

废弃物中水溶性有机质对土壤吸附 Cd 的影响及其机制

陈同斌,黄泽春,陈 煌 (中国科学院地理科学与资源研究所环境修复实验室,北京 100101)

摘要:通过等温吸附试验研究了 5 种来自不同固体废弃物的水溶性有机质(DOM)对土壤中 Cd 吸附行为的影响. 研究结果表明:DOM 对土壤中 Cd 吸附行为的影响与土壤类型和 DOM 种类有关,其影响机理主要是 DOM 的酸碱缓冲作用和络合作用. 酸性土壤中,猪粪 DOM 对 Cd 吸附的促进作用最强,而脱水污泥、堆腐污泥、消化污泥、小麦秸秆 DOM 的促进作用较弱,且差异不大;中性土壤中,各种 DOM 均抑制 Cd 的吸附,抑制效果由大到小顺序为:堆腐污泥 DOM > 消化污泥 DOM ≈ 小麦秸秆 DOM > 脱水污泥 DOM > 猪粪 DOM;碱性土壤中,5 种 DOM 同样表现为对 Cd 吸附的抑制作用,抑制效果由大到小顺序为:堆腐污泥 DOM > 消化污泥 DOM > 脱水污泥 DOM ≈ 猪粪 DOM > 小麦秸秆 DOM.

关键词:水溶性有机质(DOM);固体废弃物;土壤;Cd;吸附

Effect of DOMs extracted from five solid organic wastes on cadmium adsorption in soils

CHEN Tongbin, HUANG Zechun, CHEN Huang (Lab. of Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, 3 Datun Road, Beijing 100101)

Abstract: In order to study the effects of DOM on Cd adsorption by soils and its mechanisms, a series of batch experiments of Cd adsorption were conducted to compare the difference between Cd adsorption onto three kinds of soils with and without DOMs. Great diversity was observed among the effect of DOMs extracted from five kinds of organic solid wastes on Cd adsorption which was calculated with the standard molar Gibbs free energy (ΔG^θ). In acidic soil, the DOM extracted from pig manure (PM-DOM) enhanced Cd adsorption more significantly than DOMs extracted from raw sewage sludge (RS-DOM), compost sewage sludge (CS-DOM), digested sewage sludge (DS-DOM) and wheat stalk (WS-DOM). In alkaline and neutral soils, all DOMs extracted from the 5 organic wastes reduced the Cd adsorption. The order of ability of inhibiting to Cd adsorption is found as following: CS-DOM > DS-DOM ≈ WS-DOM > RS-DOM > PM-DOM in neutral soils, and CS-DOM > DS-DOM > RS-DOM ≈ PM-DOM > WS-DOM in alkaline soils.

Key words: soil; DOM; cadmium; adsorption; organic solid waste

吸附作用是影响土壤中 Cd 的迁移转化及生物有效性的重要反应过程. 目前关于土壤中 Cd 的研究主要集中在影响 Cd 吸附的土壤因素及其可提取性方面^[1]. 有机质可以影响土壤中 Cd 的吸附过程^[2,3]. 污泥、畜禽粪便等工业、农业有机固体废弃物的土地利用可以导致土壤中 Cd 溶解度^[4,5]和有效态^[6,7]的增加,这可能与其带入大量的有机质有关.

研究 DOM 对土壤中 Cd 吸附行为的影响,可以为有机固体废弃物的土地利用提供理论指导. 本研究旨在,通过等温吸附试验揭示不同 DOM 对土壤中 Cd 吸附行为的影响及其机制.

收稿日期:2001-04-12;修订日期:2001-06-25

基金项目:中国科学院知识创新工程重点方向项目(编号:KZCX2-401);北京市自然科学基金重大项目(编号:6990002)

作者简介:陈同斌(1963—),男,研究员(博士)

1 供试材料与方法

1.1 水溶性有机质的制备

供试 DOM 分别来自消化污泥、脱水污泥、堆腐污泥、猪粪和小麦秸秆(表 1)。

表 1 供试 DOM 的基本性质
Table 1 Physical and chemical properties of DOMs studied

材料	采集地点	物料 水 (W/W)	DOC ,mg/L	pH	电导率 ,mS	Cd ,mg/L
消化污泥	北京高碑店污水处理厂	1 20	355	6.84	0.768	< 0.02
脱水污泥	北京方庄污水处理厂	1 10	1073	6.08	0.514	< 0.02
堆腐污泥	北京方庄污水处理厂	1 10	388	7.20	3.08	< 0.02
猪粪	北京北郊来广营养猪场	1 10	1212	6.48	1.28	< 0.02
小麦秸秆	北京洼里乡小麦地	1 20	515	5.75	0.463	< 0.02

