

可溶性有机碳在典型土壤上的吸附行为及机理^①

徐基胜^{1,2}, 赵炳梓^{1*}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 封丘农田生态系统国家实验站, 南京 210008;

2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 定量分析可溶性有机碳(DOC)在不同土壤上的吸附行为可为 DOC 在不同地区土壤中的去向及污染风险评估提供理论基础。本研究以河南潮土(包括砂质、壤质和黏质 3 种质地)、江苏黄泥土、江西红黏土和海南砖红壤等典型土壤为吸附介质,采用一次平衡法比较了 DOC 在不同土壤中的吸附容量及平衡液中 DOC 的结构变化。结果表明,供试土壤对 DOC 的吸附可用修正的 Langmuir 模型拟合。最大吸附量(Q_{\max})从高到低依次为红黏土(2 892.67 mg/kg)、砖红壤(1 969.77 mg/kg)、黏质潮土(1 803.03 mg/kg)、黄泥土(1 003.84 mg/kg)、壤质潮土(989.31 mg/kg)和砂质潮土(441.18 mg/kg)。黄泥土的亲系数(k)最大(2.53×10^{-3}),其次为砖红壤、红黏土和 3 种潮土。吸附后,除砂质潮土和壤质潮土外,其他土壤平衡液的芳香性均降低。相关性分析表明无定形氧化铝显著影响了 Q_{\max} ,而氧化铁的形态(无定形、络合态和低结晶态)决定了 k 值大小。红黏土、砖红壤和黄泥土更容易吸附 DOC 中的芳香族成分,主要吸附机制可能为配位体交换;砂质潮土和壤质潮土主要为阳离子架桥,而黏质潮土同时存在这两种吸附机制。

关键词: 可溶性有机碳; 吸附; 铁铝氧化物; 土壤有机质

中图分类号: S154.1; X131.3 **文献标识码:** A

可溶性有机碳(DOC)普遍存在于土壤中^[1],是土壤碳库中最具有活性的部分^[2-3]。DOC 在土壤上的吸附不仅能影响碳循环^[4],还能影响土壤养分的循环^[5];同时 DOC 作为农药和重金属等污染物迁移的载体^[6]可以影响污染物在土壤和地下水中的行为。因此研究 DOC 在土壤中的吸附行为对全球碳循环、维持土壤养分供应和控制环境污染等都有重要意义。

已有研究发现土壤的物理化学性质会影响 DOC 的吸附。一般认为土壤中的铁矿物能够大量吸附 DOC^[7-9]。铁铝氧化物的形态和含量都与 DOC 的吸附量密切相关^[4,10]。黏土含量越高,土壤对 DOC 的吸附能力也越强^[11-13]。有较高比表面积和阳离子交换量的土壤也能吸附更多的 DOC^[14-15]。但是国内外学者对土壤有机质(SOM)和 DOC 吸附的关系持不同观点。一些学者认为 SOM 包裹在土壤矿物表面掩盖了其表面积,减少了活性吸附点位,不利于对 DOC 的吸附^[4]。韩成卫等^[12]研究也表明 SOM 含量降低,DOC 的吸附量增加。但也有学者发现 DOC 吸附量随 SOM

增加而增加^[11],其主要原因是有机质覆盖层能提供更多疏水性吸附点位^[1]。

此外学者还研究了吸附过程中 DOC 结构的变化^[16]。一般认为具有芳香性和疏水性的化合物容易被土壤吸附^[1, 8]。Kothawala 等^[17]发现土壤吸附 DOC 后平衡液中的单位吸光度(SUVA₂₅₄)下降,表明芳香族含量被优先吸附。另外研究表明极性脂肪族成分也容易被吸附到土壤矿物上^[18]。

然而 DOC 在土壤上的吸附过程非常复杂,涉及范德华作用、疏水相互作用、阴离子交换、阳离子架桥和配位体交换^[3,8,11]等多种机制,且不容易区分。我国土壤类型众多,性质差异较大,土壤吸附机制不尽相同;对吸附过程中 DOC 结构的变化,国内研究也不是很多。基于此,本文以河南地区广泛分布的潮土(砂质、壤质和黏质 3 种质地)、江苏的黄泥土、江西的红黏土和海南的砖红壤为吸附介质,研究了 DOC 在土壤上的吸附行为,探讨了不同土壤上的吸附机理,为深入了解 DOC 在土壤中的迁移转化行为提供

