

有机物料影响下土壤溶液铜形态及其有效性研究

李剑超¹, 王 果²

(1. 河海大学环境水利研究所, 江苏 南京 210024; 2. 福建农林大学资源与环境学院, 福建 福州 350002)

摘要: 研究了盆栽种稻条件下, 有机物料对土壤水溶性铜、易解离态铜和可解离态铜含量变化的影响及其与水稻吸铜量之间的关系。结果表明, 在分蘖期, 当不添加外源铜时, 猪粪和泥炭均降低了潮土水溶性铜含量, 但没有降低红壤水溶性铜含量。两种有机物料均降低水溶性铜的可解离程度。当添加外源铜时, 两种有机物料均显著降低了水溶性铜浓度。到成熟期, 在不添加外源铜的情况下, 两种有机物料不同程度地提高了水溶性铜含量, 但在添加外源铜的情况下, 则仍然降低了水溶性铜含量。pH 和 DOC 是影响土壤铜溶解度及形态的主要因素, 但在不同条件下, 二者的影响程度不同。土壤溶液中 3 种形态铜含量均与水稻吸铜量呈显著正相关。

关键词: 有机物料; 铜; 形态; 土壤溶液

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 0267(2002)03 - 0197 - 04

Forms and Availability of Copper in Solution of Soil Containing Organic Materials

LI Jian-chao¹, WANG Guo², FANG Ling²

(1. Institute of Environmental Water Science, Hehai University, Nanjing, Jiangsu 210024, P. R. China; 2. Resource and Environment College, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 210008, P. R. China)

Abstract: The effect of two organic materials, pig manure and peat, on total water soluble Cu (WS - Cu), easily labile Cu (EI - Cu) and labile Cu (L - Cu) as well as Cu uptaken by rice was studied with pot experiments. At the tillering stage, the concentration of WS - Cu in the treatments of fluvo - aquic soil without adding Cu was decreased by the treatments with pig manure and peat, respectively. However, the concentration of WS - Cu from the treatment of red soil was not decreased apparently. The ratios of EI - Cu to WS - Cu (B/A) and that of L - Cu to WS - Cu (C/A) were lowered by the two organic materials. For the treatment with addition of Cu, the WS - Cu was decreased in the two organic materials. At the mature stage, the two organic materials increased the WS - Cu under the conditions without adding Cu whereas decreased the WS - Cu under the conditions with adding Cu. pH and DOC were found as the main factors in controlling the solubility and the forms of Cu in the soil with varying significance under different conditions. The uptake of Cu by rice root showed significantly positive correlation with WS - Cu, EI - Cu and L - Cu.

Keyword: organic materials; copper; forms; soil solution

在水溶性有机物与土壤重金属形态及其有效性关系的研究方面, 铜是被研究最多的元素。有关研究主要集中于土壤溶液铜形态与土壤溶液可溶性碳的关系^[1, 2]; 土壤水溶性铜浓度与水溶性有机碳的关系^[3]; 土壤溶液铜形态与 pH 值之间的关系^[4]; 水溶性有机物的性质与铜的络合关系^[5-7]; 土壤铜的淋溶与水溶性有机物之间的关系^[8]; 水溶性有机物对土壤铜的溶解及其移动的影响^[9]等方面。上述研究主要集中在森林土壤或其它旱作土壤上, 对水田土壤, 此方

面的研究极少。水稻是中国乃至世界上最重要的粮食作物之一, 且水田是水溶性有机物最活跃的场所, 研究水田土壤水溶性有机物与土壤重金属形态及其有效性之间的关系, 不仅具有重要理论意义, 更具有重要的实际意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤为红壤和潮土^[10]。

供试有机物料为猪粪和泥炭。猪粪取自福建农林大学校内养猪场, 泥炭取自闽侯县兰田村。两种有机物料经风干、粉碎, 过 1 mm 筛, 备用。供试有机物料部

收稿日期: 2001 - 05 - 21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49671048)

作者简介: 李剑超(1971—), 男, 汉族, 在职博士, 主要研究方向为环境污染机理与防治、水污染控制工程。

表1 供试有机物料部分元素含量

Table 1 The contents of some elements in organic materials tested

元素	Cu	Cd	Zn	Fe	Mn	C	N
	/mg · kg ⁻¹			/g · kg ⁻¹			
猪粪	76.00	3.01	359.8	2.40	0.31	279.2	20.6
泥炭	15.02	4.51	211.6	3.05	307.9	251.2	3.52

