

水溶性有机质对南京城郊菜地土壤 Pb 吸附解吸行为的影响

李仁英^{1,2}, 周志高², 岳海燕¹, 朱红霞¹, 谢晓金¹

(1.南京信息工程大学江苏省农业气象重点实验室, 南京 210044; 2.中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008)

摘要:通过批处理试验研究了不同来源的水溶性有机质(DOM)对南京城郊菜地土壤铅(Pb)吸附解吸行为的影响。研究表明,DOM 抑制了土壤对 Pb 的吸附,随着 DOM 浓度的增加,土壤对 Pb 的吸附量减少,当 DOM 体积从 0 增加到 21 mL 时,土壤对 Pb 的吸附量分别减少 5.34%(鸡粪)、24.12%(牛粪)和 0.35%(有机肥)。不同来源的 DOM 也影响土壤对 Pb 的吸附程度。当添加低浓度的 DOM(添加体积小于 6 mL)时,土壤对 Pb 的吸附量顺序为鸡粪 DOM < 牛粪 DOM ≈ 有机肥 DOM;当添加高浓度的 DOM(添加体积大于 6 mL)时,土壤对 Pb 的吸附量顺序为牛粪 DOM < 鸡粪 DOM < 有机肥 DOM。反之亦然,DOM 促进了土壤 Pb 的解吸,解吸量随添加 DOM 浓度的增大而增加。不同来源的 DOM 对土壤 Pb 解吸程度的影响也有所差异。对于低污染土壤,Pb 的解吸量顺序为鸡粪 DOM > 牛粪 DOM > 有机肥 DOM;对于高污染土壤,Pb 的解吸量顺序为鸡粪 DOM > 有机肥 DOM > 牛粪 DOM。Pb 吸附动力学曲线揭示,添加 DOM 延缓了土壤 Pb 吸附平衡到达的时间。本研究表明,DOM 增加了土壤 Pb 的环境风险。

关键词:菜地土壤;水溶性有机质;铅;吸附解吸

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2011)05-0867-07

Effect of Dissolved Organic Matter on Adsorption-desorption of Pb in the Vegetable Soil from a Suburb of Nanjing, China

LI Ren-ying^{1,2}, ZHOU Zhi-gao², YUE Hai-yan¹, ZHU Hong-xia¹, XIE Xiao-jin¹

(1.Nanjing University of Information Science and Technology, Jiangsu Key Laboratory of Agricultural Meteorology, Nanjing 210044, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The study investigated the effects of various dissolved organic matters (DOMs) extracted from chicken manure (CM), cowdropping (CD) and commodity organic fertilizer (COF) on adsorption-desorption behaviors of lead (Pb) in vegetable soil from suburb of Nanjing City, Jiangsu Province, China. The results showed that the amount of Pb adsorption to soil decreased with the increasing of DOMs added into the soil, which indicated that DOMs inhibited the adsorption of Pb to the soil. Pb adsorption amount decreased by 5.34% for CM, 24.12% for CD and 0.35% for COF, when the volume of DOM added into the soil varied from 0 to 21 mL. When the volume of DOM added into the soil was less than 6 mL, Pb adsorption amount followed the order: CM-DOM < CD-DOM ≈ COF-DOM. When the volume of DOM was more than 6 mL, Pb adsorption amount followed the order: CD-DOM < CM-DOM < COF-DOM. In consistence with the results of Pb adsorption in the presence of DOMs, the presence of DOM enhanced the desorption of Pb from the soil and Pb desorption amount increased with the increase of DOM concentration added into the soil. The amount of Pb desorption followed the orders: CM-DOM > CD-DOM > COF-DOM in the soil with a low level of Pb, while CM-DOM > COF-DOM > CD-DOM in the soil with a high level of Pb. The kinetic curves of Pb adsorption in the study revealed that the adsorption equilibrium was delayed in the presence of DOMs. The study indicated DOM increased the environmental risk of Pb in the vegetable soil.

