

水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响^{*}

陈同斌^{1**} 陈志军²

(¹ 中国科学院地理科学与资源研究所环境修复室, 北京 100101; ² 广西科学院情报研究所, 南宁 530022)

【摘要】 水溶性有机质(DOM)是陆地生态系统和水生生态系统中的一种很活跃的组分. 本文以赤红壤、水稻土和褐土作为供试土壤,研究了来源于稻秆和底泥的DOM对土壤中Cd吸附行为的影响. DOM对土壤中Cd的吸附行为具有明显的抑制作用. 这种抑制作用与土壤类型和DOM种类有关. 在3种供试土壤中,无论添加稻秆DOM还是底泥DOM,都会使Cd的最大吸附容量和吸附率明显降低,其下降幅度为17.3%~93.9%. 在添加同一种DOM的前提下,DOM对Cd吸附的抑制作用均为:赤红壤>水稻土>褐土. 如果不添加DOM,则土壤对Cd的最大吸附容量主要取决于土壤固相的吸附特性,添加DOM后土壤对Cd的最大吸附容量则主要取决于液相中的DOM. 由此推断,传统的看法,通过施用有机肥来固定土壤中的Cd并达到治理重金属污染土壤的观点值得商榷.

关键词 土壤 Cd 吸附 水溶性有机质(DOM)

文章编号 1001-9332(2002)02-0183-04 **中图分类号** X171.5 **文献标识码** A

Cadmium adsorption in soil influenced by dissolved organic matter derived from rice straw and sediment.

CHEN Tongbin¹ and CHEN Zhijun² (¹ Department of Environmental Remediation, Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101; ² Institute of Information, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530022). -Chin. J. Appl. Ecol., 2002, 13(2): 183~186.

Dissolved organic matter (DOM) is an active component in territorial ecosystems. Effects of two types of DOMs extracted from sediment (DOM_{sed}) and rice straw (DOM_{rs}) on isotherm adsorption of Cd in latosol red soil (acidic soil), paddy soil and drab soil (alkaline soil) were studied using batch equilibrium studies. The maximum adsorption of Cd in all the 3 soils used was reduced by the additions of both of DOM_{sed} and DOM_{rs}. The range of the maximum adsorption of Cd decreased from 17.3% to 93.9% from all the 3 soils when DOMs were added. It was found that the decreases in the maximum adsorption of Cd was in order of latosol red soil > paddy soil > drab soil when the same DOM (DOM_{sed} or DOM_{rs}) was added. Effects of DOM_{sed} or DOM_{rs} on Cd adsorption were positively related with the soil pH. The maximum adsorption of Cd in the soils was dependent on the characteristics of soil solid when no DOM was added, and decided by the DOMs in soil solution when DOM was added. The results imply that the proposed technology using organic manure to stabilize Cd in soils is not suitable for remediation of contaminated soil.

Key words Soil, Cd, Adsorption, Dissolved organic matter (DOM).

1 引言

在土壤、生态和环境研究中,人们对土壤固相的有机质(SOM)一直都十分重视,但是极少关注土壤中可溶性有机质(dissolved organic matter, DOM). 随着水体中有关DOM研究工作的不断深入,DOM对污染物质环境行为的影响已引起生态学家和环境科学家的极大兴趣^[5]. 与土壤的总有机碳(有机质)含量相比,土壤DOM所占的比例很低,通常都不超过百分之几,如在土壤溶液、湿地土壤溶液和森林土壤剖面淋滤水中DOM含量通常在0~80mg L⁻¹之间^[7,16,17]. 但是由于它在土壤中普遍存在,而且其分子量较小、水溶性很强,因此被认为是陆地生态系统和水生生态系统中一种很活跃的组分. 现已发现,DOM对天然水体中重金属和有机污染物的有效性、

毒性及其迁移特性等许多环境问题都有影响^[8,15]. 但到目前为止,仍鲜见有关DOM对土壤中Cd吸附行为影响的研究报道. 本文研究外源DOM进入土壤后对Cd吸附行为的影响,以便为Cd污染土壤中秸秆还田、施用有机肥、有机废弃物土地利用和污水灌溉的适宜性和污染土地的修复等问题提供科学依据.