分元素含量见表1。

供试树脂有两种: (1) 701 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂; (2) D412 大孔氨基磷酸型螯合树脂。树脂使用之前都经过预处理, 转化成为钙饱和型^[11]。

1.2 研究方法

1.2.1 试验处理

盆栽试验共分如下 12 个处理: (1) 潮土对照; (2) 潮土 + 猪粪; (3) 潮土 + 泥炭; (4) 潮土 + 铜; (5) 潮土 + 猪粪 + 铜; (6) 潮土 + 泥炭 + 铜; (7) 红壤对照; (8) 红壤 + 猪粪; (9) 红壤 + 泥炭; (10) 红壤 + 铜; (11) 红壤 + 猪粪 + 铜; (12) 潮土 + 泥炭 + 铜。

试验于 1998 年晚季进行。选用容积约为 1.5 L 的塑料盆作为试验用盆, 每盆装土 1.2 kg, 干有机肥加入量为土重的 2%, 铜加入量为 100 mg · kg⁻¹ 土 (以氯化铜溶液加入)。将土壤、有机肥及铜溶液混合均匀, 加水至田间持水量的 60%, 装盆, 室内培养一周后移至盆栽房, 加 NPK 营养液, 加去离子水, 保持 2—3 cm 的水层, 培养一周后插秧, 每盆两株。每处理设 5 个重复, 分别在分蘖期和成熟期各取两盆进行分析, 余一盆备用。

1.2.2 土壤和植物样品分析

土壤分析采用新鲜土样进行。土壤和植株分析样品的预处理方法见文献 [10]。土壤溶液的提取方法如下: 取新鲜土壤约 400 g, 准确调节水/土比为 1:1。对土浆进行第一次离心 (8 000 r · min⁻¹, 15 min), 上清液于 4 °C 静置 48 h, 进行第二次离心 (18 000 r · min⁻¹, 10 min), 用 0.45 μm 滤膜过滤。滤液直接测定水溶性金属含量。取滤液 10 mL, 加入 701 阳离子交换树脂 200 mg, 振荡 24 h, 分离树脂和溶液, 测定溶液中残留的金属浓度。水溶性金属含量减去残留量即为易解离态金属含量。按上述程序采用螯合树脂提取即可测得可解离态金属含量。金属含量测定在 PE-4100 型原子吸收分光光度计上进行 (火焰法或石墨炉法)。所有分析器皿在使用前均经硝酸溶液浸泡过夜。所有分析用水均为经过离子交换处理的蒸馏水。DOC (水溶性有机碳) 采用岛津 TOC 分析仪测定。其余分析按常规方法。数据统计使用 SAS 软件包进行。

2 结果与讨论

2.1 分蘖期土壤溶液铜的形态

表2 分蘖期土壤溶液中内源铜形态

Table 2 The forms of native Cu in soil solutions at tillering stage

处理	DOC	Eh	EC	pH	A	B	C	B/A	C/A
	/mg · L ⁻¹	/mV	/mS		/μg · L ⁻¹				
潮土 对照	26.85	571.5	1.216	3.93	9.37	5.73	8.93	0.61	0.95
猪粪	101.9	542.5	1.514	4.74	3.61	1.11	2.54	0.31	0.70
泥炭	28.90	533.1	1.398	4.07	1.80	1.00	1.61	0.56	0.89
红壤 对照	11.10	586.6	1.288	3.43	0.69	0.48	0.68	0.70	0.99
猪粪	74.40	518.5	1.245	4.24	0.90	0.27	0.72	0.30	0.80
泥炭	44.85	567.7	1.106	3.61	0.60	0.31	0.49	0.52	0.82