注:测定 pH 和电导率时都将各 DOM 的含 C 浓度调节到一致(355 mg/L)

污泥和猪粪 DOM 的提取参考 Baham 等的方法^[8]。样品自然风干,粉碎后过 0.5 mm 筛。取部分样品于三角瓶中,按物料 水 (W/W) = 1 20 加入去离子水,在 20 ℃下恒温振荡 12 h(200 r/min)。超高速冷冻离心 30 min (12500 r/min),上清液立即用 0.45 μm 无菌微孔滤膜抽气过滤。滤液即为污泥 DOM,于 4 ℃冰箱中保存备用(保存时间最长不超过 1 周)。

小麦秸秆 DOM 提取参考周立祥的方法^[9]。用蒸馏水洗净小麦秸秆表面的尘土,经风干后,剪成约 1 cm 的碎片备用。取部分上述小麦秸秆样品,按物料 水 (W/W) = 1 20 的比例,加入去离子水,20 ℃下浸泡 6 d,恒温振荡 24 h(20 ℃)。按提取污泥或猪粪 DOM 的方法分离小麦秸秆 DOM。

为了便于对不同 DOM 之间进行比较,在进行实验之前,将以上几种不同浓度的 DOM 用去离子水调节到含 C 浓度均为 355 mg/L,贮藏备用。

1.2 等温吸附实验

选择 pH 为酸性、中性、碱性的代表性供试土壤(表 2)。称取 1 g 供试土壤,置于 100 mL 具塞三角瓶中,加入 10 mL 按照上述方法制备的不同来源的供试 DOM 溶液,对照系列分别加入 10 mL 去离子水或含 C 量 34 mg/L 的 EDTA 10 mL。添加不同浓度的 Cd(NO₃)₂ 溶液,使 Cd 的初始浓度为 0、15、30、75、150、300 mg/L。在 20 ℃下恒温振荡 6 h,超高速冷冻离心 30 min (12500 r/min),测定上清液的 Cd 浓度。土壤对 Cd 的吸附量根据 Cd 的添加量与平衡液中 Cd 的含量差减求得。

表 2 供试土壤理化性质
Table 2 Physical and chemical properties of soils studied

土壤	采样地点	pH	TOC ,g/kg	CEC ,cmol/kg	粘粒含量 ,%
山地森林黄壤	贵州红枫湖生态站	4.02	6.1	2.9	31.7
黄褐土	陕西南郑县周家坪	6.74	4.2	17.47	43.3
褐土	北京中科院遗传所农场	8.00	15.4	10.42	25.3

2 结果

5 种不同来源的 DOM 对土壤中 Cd 吸附行为影响的实验结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,加入 DOM 改变了土壤中 Cd 的吸附曲线,其影响的方式和程度与土壤类型和 DOM 种类有关。