2 材料与方法

2.1 供试土壤

实验选用3种代表性土壤:偏酸性的南方土壤(赤红

* 国家自然科学基金资助项目(49671003)、北京市自然科学基金重大项目(6990002)、中国科学院知识创新工程重点方向项目(KZCX2-401).

** 通讯联系人.

2001-07-19收稿,2001-08-09接受.

壤)、偏碱性的北方土壤(褐土)和水稻土,分别采自广西南宁广西大学农学院农场、广西融安县大港乡和北京昌平中科院遗传所农场。由表 1 可见,3 种供试土壤的有机质含量都相

差不大;水稻土的 CEC 最小,褐土的 CEC 最大;赤红壤的物理性粘粒含量最高,褐土的物理性粘粒含量最低;3 种土壤的含 Cd 量都差不多接近我国土壤 Cd 背景值。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soils studied

土壤 Soil type	成土母质 Parent material	取样深度 Depth (cm)	pH (H ₂ O)	物理性粘粒 Physical clay (g · kg ⁻¹)	有机质 Organic matter (g · kg ⁻¹)	CEC (cmol · kg ⁻¹)	CaCO ₃ (g · kg ⁻¹)	Cd (mg · kg ⁻¹)
赤红壤 Latosol red soil	第四纪红土 Quaternary red earth	0 ~ 20	6.14	303	22.6	8.38	-	0.31
水稻土 Paddy soil	河流冲积物 River alluvium	0 ~ 20	5.85	176	23.9	6.20	-	0.26
褐土 Drab soil	冲积物 Alluvium	0 ~ 20	7.95	203	16.4	11.9	59.8	0.46

2.2 供试 DOM 的制备及其化学性质

参考 Barricuso 等^[2]采用的方法,分别制备 2 种不同来源的 DOM 溶液。1) 底泥 DOM:从北京市朝阳区洼里的荷塘中采取底泥样品,风干,过 2mm 筛,用无离子水浸提(土水 = 1:5),25℃ 振荡 8h,过滤,滤液即为底泥 DOM 溶液,在 4℃ 冰箱中低温贮存备用。2) 稻秆 DOM:按 1 份稻秆加 10 份水的比例将稻秆与无离子水混合,在 25 ± 1℃ 的恒温条件下发酵 1 周,过滤,滤液即为稻秆 DOM 溶液,在 4℃ 冰箱中低温贮存备用。

从 2 种 DOM 的基本化学性质(表 2)来看,稻秆 DOM 溶液的含 C 浓度比底泥 DOM 溶液高 4.7 倍,电导率比底泥 DOM 溶液高 6 倍;尽管二者 pH 都接近中性,但是稻秆 DOM 溶液的 pH 比底泥 DOM 溶液低。

表 2 供试 DOM 溶液的基本化学性质

Table 2 Chemical properties of the DOM solutions studied

DOM 种类 DOM type	pH	有机碳 ¹⁾ Organic carbon (mg · L ⁻¹)	电导率 Electric conductivity (ds · m ⁻¹)	Cd (mg · L ⁻¹)
底泥 DOM DOM from sediment	7.47	364	0.56 × 10 ³	未检出 No detected
稻秆 DOM DOM from rice straw	6.73	2076	3.90 × 10 ³	0.009

1) 用岛津 TOC 分析仪(TOC-5000A)测定。The TOC was analyzed with Shiduz TOC analyzer.

