

冻融作用对三江平原有机土吸附铵根离子及其分配系数的影响

陈奕汀, 程红光*, 林春野, 蒲晓, 周坦, 李倩

(北京师范大学环境学院, 北京 100875)

摘要:冻融过程会影响土壤团聚体结构及微孔隙,进而影响土壤对阳离子的吸附。然而有关冻融过程对土壤吸附阳离子影响的研究很少。以典型湿地表层有机土壤为对象,通过室内模拟实验,研究了土壤饱和含水量下,冻融过程对有机土吸附低浓度铵根离子的影响。结果表明,冻融作用一般提高了有机土对铵根离子的吸附量,线性方程能较好的拟合低浓度范围氨氮的吸附,而且冻融作用降低了铵根离子吸附量为0时土壤溶液中氨氮的浓度。随着初始氨氮浓度从 $8.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $43.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,冻融条件下氨氮的分配系数从 $10.3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 升高到 $25.6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$;非冻融对照条件下氨氮的分配系数从 $7.0 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 升高到 $19.8 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。冻融作用导致氨氮的分配系数增加了 29.9%~47.3%,但氨氮的分配系数没有出现随冻融次数增加而升高的趋势。

关键词:氨氮;吸附;分配系数;冻融过程;有机土;三江平原

中图分类号:S153.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)02-0390-05

Influence of Freeze-thaw on Adsorption/Distribution Coefficient of Ammonium in Organic Soils from Wetland of Sanjiang Plain, China

CHEN Yi-ting, CHENG Hong-guang*, LIN Chun-ye, PU Xiao, ZHOU Tan, LI Qian

(School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Freeze-thaw process might influence soil's aggregate and micropores, thus influence cations' adsorption on the soils. However, few studies had investigated the effect of freeze-thaw process on the adsorption of cations by the soils. The object of this study is to discuss the effect of freeze-thaw action on the adsorption of ammonium by organic soils from the wetland of Sanjiang Plain. Solution with different ammonium concentrations was added to the air-dried soil samples, then the soil paste was incubated under freeze-thaw treatment (FTT) (Freeze: 12 h, Thaw: 12 h) or room temperature (NFTT) for 5 cycles. Results showed that freeze-thaw process generally increased the adsorption of ammonium by the organic soil, and the adsorption isotherms were well fitted by linear equation. In addition, the critical ammonium concentration when there was no adsorption happened in soils was decreased by freeze-thaw cycles. Distribution coefficient increased from $10.3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $25.6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ with the increase of initial ammonium concentration from $8.6 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ to $43.0 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ under freeze-thaw treatment, while it increased from $7.0 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $19.8 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ under room temperature. Freeze-thaw process increased ammonium distribution coefficient from 29.9% to 47.3%. However, there was no sign that ammonium distribution coefficient increased with more freeze-thaw cycles.

Keywords: ammonium; adsorption; distribution coefficient; freeze-thaw; organic soil; Sanjiang Plain

国内外已开展了铵根离子在土壤及各种矿物上的吸附/解吸研究。铵根离子可通过阳离子交换的方

式吸附到带负电荷的无机矿物和有机质表面^[1-4]。环境条件会影响铵根离子在土壤及矿物上的吸附,例如,铵根离子的吸附随盐度的增加而下降^[5],随 pH 的升高而增加^[6]。

在中高纬度地区,季节性的冻融过程时常在冬末春初发生,我国东北的黑土区就存在着明显的季节性冻融。冻融过程中土壤大、小颗粒与冰晶颗粒或其团聚体发生相互转化^[7],出现加剧团聚体拆分的趋势,使土壤团聚体的稳定性降低^[8-9],进而影响有机和无机物

收稿日期:2011-06-21

基金项目:国家自然科学基金重点项目(40930740);国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06A404);白洋淀流域生态需水保障及水生态系统综合调控技术与集成示范课题(2008ZX07209-009)