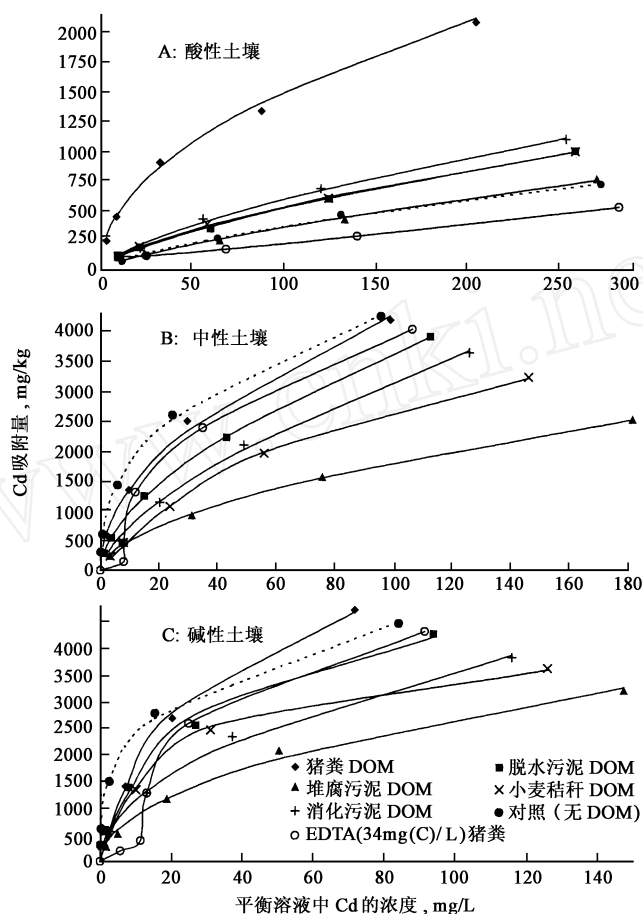


图1 不同 DOM 对土壤中 Cd 吸附的影响

Fig. 1 Cadmium adsorption of DOMs extracted from different solid wastes

酸性土壤中, EDTA 系列对 Cd 的吸附明显低于对照系列. 但在 DOM 系列中, 除堆腐污泥的 DOM 对 Cd 的吸附没有明显的影响之外, 其余 4 种 DOM 均导致 Cd 的吸附增加, 其中猪粪 DOM 的促进作用最为明显, 而其余 3 种 DOM 之间的促进作用差异不大 (图 1A). 在中性和碱性土壤中, 所有 DOM 均明显抑制土壤对 Cd 的吸附 (图 1B 和图 1C). 其中堆腐污泥的抑制效果最明显, 而猪粪 DOM 的抑制效果相对较弱, 在较高的 Cd 浓度时甚至促进土壤的吸附 (图 1C). 碱性土壤中小麦秸秆 DOM 和消化污泥 DOM 的吸附曲线出现相交现象, 说明在 Cd 浓度较低时, 小麦秸秆 DOM 和消化污泥 DOM 相比, 抑制效果较弱, 而在高浓度时相反 (图 1C).

与上述 DOM 对 Cd 吸附的影响不同, 在这 3 种土壤中, 加入 EDTA 均抑制 Cd 的吸附作用, 而且其抑制效果与 Cd 的浓度有关 (图 1). 酸性土壤中, 加入 EDTA 的 Cd 等温吸附曲线几乎为直线, 中性和碱性土壤中, 添加 EDTA 的等温吸附曲线都具有一个拐点. 当平衡溶液的 Cd 浓度较高时, 3 种土壤中添加 EDTA 的曲线与对照曲线基本平行, 说明 EDTA 的影响在该范围内基本上保持一个固定的绝对量. 在较低的 Cd 浓度 (10—45 mg/L 以下) 范围内, 酸性土壤中 EDTA 的影响较小; 而碱性和中性土壤中, 在拐点之前 EDTA 对土壤中 Cd 吸附的抑制作用达 90 %

以上.

中性和碱性土壤中,在较高的 Cd 浓度范围内,添加 34 mg(C)/L 的 EDTA 的抑制作用介于 355 mg(C)/L 猪粪 DOM 和脱水污泥 DOM 之间(图 1B 和图 1C).可见在此范围内,这两种 DOM 对 Cd 吸附的抑制作用约为 EDTA 抑制作用的 1/10;而在低浓度范围内,EDTA 的抑制作用就远大于这两种 DOM.

为定量比较 DOM 对土壤吸附 Cd 的影响,用 Langmuir 方程拟合所有的吸附曲线.拟合均可通过置信度水平为 0.01 的 F 检验.根据 Langmuir 方程回归结果(详细结果略)可以计算吸附反应中的 Gibbs 自由能变:

$$\Delta G^{\ominus} = - RT \ln K^{\ominus}$$

(1)

$R = 8.31 \text{ (J mol}^{-1}\text{/K)}$, T 为绝对温度.

为了定量估计 DOM 对土壤中 Cd 吸附的影响程度,引进一个影响指数 E :

$$E = (\Delta G_1^{\ominus} - \Delta G_2^{\ominus}) / \Delta G_1^{\ominus} \times 100$$

(2)

$\Delta G_1^{\ominus}$ 和 $\Delta G_2^{\ominus}$ 分别表示添加 DOM 后与对照中 Cd 的吸附自由能变. $|E|$ 表示 DOM 对 Cd 吸附作用的影响程度. E 为正值时,表示 DOM 的影响为抑制吸附; E 为负值时,表示 DOM 的影响为促进吸附.影响指数 E 同样显示了不同 DOM 对 Cd 吸附影响的差异(图 2).

在酸性土壤中,除了堆腐污泥 DOM 之外,其余 4 种 DOM 的 E 都为负值(图 2).说明在酸性土壤中,这 4 种 DOM 促进了土壤对 Cd 的吸附(图 1A),影响指数 E 由大到小顺序排列为:猪粪 DOM > 小麦秸秆 DOM $\approx$ 消化污泥 DOM > 脱水污泥 DOM > 堆腐污泥 DOM,而堆腐污泥 DOM 对 Cd 在该土壤中的吸附起抑制作用(图 2).

