

溶解性有机质对 Cu 在土壤中吸附-解吸行为的影响

祝 亮^{1,2}, 伍 钧¹, 周江敏², 陈华林², 唐东民^{1,2}

(1. 四川农业大学资源环境学院, 四川 雅安 625014; 2. 温州大学生命与环境科学学院, 浙江 温州 325027)

摘 要:通过室内实验研究了水稻秸秆不同腐解阶段产生的溶解性有机质(DOM)对 Cu 在黄筋泥(水稻土)中吸附-解吸行为的影响。结果表明, Freundlich 方程能很好地描述 Cu 在土壤中的吸附解吸行为。加入 0 d-DOM 能增大吸附和解吸体系中的 pH 值, 明显降低 Cu 在土壤中的迟滞系数, 抑制 Cu 在黄筋泥(水稻土)上的吸附、促进其解吸, 且与对照和其他几个阶段 DOM 的影响存在极显著差异($P<0.01$)。加入其他腐解阶段的 DOM 也能增大吸附和解吸体系中的 pH。在 Cu 浓度较低时降低迟滞系数, 抑制吸附, 促进解吸; 高浓度时增加迟滞系数, 促进吸附, 抑制解吸。

关键词:溶解性有机质; 铜; 吸附; 解吸; 迟滞

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)05-1779-07

Effect of Dissolved Organic Matter on Sorption-Desorption Behavior of Copper in Soil

ZHU Liang^{1,2}, WU Jun¹, ZHOU Jiang-min², CHEN Hua-lin², TANG Dong-min^{1,2}

(1. College of Resources and Environment, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China; 2. School of Life and Environmental Sciences, Wenzhou University, Wenzhou 325027, China)

Abstract: The impact of dissolved organic matter derived from different decomposition stage of crop straw on the sorption-desorption behavior of soil copper (Cu) was studied. The results showed that Freundlich model could completely explain the mechanism of the soil Cu sorption and desorption. 0 day-dissolved organic matter increased the pH of sorption-desorption system, significantly decreased the hysteresis index of soil Cu, greatly reduced the sorption capacity of soil Cu, and accelerated the desorption of soil Cu. Further, there was significant difference ($P<0.01$) between the 0 day phase of dissolved organic matter and other phases of dissolved organic matter. Other decomposition phases of dissolved organic matter could also increase the pH in sorption-desorption system. When soil Cu concentration was low, it decreased the hysteresis index of soil Cu, restrained the sorption of soil Cu, and accelerated the desorption of soil Cu, since the chelation effect was better than pH effect at this time. On the other hand, when soil Cu concentration was relatively high, it increased the sorption of soil Cu, reduced the desorption of soil Cu, and increased the hysteresis index of soil Cu.

Keywords: dissolved organic matter; copper; sorption; desorption; hysteresis

土壤环境中的重金属一般具有持续时间长、无法被生物降解等特点, 它会严重影响植物的生长发育^[1], 并能通过食物链进入人体, 蓄积起来, 危及人类健康^[2]。另外, 重金属在土壤中还有一个重要的特征——迁移性, 这会增大其污染危害的范围, 如造成地下水污染。铜既是动植物正常繁殖生长所必需的微量营养

元素, 又是一种重要的重金属污染元素^[3], 在整个浙江省范围内受 Cu 污染的土壤面积广, 具有相当代表性, 所以研究铜在土壤中的行为具有重要意义。

溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)在土壤中含量相当低, 一般不超过总有机质的百分之几^[4]。但能作为环境中许多无机、有机污染物迁移的载体, 对污染物在土壤环境中的行为有很大影响。有研究表明 DOM 成分复杂, 且不同组分对重金属吸附-解吸、迁移富集的影响不同, 其中低分子量以及亲水性组分对重金属的络合能力较强, 从而抑制土壤对重金属的吸附, 高分子量组分则较易与重金属形成难溶

收稿日期: 2007-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(40501065)

