

## 土壤吸附可溶性有机碳研究进展<sup>①</sup>

黄倩<sup>1</sup>, 吴靖霆<sup>1</sup>, 陈杰<sup>1</sup>, 蔡武<sup>1</sup>, 王昊<sup>1</sup>, 陈韦<sup>2</sup>, 何云峰<sup>1\*</sup>

(1 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; 2 浙江省环境监测中心, 杭州 310015)

**摘要:**可溶性有机碳 (DOC) 是土壤有机碳 (SOC) 中最活跃的部分, 虽然所占土壤总有机碳比例仅为 0.04% ~ 0.22%, 但土壤对于 DOC 的吸附却被认为是深层土壤固定有机碳的主要过程。由此可见, 土壤对 DOC 的吸附行为对于全球碳循环的研究有着深远的意义。文章以土壤对 DOC 的吸附行为为主体, 综述了土壤对 DOC 的吸附特征, 在此基础上总结出其吸附机理, 并提出了目前研究的不足之处及对未来研究方向的展望, 旨在为深入了解 DOC 在土壤环境中的迁移转化行为提供依据。

**关键词:**土壤; 可溶性有机碳 (DOC); 吸附等温线; 影响因素; 吸附机理

**中图分类号:** X17

IPCC 最近的气候评估报告显示: 从 1906 年到 2005 年近 100 年以来, 全球平均气温上升了 0.74℃<sup>[1]</sup>, 全球气候变暖已经成为事实。随着全球气候变化受到世界各国越来越多的关注, 全球碳循环成为了当前环境生态学领域的研究热点。土壤碳库是陆地生态系统中最大的碳库, 其 0 ~ 100 cm 深度土壤有机碳总贮量约为 1 500 Pg<sup>[2-3]</sup>。可溶性有机碳 (DOC) 是土壤有机碳的组成部分之一, 也是可溶性有机质 (DOM) 的一项重要指标, 虽然占土壤总有机碳比例较少, 约为 0.04% ~ 0.22%<sup>[4]</sup>, 但它是土壤有机碳中移动最快、最活跃的部分, 具有稳定性差, 易氧化的特点; DOC 参与大量的生物化学进程, 是土壤微生物活动的能源和土壤养分的驱动力<sup>[5-6]</sup>, 因此, DOC 的移动是生态系统间的营养物质和活性化合物的重要迁移方式, 影响生态系统营养物质的有效性和流动性。与此同时, DOC 还能够促进矿物风化, 也可与重金属等无机、有机污染物结合, 加速污染物的迁移从而影响水质, 是重要的环境参量<sup>[7-9]</sup>。

与土壤中任何其他的溶解物相似, DOC 在土壤-水介质中的循环过程也会经历吸附反应, 导致土壤对 DOC 的保留及后续 DOC 移动性及生物有效性的减弱, 进而影响 DOC 的迁移与转化行为<sup>[10-13]</sup>。据 Kalbitz 等<sup>[14]</sup>的报道, 土壤的吸附作用能够稳定 C 24 Mg/hm<sup>2</sup>, 强调了吸附过程对于土壤保存和积累有机碳的重要

性。因此, 研究土壤对 DOC 的吸附性能, 对于全球土壤碳循环有着深远的意义。

DOC 的吸附作用受 DOC 的组成和结构、土壤的化学和矿物学性质的共同控制。目前, 众多学者研究了土壤性质, 如土壤黏粒含量、活性铁铝氧化物、土壤有机质含量、土壤溶液 pH、阴阳离子等因素对吸附过程的影响, 并在此基础上概括出土壤吸附 DOC 的主要机制包括: 配位体交换、离子交换、静电吸引、氢键结合、范德华力、阳离子桥接等<sup>[15-18]</sup>。本文总结了目前在土壤吸附 DOC 方面所做的工作, 并对未来的研究方向作出展望。

### 1 土壤对 DOC 吸附行为的研究

目前, 国内外学者针对不同类型土壤对 DOC 的吸附行为开展了研究。按照土壤功能分类有农田土壤、林地土壤等; 根据气候带划分有温带土壤、亚热带土壤及热带土壤等; 以土壤的发生类型划分主要有红土、褐土、紫色土等<sup>[19]</sup>。通过对等温吸附曲线的研究来反映土壤矿物质对 DOC 的保留能力即 DOC 在土壤中的移动性, 为进一步探讨吸附机理和 DOC 的环境意义提供依据。

#### 1.1 研究方法

实验室常采用常规吸附实验法研究土壤对 DOC 的吸附特性。常规吸附实验通常在室温 (20℃ 或 25℃)

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31170458) 资助。

\* 通讯作者 (yfhe@zju.edu.cn)