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0200107,2016YFD0300802)、中国科学院科技服务网络计划(STS 计划)项目(KFJ-SW-ST-142-03)和现代农业产业技术体系建设专项资金项目(CARS-03)资助。

* 通讯作者(bzhao@issas.ac.cn)

作者简介:徐基胜(1987—),男,安徽安庆人,博士研究生,主要研究方向为环境土壤学。E-mail: jsxu@issas.ac.cn

科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤分别为河南黄泛母质上发育的潮土(干润冲积新成土, Usti-Alluvic Primosols), 包括砂质、壤质和黏质 3 种质地; 江苏高平原黄土性母质上发育的黄泥土(筒育水耕人为土, Hapli-Stagnic Anthrosols); 江西红色砂岩上发育的红黏土(黏化湿润富铁土, Argi-Udic Ferrosols)和海南玄武岩分化沉积物上发育的砖红壤(暗红湿润铁铝土, Rhodi-Udic Ferralosols)。除黏质潮土外其他土壤均采集于表层 0 ~ 15 cm, 黏质潮土则取自于表层以下 50 cm 深度的黏土层。所有土壤采集后经室温风干、研磨过 2 mm 筛, 备用。

1.2 土壤理化性质的测定

土壤 pH 用去离子水在 1 : 2.5(w/v) 下测定, 有机质测定采用重铬酸钾氧化法; 阳离子交换量(CEC)用 EDTA-乙酸铵法测定; 土壤颗粒分析采用吸管法。游离氧化铁(Fe_d)和游离氧化铝(Al_d)用 DCB(连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠溶液)法提取, 无定形氧化铁(Fe_o)和无定形氧化铝(Al_o)用草酸-草酸铵法提取, 络合态铁(Fe_p)和络合态铝(Al_p)用焦磷酸钠法提取, 结晶态氧化铁(Fe_{cry})和结晶态氧化铝(Al_{cry})含量为相应游离氧化物和无定形氧化物含量之差, 低结晶态氧化铁(Fe_{pc})和低结晶态氧化铝(Al_{pc})为相应无定形氧化物和络合态氧化物含量之差。提取液中的铁铝含量用电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP(Optima 8000)测定。土壤矿物成分用 X 射线衍射仪(日本理学 Ultima IV)测定, 测定条件为铜靶, 40 kV 管压, 40 mA 管流, 石墨单色器。除土壤矿物外其他性质测定 3 次重复, 具体测定方法和步骤参见《土壤农业化学分析方法》^[19]。

1.3 DOC 母液的制备

DOC 提取自腐熟猪粪商品有机肥。有机肥和去离子水比为 1 : 10(w/v), 于恒温(25 °C)下 250 r/min 振荡 1 h 后离心, 悬液过 0.45 μm 玻璃纤维膜即得到 DOC 母液。用 multi N/C 3100 TOC 分析仪测定母液的 DOC 浓度, 加入 NaN_3 后(使溶液中浓度为 0.02%)保存在 4 °C 冰箱中备用(保存时间不超过一周)。

1.4 等温吸附实验

吸附实验所用初始 DOC 浓度为 0 ~ 362 mg/L。用含 0.02% NaN_3 的 0.01 mol/L NaCl 背景溶液稀释 DOC 母液得到 8 种浓度梯度的初始溶液, 并用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 溶液将 pH 调节为 7.00。称取 10.00 g 风干土样于 100 ml 离心管中, 加入 50 ml

初始溶液, 于 25 °C、250 r/min 转速下振荡 24 h 后取样, 动力学实验表明 24 h 后 DOC 在各土壤上的吸附接近于平衡状态。振荡结束后悬浊液于 4 000 r/min 离心 10 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜, 测定溶液的 DOC 浓度和 254 nm 下的吸光度(紫外可见分光光度计 UV1200)。控制实验表明离心管对 DOC 溶液的吸附可忽略不计。

1.5 数据处理分析

DOC 在土壤上的吸附模型采用修正的 Langmuir 等温线^[4]: $RE = kQ_{max}X_f / (1 + kX_f) - b$, 式中: RE 为单位质量土壤从溶液中吸附或释放的物质质量(mg/kg); k 为亲和系数, 无量纲; Q_{max} 为最大吸附量(mg/kg); X_f 为溶液的平衡浓度(mg/kg); b 为解吸势, 表示当吸附质浓度为零时从土壤中释放的 DOC 质量(mg/kg)。用零点浓度(np)表示土壤和溶液没有净交换时的 X_f 相当于 $RE=0$ 。对于 b 采用初始浓度 X_i (mg/kg) 的方程, 其拟合值更准确^[4], 方程为: $RE = kQ_{max}X_i / (1 + kX_i) - b$ 。