作者简介:陈奕汀(1986—),女,四川成都人,硕士研究生,主要从事非点源污染迁移转化的研究。E-mail: yitingjoyce@126.com

* 通讯作者:程红光 E-mail: chg@bnu.edu.cn

质的吸附与解吸、形态转化以及微生物活性等^[10],改变土壤的特性^[11]。目前,针对冻融作用对土壤吸附过程影响的研究还相对较少,而这一作用恰恰又是评价非点源污染物向水体释放风险的关键。Yu等^[12]采用水土质量比 10:1 的土壤悬浊液研究了冻融过程对铵根离子吸附的影响。然而,10:1 的水土质量比远高于实际的田间持水量,因而在该条件下获得的铵根离子吸附结果可能与实际情况存在差异。

本文选择具有季节性冻融环境的湿地土壤为研究对象,在土壤接近饱和的含水量下模拟冻融过程,探究该过程对土壤中铵根离子吸附过程的影响,并为该区域分布式水质模型的建立及模型参数的修正提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 采样

供试土壤于 2010 年 5 月采自三江平原东部乌苏里江保护区内(图 1),该保护区横跨 859 农场(47°18'~47°50'N;133°50'~134°33'E)全境,是省级的湿地自然保护区。区域属温带大陆性季风气候,年均降雨量为 557.2 mm,主要集中在 6—8 月,年平均气温 2.1℃,冰冻期约 6 个月,封冻起始日期多在 11 月初,冻土深

度平均为 141 cm。

土壤取自乌苏里江保护区内(47°40.359'N;134°8.844'E)湿地 0~10 cm 表层,土壤类型为有机土,基底为粘土,主要的矿物成分为水云母和蒙脱石。土壤剔除草根及杂物后,风干研磨并过 2 mm 筛,保存于密封袋中。土壤的 pH、有机碳(OC)、总氮(TN)、有效磷(AP)、阳离子交换容量(CEC)分析结果见表 1,测定方法参照《土壤理化分析与剖面描述》^[13]。

1.2 冻融条件下的氨氮吸附实验方法

分别称取风干过筛后的土壤 20 g 共 6 份置于密封袋中,根据现场监测数据,按 43% 的含水率加入不同浓度(0、30、60、100、150、200 mg N·L⁻¹)的 NH₄Cl 溶液,在密封袋中充分混匀,并加入 6 滴氯仿消除微生物影响。密封后于 5℃ 恒温箱放置 2 d,使溶液在土壤中均匀分布。

在-10℃冻结 12 h 之后在 5℃融化 12 h 为一个

表 1 土壤样品的主要理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the surface soil sample