Keywords: vegetable soil; dissolved organic matters (DOM); Pb; adsorption-desorption

收稿日期:2010-11-14

基金项目:国家自然科学基金项目(41001190);江苏省自然科学基金项目(BK2008496);土壤与农业可持续发展国家重点实验室项目(Y052010018);大学生实践创新训练计划项目(10CX004);江苏省社会发展项目(BS2006060);南京信息工程大学基金项目(20080330)

作者简介:李仁英(1975—),女,山东泰安人,博士,副教授,主要从事土壤重金属行为及其环境效应的研究。E-mail:ryli2005@nuist.edu.cn

南京城郊蔬菜是南京菜篮子的重要来源,但研究表明南京城郊菜地已受到重金属的污染^[1-2]。重金属在植物体内的富集除了与土壤重金属总量有关外,还与土壤重金属的有效性密切相关^[3],而在影响土壤重金属有效性的众多因素中,水溶性有机质对土壤重金属有效性的影响比较复杂,是目前研究的热点。

水溶性有机质(DOM)是指能溶解于水的有机质的总称。由于它们含有许多活性点位,并能通过络合、吸附等化学过程影响土壤有毒污染物的化学行为及环境效应,能够显著影响土壤重金属的有效性^[4-5]。研究表明,施用动物粪肥会极大地提高土壤溶液中 Cu、Cd 和 Zn 的水平^[6],而向土壤中加入家畜粪便提取液后,可改变土壤 Zn、Cd 和 Pb 的形态,增加其迁移性^[7]。DOM 影响土壤重金属吸附和解吸过程是 DOM 影响土壤重金属有效性的重要机理之一。研究表明,DOM 被土壤吸附后,由于能提供额外的吸附点位而增加对汞的吸附,但同时,土壤溶液中的 DOM 也能与汞形成稳定的络合物从而减少土壤对汞的吸附^[8-9]。陈同斌等研究得知稻秆和底泥的 DOM 对土壤 Cd 的吸附行为具有明显的抑制作用,土壤对 Cd 的最大吸附容量主要取决于液相中的 DOM 种类^[10]。王良梅等的研究结果显示绿肥和猪粪堆肥 DOM 能够明显地抑制 Cu 的沉淀,沉淀率取决于 DOM 的来源^[11]。陈春羽等发现,DOM 对土壤及底泥中汞的吸附行为均有一定的抑制作用,抑制程度与 DOM 的来源具有很大关系^[12]。这些研究结果都表明,DOM 显著抑制了重金属的吸附,且抑制程度取决于 DOM 的来源。目前大部分研究都集中于不同来源 DOM 对土壤重金属吸附解吸的影响,所研究的重金属主要为 Cd 和 Cu,而对 Pb 的研究较少。相对于 Cd 和 Cu,Pb 的迁移性较低,那么,DOM 是否也影响土壤 Pb 的吸附解吸行为呢?不同来源的 DOM 对 Pb 吸附解吸行为的影响又如何呢?针对这些问题,本文选用鸡粪、牛粪及商品有机肥,研究从中提取的 DOM 对南京城郊菜地土壤 Pb 吸附解吸行为的影响,目的在于探讨鸡粪、牛粪等农家肥及商品有机肥施用对南京城郊菜地的适用性及其环境效应,并为土壤 Pb 污染的修复提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 供试土壤

土壤采自南京市浦口区的一个菜地表层土壤(0~20 cm),土壤类型为黄棕壤。土壤经自然风干、剔除石块及杂草,过 20 目筛后备用。土壤 pH、有机质、全 N、全 P 及全 K 按照常规方法测定,微量元素用 ICP-AES 测定^[13]。土壤的基本理化性质见表 1。

1.2 水溶性有机质的制备

供试有机物料为鸡粪、牛粪和商品有机肥,有机物料经自然风干、粉碎后过 0.5 mm 筛,按物料:水(W:W)=1:20 加入去离子水,在 20 ℃下恒温振荡 8 h(200 r·min⁻¹),放入培养箱中(25 ℃)发酵 1 周后,离心 30 min(4 500 r·min⁻¹),上清液立即用 0.45 μm 无菌微孔滤膜抽气过滤,滤液即为鸡粪、牛粪和有机肥的 DOM,于 4 ℃冰箱中保存备用。滤液的基本理化性质见表 2。

表 2 水溶性有机质的理化性质							
Table 2 Physicochemical properties of DOMs							
DOM 来源	pH	TOC/ mg·L ⁻¹	全 Pb/ mg·L ⁻¹	全 Cd/ mg·L ⁻¹	全 Cr/ mg·L ⁻¹	全 Cu/ mg·L ⁻¹	全 Zn/ mg·L ⁻¹
鸡粪	7.19	6 605	nd	nd	0.02	0.03	2.29
牛粪	7.16	482	nd	nd	nd	0.02	0.09
有机肥	7.21	68.8	nd	nd	nd	0.01	0.03