作者简介: 黄倩 (1989—), 女, 辽宁鞍山人, 硕士研究生, 主要从事湿地碳循环机理研究。E-mail: hkhuangqian@126.com

或 5℃<sup>[20-22]</sup>下进行,其中,在室温条件下进行吸附反应时,需通过添加生物抑制剂来抑制微生物对吸附过程的影响<sup>[23]</sup>。根据研究土壤性质及研究目的的不同,DOC 溶液的来源各异。目前的研究多以林地土壤提取的 DOC 为研究对象,也有的是以农家肥中提取的 DOC,玉米秸秆等农作物中获得的 DOC,或是葡萄糖、草酸等特定有机碳作为研究材料<sup>[20-21,24-25]</sup>。实验中土壤和 DOC 溶液的比例常取 1:5 或 1:10<sup>[26]</sup>,实验用土是风干后过 2 mm 筛的土样。土壤对 DOC 的吸附量  $Q$ (mg/kg)可用下列公式计算:

$$Q = (C_1 + C_0 - C) \times V / m \quad (1)$$

式中: $Q$  为吸附量(mg/kg); $C_1$  为初始浓度(mg/L); $C_0$  为加入同体积去离子水时的解吸量(mg/L); $C$  为吸附平衡时浓度(mg/L); $V$  为溶液体积(ml); $m$  为吸附剂质量(g)。

## 1.2 土壤对 DOC 的等温吸附线

等温吸附线反映的是一定温度下溶质分子在两相界面的吸附过程达到平衡时它们在两相中浓度之间的关系曲线,能够宏观地总括吸附方面的特性,如吸附量、吸附强度及吸附状态等。

在土壤对 DOC 吸附行为的研究中,Mavi 等<sup>[27]</sup>Ussiri 和 Johnson<sup>[28]</sup>以及 Kawahigashi 等<sup>[29]</sup>的研究结果表明 IM isotherm 等温吸附方程是描述土壤矿物质吸

附 DOC 过程的最常见形式,方程如表 1 所示。分配系数  $m$  的大小反映了土壤对 DOC 的吸附能力,该方程表示在一定浓度范围内,土壤对 DOC 的吸附量随着初始浓度的增加而升高,它的主要缺点是无法从方程中获得最大吸附量,仅适用于低浓度 DOC 的吸附实验,若进一步增加 DOC 浓度,其吸附特性是否还符合 IM isotherm 方程尚待深入研究。近期 Vandenbruwane 等<sup>[30]</sup>、Bolster 和 Hornberger<sup>[31]</sup>研究发现,当 DOC 初始浓度很高(通常 200 mg/kg)时,土壤对 DOC 的吸附过程更符合 Langmuir 曲线,表明在低浓度时,土壤对 DOC 的亲合力大,但随着 DOC 浓度增加,亲合力下降,直到接近饱和吸附。与 IM isotherm 等温吸附方程相比,Langmuir 方程的优点在于不仅参数  $Q_{\max}$  能够直观地展现土壤矿物质对 DOC 的最大吸附能力,而且吸附系数  $k_d$  也可间接反映出土壤与 DOC 的结合能强弱。也有学者利用 Freundlich 方程描述了土壤吸附 DOC 的过程,绝对系数  $R^2$  在 0.961~0.996<sup>[19]</sup>,该方程的优点是易于求解,但也无法得到饱和吸附量。除此之外,渐近负指数曲线等其他经验模型也可用于拟合土壤吸附 DOC 的过程<sup>[15]</sup>。综上所述,不同学者所得到的拟合模型有所差异,导致差异的原因可能与所研究的土壤类型、DOC 溶液浓度及 DOC 溶液特性有关,这也侧面反映出了土壤对 DOC 吸附影响因素及机理的复杂性。

表 1 土壤吸附 DOC 过程常用的吸附等温方程  
Table 1 Isothermal adsorption equations for adsorption of DOC on soil

吸附方程	吸附参数	参数意义
IM isotherm: $Q = m \cdot x_f - b$	$m$	分配系数,土-水体系中被土壤吸附 DOC 所占比例,该值常在 0~1 之间
	$b$	无 DOC 加入时土壤释放的 DOC 量(mg/kg)
Langmuir: $Q = Q_m \cdot C / (k_d + C)$	$Q_m$	饱和吸附量(mg/kg)
	$k_d$	吸附平衡的解离常数
Freundlich: $Q = k \cdot C^n$	$k$	与吸附容量和吸附强度有关的常数
	$n$	Freundlich 常数,反映吸附强度