注: A 为水溶性铜; B 为易解离态铜; C 为可解离态铜

从表 2 可见, 在不添加外源铜的情况下, 各处理水溶性铜浓度均不超过 10 μg · L⁻¹。红壤的水溶性铜含量均显著低于潮土。添加有机物料, 显著降低潮土的水溶性铜含量。猪粪处理的水溶性铜含量高于泥炭处理, 这可能与猪粪本身含铜量较高有关。有机物料没有明显降低红壤水溶性铜含量; 猪粪反而提高水溶性铜含量。pH 值和 DOC 被认为是影响土壤金属溶解度的重要因素: 随 pH 的升高, 金属溶解度降低; 随 DOC 升高, 金属溶解度也升高^[1-7, 12]。但本研究中二者对铜溶解度的影响则较复杂。在潮土上, 猪粪处理的溶液 pH 高于对照处理, 其水溶性铜含量低于对照处理; 在红壤上, 猪粪处理的溶液 pH 也高于泥炭处理和对照, 但其水溶性铜含量却略高于对照处理。潮土上猪粪处理的 DOC 大大高于对照处理, 但水溶性铜却没有由于 DOC 的升高而升高。其原因可能是土壤中铜的溶解度是土壤各种化学性质综合平衡的结果, 在不同的溶液条件下, 起主导作用的因素可能不同, 而不同因素对铜的溶解度的影响可能截然相反, 因此就导致了不同的结果。表 2 结果表明, 对潮土而言, pH 是影响铜溶解度的主导因素, DOC 是次要因素, 这可能是由于土壤溶液分离时经历了两次离心, 残留在溶液中的有机物分子量小、结构简单, 对铜离子络合能力较弱之故。对红壤而言, DOC 对铜溶解度的影响程度又超过了 pH。比较两种土壤可知, 潮土处理的水溶性铜高于红壤处理。在水溶性铜很低的情况下, 土壤铜的溶解趋势较强, 水溶性有机物对土壤铜的活化作用占主导地位; 而在水溶性铜较高的情况下, 溶解态铜的沉淀趋势较强, 所以 pH 升高而引起的沉淀作用占主导地位。红壤和潮土中的水溶性有机物性质差别也可能是原因之一, 但尚有待进一步研

究。

有机物料对水溶性铜的解离程度也有很大影响。从表 2 可见,两种有机物料均降低了两种土壤中易解离态铜与水溶性铜的比值 (B/A 值),其中猪粪的降低程度比泥炭更强烈。两种有机物料同样降低了土壤中可解离态铜与水溶性铜含量的比例 (C/A 值),但其影响程度普遍低于对 B/A 值的影响,这表明在对铜离子产生络合作用的水溶性有机物中,有相当一部分对铜离子的络合能力强于离子交换树脂对

铜离子的吸附能力而弱于螯合树脂对铜离子的螯合能力。有机物料的添加提高了水溶性有机物(DOC)的浓度,提高了有机-络合态铜的比例,这是降低 B/A 值和 C/A 值的主要原因。猪粪处理的 DOC 高于泥炭处理,所以其 B/A 值和 C/A 值低于泥炭处理。分蘖期 B/A 值和 C/A 值与 DOC 之间的直线回归方程分别为:

$$B/A = 0.7193 - 0.0046\text{DOC} \quad P = 0.0029 \quad N = 6$$

$$C/A = 1.0023 - 0.0030\text{DOC} \quad P = 0.0026 \quad N = 6$$

表 3 分蘖期土壤溶液中外源铜形态

Table 3 The forms of added Cu in soil solutions at tillering stage

处理		DOC/mg · L ⁻¹	Eh/mV	EC/mS	pH	A/μg · L ⁻¹	B/μg · L ⁻¹	C/μg · L ⁻¹	B/A	C/A
潮土	对照	47.15	603.3	1.653	3.88	53.22	48.02	51.94	0.92	0.98
	猪粪	124.0	586.4	1.660	4.69	20.37	14.81	16.59	0.73	0.81
	泥炭	52.45	619.1	1.344	3.58	31.62	28.70	30.79	0.91	0.97
红壤	对照	15.65	531.7	1.120	4.05	434.2	320.0	433.7	0.74	1.00
	猪粪	105.4	413.2	1.435	5.37	10.65	7.65	9.70	0.72	0.91
	泥炭	19.35	525.0	1.586	4.03	99.53	37.56	99.07	0.38	1.00