注:nd 表示含量低于检测限。

1.3 试验设计

1.3.1 吸附试验

相同 DOM 浓度下铅的吸附等温线:称取 2.5 g 通过 20 目筛的风干土于 50 mL 塑料离心管中,分别加入 25 mL 含有浓度系列为 0、3.9、23、78、117、156 mg·L⁻¹ Pb²⁺[Pb(NO₃)₂]的 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 溶液。在每一 Pb 浓度系列中,分别加入含有相同浓度的鸡粪 DOM、牛粪 DOM 和有机肥 DOM (TOC 浓度为 68.8 mg·L⁻¹)及不含 DOM 的溶液,重复 2 次,在往返振荡机上(220 次·min⁻¹)振荡 8 h,然后以 4 000 r·min⁻¹ 离心 5 min,取上清液,慢速滤纸过滤,用 ICP-AES 测定滤液中的 Pb 含量,并测定滤液的 pH 值。

不同 DOM 浓度对铅吸附的影响:称取 2.5 g 通过

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Selected physicochemical properties of the soil used in the study										
pH	有机质/ mg·g ⁻¹	粘粒体积分数/ %	全 N/ mg·g ⁻¹	全 P/ mg·g ⁻¹	全 K/ mg·g ⁻¹	全 Pb/ mg·kg ⁻¹	全 Cd/ mg·kg ⁻¹	全 Cr/ mg·kg ⁻¹	全 Cu/ mg·kg ⁻¹	Zn/ mg·kg ⁻¹
6.81	14.0	15.2	0.92	0.58	17.4	7.15	1.40	33.33	13.66	69.51

20 目筛的风干土于 50 mL 塑料离心管中, 加入 2 mL $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液于离心管中, 再分别加入 0、3、6、10、15、21 mL 的原始鸡粪 DOM 提取溶液 (TOC 浓度为 $6\ 605 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 盖上离心管盖, 在往返振荡机上 ($220 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$) 振荡 10 min, 然后加入 2 mL $1\ 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 各离心管添加蒸馏水使溶液总体积为 25 mL, 并使 Pb^{2+} 的最终浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 继续在回旋振荡机上 ($220 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$) 振荡 6 h, 然后以 $4\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min, 取上清液, 慢速滤纸过滤, 用 ICP-AES 测定滤液的 Pb 含量。

添加牛粪和商品有机肥 DOM 的吸附试验步骤同上。

1.3.2 吸附动力学试验

称取 2.5 g 通过 20 目筛的风干土于 50 mL 的塑料离心管中, 加入 25 mL 含有 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb^{2+} 、 $68.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DOM (鸡粪、牛粪或有机肥)、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 的混合溶液, 并以不加 DOM 的处理作为对照。在往返振荡机上振荡, 于 10、30、60、120、210、330、480 min 取样 (2 个重复), 同样按照上述方法离心、过滤并测定滤液中的 Pb 含量。

1.3.3 解吸试验

吸附试验: 称取 2.5 g 通过 20 目筛的风干土于 50 mL 塑料离心管中, 加入 25 mL 含有 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb^{2+} (或 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb^{2+})、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 的混合溶液, 在往返振荡机上 ($220 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$) 振荡 6 h, 然后以 $4\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min, 取上清液, 慢速滤纸过滤, 测定滤液中的 Pb 含量。上述经离心后残留的土壤用于做解吸试验。

在上述残留土壤中加入解吸液, 解吸液分别为: ① $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液; ② 含有低、中、高浓度的鸡粪 DOM; ③ 含有低、中、高浓度的牛粪 DOM 溶液; ④ 含有低、中、高浓度的有机肥 DOM 溶液。低、中、高浓度的 DOM 分别指 3、10 mL 和 21 mL 有机物料的原始 DOM 提取液。每个离心管最终溶液体积为 25 mL, 不足 25 mL 的用蒸馏水补足, 每种溶液中都含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液。2 次重复, 恒温振荡 6 h。然后同样按照上述方法离心、过滤并测定滤液中的 Pb 含量。