注: $Q$ : 吸附量(mg/kg); $x_f$ : 平衡前溶液中的物质相对于土壤的数量(mg/kg); $C$ : 平衡浓度(mg/L)。

## 2 土壤对 DOC 吸附过程的影响因素

吸附研究中发现,相同土壤对不同类型 DOC 的吸附效果不同,不同土壤对相同类型 DOC 的吸附效果也不同,同一地点的不同土层对 DOC 的亲合力也会有差异<sup>[32]</sup>,可见吸附过程具有受多因子影响的复杂性。为了深入探讨各因子的影响大小,学者们采用了单因素控制法和回归分析法进行研究。目前对于影响因素的研究比较零散,所做工作可概括为 3 类:供试土壤的理化性质差异的影响,具体指黏粒含量,铁铝(氢)氧化物、有机质含量等;反应溶液理化性

质的影响,包括 pH、离子组成及强度、温度等;DOC 复杂结构特征的影响。

### 2.1 土壤理化性质

关于土壤理化性质对其吸附 DOC 的影响,早在 20 世纪 90 年代前后就已经开展了室内实验研究,结果证明了土壤黏粒,有机质及铁、铝(氢)氧化物等土壤理化性质是 DOC 吸附过程的重要影响因素<sup>[33-35]</sup>。黏土是包含层状和无定型硅酸盐和倍半氧化物(例如:氧化物、氢氧化物、铁铝氢氧化物),它们提供了吸附 DOC 和其他土壤溶解物的大多数表面积,黏土矿物对有机碳的吸附是自然界广泛存在的事实<sup>[36-38]</sup>,

对于黏粒含量的影响,学者们的观点比较统一,利用回归分析法总结出吸附量与黏粒含量呈正相关<sup>[20-21,39]</sup>;但由于不同类型黏土矿物质的表面电荷及比表面积等性质不同,其对 DOC 的保留能力也有所差异,如 Saidy 等<sup>[40]</sup>进行的不同黏土矿物对 DOC 吸附效果研究中发现蒙脱石具有更大的比表面积和阳离子交换能力,所以比高岭石和伊利石有更强的吸附力。野外采集得到的土壤样品中铁、铝(氢)氧化物与有机质(碳)含量呈现显著正相关关系,这暗示了前者对后者具有固定作用, Bruun 等<sup>[41]</sup>、Wagai 和 Mayer<sup>[42]</sup>及 Borken 等<sup>[43]</sup>的实验结果证实了这一结论,而且发现针铁矿与赤铁矿对 DOC 的吸附量是相同条件下高岭石的 5 倍,进一步说明了以铁为代表的活性金属(氢)氧化物是土壤中的主要吸附剂。

目前国内外学者对土壤有机质含量与 DOC 吸附的关系持有不同看法。多数学者的结论是随着有机质含量的增加,土壤对 DOC 的吸附能力减弱<sup>[44-45]</sup>,因为吸附过程中,带负电荷的有机质能够与 DOC 竞争土壤矿物质表面的吸附点位;但也有研究认为土壤中的有机质是 DOC 的有效吸附剂<sup>[46]</sup>;Kothawala 等<sup>[10]</sup>的批量实验却证明  $Q_{\max}$  与土壤有机碳毫无关系,仅与零点的解吸量呈轻微负相关。由此可见,目前对于土壤有机碳含量对吸附过程的影响尚不明确。

## 2.2 反应溶液理化性质

溶液性质对吸附过程的影响,学者们已开展了广泛的研究工作。其中,pH 是影响土壤吸附行为的一项重要因子,在土壤吸附重金属、有机污染物等研究中都是首要研究对象<sup>[47]</sup>。氢离子浓度的改变不仅能影响土壤表面组成和电荷性质,也可以改变溶液中无机离子浓度,DOC 的官能团组成和亲、疏水性物质的比例,Feng 等<sup>[48]</sup>认为它是影响阴离子交换的主要因素,因此 pH 对于土壤吸附 DOC 的影响是复杂的。目前众多研究结果不尽相同,结论尚不明确。一些学者认为酸性土壤具有更强的 DOC 吸附能力<sup>[49]</sup>。Mayes<sup>[50]</sup>在探究土壤理化性质对 DOC 吸附效果影响的研究中发现 pH 是与吸附系数  $k$  最密切相关的系数, $k$  值随 pH 的增长而下降;Kalbitz 等<sup>[14]</sup>的研究结果表明,pH 在 3.5~4.5 范围内时,DOC 的吸附率随 pH 的升高而降低;当 pH 处于 4.5~5.5 时趋势相同,但差异不显著。俞元春等<sup>[26]</sup>在杉木土壤吸附 DOC 的影响因素分析中发现,当 pH 为 5.0 时土壤对 DOC 的吸附最强,pH 为 7.0 时吸附最弱,pH 的降低促进了 DOC 的吸附。另外,Guggenberger 和 Zech<sup>[51]</sup>的研究发现人为的酸化土壤使 DOC 的输出量增加,不利于 DOC 的固定,原因是酸性条件下  $\text{SO}_4^{2-}$  和 DOC 竞