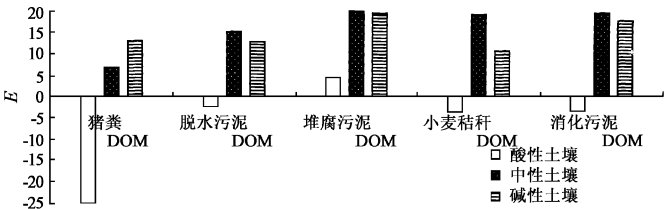


图 2 5 种 DOM 对土壤中 Cd 的吸附作用的影响指数

Fig.2 Impact factor of different DOMs on Cd adsorption in soils

在中性和碱性土壤中,5 种 DOM 的影响均表现为对 Cd 吸附的抑制作用(图 1B 和图 1C),影响指数 E 由大到小顺序排列分别为:堆腐污泥 DOM > 消化污泥 DOM $\approx$ 小麦秸秆 DOM > 脱水污泥 DOM > 猪粪 DOM;堆腐污泥 DOM > 消化污泥 DOM > 脱水污泥 DOM $\approx$ 猪粪 DOM > 小麦秸秆 DOM(图 2).

不论是在哪种土壤中,猪粪 DOM 处理中 Cd 的吸附都相对较多.在碱性土壤中,猪粪 DOM 处理对 Cd 吸附的抑制作用最小,尤其在吸附量较大时甚至表现出对 Cd 吸附的促进作用.在 3 种土壤中,堆腐污泥 DOM 处理中 Cd 的吸附都相对较少,其余 3 种 DOM 之间的差异并不明显.尽管 5 种供试 DOM 的来源和性质差异较大(表 1),而且对土壤中 Cd 吸附的影响也存在差异,但其大致趋势却基本一致.这说明不同 DOM 对土壤中 Cd 吸附影响都存在相同的机理.

3 讨论

3.1 DOM 的酸碱缓冲作用

本文研究结果表明,在不同土壤中,DOM 对 Cd 吸附的影响不同,可能与土壤溶液 pH 的改变有关(表 3).而土壤溶液 pH 对 Cd 吸附行为有明显的影响^[10-12].从表 3 中可以看出,在酸性土壤中由于 DOM 的加入导致土壤溶液 pH 具有不同程度的提高,而在碱性土壤中由于 DOM 的加入导致土壤溶液 pH 具有不同程度的降低.

表 3 添加 DOM 后土壤溶液的 pH
Table 3 Effect of DOMs on pH value of soil solution's pH

土壤	对照 pH	添加 DOM 土壤溶液 pH				
		猪粪	脱水污泥	堆腐污泥	小麦秸秆	消化污泥
酸性土壤	4.5	6.2	5.2	5.1	4.7	5.2
中性土壤	7.3	6.7	6.7	7.1	6.3	7.2
碱性土壤	8.4	7.0	7.2	7.4	7.0	7.4

对 3 种土壤中所有处理的分析表明,DOM 对 Cd 吸附的影响指数 E 与添加 DOM 所导致的 pH 的变化(ΔpH)两者的相关系数 $r = -0.815$ ($P_{(n=15)} < 0.01$).说明 DOM 对土壤中 Cd 吸附的抑制或促进作用与 DOM 对土壤溶液 pH 的降低或升高有关.

虽然 DOM 对土壤溶液 pH 的缓冲作用是其影响 Cd 在土壤中吸附的重要因素,但是在碱性和中性土壤中,DOM 对 Cd 吸附作用的抑制程度与其对 pH 的降低程度并不一致(见图 2 和表 3).因而,DOM 对 Cd 吸附的影响并不仅仅是通过改变 pH 这一机制的作用结果.

3.2 DOM 的络合作用

在研究土壤重金属有效态的提取方法中,很多人发现络合剂可以提高土壤中重金属的可溶性^[1,10,13-15],但本文的研究则表明:在中性和碱性土壤中,加入 EDTA 导致 Cd 的等温吸附曲线出现明显的拐点,这一现象尚未见报道.拐点的位置出现在平衡溶液中 Cd 浓度为 10 mg/L 左右,因此在低浓度范围内,一般观察不到明显的拐点.拐点出现与 EDTA 的络合容量有关,当溶液中重金属离子的浓度超过络合容量时,EDTA 对土壤中 Cd 吸附的影响达到最大;在更高的浓度范围内,EDTA 抑制作用不变,添加 EDTA 的吸附曲线与对照曲线基本平行.