2 结果与分析

2.1 DOM 对土壤 Pb 吸附等温线的影响

图 1 为不同来源 DOM 对土壤 Pb 吸附等温线的影响。土壤对 Pb 的吸附量随着平衡溶液中 Pb 浓度

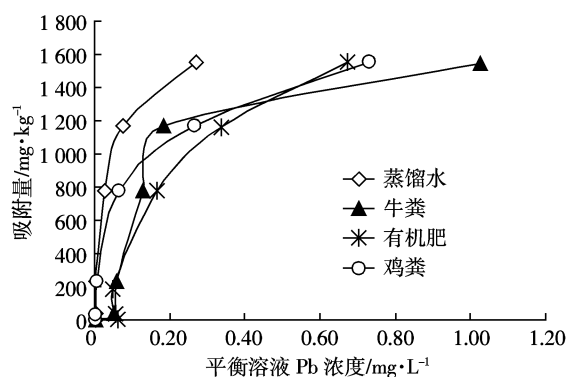


图 1 DOM 对土壤 Pb 吸附等温线的影响

Figure 1 Effect of DOM on adsorption isotherm of Pb in the soil

的增加而增加, 但随着平衡溶液中 Pb 浓度的增加, 土壤对 Pb 的吸附量增加缓慢。与对照相比, 添加 DOM 降低了土壤对铅的吸附, 但不同来源的 DOM 对土壤铅吸附等温线的影响差异不大。

在土壤吸附特性研究中, 常借助模型来描述重金属在土壤中的吸附行为。本研究利用目前广泛应用的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温曲线进行了拟合。其中, Freundlich 吸附等温方程拟合效果较好, 结果列于表 3。用 Langmuir 吸附等温方程拟合的结果较差 (未列出拟合参数)。

表 3 土壤 Pb 的吸附方程参数及相关系数

Table 3 Parameters and correlation coefficients for adsorption equations of Pb in the soil

处理	Freundlich 方程 $\lg S = \lg K + 1/n \lg C$		
	$1/n$	K	r
蒸馏水 (对照)	0.70	5 610	0.86*
鸡粪 DOM	0.63	2 631	0.90*
牛粪 DOM	0.99	2 721	0.78
有机肥 DOM	1.24	3 758	0.87*

注: S 为 Pb 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C 为平衡溶液中 Pb 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; * 表示 $P < 0.05$ 显著水平。

Freundlich 方程中的 K 值通常作为土壤对重金属离子吸附作用力的强度指标, K 值越大, 土壤对重金属离子的吸附作用越强^[14]。土壤加入 DOM 后, K 值减小, 表明 DOM 抑制了土壤对 Pb 的吸附, DOM 对土壤 Pb 吸附的抑制程度顺序为 有机肥 DOM < 牛粪 DOM < 鸡粪 DOM (表 3)。

2.2 DOM 对土壤 Pb 吸附量的影响

土壤对 Pb 的吸附量都随着不同来源 DOM 添加体积的增加呈减少的趋势 (图 2), 说明 DOM 浓度影响了土壤对 Pb 的吸附。当 DOM 添加体积为 21 mL

时,土壤对 Pb 的吸附量分别比对照减少了 5.34%(鸡粪)、24.12%(牛粪)和 0.35%(有机肥)。不同来源的 DOM 对土壤 Pb 吸附的影响也有所差异。随着 DOM 添加体积的增加,牛粪 DOM 处理对土壤 Pb 吸附的抑制作用最强,其次为鸡粪 DOM,而有机肥 DOM 处理对土壤 Pb 吸附的抑制作用最弱。当 DOM 添加体积小于 6 mL 时,土壤 Pb 吸附量的大小顺序为鸡粪 DOM<牛粪 DOM≈有机肥 DOM;当 DOM 添加体积大于 6 mL 时,土壤 Pb 吸附量的大小顺序为牛粪 DOM<鸡粪 DOM<有机肥 DOM。添加 DOM 减少了土壤对 Pb 的吸附。

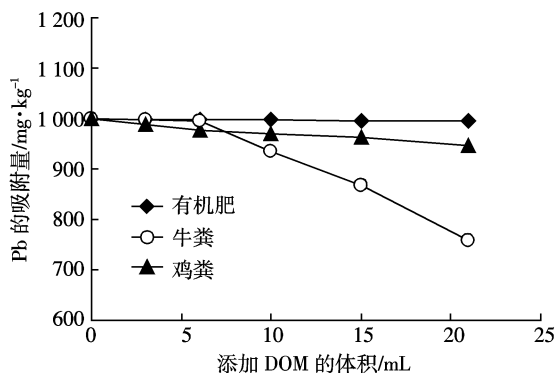


图 2 不同来源的 DOM 对土壤 Pb 吸附的影响
(添加 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}$)

Figure 2 Effect of various DOMs on adsorption of Pb in the soil
($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}$ added)