争吸附点位,而且铁、铝(氢)氧化物易在缓冲过程中流失。而 Kaiser 和 Guggenberger<sup>[52]</sup>认为,大部分天然土壤的 pH 一般介于 3.5~6,对 DOC 的吸附能力影响并不显著。

溶液中的阴、阳离子也在土壤对 DOC 的吸附行为中扮演着重要的角色。DOC 被认为是带有负电荷的一系列复杂化合物组成的连续混合物<sup>[53]</sup>。Kalbitz 等<sup>[54]</sup>证明了带有负电荷的  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等酸根离子能够与 DOC 竞争吸附点位,但也有学者认为  $\text{SO}_4^{2-}$  仅有很小的竞争吸附能力<sup>[55]</sup>。阳离子可通过库伦力与 DOC 中的官能团结合,结合能力依次为  $\text{Me}^+ < \text{Me}^{2+} < \text{Me}^{3+}$ 。Jason 和 Catherine<sup>[56]</sup>利用单点吸附实验和回归分析法证明了  $\text{Ca}^{2+}$  的初始浓度与 DOC 吸附量呈正相关且与等温吸附方程中的系数相关,可见  $\text{Ca}^{2+}$  等阳离子的存在不仅利于吸附的进行,而且其含量决定了土壤对 DOC 的吸附能力,这是因为溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  强度的增加可以导致双层的压缩,使 zeta 电位降低,从而缩短了溶质和吸附质的表面距离,增强了土壤与 DOC 的结合能力<sup>[57]</sup>。Raj 等<sup>[58]</sup>、Whittinghill 和 Hobbie<sup>[59]</sup>的实验还进一步探讨了溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ (二价)的变化比  $\text{Na}^+$ (单价)浓度的变化更大程度地影响 DOC 在土壤中的吸附及迁移特性。另外,温度也是吸附过程重要的影响因子,目前关于温度影响的结论不尽一致,有研究表明温度的升高导致分子运动剧烈,不利于吸附过程的进行,也有学者认为温度对吸附过程影响较小<sup>[60]</sup>。

## 2.3 DOC 结构特征

土壤对 DOC 组分的选择性吸附是当前研究热点之一,是深入解释矿物质-有机碳结合机制的重要依据。土壤溶液中的 DOC 是由很多结构不同、分子量各异、数量变化不定的有机化合物组成的复杂混合物<sup>[53,61]</sup>。DOC 结构的复杂性导致土壤对其吸附的不均一性。依据 DOC 的结构特征和组成,有多种分类方式<sup>[62]</sup>,例如,按照生物化学特性可将 DOC 分为蛋白质、游离氨基酸、单糖、多糖、脂等组分;当前比较热门的分类法是吸附色谱法,将 DOC 分为亲水性和疏水性酸、碱和中性物质。可溶性有机物的芳香性、分子量大小以及疏水性往往可以通过土壤溶液的光谱特征来表征,如 UV280 能够反映溶液中有机的芳香性、疏水碳容量及腐殖化程度<sup>[63]</sup>。近年来,学者常利用 UV280、U254 等紫外吸收和荧光的发射特性来评价土壤对 DOC 的吸附特征。研究发现来源于木质素的芳香族化合物、疏水性化合物及复杂大分子等一系列化学性质稳定的有机物优先被土壤吸附,Kaiser 和 Guggenberger<sup>[52]</sup>在研究吸附过程对 DOC 的

保存作用中还强调,难分解组分是可以受到吸附保护的先决条件。而亲水性化合物、简单小分子如葡萄糖等不稳定化合物不容易被吸附,且吸附后的生物稳定性很差,还易出现解吸或是被疏水性化合物替代吸附的现象<sup>[12,64-65]</sup>。另外,Gu 等<sup>[66]</sup>在研究铁氧化物对不同组分有机碳的吸附中指出,官能团的空间排列也是决定吸附顺序的重要因素。

### 3 土壤吸附 DOC 机理的研究

土壤吸附 DOC 的研究工作始于 20 世纪 80 年代,从那时起,研究者们便根据批量吸附不同因素对吸附过程的影响结果来推测吸附机理。进入 21 世纪以来,<sup>13</sup>C 核磁共振 (NMR)、热解-GC/MS、傅里叶红外 (FT-IR) 等先进技术被用于表征研究,但由于仪器分辨率的限制,目前还无法完全为结合机制提供直接证据。多年来的研究成果表明,土壤吸附 DOC 包括物理吸附和化学吸附两种机制,化学吸附又包含氢键结合、阳离子架桥、离子交换配位体交换和表面络合等。