pH	OC/%	TN/mg·kg ⁻¹	AP/mg·kg ⁻¹	CEC/cmole·kg ⁻¹
5.64	10.94	2 103	743.6	59.45

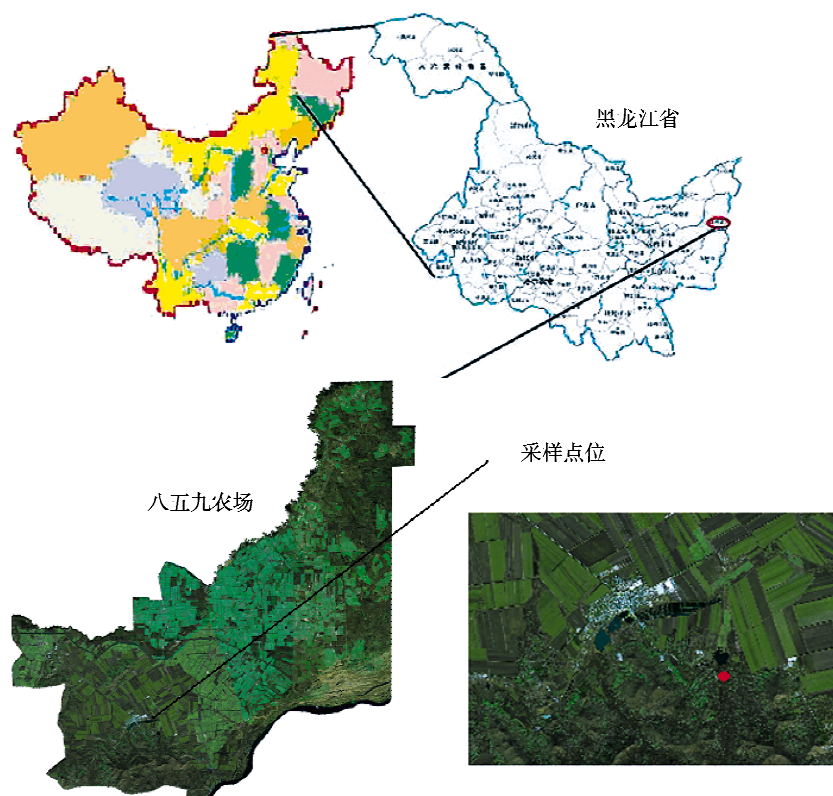


图 1 采样点位图

Figure 1 Position of sampling site

冻融周期,在经过1、2、3、4、5次冻融(FTT)后,分别称取4.3 g土样(对应约3 g风干土样)于离心管,加入30 mL 0.01 mol·L⁻¹ KCl溶液振荡1 h,此时溶液对应的实际氨氮初始浓度为0、8.6、17.2、28.7、43.0、57.3 mg N·L⁻¹,可以模拟不同实际施肥量下氨氮的吸附过程。过滤取1 mL滤液,测定其中氨氮浓度,每份样品均设不经冻融的对照样(NFTT)。氨氮的测定采用水杨酸分光光度法(GB 7481—1987)。数据采用Excel2007进行拟合和分析,用SPSS软件进行单因素方差分析检验不同组数据间的差异性。

2 结果与讨论

2.1 冻融条件下氨氮的吸附曲线

吸附等温曲线表达的是在固定的温度条件下,吸附过程达到动态平衡时溶质在固-液两相的分配规

律,它可以反映吸附剂对溶质的吸附能力^[14]。氨氮在固液两相的分配特征通常采用线性方程、Langmuir、Henry、Freundlich 和 Tempkin 等等温吸附方程来拟合,且吸附量会受到土壤粘粒含量、有机质含量、pH及阳离子交换量等因素的影响^[15-17]。由于本研究主要探讨的是土壤对低浓度铵根离子的吸附特性,土壤的吸附量并未明显出现因吸附达到饱和而趋于稳定的趋势(图2)。因此,选用了线性方程拟合湿地表层土壤对低浓度铵根离子的吸附过程。以往的研究结果也表明,在一定的浓度范围内(<120 mg·L⁻¹),土壤对氨氮的吸附可以较好地用线性和 Freundlich 吸附等温式来拟合^[18]。