SUVA₂₅₄ 计算公式为 $SUVA_{254} = UV_{254} / DOC$, 式中: SUVA₂₅₄ 为单位吸光度(L/(mg·m)); UV₂₅₄ 为吸光度(1/m); DOC 为溶液浓度(mg/L)。

数据采用 SPSS 19.0 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 土壤性质

土壤的基本理化性质和矿物成分如表 1 和表 2 所示。从河南到海南, 土壤 pH 由碱性降为酸性, 潮土 pH 介于 8.34 ~ 8.65 之间, 而砖红壤 pH 为 4.67。SOM 含量呈波动上升趋势, 砖红壤 SOM 含量显著高于其他土壤。铁铝氧化物含量为潮土较低, 南方酸性土壤较高; 但黏质潮土的铁铝氧化物含量也较高, 其中 Al_{pc} 含量在所有土壤中最高, Fe_o 和 Fe_{pc} 含量仅次于黄泥土; 砖红壤的 Fe_d 、 Fe_{cry} 、 Al_d 和 Al_{cry} 含量显著高于其他土壤; 红黏土的 Al_p 含量最高; 黄泥土的 Fe_o 、 Fe_p 和 Fe_{pc} 含量显著高于其他土壤。黏土含量除黏质潮土外, 均为潮土低, 南方酸性土壤高。CEC 则无明显规律, 从大到小依次为黏质潮土、黄泥土、红黏土、壤质潮土、砖红壤和砂质潮土。

3 种潮土和黄泥土含有较多的水云母和绿泥石, 并有少量的蒙脱石; 黄泥土又比潮土含更多的蛭石。而红黏土和砖红壤的显著特征是含有较多的高岭石和少量的金属矿物, 不含蒙脱石, 且砖红壤除针铁矿和赤铁矿外还有钛铁矿和三水铝石; 但红黏土的蛭石和水云母含量要远多于砖红壤。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soils

理化性质	砂质潮土	壤质潮土	黏质潮土	黄泥土	红黏土	砖红壤
pH	8.65 a	8.34 c	8.47 b	6.37 d	4.59 e	4.67 e
SOM (g/kg)	11.03 c	18.52 b	7.67 d	18.76 b	11.47 c	31.89 a
CEC (cmol/kg)	5.68 d	9.70 c	29.13 a	16.74 b	10.34 c	7.42 d
Fe _d (g/kg)	7.59 e	9.95 e	23.48 c	15.90 d	36.19 b	153.74 a
Fe _o (g/kg)	0.52 f	0.92 e	1.98 b	4.45 a	1.18 d	1.75 c
Fe _p (g/kg)	0.06 c	0.07 c	0.04 d	0.27 a	0.13 b	0.14 b
Fe _{cry} (g/kg)	7.06 e	9.02 de	21.51 c	11.44 d	35.01 b	151.98 a
Fe _{pc} (g/kg)	0.47 f	0.85 e	1.94 b	4.19 a	1.04 d	1.62 c
Al _d (g/kg)	0.79 e	1.11 e	4.56 c	3.38 d	9.11 b	24.06 a
Al _o (g/kg)	0.53 e	0.92 d	2.22 b	1.31 c	3.16 a	3.26 a
Al _p (g/kg)	0.17 d	0.18 d	0.08 e	0.43 c	1.49 a	1.16 b
Al _{cry} (g/kg)	0.27 d	0.19 d	2.34 c	2.07 c	5.94 b	20.80 a
Al _{pc} (g/kg)	0.36 d	0.75 c	2.14 a	0.88 c	1.67 b	2.10 a
Clay (%)	6.59 d	14.03 c	54.51 a	35.84 b	38.24 b	53.49 a

注：同行数据小写字母不同表示处理间差异达 $P < 0.05$ 显著水平。Fe_d，游离氧化铁；Fe_o，无定形氧化铁；Fe_p，络合态铁；Fe_{cry}，结晶态氧化铁；Fe_{pc}，低结晶态氧化铁；Al_d，游离氧化铝；Al_o，无定形氧化铝；Al_p，络合态铝；Al_{cry}，结晶态氧化铝；Al_{pc}，低结晶态氧化铝。

表 2 供试土壤的黏土矿物组成
Table 2 Clay mineral composition of tested soils by XRD (%)