物理吸附由吸附质和吸附剂的分子间作用力引起,结合力较弱,易解吸,是自然界中普遍存在的吸附方式。Jardine 等<sup>[67]</sup>以及 Baham 和 Sposito<sup>[68]</sup>早在 20 世纪 90 年代前后的研究认为土壤对 DOC 的主要吸附机制是熵变化驱动下的物理吸附,其次是离子交换。Benke 等<sup>[23]</sup>在研究以高岭石为代表的黏土矿物对 DOC 的吸附解吸行为时发现,该吸附过程具有可逆性,属于物理吸附。Wagai 和 Mayer<sup>[42]</sup>利用连二亚硫酸盐萃取法研究铁铝氧化物对 DOC 的吸附机理时表明仅有少部分是通过简单的物理吸附被固定的。SEM、XRD 等表征实验发现物理吸附发生于黏土表面或束缚于黏土矿物微孔隙中<sup>[69]</sup>。

与物理吸附相比,化学吸附的化学键力强,且大多为不可逆反应。化学吸附是土壤固定有机碳的最主要方式,被固定的有机碳生物降解性大大降低,利于有机碳的贮存。氢键结合是键能仅高于范德华力的化学吸附方式,葡萄糖等单糖与淀粉等多糖化合物通常被认为依靠氢键作用吸附到矿物质表面,因而吸附不稳定,容易发生解吸和生物降解<sup>[24]</sup>。阳离子是吸附过程中的潜在影响因素<sup>[70]</sup>,Romkens 和 Dolfing<sup>[71]</sup>以及 Vermöhlen 等<sup>[72]</sup>认为  $\text{Ca}^{2+}$  等二价或多价阳离子在下述两种情况下形成阳离子架桥: 在 DOC 分子中的带负电荷的羧基组团和土壤表面带负电荷的吸附点位之间搭连架桥,从而导致 DOC 吸附量的增加;

在溶液中的有机溶质之间形成架桥,进而增加絮凝物的产生。而配位体交换被认为是土壤矿物固定

DOC 的最重要机制,Feng 等<sup>[48]</sup>利用 <sup>1</sup>H HR-MAS NMR 技术表征黏土矿物吸附 PHA 后的产物,推测有 32% 的 PHA 是通过配位体交换与黏土矿物结合的。许多报道阐述了土壤矿物表面带正电荷的组分如铁、铝(氢)氧化物等倍半氧化物可以通过配位体交换与芳香酸等复杂结构的化合物生成结构稳定的配合物<sup>[73]</sup>,从而大大提高了 DOC 组分的稳定性,对于有机碳在土壤环境中的固定具有重大意义。Wang 和 Xing<sup>[74]</sup>利用固相/液相-<sup>13</sup>C 核磁共振技术观察到高岭石表面更容易结合脂肪族化合物,而蒙脱石能够吸附更多的芳香族化合物,这说明不同黏土矿物吸附有机碳的机制不同,因此为了进一步了解矿物质-有机碳结合机制,今后的研究工作可加强不同组分的土壤矿物质对不同结构特征的 DOC 的吸附机制。

### 4 展望

DOC 虽然只占土壤有机碳库的很少部分,但土壤矿物质对于 DOC 的吸附却被认为是深层土壤固定有机碳的主要过程,占已被测量的土壤有机碳库储量的 25%~98%。目前对于土壤吸附 DOC 特征以及吸附机理已经投入了大量研究,现将目前研究的不足之处及对未来研究方向的展望概括为以下 6 点: 由于不同研究中的吸附实验条件(包括反应时间、温度、pH、振荡时间与转数、离心条件等)的不同,所以导致无法直观比较各学者的所得结果,建议总结出一个科学、统一的实验方法; 土壤吸附 DOC 是个复杂的过程,不仅由多种吸附机制共同作用,而且受多种因素影响,目前大多研究仅仅针对单因素展开,并没有考虑多因素的共同作用,可以通过正交实验进一步探讨多因素的共同作用效果; 鉴于土壤组成的复杂性,先前的研究多集中于以纯矿物质作为吸附剂,而自然界中土壤固定 DOC 的机制复杂,不同矿物间互相影响,因此今后的研究对象可转向自然界土壤; 目前对于土壤吸附 DOC 的机理研究多局限于根据吸附实验中的现象和数据推测吸附机制,建议加强利用 XRD、FT-IR、SEM、BET 等表征方法从微观角度深入探究土壤矿物质的不同组分对不同结构 DOC 的吸附结合方式; 研究主要集中于林地、农田土壤对 DOC 的吸附行为,而湿地土壤是陆地生态系统的重要有机碳库,它的季节性淹水特性使其碳循环特征不同于其他生态系统,因此有必要把研究热点转移到湿地生态系统; DOC 通过吸附作用被土壤固定只是其迁移转化的一部分,可以结合生物降解、淋溶等方面的现有研究资料,建立 DOC 在环境生态系统中的