尽管 DOM 对 Cd 也同样存在络合作用机理^[16],但是在 DOM 系列中并没有发现现象 EDTA 处理系列中的那种明显的拐点,其主要原因可能是 DOM 为混合物,各组分的化学性质不同,因此可以提供一系列络合能力不同的结合点位^[13],其影响也表现为一种连续的渐变过程.

不同种类 DOM 对 Cd 吸附影响的差异与 DOM 的来源和化学性质有关^[17].本实验的结果表明,猪粪 DOM 在土壤中促进 Cd 吸附的能力最强或抑制 Cd 吸附的能力最弱,一种可能的解释是:猪粪 DOM 中大分子量组分含量较高^[9],而大分子量组分在土壤中的吸附能力大于小分子量组分^[18],因此会通过 DOM 与 Cd 的结合导致 Cd 在土壤中的吸附量增大.在消化污泥、脱水污泥和堆腐污泥 3 种 DOM 中,堆腐污泥 DOM 对 Cd 吸附的抑制效果最明显,这与堆腐过程中有机大分子不断降解,小分子有机物含量增多有关^[19].

4 结论

研究表明,DOM 对土壤中 Cd 吸附行为的影响与土壤类型和 DOM 种类有关,其影响主要

是 DOM 的酸碱缓冲作用和络合作用共同作用的结果. 在酸性土壤中,除猪粪 DOM 外,其余 DOM 均促进 Cd 的吸附;在中性、碱性土壤中,各种 DOM 均对 Cd 的吸附起抑制作用. 在不同的污泥 DOM 中,堆腐污泥的 DOM 具有较强的抑制 Cd 吸附能力,而消化污泥和脱水污泥 DOM 的抑制能力较弱. 在 5 种供试 DOM 中,猪粪 DOM 对 Cd 吸附的抑制作用最弱或促进作用最强.

参考文献:

- [1] Naidu R, Harter R D. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1998, 62:644—650
- [2] Elliott H A, Denny. Soil adsorption of cadmium from solution containing organic ligands [J]. *J Environ Qual*, 1982, 11(4): 658—662
- [3] Neal R H, Sposito G. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on Cd sorption by soils at low Ca concentrations [J]. *Soil Sci*, 1986, 142(3):164—172
- [4] McBride M B, Richards B K, Steenhuis T, *et al.* Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil [J]. *Soil Sci*, 1999, 164(9):613—623
- [5] Hyun H N, Chang A C, Parker D R, *et al.* Cadmium solubility and phytoavailability in sludge-treated soil: effects of soil organic carbon [J]. *J Environ Qual*, 1998, 27(2):329—334
- [6] Shuman L M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils [J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1998, 29(19/20):2939—2952
- [7] 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
- [8] Baham J, Sposito G. Chemistry of water-soluble, metal-complexing ligands extracted from an anaerobically digested Sewage Sludge [J]. *J Environ Qual*, 1983, 12(1):96—100
- [9] 周立祥. 中国城市污泥土地利用策略及其污泥重金属环境化学行为的机理研究[R]. 北京:中国科学院地理研究所博士后报告. 1998, 64
- [10] 罗立新,孙铁珩. Cd 和表面活性剂复合污染对小麦叶片若干生理性状的影响 [J]. *应用生态学报*, 1998, 9(1):195—200
- [11] Johnson B B. Effect of pH, temperature and concentration on the adsorption of cadmium on goethite [J]. *Environ Sci & Tech*, 1990, 24:112—118
- [12] Lee S Z, Allen H E, Huang C P, *et al.* Prediction soil-water partition coefficients of cadmium [J]. *Environ Sci & Tech*, 1996, 30(12):3418—3424
- [13] Hansen A M, Leckie J O, Mandelli E F, *et al.* Study of copper (II) association with dissolved organic matter in surface waters of three Mexican coastal lagoons [J]. *Environ Sci & Tech*, 1990, 24(5):683—688
- [14] Gardiner J. The chemistry of Cadmium in natural water-II. the adsorption of Cadmium on river muds and naturally occurring solids [J]. *Water Research*, 1974, 8:157—164
- [15] Papassioi N, Tambouris S, Kontopoulos A. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1999, 109(1):1—15
- [16] Lany I, Bourgeois S, Bermond A. Soil Cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal [J]. *J Environ Qual*, 1993, 22: 931—937
- [17] 王果,谷勋刚,高树芳,等. 三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
- [18] Kaiser K, Zech W. Natural organic matter sorption on different mineral surfaces studies by DRIFT spectroscopy [J]. *Sciences of Soils*, 1997, 2:71—74
- [19] 李艳霞. 污泥堆肥机理及堆肥过程研究[D]. 北京:中国科学院生态环境研究中心[博士论文]. 1998, 133