作者简介: 祝 亮(1982—), 男, 硕士研究生, 主要从事污染生态方面研究。E-mail: moontonight103@126.com

通讯联系人: 伍 钧 E-mail: wujun@sicau.edu.cn

配合物而促进土壤对它的吸附^[5-7]。陈同斌等的研究显示稻秆和底泥的 DOM 对镉在土壤中的吸附有明显抑制作用,且抑制作用还与 DOM 种类和来源有关^[4]。王良梅等^[8]的研究结果显示来自绿肥和猪粪的 DOM 能够明显抑制 Cu 的沉淀。但到目前为止,有关水稻秸秆不同腐解阶段产生 DOM 对重金属在土壤中行为的研究仍鲜见报道。本文研究水稻秸秆不同腐解阶段产生的 DOM 对 Cu 在水稻土中吸附解吸的影响规律,以便为受 Cu 污染土壤的治理和进行污染风险评估提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 秸秆和土壤样品

供试水稻秸秆采自浙江温州市白象镇,风干后用粉碎机粉碎过 1 mm 筛,塑料袋保存备用。供试土壤为黄筋泥水稻土,采自浙江金华市,母质为第四纪红壤。其基本理化性质见表 1。

1.2 DOM 的制备

按照秸秆:石英砂(*m/m*,干重)为 1:10 的比例混合均匀后,加入土壤微生物接种液,用蒸馏水调节水分在最大含水量的 80%左右。在(25±1)℃恒温条件下培养,在培养过程中适时补充水分。分别在 0、3、7、14、21、35、49、63、91 d,取出培养瓶,加入蒸馏水,以 200 r·min⁻¹ 振荡 2 h,然后 5 000 r·min⁻¹ 离心 15 min,再以 12 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,上清液过 0.45 μm 滤膜后即为备用 DOM 溶液,用 TOC 仪(Elementar liqui TOC II)测定 DOC 浓度。

1.3 吸附解吸实验

1.3.1 DOM 对 Cu 在土壤中吸附的影响

称取若干份 1 g 过 20 目筛的土样分别置于 2 个系列塑料离心管中(每个系列 6 份),在添加 DOM 的处理中,加入一定量秸秆不同腐解阶段的 DOM(其中含有 200 mg·L⁻¹ 的 NaN₃,以抑制微生物对 DOM 的降解),不添加 DOM 处理则加入等量的超纯水,然后分别加入 800 mg·L⁻¹ 的 Cu²⁺溶液(0.5、0.75、1.0、1.5、2.0、2.5 mL)和 2.5 mL 0.1 mol·L⁻¹KCl 溶液,并用超纯水调节最后体积为 25 mL,其中 DOC 浓度为 200 mg·L⁻¹,搅拌均匀后放入恒温(25±1)℃振荡箱中振荡 5 h

(经预备实验证实,振荡 5 h,Cu²⁺能达到吸附平衡),取出静置平衡后离心 15 min(5 000 r·min⁻¹),测定上清液中 pH 值和 Cu²⁺(总溶解态)浓度。

1.3.2 DOM 对 Cu 在土壤中解吸的影响

将做完不添加 DOM 时 Cu 吸附等温线实验的离心管分为 2 个系列,在添加 DOM 的处理中,加入 25 mL 0.1 mol·L⁻¹ KCl 溶液,其中含有水稻秸秆不同腐解阶段产生的 DOM(其中含有 200 mg·L⁻¹ 的 NaN₃),DOC 浓度为 200 mg·L⁻¹,不添加 DOM 的处理则只加入 25 mL 0.1 mol·L⁻¹ KCl 溶液,搅拌均匀后放入恒温(25±1)℃振荡箱中振荡 5 h,取出静置平衡后离心 15 min(5 000 r·min⁻¹),测定上清液的 pH 值和 Cu²⁺(总溶解态)浓度。

1.4 数据处理

平衡条件下两相分配系数(*K_d*)表示如下: $K_d = q/C_e$ 。式中: q (mg·g⁻¹)和 C_e (mg·L⁻¹)分别表示在平衡条件下固相和液相中 Cu²⁺的浓度。用 Freundlich 方程($qe = K_f C_e^{1/n}$)来描述土壤对 Cu 吸附-解吸等温线。EXCEL 进行数据处理,SPSS 统计软件进行线性回归分析和差异性检验。