2.3 DOM 对土壤 Pb 解吸的影响

图 3 和图 4 为土壤溶液达到解吸平衡后, Pb 解吸量与添加 DOM 体积的关系。随着添加 DOM 体积的增加,土壤 Pb 解吸量都呈增加的趋势,其中在鸡粪 DOM 处理中增加较快,而在牛粪和有机肥 DOM 中增加较慢。对于低 Pb 污染(添加 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}$)土壤, Pb 解吸量为鸡粪 DOM>牛粪 DOM>有机肥 DOM;对于较高 Pb 污染(添加 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}$)土壤, Pb 解吸量为鸡粪 DOM>有机肥 DOM>牛粪 DOM。对于低 Pb 污染土壤,当添加 21 mL DOM 时, Pb 的解吸量分别比对照增加了 2.44 倍(有机肥)、7.37 倍(牛粪)和 45.94 倍(鸡粪)。对于高 Pb 污染土壤,当添加 21 mL DOM 时, Pb 解吸量分别比对照增加了 37.12 倍(有机肥)、34.50 倍(牛粪)和 322.69 倍(鸡粪)。这表明 DOM 促进了土壤 Pb 的解吸,且解吸量与 DOM 的浓度密切相关,也说明了 Pb 的解吸量与 Pb 的污染水平有关。

2.4 DOM 对土壤 Pb 吸附动力学的影响

图 5 为 DOM 对 Pb 吸附动力学的影响。DOM 存

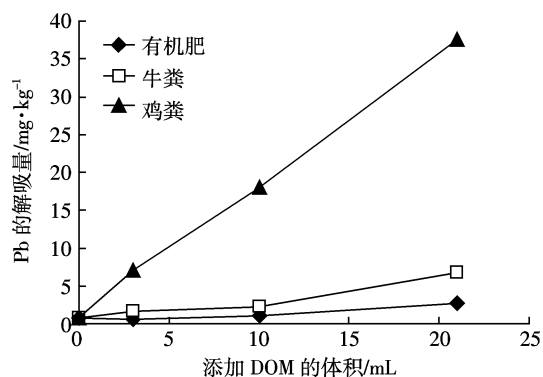


图 3 DOM 对土壤 Pb 解吸的影响(添加 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}$)
Figure 3 Effect of DOMs on Pb desorption from the soil
($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}$ added)

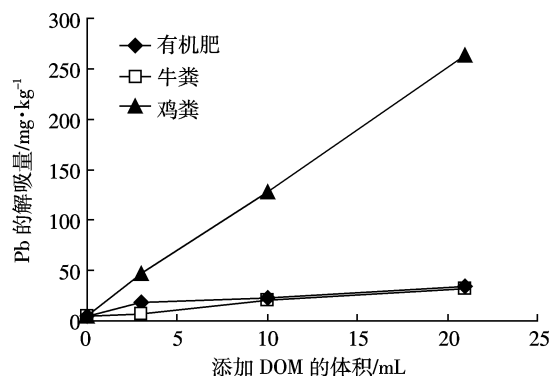


图 4 DOM 对土壤 Pb 解吸的影响(添加 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}$)
Figure 4 Effect of DOMs on Pb desorption from the soil
($400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}$ added)

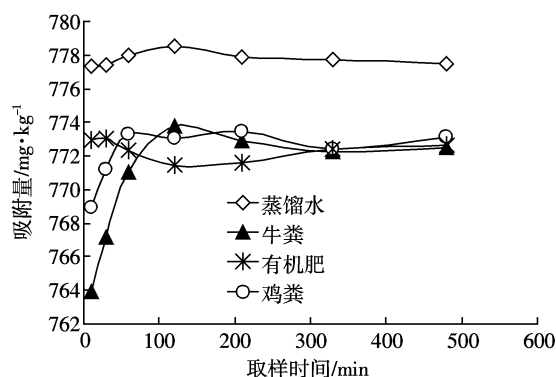


图 5 DOM 对土壤 Pb 吸附动力学的影响
Figure 5 Effect of DOM on adsorption dynamics of Pb by soil

在下土壤 Pb 吸附动力学特征与对照相比,既有区别又有相同之处。在吸附初期,吸附量都随时间迅速增加,此后吸附量增加缓慢。因此,无论是否添加 DOM,吸附过程都可分为快速和慢速两个反应阶段。但 DOM 影响了快速反应阶段向慢速反应阶段转折的时间。没有 DOM 时,10 min 之前为土壤 Pb 吸附的快速