2.3 Cd 的吸附试验与 Cd 的分析

称取 2.5g 过 20 目的供试土壤,置于 50ml 的塑料离心管中。每种土壤均分 3 个系列,每个系列 5 份。在添加 DOM 的处理中,分别加入 20ml 稻秆 DOM 或底泥 DOM 溶液,不添加 DOM 的处理则加入等量的无离子水。分别添加 5ml 不同含 Cd 浓度的 CdCl₂ 溶液,使添加的含 Cd 浓度分别为 1.2、4.2、8.5、13.4、19.0mg · L⁻¹。在 25℃ 下恒温振荡 2h(预备试验表明,振荡 2h 即可达吸附平衡),离心,测定上清液中 Cd 浓度。

上清液中 Cd 浓度采用 Baird-2070 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析。仪器的重现性和可靠性检验的预备试验表明,由于实验中添加的 Cd 浓度较高,因此用 ICP-AES 测定 Cd 的结果能够满足实验的精度要求。上清液中 Cd 浓度根据添加 Cd 的总量和残留在平衡液中的 Cd 量,

用差减法求出土壤对 Cd 的吸附量。

3 结果与讨论

3.1 不同土壤中 DOM 对 Cd 吸附行为的影响

图 1 给出各种供试土壤中不加 DOM(对照)、底泥 DOM 和稻秆 DOM 时 Cd 的等温吸附曲线。从图 1A 可以看出,在赤红壤中,无论是添加底泥 DOM 还是添加稻秆 DOM,它们对 Cd 的吸附均较对照处理明显减少。尤其是在添加稻秆 DOM 的处理中,Cd 吸附量的减少幅度更加明显。

与赤红壤类似,在水稻土中添加稻秆 DOM 和底泥 DOM 也同样使 Cd 的吸附明显减少(图 1B),但是 2 种 DOM 对 Cd 吸附的影响都比在赤红壤中要小,而且不同 DOM 种类之间的差异也较小。统计分析表明(表 3),3 个处理的平均吸附率分别为:底泥 DOM > 稻秆 DOM > 对照。因此,在水稻土中,2 种 DOM 对 Cd 的吸附均有抑制作用,但是不同 DOM 种类之间的差异不明显。

在褐土中,稻秆 DOM 似乎也有使 Cd 吸附减少的趋势(图 1C),但是从差异的显著性检验结果和曲线的形状来看(表 3),稻秆 DOM 和底泥 DOM 对减少 Cd 的吸附作用不象赤红壤和水稻土那样明显。

3.2 不同 DOM 种类对 Cd 吸附的影响

在土壤吸附特性研究中,Langmuir 等温吸附曲线和 Freundlich 等温吸附曲线是目前应用最广泛的 2 种吸附模型。本研究分别用 2 种方程进行拟合的结果表明(表 4),无论是添加哪一种 DOM 或者是不添加 DOM,3 种土壤对 Cd 的吸附等温曲线均可以用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程拟合。但相比之下,用 Langmuir 方程进行拟合时的相关系数基本上都高于相应的用 Freundlich 方程拟合的相关系数,因此采用 Langmuir 方程进行拟合的效果稍好。