迁移转化模型,为探究 DOC 在全球碳循环中扮演的角色提供重要依据。

#### 参考文献:

- [1] IPCC (Climate change). The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[R]. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2007.
- [2] Janzen HH. Carbon cycling in earth system—A soil science perspective[J]. *Agriculture Ecosystem & Environment*, 2004, 104: 399–417
- [3] 许乃政, 刘红樱, 魏峰. 土壤碳库及其变化研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2011(39): 1–5
- [4] 吕国红, 周广胜, 周莉. 土壤溶解性有机碳测定方法与应用[J]. *气象与环境学报*, 2006, 22(20): 51–55
- [5] Fujii K, Uemura M, Hayakawa C. Fluxes of dissolved organic carbon in two tropic forest ecosystem of East Kalimantan, Indonesia[J]. *Geoderma*, 2009, 152(1/2): 127–136
- [6] Jones V, Meador TB, Gogou A. Characterisation and dynamics of dissolved organic matter in the Northwestern Mediterranean Sea[J]. *Progress in Oceanography*, 2013, 119: 78–89
- [7] Stanley EH, Powers SM, Lottig NR, Buffam I, Crawford JT. Contemporary changes in dissolved organic carbon (DOC) in human-dominated rivers: Is there a role for DOC management?[J]. *Freshwater Biology*, 2012, 57: 26–42
- [8] 庞学勇, 包维楷, 吴宁. 森林生态系统土壤可溶性有机质影响因素研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2009, 15(3): 390–398
- [9] Kaiser K, Kalbitz K. Cycling downwards-dissolved organic matter in soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2012, 52: 29–32
- [10] Kothawala DN, Moore TR, Hendershot WH. Soil properties controlling the adsorption of dissolved organic carbon to mineral soils[J]. *Soil Science Society of America*, 2009, 73: 1 831–1 842
- [11] Marinari S, Liburdi K, Fliessbach A. Effects of organic management on water-extractable organic matter and C mineralization in European arable soils[J]. *Soiland Tillage Research*, 2010, 106: 211–217
- [12] Sanderman J, Amundson RA. Comparative study of dissolved organic carbon transport and stabilization in California forest and grassland soils[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 92(1–2): 41–59
- [13] Kothawala DN, Roehm C, Blodau C. Selective adsorption of dissolved organic matter to mineral soils[J]. *Geoderma*, 2012, 189–190: 334–342
- [14] Kalbitz K, Schwesig D, Rethemeyer J, Matzner E. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 37: 1 319–1 331
- [15] 赵满兴. 可溶性有机氮、碳在土壤中的吸附和降解特性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2007
- [16] Tombacz E, Libor Z, Illes E. The role of reactive surface sites and complexation by humicacids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 257–267
- [17] Rickard O, Reiner G, Per P. Adsorption mechanisms of glucose in aqueous goethite suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 353: 263–268
- [18] Bolan NS, Adriano DC, Kunhikrishnan A. Dissolved organic matter: Biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils[J]. *Advances in Agronomy*, 2011, 110: 1–75
- [19] 周红艺, 何毓蓉, 张保华. 土壤系统分类中的基层分类研究进展[J]. *世界科技研究与发展*, 2003, 25(2): 58–62
- [20] 韩成卫, 李忠佩, 刘丽, 车玉萍. 溶解性有机碳在红壤水稻土中的吸附及其影响因素[J]. *生态学报*, 2008, 28(1): 445–451
- [21] 李太魁, 王小国, 朱波. 紫色土可溶性有机碳的吸附-解吸特征[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(4): 721–727
- [22] Marcela AP, Patricia MT, Hervé G, Thierry A, Marc FB. Dissolved organic matter dynamic in the Amazon basin: sorption by mineral surfaces[J]. *Chemical Geology*, 2011, 286(3–4): 158–168
- [23] Benke MB, Mermut AR, Shariatmadari H. Retention of dissolved organic carbon from vinasse by a tropical soil, kaolinite, and Fe-oxides[J]. *Geoderma*, 1999, 91: 47–63
- [24] 赵满兴, 周建斌, 陈竹君, 郑险峰. 不同类型农田土壤对可溶性有机氮、碳的吸附特性[J]. *应用生态学报*, 2008, 19(1): 76–80
- [25] Jagadamma S, Mayes MA, Phillips JR. Selective sorption of dissolved organic carbon compounds by temperate soils[J]. *Plos One*, 2012, 7(11): 1–9
- [26] 俞元春, 何晟, 李炳凯, 李淑芬, 姜德芬. 杉林土壤溶解有机碳吸附及影响因素分析[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2005, 129(2): 15–18
- [27] Mari MS, Sanderman J, Chittleborough DJ, Cox JW, Marschner P. Sorption of dissolved organic matter in salt-affected soils: Effect of salinity, sodicity and texture[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 435–436: 337–344
- [28] Ussiri DN, Johnson CE. Sorption of organic carbon fractions by Spodosol mineral horizons[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68: 253–262
- [29] Kawahigashi M, Kaiser K, Rodionov A. Sorption of dissolved organic matter by mineral soils of the Siberian forest tundra[J]. *Global Change Biology*, 2006, 12: 1 868–1 877
- [30] Vandenberg J, Neve DS, Qualls RG. Comparison of different isotherm models for dissolved organic carbon (DOC) and nitrogen (DON) sorption to mineral soil[J]. *Geoderma*, 2007, 139: 144–153
- [31] Bolster CH, Hornberger GM. On the use of linearized Langmuir equations[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71: 1 796–1 806
- [32] Sanderman J, Baldock JA, Amundson R. Dissolved organic carbon chemistry and dynamics in contrasting forest and grassland soils[J]. *Biogeochemistry*, 2008, 89: 181–198