黏土矿物	砂质潮土	壤质潮土	黏质潮土	黄泥土	红黏土	砖红壤
蒙脱石	9	6	10	6	ND	ND
蛭石	7	7	8	13	23	5
蛭石与水云母混层	ND	ND	ND	ND	3	ND
水云母	25	34	28	27	10	ND
高岭石	26	23	25	26	33	63
绿泥石	28	25	24	22	18	ND
石英	4	4	4	6	4	1
长石	1	1	1	ND	ND	ND
针铁矿	ND	ND	ND	ND	5	7
赤铁矿	ND	ND	ND	ND	4	9
钛铁矿	ND	ND	ND	ND	ND	6
三水铝石	ND	ND	ND	ND	ND	9

注：ND 表示未检出。

2.2 吸附等温线

吸附实验结果表明吸附量随着平衡溶液浓度的增加而增加(图 1)。当平衡溶液浓度较低时所有土壤均发生解吸。黏质潮土最先发生吸附,其次为红黏土、砂质潮土、砖红壤、黄泥土和壤质潮土。Langmuir 方程拟合参数值如表 3 所示。由表 3 可知, Langmuir 方程能较好地拟合土壤对 DOC 的吸附 ($R^2 > 0.897$, $P < 0.01$)。不同土壤的最大吸附量(Q_{max})差别较大,最大相差 5.6 倍,其中红黏土 Q_{max} 最大,

为 2 892.67 mg/kg;其次为砖红壤、黏质潮土、黄泥土、壤质潮土和砂质潮土。亲和系数(k)表现为黄泥土最大(2.53×10^{-3}),其次为砖红壤、红黏土、黏质潮土、砂质潮土和壤质潮土。黄泥土的解吸势(b)也最大,为 288.37 mg/kg;黏质潮土最小,为 37.32 mg/kg,砖红壤、壤质潮土、红黏土和砂质潮土依次递减。零点浓度(n_p)为壤质潮土最大(1 034.03 mg/kg),其次为黄泥土、砖红壤、砂质潮土、红黏土和黏质潮土。

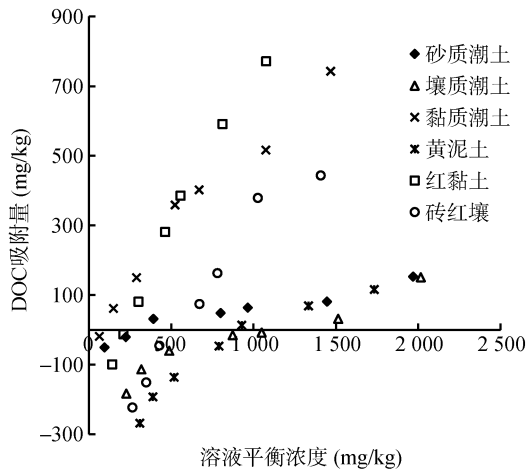


图 1 DOC 在不同土壤中的吸附等温线
Fig. 1 Isotherms of DOC adsorption of different tested soils

表 3 不同土壤 DOC 吸附 Langmuir 方程的参数
Table 3 Parameters of Langmuir equation of DOC adsorption of different tested soils

土壤	Q_{max} (mg/kg)	k	b (mg/kg)	R^2	np (mg/kg)
砂质潮土	441.18	3.90×10^{-4}	46.82	0.905**	360.41
壤质潮土	989.31	2.47×10^{-4}	164.97	0.897**	1 034.03
黏质潮土	1 803.03	5.25×10^{-4}	37.32	0.977**	79.91
黄泥土	1 003.84	2.53×10^{-3}	288.37	0.993**	924.20
红黏土	2 892.67	5.66×10^{-4}	128.89	0.998**	220.19
砖红壤	1 969.77	7.80×10^{-4}	227.45	0.970**	485.82

注：** 表示相关性达到显著水平($P < 0.01$)。

表 4 供试土壤理化性质和吸附参数之间的相关系数
Table 4 Correlation coefficients between soil properties and adsorption parameters

参数	pH	SOM	CEC	Fe _d	Fe _o	Fe _p	Fe _{ery}	Fe _{pc}	Al _d	Al _o	Al _p	Al _{ery}	Al _{pc}	clay
Q_{max}	-0.73	0.03	0.16	0.42	-0.06	0.05	0.43	-0.06	0.56	0.93**	0.80	0.48	0.79	0.68
k	-0.28	0.23	0.21	-0.04	0.96**	0.92*	-0.06	0.95**	-0.02	-0.07	0.02	-0.01	-0.12	0.22
b	-0.56	0.74	-0.23	0.37	0.68	0.87*	0.35	0.66	0.37	0.15	0.33	0.39	-0.03	0.19
np	0.10	0.43	-0.30	-0.17	0.35	0.47	-0.18	0.34	-0.24	-0.50	-0.25	-0.20	-0.57	-0.44