上述方程表明, B/A 值和 C/A 值与 DOC 之间均存在极显著的负相关。

对比表 2 和表 3 可见,添加外源铜后,各处理的水溶性铜含量和大部分处理的水溶性铜 B/A 值和 C/A 值较之未添加外源铜时均有不同程度升高。水溶性铜浓度的升高显然是由于添加了外源铜所致, B/A 值和 C/A 值的升高则表明随着水溶性有机物结合的铜离子的饱和度的升高,水溶性有机物对铜离子的结合强度降低。两种有机物料仍然显著降低水溶性铜总量、易解离态铜和可解离态铜含量,猪粪处理的降低程度始终强于泥炭处理。显然,在高水溶性铜的情况下, pH 对土壤铜溶解度的影响占主导地位。 B/A 值和 C/A 值与 DOC 之间的直线回归方程如下:

$$C/A = 1.0393 - 0.0016(\text{DOC}) \quad P = 0.0053 \quad N = 6$$

可见在添加外源铜的情况下,水溶性铜的解离度仍与 DOC 呈极显著负相关。

2.2 成熟期土壤溶液铜的形态

比较表 2 和表 4 可见,在不添加外源铜的情况

下,从分蘖期到成熟期,不同土壤水溶性铜浓度升降不一。潮土各处理的水溶性铜的均降低至 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,且各处理之间的水溶性铜含量差异不大,这可能与该时期各处理之间的溶液 pH 值和 DOC 之间的差异变小有关。红壤各处理的水溶性铜总量显著升高。水溶性铜 (Y_1)、易解离态铜 (Y_2)、可解离态铜 (Y_3) 与 Eh、EC、DOC、pH 之间的逐步回归方程为:

$$Y_1 = -2.851 + 4.339 \text{IEC} \quad P = 0.070 \quad N = 6$$

$$Y_2 = 1.721 + 2.455 \text{EC} \quad P = 0.035 \quad N = 6$$

$$Y_3 = -2.231 + 3.397 \text{EC} \quad P = 0.087 \quad N = 6$$

上述回归表明,在成熟期,随电导率的升高,溶液中各形态铜的浓度也随之升高。在不添加外源铜的情况下,内源铜与土壤中其它金属元素一样,经历了各种化学变化。有利于其它金属元素溶解的条件,也有利于土壤内源铜的溶解。因此,溶液中铜的浓度与电导呈正相关。

比较表 3 和表 5 可知,在添加外源铜的情况下,从分蘖期到成熟期,各处理水溶性铜浓度均显著升

表 4 成熟期土壤溶液中内源铜形态

Table 4 The forms of native Cu in soil solutions at mature stage

处理		DOC/mg · L ⁻¹	Eh/mV	EC/mS	pH	A/μg · L ⁻¹	B/μg · L ⁻¹	C/μg · L ⁻¹	B/A	C/A
潮土	对照	21.35	414.7	0.706	4.30	0.71	0.34	0.69	0.47	0.97
	猪粪	38.50	394.9	1.091	4.47	0.68	0.37	0.53	0.54	0.78
	泥炭	11.25	425.5	0.985	4.13	0.97	0.58	0.66	0.60	0.68
红壤	对照	16.80	477.0	1.379	3.90	2.57	1.93	2.19	0.75	0.85
	猪粪	30.25	374.8	1.234	4.15	3.20	1.05	1.97	0.33	0.62
	泥炭	19.05	395.0	1.292	4.27	3.78	1.82	3.25	0.48	0.86

表5 成熟期土壤溶液中外源铜形态

Table 5 The forms of added Cu in soil solutions at mature stage

处理		DOC/mg · L ⁻¹	Eh/mV	EC/mS	pH	A/μg · L ⁻¹	B/μg · L ⁻¹	C/μg · L ⁻¹	B/A	C/A
潮土	对照	30.30	412.1	1.959	5.13	131.2	122.9	129.9	0.94	0.99
	猪粪	10.75	451.8	1.486	4.71	660.5	610.6	652.6	0.93	0.99
	泥炭	46.75	385.2	1.957	4.49	42.0	33.41	38.95	0.80	0.93
红壤	对照	23.50	353.2	1.679	4.80	260.7	24.69	26.05	0.95	1.00
	猪粪	29.45	387.4	1.254	4.56	618.0	579.5	617.5	0.94	1.00
	泥炭	60.80	338.3	1.032	4.75	170.0	158.3	69.30	0.93	0.41