- [33] Trung-Ta N, Petra M. Retention and loss of water extractable carbon in soils: Effect of clay properties[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470–471: 400–406
- [34] Yuri LZ, Rattan L, Jerry MB, Dimas VSR. Edaphic controls on soil organic carbon retention in the Brazilian cerrado: Texture and mineralogy[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 4: 1 204–1 214
- [35] Kiiikkilä O, Smolander A, Kitunen V. Degradability, molecular weight and adsorption properties of dissolved organic carbon and nitrogen leached from different types of decomposing litter[J]. *Plant and Soil*, 2013, 1–2: 787–798
- [36] 徐敏. 粘土矿物与有机质的复合及其稳定性研究[D]. 南京: 南京大学, 2013: 1
- [37] Shaker AM, Komy ZR, Heggy SE, Mohamed ES. Kinetic study for adsorption humic acid on soil minerals[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2012, 116(45): 10 889–10 896
- [38] Roychand P, Marschner P. Respiration and sorption of water-extractable organic carbon as affected by addition of  $\text{Ca}^{2+}$ , isolated clay or clay-rich subsoil to sand[J]. *Soil Science*, 2014, 24(1): 98–106
- [39] Oren A, Chefetz B. Successive sorption–desorption cycles of dissolved organic matter in mineral soil matrices[J]. *Geoderma*, 2012, 189: 108–115
- [40] Saidy AR, Smernik RJ, Baldock JA, Kaiser K, Sanderman J. The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide[J]. *Geoderma*, 2013, 209–210: 15–21
- [41] Bruun TB, Elberling B, Christensen BT. Lability of soil organic carbon in tropical soils with different clay minerals[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2010, 42: 888–895
- [42] Wagai R, Mayer LM. Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides[J]. *Geochimica*, 2007, 71: 25–35
- [43] Borken W, Ahrens B, Schulz C, Zimmermann L. Site-to-site variability and temporal trends of DOC concentrations and fluxes in temperate forest soils[J]. *Global change biology*, 2011, 17(7): 2 428–2 443
- [44] Murphy EM, Zachara JM. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater[J]. *Geoderma*, 1995, 67: 103–124
- [45] Sibanda HM, Yong SD. Competitive adsorption of humic acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils[J]. *Soil Science*, 1986, 37: 197–204
- [46] Moore TR, Turunen J. Carbon accumulation and storage in mineral subsoil beneath peat[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 168: 690–696
- [47] 郭晋君, 张沛, 杏艳. pH对土壤吸附重金属镉的影响[J]. *广东化工*, 2013, 8(40): 116–117
- [48] Feng X, Simpson AJ, Simpson MJ. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces [J]. *Geochem*, 2005, 36: 1 553–1 566
- [49] Moore TR, Souza WD, Koprivnjak JF. Controls on the sorption of dissolved organic carbon by soils[J]. *Soil Science*, 1992, 154: 120–129
- [50] Mayes MA, Heal KR, Brandt CC, Phillips JR, Jardine PM. Relation between soil order and sorption of dissolved organic carbon in temperate subsoils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2012, 76: 1 027–1 037
- [51] Guggenberger G, Zech W. Dissolved organic carbon control in acid forest soils of the Fichtelgebirge (Germany) as revealed by distribution patterns and structural composition analyses[J]. *Geoderma*, 1993, 59: 109–129
- [52] Kaiser K, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 711–725
- [53] 赵劲松, 张旭东, 袁晶. 土壤溶解性有机质的特性与环境意义[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(1): 126–130
- [54] Kalbitz K, Solinger S, Park J. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review[J]. *Soil Science*, 2000, 165: 277–304
- [55] David MB, Zech W. Adsorption of dissolved organic carbon and sulfate by acid forest soils in the Fichtelgebirge, FRG [J]. *Plant Nutrition Soil Science*, 1990, 153: 379–384
- [56] Jason GKM, Catherine E. Decreasing soil water  $\text{Ca}^{2+}$  reduces DOC adsorption in mineral soils: Implications for long-term DOC trends in an upland forested catchment in southern Ontario, Canada[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 427–428: 298–307
- [57] Münch J, Totsche KU, Kaiser K. Physicochemical factors controlling the release of dissolved organic carbon from columns of forest subsoils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2002, 53: 311–320
- [58] Raj S, Pichu R, Petra M. Effect of exchangeable cation concentration on sorption and desorption of dissolved organic carbon[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 465: 226–232
- [59] Whittinghill KA, Hobbie SE. Effects of pH and calcium on soil organic matter dynamics in Alaskan tundra[J]. *Biogeochemistry*, 2012, 111: 569–581
- [60] 赵满兴, 王文强, 周建斌. 温度对土壤吸附有机肥中可溶性有机碳、氮的影响[J]. *土壤学报*, 2013, 50(4): 842–846
- [61] 丘清燕, 梁国华, 黄德卫, 陈小梅. 森林土壤可溶性有机碳研究进展[J]. *西南林业大学学报*, 2013, 33(1): 86–96
- [62] 霍莲杰, 纪雄辉, 吴家梅. 土壤有机碳分类研究进展[J]. *湖南农业科学*, 2012(1): 65–69
- [63] 李鸣晓, 何晓松, 刘俊. 鸡粪堆肥水溶性有机物特征紫外吸收光谱研究[J]. *光谱与光谱分析*, 2010, 30(11): 3 081–3 085
- [64] Jagadamma S, Maye MA, Zinn YL. Sorption of organic carbon compounds to the fine fraction of surface and subsurface soils[J]. *Geoderma*, 2014, 213: 79–86
- [65] Scott EE, Rothstein DE. The dynamic exchange of dissolved organic matter percolating through six diverse soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2014, 69: 83–92
- [66] Gu BH, Schmitt J, Chen Z. Adsorption and desorption of different organic-matter fractions on iron-oxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(2): 219–229
- [67] Jardine PM, Weber NL, McCarthy JF. Mechanisms of