2 结果与分析

2.1 水稻秸秆不同腐解阶段产生的 DOM 对土壤中 Cu 吸附的影响

添加秸秆腐解不同阶段的 DOM 对 Cu 吸附等温线的影响结果见图 1。从图中可以看出,随着液相中 Cu²⁺浓度的增加,土壤对其的吸附量也随之增加。加

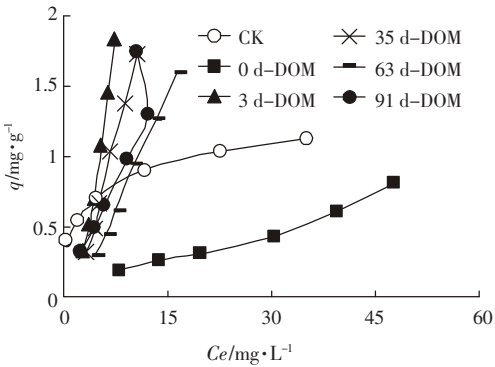


图 1 DOM 对土壤吸附 Cu 的影响
Figure 1 Effect of DOM on Cu sorption in soil

表 1 供试土壤的基本理化特性

Table 1 Physical and chemical properties of the selected soils

土壤	成土母质	取样深度/cm	pH	有机质/g·kg ⁻¹	阳离子交换量/cmol·kg ⁻¹
黄筋泥水稻土	第四纪红壤	0~15 cm	5.64	44.30	10.31

入 0d-DOM,明显抑制了土壤对铜的吸附量,加入其他几个腐解阶段(3 d、35 d、63 d、91 d)的 DOM 后,与对照曲线相比,对 Cu²⁺吸附等温线的影响统一表现为前 3 个点抑制吸附,后 3 个点促进吸附,但它们之间具有一定区别。

用 Langmuir 来拟合添加任意腐解阶段 DOM 或不添加 DOM 时土壤对 Cu²⁺的吸附等温线,得到的可决系数虽然都达到了极显著水平,但有部分的最大吸附量出现了负值,而黄筋泥(水稻土)对 Cu²⁺的最大吸附量不可能为负值,所以,本研究不适合用 Langmuir 方程拟合。用 Freundlich 方程能够很好拟合,结果见表 2,且对吸附等温线可决系数进行检验都达到极显著水平($P<0.01$),土壤对 Cu²⁺吸附能力的大小顺序为:CK>91 d-DOM>35 d-DOM>3 d-DOM>63 d-DOM>0 d-DOM。从表 2 还可以看出,随着秸秆腐解时间增加,其产生的 DOM 对土壤吸附 Cu 线性关系有较大影响,除 0 d-DOM 外,Freundlich 方程的 1/ n 值从 1.806 降至 1.020,其非线性程度有降低趋势,即从非线性向线性转变。

由 lgKd 值进行统计分析结果见表 3,添加了 0 d-DOM 后 Cu 的吸附等温线与没有添加 DOM 和添加其他几个阶段 DOM 的吸附等温线存在极显著差异($P<0.01$),不添加 DOM 的对照曲线与除添加 0 d

表 3 吸附曲线分配系数(lgKd)的多重比较 P 值表
Table 3 P values of multi-comparison on lgKd of sorption curve between different DOM

DOM 来源	CK	0 d-DOM	3 d-DOM	35 d-DOM	63 d-DOM
0 d-DOM	0.000* *				
3 d-DOM	0.249	0.000**			
35 d-DOM	0.823	0.000**	0.350		
63 d-DOM	0.198	0.000**	0.018*	0.133	
91 d-DOM	0.916	0.000**	0.210	0.743	0.235

注:* 为 $P<0.05$; ** 为 $P<0.01$ 。

外其他几个阶段 DOM 的曲线间差异不显著,3 d 与 63 d 的 DOM 对 Cu 吸附等温线影响存在显著差异($P<0.05$),其他影响之间差异均为不显著。

表 4 为含有和不含 DOM 存在情况下体系中的 pH 值,从表中可以看出,随着 Cu²⁺初始浓度增加,吸附实验后,滤液 pH 统一呈降低趋势,这是由于随着 Cu²⁺浓度升高,吸附过程中从土壤表面置换下来的 H⁺就越多,所以每条曲线 pH 都逐渐降低,但降低幅度不同。加入任意阶段 DOM,Cu²⁺吸附后滤液的 pH 均比对照高,且经统计分析它们都与不加 DOM 时存在极显著差异($P<0.01$)。不同阶段 DOM 对 pH 的影响也不同,0 d 与其他所有阶段 DOM 对 Cu²⁺吸附后滤液