高,其中增加幅度最大的是潮土对照处理,约为分蘖期的24倍,而浓度最高的红壤对照处理,为2607 μg · L⁻¹,约为分蘖期的6倍。成熟期两种有机物料仍然降低了溶液中铜的浓度,猪粪的抑制作用依然十分显著,泥炭的抑制效果则较弱。易解离态和可解离态铜含量也随水溶性铜含量的增加而大幅度升高。成熟期水溶性铜含量与pH、Eh、DOC、EC均未表现显著相关,这表明成熟期土壤溶液各化学性质对水溶性铜的影响更趋复杂。

2.3 土壤溶液铜形态与有效性

从表6可知,3种有机物料对水稻吸收铜的影响比较复杂。在分蘖期,当没有添加外源铜时,猪粪降低了潮土上水稻对铜的吸收,但却促进了红壤上水稻对铜的吸收;泥炭促进两种土壤上水稻对铜的吸收。在添加外源铜的情况下,两种有机物料均抑制了水稻对铜的吸收,但猪粪的抑制效果强于泥炭。就有机物料而言,猪粪的抑制效果优于泥炭;就土壤而言,潮土上有机物料的抑制效果优于红壤;就外源铜的添加与否而言,添加外源铜时有机物料的抑制效果优于不添加外源铜。

表6 分蘖期水稻根系铜含量(mg · kg⁻¹)Table 6 Cu contents of rice root at tillering stage (mg · kg⁻¹)

处理		未添加铜	添加铜
潮土	对照	69.87	668.3
	猪粪	56.53	53.30
	泥炭	93.35	570.3
红壤	对照	9.33	630.5
	猪粪	11.36	150.8
	泥炭	20.21	528.0

将分蘖期添加或不添加外源铜各处理的水稻根铜含量(Y)与相应的水溶性铜含量(X₁)、易解离态铜(X₂)和可解离态铜(X₃)进行回归分析,可得出如下直线回归方程:

$$Y = 162.3 + 1.358 X_1 \quad P = 0.0337 \quad N = 12$$

$$Y = 167.3 + 1.815 X_2 \quad P = 0.0384 \quad N = 12$$

$$Y = 163.5 + 1.356 X_3 \quad P = 0.0339 \quad N = 12$$

从以上方程可知,不论是否添加外源铜,水稻根系对铜的吸收量均与土壤溶液中的水溶性铜含量、易解离态铜和可解离态铜呈显著或极显著正相关。上述结果表明,在供试条件下,溶液中3种铜形态与水稻铜吸收量的相关性相似,它们均能较好地衡量土壤铜的有效性。

参考文献:

- [1] Hodgson J F, Lindsay W L and Trierweiler J F. Micronutrient cation complexing in soil solution: TI, Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils[J]. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1966, 30: 723 - 726.
- [2] Castilho P D, Chardon W J and Salomons W. Influence of cattle - manure slurry on the solubility of Cadmium, Copper, Zinc in a manured acidic, loamy - sand soil[J]. *J Environ Qual*, 1993, 22: 689 - 697.
- [3] Nielson N E. The effect of plants on the copper concentration in the soil solution[J]. *Plant Soil*, 1976, 45: 679 - 687.
- [4] Jeffery J J and N C Uren. Copper and zinc species in the soil solution and the effects of soil pH[J]. *Aust J Soil Res*, 1983, 21: 479 - 488.
- [5] Kuiters A T and W Mulder. Gel permeation chromatography and Cu - binding of water - soluble organic substances from litter and humus layers of forest soils[J]. *Geoderma*, 1992, 52(1): 1 - 15.
- [6] Zhu Y M, D F Berry and D C Martens. Copper availability in two Soils amended with eleven annual applications of copper - enriched Hog manure[J]. *Common Soil Sci Plant Anal*, 1991, 22(7&8): 789 - 793.
- [7] Kuiters A T and Mulder W. Water - soluble organic matter in forest soils: I. Complexing properties and implications for soil equilibrium[J]. *Plant Soil*, 1993, 152(2): 215 - 224.
- [8] 王果,陈健斌. 施用稻草和紫云英对外源铜的形态及生态效应的影响[J]. *生态学报*, 1999, 19(4): 551 - 556.
- [9] Holm P L. Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions[J]. *J Environ Qual*, 1995, 24(2): 183 - 190.
- [10] Wang G. Effect of organic materials on speciation of copper in soil solution[J]. *Pedosphere*, 1999, 9(2): 139 - 146.