注：* 表示相关性达到 $P < 0.05$ 显著水平，** 表示相关性达到 $P < 0.01$ 显著水平。

2.4 DOC 平衡溶液 SUVA₂₅₄

DOC 母液的 SUVA₂₅₄ 值为 1.89 L/(mg·m)。平衡溶液 SUVA₂₅₄ 值随平衡浓度变化如图 2 所示。对于 3 种潮土，平衡溶液浓度越高，SUVA₂₅₄ 值越低，趋近于母液原始值；并且较低平衡浓度下的 SUVA₂₅₄ 值要高于母液初始值。黏质潮土的平衡溶液 SUVA₂₅₄ 始终比砂质和壤质潮土更低。黄泥土和两种酸性土平衡液的 SUVA₂₅₄ 值表现出与潮土相反的趋势，即随着平衡液浓度的增加而缓慢增加，且始终低于母液初始值。6 种土壤最终平衡液的 SUVA₂₅₄ 值为砂质潮土(1.80 L/(mg·m)) > 壤质潮土(1.74 L/(mg·m)) > 黏质潮土(1.53 L/(mg·m)) > 黄泥土(1.34 L/(mg·m)) > 红黏土(1.24 L/(mg·m)) > 砖红壤(1.10 L/(mg·m))。

2.3 吸附参数与土壤理化性质之间的关系

对吸附参数和土壤理化性质进行相关性分析，结果如表 4 所示。 Q_{max} 与不同形态铝含量正相关，其中与 Al_o 含量极显著正相关($P < 0.01$)，但与不同形态铁含量则无明显相关关系； Q_{max} 还与黏土含量正相关，但不显著；值得注意的是本研究中 Q_{max} 与 SOM 几乎不相关。 k 主要与不同形态铁含量正相关，其中与 Fe_o 和 Fe_{pc} 含量极显著正相关($P < 0.01$)，与 Fe_p 含量显著正相关($P < 0.05$)；但与不同形态铝含量则无明显相关关系。 b 与 Fe_p 含量显著相关($P < 0.05$)；除 Al_{pc} 外， b 与其他铁铝氧化物含量以及 SOM 也正相关，但不显著。np 与任何土壤性质间均无显著相关关系，但与 SOM 正相关($r = 0.43$, $P > 0.05$)。

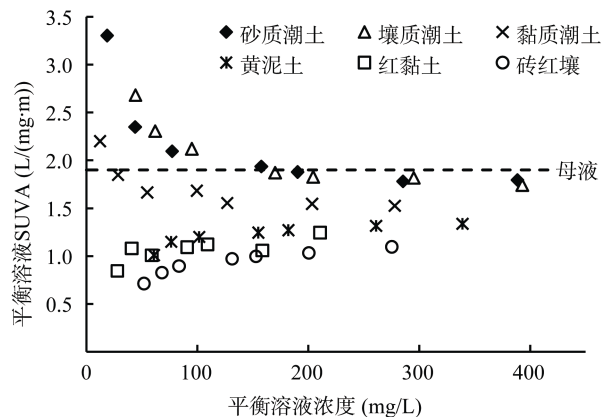


图 2 吸附后平衡溶液 DOC 的 SUVA₂₅₄ 值
Fig. 2 SUVA₂₅₄ values of DOC in equilibrium solution after adsorption

相关性分析结果表明 $SUVA_{254}$ 值与 pH 极显著正相关 ($r = 0.93, P < 0.01$), 与 Al_d 、 Al_o 和 Al_p 含量显著负相关 (r 值分别为 -0.82 、 -0.87 和 $-0.82, P < 0.05$), 与 SOM 和各种形态铁含量均负相关, 但不显著, 与所有吸附参数也无显著相关性。