表 2 各吸附等温线拟合参数及分配系数
Table 2 Sorption isotherm parameters and partition coefficients

DOM来源	K_f	1/ n	R^2	Kd	lgKd
CK	0.464(0.008)	0.257(0.007)	0.996**	0.223(0.275)	-0.652
0 d-DOM	0.036(0.01)	0.767(0.089)	0.949**	0.017(0.003)	-1.770
3 d-DOM	0.050(0.002)	1.806(0.027)	0.998**	0.181(0.051)	-0.742
35 d-DOM	0.060(0.008)	1.440(0.071)	0.990**	0.135(0.026)	-0.870
63 d-DOM	0.045(0.004)	1.293(0.037)	0.996**	0.085(0.012)	-1.071
91 d-DOM	0.116(0.031)	1.020(0.138)	0.931**	0.120(0.001)	-0.921

注: 括号为 1 倍标准偏差; ** 为 $P<0.01$; Freundlich; $q_e=K_f \times C_e^{1/n}$; $Kd=q/C_e$ 。

表 4 DOM 对 Cu 吸附体系中 pH 值的影响
Table 4 Effect of DOM on pH in Cu sorption system

DOM来源	16 mg·L ⁻¹	24 mg·L ⁻¹	32 mg·L ⁻¹	48 mg·L ⁻¹	64 mg·L ⁻¹	80 mg·L ⁻¹
CK	4.69	4.64	4.53	4.43	4.37	4.31
0 d-DOM	5.76	5.68	5.60	5.53	5.37	5.18
3 d-DOM	7.60	7.54	7.50	7.41	7.26	7.21
35 d-DOM	7.31	7.24	7.22	7.09	6.92	6.84
63 d-DOM	7.12	7.09	6.97	6.79	6.55	6.39
91 d-DOM	6.93	6.75	6.50	6.06	5.56	5.20

注: 16 mg·L⁻¹、24 mg·L⁻¹、32 mg·L⁻¹、48 mg·L⁻¹、64 mg·L⁻¹、80 mg·L⁻¹ 为吸附等温线各初始浓度。

pH 的影响存在极显著差异($P<0.01$),3 d DOM 对 pH 的影响除了与 35 d 的之间差异不显著,与其他阶段的影响都存在极显著差异($P<0.01$),35 d 与 63 d 的之间差异也不显著,91 d 与其他任意阶段 DOM 的影响相比也存在极显著差异($P<0.01$)。

2.2 水稻秸秆不同腐解阶段产生的 DOM 对土壤中 Cu 解吸的影响

不同阶段的 DOM 对 Cu 解吸等温曲线的影响结果见图 2。由图 2 可知,不管是否添加 DOM,土壤吸附态 Cu^{2+} 的解吸量随土壤中吸附态 Cu^{2+} 的增加而增加。加入 0 d-DOM 明显促进 Cu^{2+} 的解吸,增加其在 KCl 溶液中的含量,加入其他阶段 DOM 对 Cu^{2+} 解吸等温线的影响与对照相比,都表现为前面低初始浓度点时促进解吸,后面高初始浓度点时抑制解吸,但它们之间也具有一定差异,这与对 Cu^{2+} 吸附曲线影响的趋势相似。

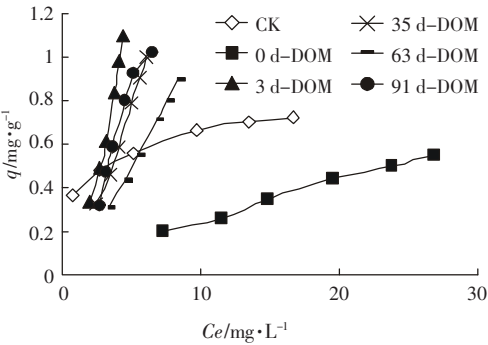


图 2 DOM 对土壤 Cu 解吸的影响
Figure 2 Effect of DOM on Cu desorption in soil

Freundlich 方程能够很好拟合解吸等温线,详细结果见表 5。从表 5 可以看出,土壤中 Cu^{2+} 的解吸能力大小顺序为:0 d-DOM>63 d-DOM>35 d-DOM>91 d-DOM>3 d-DOM>CK。还能看出,秸秆腐解时间不同,其产生的 DOM 对电解质解吸土壤中吸附态 Cu^{2+}