以吸附平衡时液相的氨氮浓度为横坐标,单位质量土壤吸附的氨氮为纵坐标,绘制不同次数冻融处理的土壤对氨氮的吸附等温线。当外源添加铵根离子的

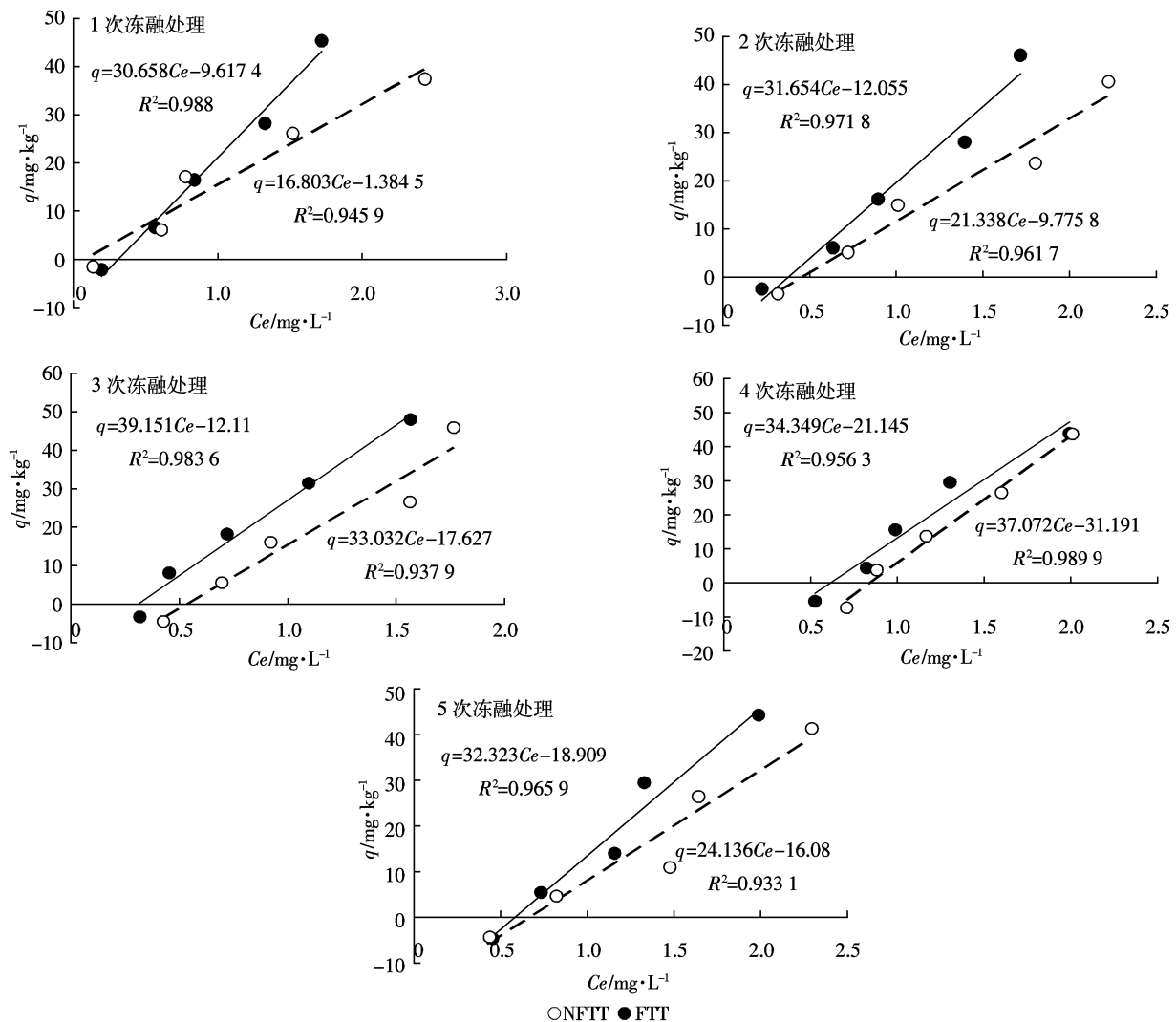


图2 冻融处理和常温对照处理条件下土壤对铵根离子的吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherm of NH_4^+ by the organic soil under freeze-thaw and non-freeze-thaw treatments

浓度为0时,土壤对铵根离子的吸附量为负值,表明土壤本身含有的铵根离子发生了解吸。随着土壤溶液中铵根离子平衡浓度的升高,单位质量土壤吸附铵根离子的量呈线性增加。冻融条件下单位质量土壤对铵根离子的吸附量一般高于非冻融对照条件下单位质量土壤对铵根离子的吸附量。冻融处理条件下,线性拟合方程的斜率为30.7~39.2,相关系数大于0.966。常温对照条件下,线性拟合方程斜率为16.8~37.1,相关系数大于0.933。