3 讨论

3.1 土壤性质的影响

3.1.1 铁铝氧化物对 DOC 吸附性能的影响 研究表明含有铁矿物的红黏土和砖红壤其 Q_{max} 也最大。很多研究都发现赤铁矿和针铁矿对 DOC 有较强的吸附性能^[8,20], 而去除土壤中的铁氧化物后 DOC 吸附量则显著下降^[7]。除了矿物的含量, 相关性分析结果还表明铁铝氧化物的不同形态能显著影响 DOC 在土壤上的吸附性能。其中 Al_o 能显著影响 Q_{max} ($P < 0.01$), Fe_p 则与 k 和 b 显著正相关, Fe_o 和 Fe_{pc} 也与 k 极显著正相关(表 4)。红黏土和砖红壤的 Al_o 含量最高, 而黄泥土的 Fe_o 、 Fe_p 和 Fe_{pc} 含量最高, 这导致 Q_{max} 较大的红黏土和砖红壤其 k 值要比黄泥土低, 同时黄泥土的 b 值也最大。该结果说明 Q_{max} 和 k 并非一致, 二者也无显著相关性, 它们依赖于不同的金属氧化物形态。 Q_{max} 表示的是土壤对 DOC 的最大吸附量, 而 k 表示的是土壤吸附点位对 DOC 的亲合力^[11], 二者是表征土壤对 DOC 吸附性能的不同参数。本试验中黄泥土 k 值高于红黏土, 说明黄泥土上的吸附点位对 DOC 的亲合力要大, 但是其 Q_{max} 值低于红黏土则表明黄泥土上的吸附点位数量不如红黏土多。砂质潮土和壤质潮土的铁铝氧化物含量都较低, 因此其 Q_{max} 和 k 值都较低, 表明铁铝氧化物在这两种潮土上的吸附贡献较小。铁铝氧化物可主要通过配位体交换吸附 DOC^[21]。

3.1.2 土壤有机质含量对 DOC 吸附的影响 土壤有机质含量和最大吸附量 Q_{max} 之间无较好的线性关系 ($R^2 = 0.001, P > 0.05$), 这与 Kothawala 等^[4]的研究结果一致。但目前对 SOM 在 DOC 吸附上的机制研究存在争议, 主要原因可能是由于土壤体系过于复杂, 影响 DOC 吸附的因素较多, 使得 SOM 的作用不宜体现。如上所述, 本研究中对 DOC 吸附影响最大的性质是铁铝氧化物, 而土壤有机质对 DOC 吸附的贡献则有可能被掩盖。

试验中发现 SOM 与 k 、 b 和 np 虽然无显著相关性, 但均正相关 (r 分别为 0.23 、 0.74 和 0.43)。这意味着 SOM 含量高的土壤其 b 和 np 值一般也高, 因此溶液中 DOC 初始浓度也要更高才能被吸附, 显然

不利于 DOC 的吸附。对于同样含有铁铝氧化物的酸性土, 砖红壤的 SOM 含量比红黏土高近 2 倍, 但同时其 np 也是红黏土的 2 倍多, 这导致即使砖红壤中铁铝氧化物(除 Al_p 外)含量高于后者, 其 Q_{max} 也只有红黏土的 68%。这进一步暗示了砖红壤较高的 SOM 反而不利于 DOC 的吸附。韩成卫等^[12]和李太魁等^[10]也发现土壤有机质含量越高, DOC 吸附量反而越低。其可能原因是土壤活性吸附点位被包裹在矿物表面的有机质掩盖了^[22]。

3.2 DOC 吸附过程中芳香结构的变化

$SUVA_{254}$ 可以表征 DOC 的芳香度, 指示芳香族物质的含量^[8]。6 种土壤平衡液的 $SUVA_{254}$ 值随 DOC 浓度变化趋势不尽相同说明吸附机制存在差异。

3 种潮土平衡溶液的 $SUVA_{254}$ 值随着溶液浓度的增加而减小(图 2)表明溶液浓度越高越倾向于对芳香族物质的吸附; 当平衡溶液浓度较低时, 其 $SUVA_{254}$ 值比初始母液的更高, 说明较低 DOC 浓度导致土壤中芳香族物质的释放。黏质潮土平衡液的 $SUVA_{254}$ 始终比砂质潮土和壤质潮土的更低, 说明黏质潮土对芳香族物质的吸附更加明显。黄泥土和两种酸性土表现出相反的趋势, 即随着平衡液浓度的升高, $SUVA_{254}$ 逐渐增加并趋于稳定, 说明溶液浓度越高土壤对脂肪族成分逐渐表现出较强的吸附能力; 但由于其 $SUVA_{254}$ 值始终低于母液值, 因此仍是偏向于吸附芳香族物质。Kothawala 等^[17]也发现土壤吸附 DOC 后平衡溶液的芳香族含量下降, $SUVA_{254}$ 低于初始母液值。从最终平衡液的 $SUVA_{254}$ 值大小可以判断砖红壤对芳香族成分的吸附能力最强, 其次为红黏土、黄泥土、黏质潮土、壤质潮土和砂质潮土。平衡液 $SUVA_{254}$ 值与 pH 极显著正相关表明土壤碱性越大, 对芳香族成分的吸附能力越弱; 与 Al_d 、 Al_o 和 Al_p 含量显著负相关表明这 3 种铝含量越高, 对芳香族成分的吸附能力越强。