- dissolved organic carbon adsorption on soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53: 1 378–1 385
- [68] Baham J, Sposito G. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23: 147–153
- [69] 卢龙飞, 蔡进功, 刘文汇. 泥岩与沉积物中粘土矿物吸附有机质的三种赋存状态及其热稳定性[J]. *石油与天然气地质*, 2013, 34(1): 16–26
- [70] Iso C. Ionic strength and pH-dependence of calcium binding by terrestrial humic acids[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 9: 89–96
- [71] Romkens PFAM, Dolfing J. Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution samples[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32: 363–369
- [72] Vermöhlen K, Lewandowski H, Narres H. Adsorption of polyelectrolytes onto oxides — the influence of ionic strength, molar mass, and  $\text{Ca}^{2+}$  ions[J]. *Colloids Surface A*, 2000, 163: 45–53
- [73] Ghosh S, Wang ZY, Kang S. Sorption and fraction of a peat derived humic acid by kaolinite, montmorillonite, and goethite[J]. *Pedosphere*, 2009, 28: 39–46
- [74] Wang K, Xing B. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005(34): 342–349

## Adsorption of Dissolved Organic Carbon (DOC) on Soil: A Review

HUANG Qian<sup>1</sup>, WU Jing-ting<sup>1</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>, CAI Wu<sup>1</sup>, WANG Hao<sup>1</sup>, CHEN Wei<sup>2</sup>, HE Yun-feng<sup>1\*</sup>

(1 *College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;*  
2 *Zhejiang Province Environmental Monitoring Center, Hangzhou 310015, China*)

**Abstract:** Dissolved organic carbon (DOC) is the most active part of soil organic carbon (SOC). Although DOC only consists 0.04%–0.22% of SOC, its adsorption by the soil is considered to be the major process to preserve organic carbon in the subsoil. Thus DOC adsorption plays an important role in the research of global carbon cycle. This paper reviewed the kinetics, isotherm, influential factors and mechanism of the adsorption behavior. The paper also put forward the attentions in future research for providing the basis for deeply understanding the DOC migration behavior.

**Key words:** Soil; Dissolved organic carbon (DOC); Adsorption isotherm; Influence factors; Adsorption mechanism