Yu等^[10]在冻融条件下土壤对DOC的吸附试验中也发现了类似的现象。这种结果可能是因为在土壤冻结的过程中,土壤中的水分冻结成冰晶从而膨胀,打破了颗粒之间的连接^[20],使大团聚体破碎,小团聚体含量增加^[11],从而增加了土壤的比表面。王恩姮等^[21]研究了黑土在交替冻融下,团聚体的特征变化,其结果证明:在有少量水分补充的情况下,交替冻融会使干筛团聚体中>2 mm的团聚体比例下降,<2 mm的团聚体比例增加;干筛团聚体的平均质量直径从2.38 mm降至1.61 mm,呈现出显著降低的趋势,平均质量比表面积则提高了20.54%,分形维数增加了1.22%,说明干筛团聚体中小粒径的比例有了显著的增加。另外,吸附也是一个与热交换相关的化学过程,冻融过程的低温也可能会增强土壤对氨氮的吸附作用,El-liott等^[22]的研究结果表明,冻结过程的最低温度和降温的速率都会影响土壤中溶解态氮的淋失量。

根据图2中的线性拟合方程,可以计算出铵根离子吸附量为0时土壤溶液中铵根离子的浓度。冻融条件下铵根离子吸附量为0时,土壤溶液中氨氮的平均浓度为0.44 mg·L⁻¹;非冻融对照条件下铵根离子吸附量为0时,土壤溶液中氨氮的平均浓度为0.52 mg·L⁻¹。

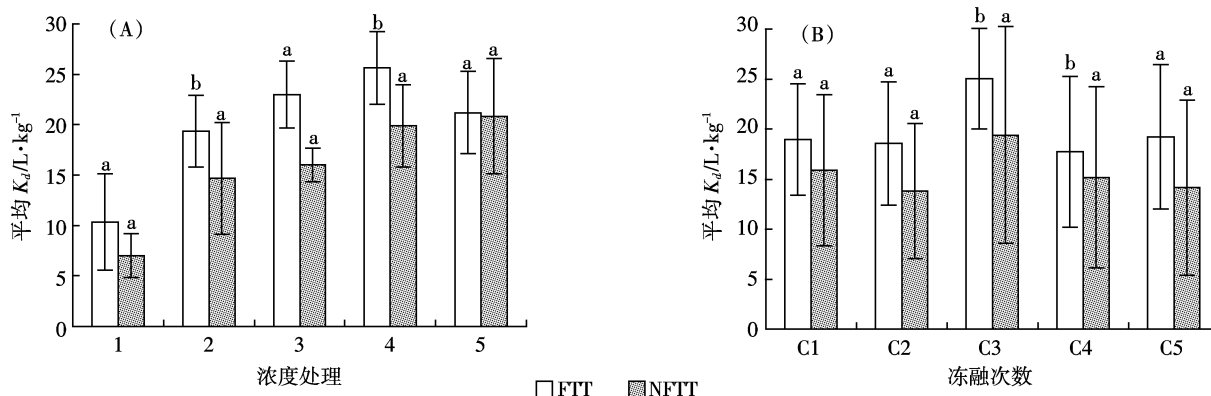
这表明若在冻融条件下形成径流,则其中氨氮浓度低于非冻融条件下形成的径流中的氨氮浓度。

2.2 初始浓度和冻融次数对氨氮固液分配系数的影响

以不同的初始氨氮浓度为横坐标,不同冻融处理(1~5次)后氨氮固液分配系数的平均值($\bar{K}_d$)为纵坐标作图,如图3(A)所示。结果表明,在相同浓度下,经过1~5次冻融处理的土样,其 $\bar{K}_d$ 值均大于非冻融对照样,具体增加的百分比为29.9%~47.3%。 $\bar{K}_d$ 值的增大是由于土壤对外源添加氨氮的吸附能力增强,从液相进入固相的铵根离子增加,液相中的铵根离子减少而造成的。这也从另一个角度说明了冻融作用能增大土壤对氨氮的吸附量。

对于前4个浓度,随外源加入氨氮浓度的增加,冻融处理土样和非冻融对照样的 $\bar{K}_d$ 值均呈升高的趋势。当初始氨氮浓度升高到57.3 mg·L⁻¹时(C5点),冻融处理土样与非冻融对照样的 $\bar{K}_d$ 值基本一致,且冻融处理土样的 $\bar{K}_d$ 值较前一个浓度点有所降低,而非冻融对照样的 $\bar{K}_d$ 值则与前一个浓度点基本相同。这表明,土壤对铵根离子的吸附在C5浓度点时可能接近饱和,此时冻融作用对氨氮分配系数的影响程度下降。