的线性关系有较大影响,除 0 d-DOM 外,Freundlich 方程的 $1/n$ 值从 1.558 降至 1.175,其非线性程度有降低的趋势,即从非线性向线性转变。

由 $\lg K_d$ 值进行统计分析结果见表 6,添加了 0 d-DOM 后 Cu 的解吸等温线与没有添加 DOM 以及添加其他几个阶段的 DOM 间存在极显著差异 ($P<0.01$),这与吸附等温线结果相似,不添加 DOM 的对照与 0 d 和 3 d 差异极显著($P<0.01$),与其他几个阶段的差异不显著,3 d-DOM 与 63 d-DOM 对 Cu^{2+} 的解吸等温线的影响存在极显著差异($P<0.01$),63 d 与 91 d 的存在显著差异($P<0.05$),其他解吸曲线间差异均为不显著。

表 6 解吸曲线分配系数($\lg K_d$)的多重比较 P 值表
Table 6 P value of multi-comparison on $\lg K_d$ of desorption curve between different DOM

DOM 来源	CK	0 d-DOM	3 d-DOM	35 d-DOM	63 d-DOM
0 d-DOM	0.000**				
3 d-DOM	0.003**	0.000**			
35 d-DOM	0.121	0.000**	0.123		
63 d-DOM	0.863	0.000**	0.002**	0.087	
91 d-DOM	0.076	0.000**	0.188	0.812	0.053*

注:* 为 $P<0.05$; ** 为 $P<0.01$ 。

表 7 为含有和不含 DOM 存在情况下,KCl 溶液对土壤中 Cu^{2+} 解吸后的 pH 值,从表中可以看出,除添加 3 d-DOM 时电解质对 Cu^{2+} 解吸曲线的 pH 先增大后减小外,其余解吸曲线 pH 随着吸附态 Cu^{2+} 浓度的增加而减小,但变化幅度较小。加入任意阶段 DOM,电解质对 Cu^{2+} 解吸后滤液的 pH 均比对对照高,经统计分析它们都与不加 DOM 时存在极显著差异 ($P<0.01$),不同阶段 DOM 对 pH 的影响间也存在极显著差异($P<0.01$)。

对比铜在土壤中的吸附和解吸曲线的 K_d 值可

表 5 各等温解吸曲线拟合参数及分配系数
Table 5 Desorption isotherm parameters and partition coefficients

DOM来源	K_f	$1/n$	R^2	K_d	$\lg K_d$
CK	0.383(0.005)	0.231(0.007)	0.996**	0.149(0.154)	-0.827
0 d-DOM	0.041(0.005)	0.787(0.045)	0.986**	0.023(0.002)	-1.638
3 d-DOM	0.107(0.006)	1.558(0.048)	0.996**	0.209(0.032)	-0.680
35 d-DOM	0.094(0.006)	1.307(0.046)	0.996**	0.147(0.015)	-0.833
63 d-DOM	0.074(0.003)	1.175(0.023)	0.998**	0.101(0.006)	-0.996
91 d-DOM	0.095(0.026)	1.344(0.187)	0.927**	0.155(0.017)	-0.810

注: 括号为 1 倍标准偏差; ** 为 $P<0.01$; Freundlich: $q_s=K_f \times C^{1/n}$; $K_d=q/C_e$ 。

以看出,除了对照 CK 外,其余添加了 DOM 后的解吸 Kd 值均大于吸附 Kd 值,表明此时解吸并不是吸附的逆过程,它们存在解吸迟滞或滞后现象,可以通过计算迟滞系数 ω 来反映铜的迟滞特性^[9]。

$$\omega=\frac{q_d-q_s}{q_d}$$

式中:上标 q_d 和 q_s 分别代表同一处理中解吸和吸附时的固相浓度,根据 Freundlich 参数计算了在 25 ℃ 下不同浓度水平下($C_e=0.5、2、4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的值,结果见表 8。