反应阶段,而后为慢速反应阶段。添加 DOM 后,转折时间因 DOM 来源不同而具有一定差异。对于有机肥 DOM,快速和慢速反应阶段转折的时间基本上与对照相同。而添加鸡粪和牛粪 DOM 后,60 min 之前为快速反应阶段,之后为慢速反应阶段。同时,DOM 也影响了吸附平衡到达的时间。不添加 DOM 时,60 min 就达到土壤 Pb 的吸附平衡,而添加 DOM 时,土壤对 Pb 的吸附因 DOM 来源不同而具有一定差异。对于有机肥 DOM,60 min 就达到吸附平衡,而对于鸡粪和牛粪 DOM,120 min 后才达到吸附平衡,这表明 DOM 抑制了土壤对 Pb 的吸附,延缓了吸附平衡到达的时间。

为了定量描述 DOM 对土壤 Pb 吸附速率的影响,分别用双常数方程和 Elovich 方程对土壤 Pb 的吸附过程进行拟合(表 4)。从表 4 可知,双常数方程和 Elovich 方程可以很好地拟合鸡粪和牛粪 DOM 对 Pb 吸附动力学的影响,但对蒸馏水和有机肥 DOM 的拟合较差。

表 4 土壤 Pb 吸附动力学拟合参数

Table 4 Parameters and correlation coefficients for adsorption kinetics equations of Pb in the soil

处理	双常数方程 $\ln S = a \ln t + b$			Elovich 方程 $S = a \ln t + b$		
	a	b	r	a	b	r
蒸馏水(对照)	0.000 1	6.656	0.34	0.105	777.3	0.34
鸡粪 DOM	0.001 3	6.644	0.81*	0.685	524.1	0.81*
牛粪 DOM	0.003 0	6.633	0.88**	0.339	256.5	0.88**
有机肥 DOM	0.000 3	6.651	0.45	1.003	779.1	0.45

注: S 为 Pb 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; t 为吸附时间, min; * 表示 $P < 0.05$; ** 表示 $P < 0.01$ 。

3 讨论

鸡粪、牛粪和有机肥 DOM 抑制了土壤对 Pb 的吸附;与之相应,这些 DOM 促进了土壤 Pb 向土壤溶液的解吸。随着添加 DOM 浓度的增加,对 Pb 吸附的抑制程度和对 Pb 解吸的促进程度都增加。因此,土壤中的 DOM 增加了土壤 Pb 的活性,从而增加了土壤 Pb 的环境风险。DOM 对土壤 Pb 活性的影响可能存在以下几个作用机制。

3.1 络合机制

DOM 主要由低分子量的 FA(富里酸)组分和一些简单的生物化学化合物组成^[15]。DOM 主要含有羧基、醇羟基、羰基、酚羟基和氨基等活性官能团,这些官能团可与重金属形成易溶或难溶的络合物。研究表明,金属腐植酸络合物的水溶性决定于重金属与腐植

酸的比率,通常 FA:重金属大于 2 时,有利于形成水溶性络合物,小于 2 时则相反^[16]。本研究结果显示:添加 DOM 减少了土壤 Pb 的吸附,这可能与 DOM 和 Pb 形成可溶性络合物有关。也有研究表明,加入 DOM 后,土壤与底泥中的 Hg 会形成 DOM-Hg 复合体,促进了 Hg 的溶解,从而减少了土壤及底泥对 Hg 的吸附^[12]。Fotovat 等的研究发现,在碱性含钠的土壤中,DOM 通过与金属离子形成难溶的有机-金属络合物,影响了土壤 Zn、Cu 的溶解性^[17]。

3.2 竞争吸附机制

DOM 与土壤溶液中的金属离子竞争土壤吸附点位,减少重金属的吸附点位,从而减少重金属的吸附并增加重金属的解吸^[18]。本研究结果表明,随 DOM 浓度的增加,土壤 Pb 的吸附量减少。这可能由于随着 DOM 浓度增大,DOM 占据更多的吸附点位,抑制了土壤对 Pb 的吸附,从而增加了土壤溶液中 Pb 的浓度。

添加 DOM 增加土壤 Pb 的解吸可能有两方面原因:一方面 DOM 与 Pb 竞争土壤吸附点位,从而使 DOM 把土壤吸附的 Pb 解吸下来;另一方面 Pb 与 DOM 形成可溶性有机络合物,增加了 Pb 的可溶性,从而把土壤吸附的 Pb 解吸下来。