以冻融次数为横坐标,计算不同初始浓度下氨氮的固液分配系数,并以其平均值($\bar{K}_d$)为纵坐标作图,如图3(B)所示。结果表明,在相同冻融次数下,经过冻融处理土样的 $\bar{K}_d$ 仍旧比非冻融对照样高。在经过1~3次冻融处理时, $\bar{K}_d$ 值呈现增大的趋势,之后又有所减小,并没有明显的规律性变化,这说明多次的交替冻融处理并不能使土壤的吸附能力持续的增大。这一现象在Yu等^[12]的实验结果中也有所体现。另外,Herrmann等^[23]在研究交替冻融过程对碳和氮矿化过



图中误差线代表标准偏差。同一坐标下的不同字母代表对应条件下的两组数据经过配对样本 t 检验后有显著差异 ($P < 0.05$)

图3 氨氮固液分配系数(K_d)随氨氮初始浓度(A)和冻融次数(B)的变化

Figure 3 Change of ammonium distribution coefficients with initial ammonium concentration and time of freeze-thaw cycles

程影响时也发现,经过3次冻融处理后,冻融过程对实验结果的影响会逐渐减小。但对于这一现象目前还不能提出较为合理的原因进行解释。

通过对 $\bar{K}_d$ 值的单因素方差分析发现:以初始氨氮浓度为影响因子,则 $\bar{K}_d$ 值之间存在极显著的差异($P < 0.01$, $F > F_{0.01}$);而以冻融次数为影响因子时, $\bar{K}_d$ 值之间无明显差异($P > 0.05$, $F < F_{0.05}$)。这表明在实验的浓度范围内,初始氨氮浓度对氨氮固液分配系数的影响大于冻融次数对其的影响。

3 结论

(1)低浓度下,氨氮在有机土上的吸附等温线呈较好的线性变化,线性拟合方程的相关系数一般高于0.933。

(2)冻融作用一般提高了单位质量有机土对氨氮的吸附量,降低了铵根离子吸附量为0时土壤溶液中氨氮的浓度。

(3)初始氨氮浓度低于 $43.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随氨氮初始浓度的升高,冻融样与非冻融对照样的 $\bar{K}_d$ 值均有所升高,但与非冻融对照样相比,冻融作用可导致 $\bar{K}_d$ 值增加29.9%~47.3%。随着冻融次数的增加 K_d 值没有明显的规律性变化。

参考文献:

- [1] Fernando W A R Nishantha, Kang Xia, Charles W Rice. Sorption and desorption of ammonium from liquid swine waste in soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2005, 69: 1057-1065.
- [2] Wang F L, Alva A K. Ammonium adsorption and desorption in sandy soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2000, 64: 1669-1674.
- [3] Wen dong-hui, Ho yuh-Shan, Xie Shuguang, et al. Mechanism of the adsorption of ammonium ions from aqueous solution by a Chinese natural zeolite [J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41: 3485-3498.
- [4] Wahab Mohamed Ali, Salah Jellali NaceurJedidi. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 5070-5075.
- [5] Hou L J, Liu M, Jiang H Y, et al. Ammonium adsorption by tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary[J]. *Environmental Geology*, 2003, 45: 72-78.
- [6] Ugurlu Mehmet, Karaoglu M Hamdi. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 139: 173-178.
- [7] 易顺民,唐辉明.冻土粒度成分的分形结构特征及其意义[J]. *冰川冻土*, 1994, 16(4): 314-319.
YI Shun-min, TANG Hui-ming. The fractal structure of frozen soil's particle size[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1994, 16(4): 314-319.
- [8] Lehrs G A. Freeze - thaw cycles increase near-surface aggregate stability[J]. *Journal of Soil Science*, 1998, 163: 63-70.
- [9] Oztas T, Fayetorbay F. Effect of freezing and thawing processes on soil aggregate stability[J]. *Catena*, 2003, 52: 1-8.
- [10] 朴河春,袁芷云,刘广深,等.非生物应力对土壤性质的影响[J]. *土壤肥料*, 1998(3): 17-21.
PIAO He-chun, YUAN Zhi-yun, LIU Guang-shen, et al. The abiotic stress on the soil properties[J]. *Soil and Fertilizer*, 1998(3): 17-21.
- [11] Edwards L M. The effect of alternate freezing and thawing on aggregate stability and aggregate size distribution of some Prince Edward Island soil[J]. *Journal of Soil Science*, 1991, 42: 193-204.
- [12] YU Xiao-fei, ZHANG Yu-xia, ZOU Yuan-chun, et al. Adsorption and desorption of ammonium in wetland soils subject to Freeze-Thaw Cycles[J]. *Pedosphere*, 2011, 21(2): 251-258.
- [13] 刘光崧.土壤理化分析与剖面描述[M].北京:中国标准出版社, 1996: 24-37.
- [14] 邓南圣,吴峰.环境化学教程[M].武汉:武汉大学出版社, 2006: 153-160.
- [15] 陈家坊,蒋佩弦.几种水稻土对铵离子的吸附特性[J]. *土壤学报*, 1963, 11(2): 171-183.
CHEN Jia-fang, JIANG Pei-xian. The adsorption characteristic of ammonium on several rice soils [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1963, 11(2): 171-183.
- [16] 谢鹏,蒋剑敏,熊毅.我国几种主要土壤胶体的 NH_4^+ 吸附特征[J]. *土壤学报*, 1988, 25(2): 175-183.
XIE Peng, JIANG Jian-min, XIONG Yi. The NH_4^+ adsorption characteristics of several major soil colloids in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25(2): 175-183.
- [17] 伍华.主要养分离子在不同质地土壤中的吸附-解吸及运移特性[D].北京:中国农业大学, 2006.
WU Hua. The adsorption-desorption migration characteristics of main nutrient ion on the different types of soils [D]. Beijing: China Agricultural University, 2006.
- [18] 翟丽华,刘鸿亮,徐红灯,等.浙江某农场土壤和沟渠沉积物对氨氮的吸附研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1770-1773.
ZHAI Li-hua, LIU Hong-liang, XU Hong-deng, et al. Property of ammonium adsorption on sediments in ditches and adjacent soils[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(8): 1770-1773.
- [19] YU Xiao-fei, ZHANG Yu-xia, ZHAO Hong-mei, et al. Freeze-thaw effects on sorption/desorption of dissolved organic carbon in wetland soils[J]. *China Geography Science*, 2010, 20(3): 209-217.
- [20] 王洋,刘景双,王国平.冻融作用与土壤理化效应的关系研究[J]. *地理与地理信息科学*, 2007, 23(2): 91-96.
WANG Yang, LIU Jing-shuang, WANG Guo-ping. The relationship between freeze-thaw act and soil physical and chemical effects[J]. *Geography and Geo-Information Science*, 2007, 23(2): 91-96.
- [21] 王恩旭,赵雨森,陈祥伟.季节性冻融对典型黑土区土壤团聚体特征的影响[J]. *应用生态学报*, 2010, 21(4): 889-894.
WANG En-xu, ZHAO Yu-sen, CHEN Xiang-wei. Effects of seasonal freeze-thaw cycle on soil aggregate characters in typical phaeozem region of Northeast China [J]. *Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(4): 889-894.
- [22] Elliott Amy C, Henry Hugh A L. Freeze thaw cycle amplitude and freezing rate effects on extractable nitrogen in a temperate old field soil[J]. *Biological Fertilizer Soils*, 2009(45): 469-476.
- [23] Herrmann A, Witter E. Sources of C and N contributing to the flush in mineralization upon freeze-thaw cycles in soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2002(34): 1495-1505.