根据采用 Langmuir 方程拟合的结果进行计算

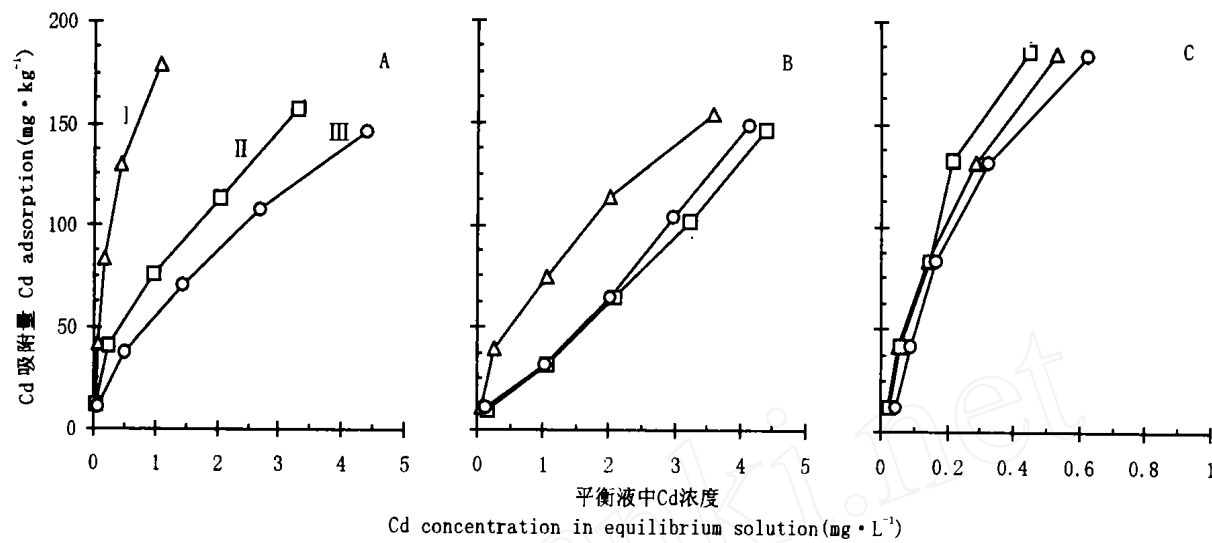


图 1 不同 DOM 种类对供试土壤中 Cd 的等温吸附的影响
Fig. 1 Isotherms of Cd adsorption as influenced by different dissolved organic matters(DOM) in batch equilibrium studies.
A. 赤红壤 Latosol red soil ,B. 水稻土 Paddy soil ,C. 褐土 Drab soil , . 不加 DOM No DOM added , . 底泥 DOM DOM from sediment , . 稻秆 DOM DOM from rice straw .

表 3 添加 DOM 对土壤 Cd 吸附的影响
Table 3 Effects of DOM solutions added on adsorption of Cd in soils

土壤 Soils	添加 Cd 浓度 Cd added (mg L ⁻¹)	Cd 吸附率 Cd adsorption ratio (%)		
		不加 DOM No DOM added	底泥 DOM DOM from sediment	稻秆 DOM DOM from rice straw
赤红壤 Latosol red soil	1.2	98.3	96.2	93.6
	4.2	98.6	96.7	88.1
	8.5	98.2	88.7	82.9
	13.4	96.7	94.8	80.0
	19.0	94.4	82.6	76.9
	平均值 Mean	97.2A ¹⁾	89.8 B	84.8 C
水稻土 Paddy soil	1.2	95.5	86.4	88.2
	4.2	94.1	74.5	76.0
	8.5	87.6	75.6	76.3
	13.4	84.9	75.8	77.6
	19.0	81.1	76.9	78.3
	平均值 Mean	88.6 A	77.8 C	79.3 B
褐土 Drab soil	1.2	98.5	97.8	96.4
	4.2	98.9	98.6	97.9
	6.5	98.4	98.3	98.9
	13.4	97.9	98.4	97.6
	19.0	97.2	97.6	96.7
	平均值 Mean	98.2 A	98.1 A	97.3 A

1) 同一行内的平均值后标注不同大写字母者表示达到 5 %的显著性差异(LSD) The values followed by the same letter indicate that there are not significantly different between the means in the same row.

(表 4),在褐土中添加稻秆 DOM 和底泥 DOM ,Cd 的最大吸附容量(即最大吸附量 b)分别降低 94 %和 89 %;在赤红壤中分别降低 84 %和 74 %;在水稻土中则分别降低 21 %和 18 %,表明无论添加哪一种 DOM 均会使土壤对 Cd 的最大吸附容量减小;但是在 3 种土壤中,稻秆 DOM 对 Cd 最大吸附容量的影响始终都高于底泥 DOM ,因此稻秆 DOM 对 Cd 的最大吸附容量影响更大.这可能与稻秆 DOM 溶液

的有机碳浓度比底泥 DOM 溶液高(表 2)有关.

与不加 DOM 的对照处理相比,添加底泥 DOM 和稻秆 DOM 的处理中赤红壤的 Cd 最大吸附容量分别降低 505、573mg ·kg⁻¹,褐土的最大吸附容量分别降低 2038、2153mg ·kg⁻¹,水稻土的最大吸附容量分别降低 24、30mg ·kg⁻¹(表 4). 因此,添加 DOM 对 Cd 最大吸附容量的降低幅度均为:褐土 > 赤红壤 > 水稻土. 尽管在没有添加 DOM 时,3 种土壤的最大吸附容量相差非常大(褐土的最大吸附容量比水稻土高 16 倍),但是如果添加 DOM 则每种土壤的 Cd 最大吸附容量均明显降低,而且不同土壤之间 Cd 最大吸附容量的差异很小. 这表明,如果不添加 DOM ,则土壤对 Cd 的最大吸附容量主要取决于土壤固相的吸附特性;而添加 DOM 后,土壤对 Cd 的最大吸附容量(或 DOM 对 Cd 的溶解能力)则主要取决于液相中的 DOM.