3.3 pH 作用

pH 也是影响土壤重金属吸附的重要因素。据研究,在低 pH 条件下,土壤表面的负电荷比较少,这是由于静电作用而吸附一定量的有机酸负离子,这些有机酸负离子将进一步与 Cd 结合,从而导致 Cd 的吸附量增加。当 pH 增加时,Cd 与有机酸形成络合物也将相应增加,同时土壤表面负电荷的增加将导致其对有机酸的吸附能力相应减弱^[19]。王良梅等研究发现,当土壤溶液中的 pH 小于等于 5 时,加入 DOM 对 Cu 的吸附没有显著的抑制作用,但当土壤溶液中 pH 大于 5 时,DOM 的加入对 Cu 的吸附具有显著的抑制作用^[11]。黄泽春等也得出在强酸性土壤中添加污泥 DOM 能促进土壤对 Cd 的吸附,而在中性和碱性土壤中 DOM 能抑制土壤对 Cd 吸附的结论^[20]。本研究所用土壤的 pH 为 6.81,加入 DOM 后,平衡溶液的 pH 也大于 5(表 5)并接近中性。因此,可以解释添加 DOM 抑制土壤对 Pb 吸附的原因。在接近中性的条件下,DOM 与 Pb 形成可溶性络合物可能是 DOM 减少土壤对 Pb 吸附的重要原因之一。

3.4 DOM 的来源

当然,DOM 是促进还是抑制土壤对重金属的吸附也取决于 DOM 的来源。不同的 DOM 来源,其分子

表 5 在 DOM 存在的条件下,吸附达到平衡后土壤溶液中的 pH

Pb 浓度/ mg·L ⁻¹	DOM 来源			
	蒸馏水	牛粪	有机肥	鸡粪
0	6.82	7.72	7.44	6.29
3.9	6.66	7.54	7.52	6.56
23.4	6.46	7.12	7.24	6.12
78	5.78	6.28	6.49	5.26
117	4.88	5.38	5.44	5.16
156	4.53	5.02	6.40	4.82

大小和官能团类型等具有一定差异,因而对重金属具有不同程度的络合能力。本研究发现,牛粪 DOM 对 Pb 吸附的抑制作用最大,然而鸡粪对 Pb 解吸的促进作用最大,牛粪和鸡粪对 Pb 较高的活化作用除了与他们的活性官能团有关外,还与它们较高的有机碳浓度有关(表 2)。

家畜粪便是农业土壤 DOM 主要来源之一,本研究结果显示牛粪和鸡粪的 DOM 能抑制土壤对 Pb 的吸附、促进土壤 Pb 的解吸,从而增加土壤 Pb 的迁移性和有效性。因此,在 Pb 污染的区域,家畜粪便应谨慎施用。

4 结论

水溶性有机质(DOM)抑制了土壤对 Pb 的吸附,吸附量随添加 DOM 浓度的增大而减少。水溶性有机质促进了土壤对 Pb 的解吸,解吸量随添加 DOM 浓度的增大而增加。不同来源的 DOM 也影响了土壤对 Pb 的吸附。当添加低浓度的 DOM (添加体积小于 6 ml)时,土壤对 Pb 的吸附量顺序为鸡粪 DOM <牛粪 DOM ≈ 有机肥 DOM;当添加高浓度的 DOM(添加体积大于 6 mL) 时,土壤对 Pb 的吸附量顺序为牛粪 DOM<鸡粪 DOM<有机肥 DOM。不同来源的 DOM 对土壤 Pb 解吸的影响因土壤污染水平不同而具有差异:对于低污染土壤,Pb 的解吸量顺序为鸡粪DOM>牛粪 DOM>有机肥 DOM;对于高污染土壤,Pb 的解吸量顺序为鸡粪 DOM>有机肥 DOM>牛粪DOM。Pb 吸附动力学曲线揭示,添加 DOM 延缓了土壤 Pb 吸附平衡到达的时间。

参考文献:

[1] 周文麟,李仁英,岳海燕,等. 南京江北地区菜地土壤重金属污染特征及评价[J]. 大气科学学报,2009,32(4):574-581.
ZHOU Wen-lin, LI Ren-ying, YUE Hai-yan, et al. Characteristics and

assessment of heavy metal pollution in vegetable soils in Jiangbei area of Nanjing City[J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2009, 32(4): 574-581.

[2] 周文麟,李仁英,岳海燕,等. 南京江北地区菜地土壤有效态重金属的含量及空间分异特征[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3):451-457.
ZHOU Wen-lin, LI Ren-ying, YUE Hai-yan, et al. Concentrations and spatial distribution characteristics of available heavy metals in vegetable soils in Jiangbei area of Nanjing City[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(3):451-457.