3.3 不同土壤吸附机理的差异

综上所述, 富含铁铝氧化物的砖红壤和红黏土主要通过配位体交换吸附 DOC。很多研究表明该机制是 DOC 吸附到铁铝氧化物上的重要机制^[7, 21-22]。铁铝氧化物表面提供了大量的羟基作为配位体交换点位与 DOC 发生配位体交换, 并且优先吸附芳香族和羧酸官能团^[7]。另外 DOC 中的芳香族成分具有较强的芳香性和疏水性, 也会优先吸附在针铁矿等矿物上^[8]。由此导致了平衡液中 $SUVA_{254}$ 值低于 DOC 母液值。但另一方面砖红壤较高的 SOM 则可能影响了土壤的电荷种类和密度^[12], 屏蔽了活性吸附点位^[22],

因此不利于 DOC 的吸附。

配位体交换剂同样也是黄泥土吸附 DOC 的重要机制。黄泥土铁氧化物含量高,对 DOC 的亲合力大,但其铝氧化物含量不如酸性土和黏质潮土,尤其是无定形氧化铝含量,因此吸附点位数量有限,最大吸附量受限。黄泥土同样也优先吸附溶液中的芳香族物质。

潮土为石灰性土壤,溶液中会有 Ca^{2+} 溶出,且潮土呈强碱性,土壤表面以负电荷为主,因此很容易与 DOC 发生阳离子架桥作用^[2]。其中黏质潮土因含有较高的铁铝氧化物同时与 DOC 发生配位体交换反应,从而吸附更多的芳香族物质,导致其平衡液的 SUVA_{254} 值比砂质潮土和壤质潮土更低。

4 结论

随着初始浓度的增加,DOC 在 6 种供试土壤中的吸附量也越大。Langmuir 等温吸附方程拟合结果表明 Q_{\max} 的大小顺序为:红黏土 > 砖红壤 > 黏质潮土 > 黄泥土 > 壤质潮土 > 砂质潮土, Q_{\max} 与土壤中无定形氧化铝 Al_0 含量呈显著正相关;亲和系数 k 值则呈现黄泥土 > 砖红壤 > 红黏土 > 黏质潮土 > 砂质潮土 > 壤质潮土趋势,表示 DOC 与土壤吸附点位的亲合力大小。 k 与 Fe_0 、 Fe_p 和 Fe_{pc} 呈显著正相关。除砂质潮土和壤质潮土外,其他 4 种土壤对 DOC 中芳香族成分的吸附均较强。研究结果预示红黏土、砖红壤和黄泥土吸附 DOC 的主要机制可能为配位体交换,较高 SOM 不利于砖红壤对 DOC 的吸附;3 种潮土则与 DOC 发生阳离子架桥作用,其中配位体交换对黏质潮土吸附 DOC 也有重要贡献。由于土壤体系复杂,同种土壤上往往有多种吸附机制共存,要量化每种机制对 DOC 吸附的贡献还需要更深入的研究。

参考文献:

[1] Jin J, Zimmerman A R. Abiotic interactions of natural dissolved organic matter and carbonate aquifer rock[J]. Applied Geochemistry, 2010, 25(3): 472-484

[2] Rashad M, Dultz S, Guggenberger G. Dissolved organic matter release and retention in an alkaline soil from the Nile river delta in relation to surface charge and electrolyte type[J]. Geoderma, 2010, 158(3-4): 385-391

[3] 黄倩, 吴靖霆, 陈杰, 等. 土壤吸附可溶性有机碳研究进展[J]. 土壤, 2015, 47(3): 446-452

[4] Kothawala D N, Moore T R, Hendershot W H. Soil properties controlling the adsorption of dissolved organic carbon to mineral soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73(6): 1831-1842

[5] Andrews D M, Lin H, Zhu Q, et al. Hot spots and hot moments of dissolved organic carbon export and soil organic carbon storage in the shale hills catchment[J]. Vadose Zone Journal, 2011, 10(3): 943-954