3.3 DOM 对土壤中 Cd 吸附作用的抑制及其环境意义

前人的研究指出^[6],有机质在土壤和水体中可以充当难溶性污染物的助溶剂和迁移载体. 研究表明,在沙壤土中施入牲畜粪便,溶解性 Zn、Cd 的浓度增加 30 %~ 100 %^[4];提高土柱或砂柱淋溶液的有机质含量能够增加 Zn、Cu、Cd 的溶解性^[1,3,8]. 稻秆还田也能在不同程度上减少土壤对 Zn 的吸附,增加 Zn 的解吸率^[18]. 事实上,现有的研究已经表明,施用有机肥(淤泥、家畜粪尿、人粪尿)、秸秆还

表 4 土壤 Cd 吸附方程的参数及相关系数

Table 4 Parameters and correlation coefficients of adsorption equations of Cd in soils

土壤及处理 Soil type and its treatments			方程 Equation					
			Freundlich			Langmuir		
			k	n	R	k	b	R
赤红壤	不加 DOM	No DOM added	213.8	0.666	0.966 **	0.861	684	0.992 **
Latosol red soil	底泥 DOM	DOM from sediment	81.87	0.549	0.972 **	1.538	179	0.991 **
	稻秆 DOM	DOM from rice straw	56.88	0.633	1.000 **	1.450	111	0.995 **
水稻土	不加 DOM	No DOM added	74.72	0.601	0.993 **	1.661	139	0.999 **
Paddy soil	底泥 DOM	DOM from sediment	47.75	0.675	0.968 **	0.602	115	0.988 **
	稻秆 DOM	DOM from rice straw	41.77	0.770	0.984 **	0.746	109	0.986 **
褐土	不加 DOM	No DOM added	349.1	0.782	0.982 **	0.298	2293.8	0.990 **
Drab soil	底泥 DOM	DOM from sediment	503.6	0.966	0.980 **	1.730	259.9	0.987 **
	稻秆 DOM	DOM from rice straw	380.8	1.007	0.967 **	1.884	140.6	0.975 **

* * $\alpha < 0.01$.

田和施用污泥等传统的农业措施可能会将大量 DOM 带入土壤^[11,14];姜岩等^[13]指出,秸秆还田会导致土壤中游离态有机质含量增多.本研究中发现,有机质中的 DOM 可以抑制 Cd 的吸附,降低其最大吸附容量.这种现象可能是由于 DOM 的络合作用促进重金属溶解的缘故^[10,12].

一些学者认为,施用有机肥是固定土壤重金属的一种途径,因此将其推荐为一种控制和改良土壤重金属污染的措施^[9,19].但从本研究的结果出发,通过施用有机肥可能会带入 DOM,从而提高 Cd 的活性和迁移能力,因此施有机肥可以固定土壤中 Cd 的观点值得商榷.

4 结 论

DOM 对土壤中 Cd 的吸附行为具有明显的抑制作用.这种抑制作用与土壤类型和 DOM 种类有关.在 3 种供试土壤中,无论添加稻秆 DOM 还是底泥 DOM,都会使 Cd 的最大吸附容量和吸附率明显降低,其最大吸附容量的降低幅度最大可以达到 94%.在添加同一种 DOM 的前提下,DOM 对 Cd 吸附的抑制作用均为赤红壤 > 水稻土 > 褐土.

