOC(\text{mg C L}^{-1}) = 10.66 E_{200} + 0.47, \\ n = 24, R^2 = 0.99$$

$$\text{格氏栲新近凋落物: } DOC(\text{mg C L}^{-1}) = 20.39 E_{200} + 0.12, \\ n = 24, R^2 = 0.96$$

## 2.4 凋落物淋出液 DOM 的紫外吸光值与 DOC 浓度的关系

采用单位浓度吸光值随波长的变化对凋落物淋出液 DOM 的 UV-Vis. 吸光值与浓度的关系进行分析, 发现同种凋落物不同分解层次的单位 DOM 浓度吸光值在整个 UV-Vis. 范围内十分接近。图3为 DOC 浓度在 4.8–15.8 mgC L<sup>-1</sup> 的格氏栲 F 层和 DOC 浓度在 4.7–9.7 mgC L<sup>-1</sup> 的杉木 F 层不同季节各 3 个样品淋出液单位 DOC 浓度吸光值随波长变

在精度要求不高时, 可用上述回归方程, 用  $E_{200}$  估算样品的 DOC 浓度。

## 3 小结

格氏栲凋落物随淋溶次数增加, DOC 浓度减小, 而杉木凋落物则呈现先升高后下降的趋势。格氏栲、杉木凋落物 DOM 的紫外-可见光谱在 200 nm 附近有一吸收峰, 而且在 230–280 nm 之间均有一吸收平台。根据 DOM 的  $E_{240}/E_{420}$  值, 可以把不同来源 DOM 分为 3 组: 格氏栲新近凋落物、H 层; 格氏栲 F 层、杉木新近凋落物和 H 层; 杉木 F 层。

同一来源各次淋出液 DOM 的  $E_{240}/E_{420}$  值差异不显著, 证明淋溶次数对淋出液 DOM 的组成影响不大, 凋落物淋出液 DOM 的  $E_{200}$  与 DOC 浓度存在良好的线性关系 ( $R^2 > 0.90$ ), 表明通过测定  $E_{200}$  值可估算其 DOC 浓度。

## 参考文献

- [1] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review [J]. Soil Sci, 2000, 165 (4):277–304.
- [2] Perakis S S, Hedin L O. Nitrogen loss from unpolluted South

- American forests mainly via dissolved organic compounds [J]. *Nature*, 2002, 415:416–419.
- [3] Moore T R, Dalva M. Some controls on the release of dissolved organic carbon by plant tissues and soils [J]. *Soil Sci*, 2001, 166: 38–47.
- [4] Strobel B W, Hansen H C B, Borggaard O K, et al. Composition and reactivity of DOC in forest floor soil solutions in relation to tree species and soil type [J]. *Biogeochemistry*, 2001, 56(1):1–26.
- [5] Andersson S, Nilsson S I, Saetre P. Leaching of dissolved organic carbon and dissolved organic nitrogen in mor humus as affected by temperature and pH [J]. *Soil Biol Biochem*, 2000, 32:1–10.
- [6] Magill A H, Aber J D. Variation in soil net mineralization rates with dissolved organic carbon additions [J]. *Soil Biol Biochem*, 2000, 32:597–601.
- [7] Jandl R, Sollins P. Water-extractable soil carbon in relation to the belowground carbon cycle [J]. *Biol Fertil Soils*, 1997, 25:196–201.
- [8] Mattson K G, Smith H C. Detrital organic matter and soil CO<sub>2</sub> flux in forest regenerating from cutting in west Virginia [J]. *Soil Biol Biochem*, 1993, 25(9):124–128.
- [9] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter [J]. *Sci Total Environ*, 1998, 209(1):27–39.
- [10] Huang Z C (黄泽春), Chen T B (陈同斌), Lei M (雷梅). Environmental effects of dissolved organic matters in terrestrial ecosystems: a review [J]. *Acta Ecol Sin (生态学报)*, 2002, 22(2): 259–269. (in Chinese)
- [11] Yang Y S (杨玉盛), Guo J F (郭剑芬), Chen G S (陈光水), et al. Origin, property and flux of dissolved organic matter in forest ecosystems [J]. *Acta Ecol Sin (生态学报)*, 2003, 23(3):547–558. (in Chinese)
- [12] Currie W S, Aber J D. Modeling leaching as a decomposition process in humid mountain forest [J]. *Ecology*, 1997, 78:1844–1860.
- [13] Tao S (陶澍), Chen J S (陈静生), Deng B S (邓宝山), et al. Origin, content and spatial variation of dissolved humic substances in main rivers in south China [J]. *Acta Sci Circumstant (环境科学学报)*, 1988, 8(3):286–293. (in Chinese)
- [14] Tao S (陶澍), Cui J (崔军), Zhang C S (张潮生). Spectroscopic characteristics of aquatic humic substances in the UV and visible region [J]. *Acta Geogra Sin (地理学报)*, 1990, 45(4):484–489. (in Chinese)
- [15] Wu Z L (吴中伦). *Chinese Agricultural Encyclopedia (Forestry Volume)* [M]. Beijing: Agriculture Press, 1989. 511. (in Chinese)
- [16] National Environment Protect Bureau. Water Quality — Determination of the Chemical Oxygen Demand [S]. GB 11914–89.
- [17] Zhang J S (张甲坤), Cao J (曹军), Tao S (陶澍). UV spectroscopic characteristics and spatial variation of soil dissolved organic matter [J]. *Acta Pedol Sin (土壤学报)*, 2003, 40(1):118–122. (in Chinese)
- [18] Wang F L, Bettany J R. Influence of freeze-thaw and flooding on the loss soluble organic carbon and carbon dioxide from soil [J]. *J Environ Qual*, 1993, 22:709–714.
- [19] Strobel B W, Hansen H C B, Borggaard O K, et al. Composition and reactivity of DOC in forest floor soil solutions in relation to tree species and soil type [J]. *Biogeochemistry*, 2001, 56(1):1–26.
- [20] Qualls R G, Haines B L. Fluxes of dissolved organic nutrients and humic substances in a deciduous forest [J]. *Ecology*, 1991, 72(1): 254–266.