迟滞系数等于或小于 0,表明吸附-解吸滞后现象在统计学上不显著(1 倍标准差范围内),大于 0 则表明迟滞现象显著^[10]。从表 8 中可以看出,添加 DOM 后,明显改变了 Cu^{2+} 解吸的 ω 值,在任意选取的 C_e 分别为 0.5、2、4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对照曲线 CK 的 ω 值都为负值,而其他添加了 DOM 后,在低平衡浓度时 ω 均为负值,在较高浓度时除 3 d-DOM 为正值,其余都为负值。添加 DOM 后在低浓度时 ω 值明显减小,说明加入 DOM 后能在低浓度范围内明显促进 Cu^{2+} 的解吸,随着浓度范围增大 ω 逐渐增大,除 0 d 的外,其余都是表现为从抑制 Cu^{2+} 吸附促进解析到促进其的吸附抑制解吸,且不同阶段的 DOM 对其迟滞系数增加程度的影响不同,这与之前实验结果相符。因此,可以说

明,加入 DOM 可能会进一步促进 Cu^{2+} 在土壤中迁移,造成更严重的生态风险,所以在依靠施用有机物料来改良受 Cu 污染土壤时,需要谨慎和综合考虑,以免造成污染物扩散,带来更严重的污染问题。

3 讨论

DOM 是一类成分复杂的混合物,一般含有酚基、羟基、羧基和羰基等多种官能团,研究表明它对重金属在土壤中的行为具有显著影响^[11-13]。但是不同研究者研究了来源不同的 DOM 时得出的结论具有一定差异,有的发现 DOM 能增加土壤对重金属的吸附^[14、15],有的则得出相反结论,发现 DOM 会抑制土壤对重金属的吸附^[13]。

DOM 对重金属在土壤中吸附影响的最重要两个因素是改变了体系 pH 值和 DOM 与重金属形成络合物,所以在土壤体系中重金属含量往往是两者综合作用的结果^[8]。加入 0 d 的 DOM,明显抑制了土壤对铜的吸附量、促进其解吸,可能是由于 0 d 的 DOM 组分很多都是亲水性小分子物质,这些物质能很好地和 Cu^{2+} 发生络合作用,减少土壤对 Cu^{2+} 的吸附,增大 Cu^{2+} 在液相中的含量。pH 效应能随着液相 pH 值的增加而增强,加入 0 d 的 DOM 后液相 pH 提高较大,能促进 Cu^{2+} 沉淀和土壤对 Cu^{2+} 的吸附,但是络合效应更

表 7 DOM 对 Cu 解吸体系中 pH 值的影响
Table 7 Effect of DOM on pH in Cu desorption system

DOM来源	16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	32 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	48 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	64 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
CK	4.69	4.53	4.51	4.48	4.43	4.41
0 d-DOM	5.79	5.75	5.70	5.62	5.57	5.52
3 d-DOM	7.81	7.94	7.99	8.20	8.14	8.07
35 d-DOM	7.33	7.32	7.27	7.24	7.16	7.12
63 d-DOM	7.17	7.13	7.04	7.00	6.93	6.90
91 d-DOM	6.93	6.88	6.81	6.67	6.45	6.32

注:16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、32 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、48 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、64 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为各初始浓度。

表 8 DOM 对 Cu 解吸迟滞系数的影响
Table 8 Effect of DOM on desorption hysteresis index of Cu

DOM来源	$C_e=0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_e=2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_e=4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
CK	-0.160(-0.185~-0.134)	-0.189(-0.214~-0.164)	-0.204(-0.228~-0.179)
0 d-DOM	-0.939(-0.946~-0.928)	-0.872(-0.893~-0.858)	-0.816(-0.849~-0.800)
3 d-DOM	-0.906(-0.911~-0.896)	-0.432(-0.488~-0.407)	0.400(0.227~0.421)
35 d-DOM	-0.902(-0.907~-0.891)	-0.580(-0.624~-0.558)	-0.131(-0.243~-0.109)
63 d-DOM	-0.915(-0.920~-0.910)	-0.699(-0.719~-0.684)	-0.431(-0.475~-0.410)
91 d-DOM	-0.904(-0.922~-0.858)	-0.565(-0.726~-0.502)	-0.076(-0.486~0.077)