[3] 李仁英,周文麟,张 慧,等. 江苏南京城郊菜地土壤 Pb 在小白菜体内的分布及富集作用研究[J]. 土壤通报, 2010, 41(1):212-215.
LI Ren-ying, ZHOU Wen-lin, ZHANG Hui, et al. Distribution and enrichment of Pb in brassica chinensis grown on the vegetable soil from a suburb of Nanjing, Jiangsu Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(1):212-215.

[4] Kaiser K, Zech W. Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils[J]. *Soil Science*, 1998, 163(9):714-725.

[5] 祝 亮,伍 钧,周江敏,等. 溶解性有机质对 Cu 在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5):1779-1785.
ZHU Liang, WU Jun, ZHOU Jiang-min, et al. Effect of dissolved organic matter on sorption-desorption behavior of copper in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5):1779-1785.

[6] McBride M B, Richards B K, Steenhuis T, et al. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application[J]. *Soil Science*, 1997, 162(7):487-500.

[7] Jalali M, Khanboluki G. Redistribution of zinc, cadmium, and lead among soil fractions in a sandy calcareous soil due to application of poultry litter[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 136(1-3):327-335.

[8] Allard B, Arsenie I. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system: An important process mercury cycle[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 56(1):457-464.

[9] Skyllberg U, Xia K, Bloom P R, et al. Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects[J]. *J Environ Qual*, 2000, 29(3):855-865.

[10] 陈同斌,陈志军. 水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2):183-186.
CHEN Tong-bin, CHEN Zhi-jun. Cadmium adsorption in soil influenced by dissolved organic matter derived from rice straw and sediment [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(2):183-186.

[11] 王艮梅,周立祥,黄焕忠. 水溶性有机物在土壤中的吸附及对 Cu 沉淀的抑制作用[J]. 环境科学, 2006, 27(4):754-759.
WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang, HUANG Huan-zhong. Adsorption of dissolved organic matter in soil and dissolved organic matter effect on the copper precipitation in high pH range[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(4):754-759.

[12] 陈春羽,王定勇. 水溶性有机质对土壤及底泥中汞吸附行为的影响[J]. 环境科学学报, 2009, 29(2):312-317.
CHEN Chun-yu, WANG Ding-yong. Effect of dissolved organic matter on adsorption of mercury by soils and sediment[J]. *Acta Scientiae Cir-*

- cumstantiae*, 2009, 29(2):312-317.
- [13] 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.
- LU Ru-kun. Analytical methods of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999.
- [14] Freundlich H M F. About the adsorption in solutions[J]. *J Phys Chem*, 1906, 57:385-470.
- [15] 蒋 疆, 王 果, 方 玲, 等. 土壤水溶解态有机物质与重金属的络合作用[J]. 土壤与环境, 2001, 10(1):67-71.
- JIANG Jiang, WANG Guo, FANG Ling, et al. Complexation between soil water-soluble organic matter and heavy metal[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2001, 10(1):67-71.
- [16] 丁疆华, 温琰茂, 舒 强. 土壤环境中镉、锌形态转化的探讨[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(2):47-49.
- DING Jiang-hua, WEN Yan-mao, SHU Qian. Fraction of transformation of cadmium and zinc in soils[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2001, 14(2):47-49.
- [17] Fotovat A, Naidu R. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils[J]. *Geoderma*, 1998, 84:213-234.
- [18] 李廷强, 杨肖娥. 土壤中水溶性有机质及其对重金属化学与生物行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, 15(6):1083-1087.
- LI Ting-qiang, YANG Xiao-e. Soil dissolved organic matter and its effect on chemical and biological behaviors of soil heavy metals[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(6):1083-1087.
- [19] 周东美, 郑春荣, 陈怀满. 镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究[J]. 土壤学报, 2002, 39(1):29-36.
- ZHOU Dong-mei, ZHENG Chun-rong, CHEN Huai-man. Interaction of cadmium and citric acid, EDTA in several kinds of soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(1):29-36.
- [20] 黄泽春, 陈同斌, 雷 梅. 污泥中的 DOM 对中国土壤中的 Cd 吸附的影响 I. 纬度地带性差异[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3):349-353.
- HUANG Ze-chun, CHEN Tong-bin, LEI Mei. Effect of DOM derived from sewage sludge on Cd adsorption in different soils in China(I). Difference in latitudinal zonal soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(3):349-353.