参考文献

- 1 Amrhein C, Strong J E, Mosher P A. 1992. Effect of deicing salts on metal and organic matter mobilization in roadside soil. *Environ Sci Technol*, 26: 703 ~ 709
- 2 Barricuso E, Bear U, Calvet R. 1992. Dissolved organic matter and adsorption/desorption of Dimefuron, Atrazine and Carbetamide by soils. *J Environ Qual*, 21: 737 ~ 751
- 3 Boyle M, Fuller W H. 1987. Effect of municipal solid waste leachate composition on zinc migration through soil. *J Environ Qual*, 16: 357 ~ 360
- 4 Castilho P del, Chardon P W, Salomons W. 1993. Seasonal variations of cadmium, zinc and copper solubilities in a manured acidic, loamy-sand soil. *J Environ Qual*, 22: 689 ~ 697

- 5 Chen T-B (陈同斌), Chen Z-J (陈志军). 1998. Dissolved organic matter and its effects on adsorption and desorption of pollutants in soils. *Plant Nutrit Ferti Sci* (植物营养与肥料学报), 4(3): 201 ~ 210 (in Chinese)
- 6 Chirenje T, Ma L Q. 1999. Effects of acidification on metal mobility in a papermill-ash amended soil. *J Environ Qual*, 28(3): 760 ~ 766
- 7 Dawson H J, Hrutfiord B F, Zasocki R J, et al. 1981. The molecular weight and origin of yellow organic acids. *Soil Sci*, 132: 191 ~ 199
- 8 Dunnivant F M, Jardine P M, Taylor D L, et al. 1992. Cotransport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer materials. *Environ Sci Technol*, 26: 360 ~ 368
- 9 Elrashidi M A, Baligar V C, Korkac R F, et al. 1999. Chemical composition of leachate of dairy manure mixed with fluidized bed combustion residue. *J Environ Qual*, 28(4): 1243 ~ 1251
- 10 Fotovat A, Naidu R, Naidu R. 1998. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils. *Geoderma*, 84: (1 ~ 3): 213 ~ 234
- 11 Guo L, Thomas J, Allan B, et al. 1993. Sorption and movement of Alachlor in soil modified by carbon-rich waste. *J Environ Qual*, 22: 186 ~ 194
- 12 Hesterberg D, Bril J, Castilho P del. 1993. Thermodynamic modeling of zinc, cadmium, and copper solubilities in a manured, acidic loamy-sand topsoil. *J Environ Qual*, 22(4): 681 ~ 688
- 13 Jiang Y (姜 岩), Dou S (窦 森). 1987. Study on change of organic matter in soils after application of organic manures. *Acta Pedol Sin* (土壤学报), 24(2): 97 ~ 104 (in Chinese)
- 14 Leenheer J A, Huffman Jr E W D. 1976. Classification of organic solutes in water by using macroparticulate resins. *J Res US Geol Survey*, 4(6): 737 ~ 751
- 15 Moore T R, Souza W de, Koprivnjak J K. 1992. Control on the sorption of dissolved organic carbon by soils. *Soil Sci*, 142: 120 ~ 129
- 16 Pohlman A A, Mccoll J G. 1988. Soluble organic matter from forest litter and their role in metal dissolution. *Soil Sci Soc Am J*, 52: 265 ~ 271
- 17 Tao S (陶 澍), Cao J (曹 军). 1996. Simulated study on leaching dynamic of dissolved organic matter in mountainous region. *China Environ Sci* (中国环境科学), 16(6): 410 ~ 414 (in Chinese)
- 18 Wang Q-F (王启发). 1993. Effects of Land Application of Crop Straw on Soil Physical Properties, and Adsorption and Desorption of Some Nutrients in Soils. Wuhan: Master Dissertation of Huazhong Agricultural University. 46 (in Chinese)
- 19 Wu Q-T (吴启堂), Chen T-B (陈同斌). 1999. Transportation of Pollutants in Territorial Ecosystem and its Computing Simulation. Beijing: China Agricultural Press. 184 ~ 208 (in Chinese)

作者简介 陈同斌,男,1963 年生,博士,研究员,博士生导师,主要从事污染土壤的生物修复、土壤环境化学和固体废物资源化技术研究,发表论文 90 余篇、论著 8 册. E-mail: chentb@agrsnr.ac.cn.