[6] Tong F, Gu X, Gu C, et al. Insights into tetrabromobisphenol A adsorption onto soils: Effects of soil components and environmental factors[J]. Science of the Total Environment, 2015, 536: 582-588

[7] Jardine P M, Weber N L, McCarthy J F. Mechanisms of dissolved organic-carbon adsorption on soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 1989, 53(5): 1378-1385

[8] PhotosyPerez M A P, Moreira-Turcq P, Gallard H, et al. Dissolved organic matter dynamic in the Amazon basin: Sorption by mineral surfaces[J]. Chemical Geology, 2011, 286(3-4): 158-168

[9] Chassé A W, Ohno T, Higgins S R, et al. Chemical force spectroscopy evidence supporting the layer-by-layer model of organic matter binding to iron (oxy)hydroxide mineral surfaces[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(16): 9733-9741

[10] 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

[11] Mayes M A, Heal K R, Brandt C C, et al. Relation between soil order and sorption of dissolved organic carbon in temperate subsoils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2012, 76(3): 1027-1037

[12] 韩成卫, 李忠佩, 刘丽, 等. 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

[13] 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[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 964-968

[14] Nguyen T T, Marschner P. Sorption of water-extractable organic carbon in various clay subsoils: Effects of soil properties[J]. Pedosphere, 2016, 26(1): 55-61

[15] Kerr J G, Eimers M C. Decreasing soil water 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

[16] 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

[17] Kothawala D, Roehm C, Blodau C, et al. Selective adsorption of dissolved organic matter to mineral soils[J]. Geoderma, 2012, 189-190: 334-342

[18] Kang S H, Xing B S. Humic acid fractionation upon sequential adsorption onto goethite[J]. Langmuir, 2008, 24(6): 2525-2531

[19] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 1-638

[20] Saily A R, Smernik R J, Baldock J A, et al. 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

- [21] Oren A, Chefetz B. Sorptive and desorptive fractionation of dissolved organic matter by mineral soil matrices[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(2): 526–533
- [22] 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(7): 711–725

Mechanisms of Dissolved Organic Carbon Adsorption on Different Typical Soils in China

XU Jisheng^{1,2}, ZHAO Bingzi^{1*}

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, State Experimental Station of Agro-Ecosystem in Fengqiu, Nanjing 210008, China*; 2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Six typical soils with contrasting physico-chemical properties including Usti-Alluvic Primosols in Henan (Fluvo-aquic soil, including sandy, loamy and clayey textures), Hapli-Stagnic Anthrosols in Jiangsu (Huangni soil), Argi-Udic Ferrosols in Jiangxi (Red clay soil), and Rhodi-Udic Ferralosols in Hainan (Latosol) were collected to determine dissolved organic carbon (DOC) adsorption characteristics with batch equilibrium technique. The equilibrium solution after adsorption was characterized by SUVA₂₅₄ to estimate the aromatic carbon content. The results showed that adsorption of DOC to soils was well-described using a modified Langmuir equation. The maximum adsorption capacity (Q_{\max}) followed an order of Red clay soil > Latosol > Clayey fluvo-aquic soil > Huangni soil > Loamy fluvo-aquic soil > Sandy fluvo-aquic soil. The binding affinity (k) followed the decreasing order of Huangni soil, Latosol, Red clay soil, Clayey fluvo-aquic soil, Sandy fluvo-aquic soil and Loamy fluvo-aquic soil. Among all the soil properties, oxalate-extractable aluminum (Al_o) had significant influence on Q_{\max} , and k was best correlated with oxalate-extractable iron (Fe_o), pyrophosphate-extractable iron (Fe_p) and crystalline iron (Fe_{cry}). After adsorption on Red clay soil, Latosol, Huangni soil and Clayey fluvo-aquic soil, the SUVA₂₅₄ values of DOC in the equilibrium solutions were lower than in the initial DOC solution, indicating the aromatic carbon was preferentially adsorbed on these soils from the solutions. The results suggested that the predominant mechanism of DOC retention by Red clay soil, Latosol and Huangni soil was ligand exchange, whereas, cation bridging contributed more to DOC adsorption on Sandy fluvo-aquic soil and Loamy fluvo-aquic soil. Both ligand exchange and cation bridging were likely to play an important role in DOC adsorption on Clayey fluvo-aquic soil, which have important implications for soil carbon cycle as well as soil environmental pollution.

Key words: Dissolved organic carbon; Adsorption; Iron-aluminum oxides; Soil organic matter