注:括号中数据为 1 倍标准偏差范围。

强,所以表现为抑制 Cu^{2+} 在土壤中吸附、促进其解吸。Freundlich 方程中 n 原本是大于 1 的,加入其他几个腐解阶段(3、35、63、91 d)的 DOM 后各 Freundlich 方程中的 n 都小于 1,说明其吸附机理发生明显的变化,对铜吸附解吸曲线影响统一表现为前半部分抑制吸附、促进解吸,后半部分促进吸附、抑制解吸,这可能是由于腐解时间增长,DOM 中亲水性组分减少,使其对 Cu^{2+} 的络合能力减小,由于液相 pH 又升高,而 pH 升高可以增加重金属在土壤中吸附^[6],所以当 Cu^{2+} 浓度增加到一定时候 pH 效应就强于络合效应,即表现为对 Cu^{2+} 吸附促进、解吸的抑制。但它们对铜吸附、解吸影响还是具有一定区别,这与不同腐解时间,DOM 的组分不同有关。可能是因为随着秸秆腐解的不断进行,其酸碱性、亲水-疏水性组分、官能团类型以及元素组成比例(C、H、O、N、S)等不同而引起的差异。吴景贵等^[17]采用傅里叶变化红外光谱(FTIR)对玉米秸秆腐解过程进行了研究。结果显示,随着腐解的进行,羟基、酮羰基、甲基、亚甲基和次甲基含量逐渐降低,腐解产物脂族性降低,芳香性趋于升高和增强。张晋京等^[18]在研究玉米秸秆腐解时也有相似结果,在培养初期,HA、FA 的氧化程度和芳香性较低,脂族性较高,分子结构较简单;随着腐解程度深入,HA、FA 的羧基、羰基和酚羟基含量增加,甲氧基和醇羟基含量降低,表明 HA、FA 的氧化程度和芳香性增强,脂族性降低,分子结构向复杂化方向转变。Guggenberger 等^[19]的研究还显示,亲水性酸性物质是 Cr 和 Cu 的优势配体,其结合能力是疏水性酸性物质的 2~8 倍。另外 DOM 的分子量对络合性还是有一定影响,随着腐解时间的增长,其分子量有增大趋势。Han 等的研究结果显示,厌氧消化污泥 DOM 对 Cu 的络合能力随分子量增加而降低^[20]。

有机质可以通过络合、螯合、改变土壤 pH 值和表面自由能等方式来影响重金属在土壤中的吸附解吸行为。进入土壤中的 DOM 可以通过直接与重金属之间发生络合作用,将被土壤吸附的重金属释放出来,也可能优先被土壤吸附,并充当重金属与土壤间的桥梁,增大固体表面亲和力,从而增加重金属离子的吸附^[21, 22],这样就改变了重金属原来的吸附机理,影响其解吸速度和迟滞程度。但具体原因还有待进一步分析。

4 结论

(1) 不论是否添加水稻秸秆 DOM, Cu^{2+} 在土壤上

的吸附与解吸曲线均能够用 Freundlich 方程来进行拟合。

(2) 加入 0 d-DOM 能明显抑制 Cu^{2+} 吸附,促进其解吸,与对照和其他几个阶段 DOM 的影响存在极显著差异。加入其他几个腐解阶段的 DOM 对 Cu^{2+} 吸附解吸影响,在低初始浓度时络合效应强于 pH 效应,表现为抑制吸附、促进解吸;后面高初始浓度时 pH 效应强于络合效应,表现为促进吸附、抑制解吸。且它们之间存在一定的差异,与不同腐解阶段 DOM 的组分不同有关。

(3) 加入 0 d-DOM 后会降低 Cu^{2+} 在土壤中的解吸迟滞系数 ω 值,促进了 Cu^{2+} 的解吸,加入其他几个阶段的 DOM 也会在低浓度时促进 Cu^{2+} 的解吸,在高浓度时增大解吸迟滞系数,抑制解吸。

参考文献:

- [1] Wu Y-Y, Wang X, Liang R L. Ecological effect of compound pollution of heavy metals in soil-plant system [J]. *Appl Ecol*, 1997, 8:545-552.
- [2] Wagner G J. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health [J]. *Adv Agron*, 1994, 51:173-212.
- [3] 陆晓辉,黎成厚,涂成龙. 不同有机物料对土壤外源铜有效性的影响 [J]. *山地农业生物学报*, 2004, 23(1):5-9.
- LU X H, LI C H, TU C L. Effect of different organic matter on the availability of added Cu in two soils [J]. *Journal of Mountain Agriculture and Biology*, 2004, 23(1):5-9.
- [4] 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 T B, CHEN Z J. 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.
- [5] 白 瑛. 胶体吸附与土壤重金属容量 [J]. *农业环境保护*, 1986, 24:23-27.
- BAI Y. The colloid sorption and capacity of heavy metal in soil [J]. *Agro-Environmental Protection*, 1986, 24:23-27.
- [6] Gu B. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59:219-229.
- [7] Kaiser K, Zech W. Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phase [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1997, 61:64-69.
- [8] 王良梅,周立祥,黄焕忠. 水溶性有机质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 G M, ZHOU L X, HUANG H Z. Adsorption of dissolved organic matter in soil dissolved organic matter effect on the copper precipitation in high pH range [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(4):754-759.
- [9] Shirvani M, Kalbasi M, Shariatmadari, et al. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite and calcite suspensions: Isotherm hysteresis [J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 2178-2184.
- [10] Weber Jr W J, Huang W, Yu H. Hysteresis in the sorption and desorp-

tion of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments 2. Effects of soil organic matter heterogeneity [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 31:149–165.

- [11] 陈同斌,陈志军.土壤中溶解性有机质及其对污染物吸附和解吸行为的影响[J].植物营养与肥料学报,1998, 4(3):201–210.
CHEN T B, CHEN Z J. Dissolved organic matter and its effects on adsorption and desorption of pollutants in soils [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1998, 4(3):201–210.
- [12] Kaiser K, Zech W. Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils[J]. *Soil Science*, 1998, 163(9):714–725.
- [13] Zhou L X, Wong J W C. Behavior of heavy metals in soil: Effect of dissolved organic matter// Selim I M, Kingery W L. Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soils [J]. *CRC Press LLC*, 2003, 245–270.
- [14] 付美云,周立祥.垃圾渗滤液水溶性有机物对土壤吸附重金属 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响[J]. 环境科学学报, 2006, 5: 828–834.
FU M Y, ZHOU L X. Effect of sorption heavy metal Cd^{2+} 、 Pb^{2+} onto soils with dissolved organic matter of landfill-leachate[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 5: 828–834.
- [15] 白庆中,宋燕光,王 晖.有机物对重金属在粘土中吸附的影响[J].环境科学, 2000, 21(5): 64–67.
BAI Q Z, SONG Y G, WANG H. Effect of organic acids on heavy metal migration in clay[J]. *Environmental Science*, 2000, 21(5): 64–67.
- [16] 王 果,谷勋刚,高树芬,等.3 种有机肥水溶性分解产物对铜、镉吸附的影响[J].土壤学报,1999,36(2):179–188.
WANG G, GU X G, GAO S F, et al. Adsorption of copper and cadmium

on two soils as affected by water-soluble products of three organic materials[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1999, 36(2):179–188.

- [17] 吴景贵,席时权,曾广斌,等.玉米秸秆腐解过程的红外光谱研究[J].土壤学报, 1999, 36(1):91–98.
WU J G, XI S Q, ZENG G B, et al. Study on decomposed corn straw residue by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1999, 36(1):91–98.
- [18] 张晋京,窦 森.灼烧土中玉米秸秆分解期间胡敏酸、富里酸动态变化的研究[J].吉林农业大学学报, 2002, 24(3):60–64.
ZHANG P J, DOU S. Dynamic changes of humin acid and fulvic acid in Ignited soil during corn stalk decomposition[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2002, 24(3):60–64.
- [19] Guggenberger G, Glaser B, Zech W. Heavy metal binding by hydrophobic and hydrophilic dissolved organic fractions in a spodosol A and B horizon[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1994a, 72:111–127.
- [20] Han N Z, Thompsom M L. Copper-binding ability of dissolved organic matter derived from anaerobically digested biosolids[J]. *J Environ Qual*, 1999, 28:939.
- [21] 黄泽春,陈同斌,雷 梅.陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应[J].生态学报, 2002, 22(2):259–269.
HUANG Z C, CHEN T B, LEI M. Environmental effects of dissolved organic matters in terrestrial ecosystems: a review [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(2):259–269.
- [22] Aiken G, Leenheer J. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter [J]. *J Chem Ecol*, 1993, 8:135–151.