

污泥中的 DOM 对中国土壤中 Cd 吸附的影响 · 纬度地带性差异

黄泽春, 陈同斌*, 雷 梅 (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: 研究了中国不同纬度地带土壤中水溶性有机质(DOM)对Cd的等温吸附行为影响的差异,并进一步探讨其作用机理。研究结果表明:在南方酸性土壤中,DOM对Cd吸附的影响以促进作用为主;而在北方的中性和碱性土壤中,主要表现为抑制作用。同一土壤中,DOM对A层土壤中Cd吸附的抑制作用大于B层,这与A层土壤TOC含量较高有关。DOM的酸碱缓冲作用和土壤对DOM的吸附作用是影响DOM对Cd吸附抑制作用的两个主要因素。

关键词: 水溶性有机质(DOM);消化污泥;纬度地带性;土壤;Cd;吸附

Effect of DOM derived from sewage sludge on Cd adsorption in different soils in China (). difference in latitudinal zonal soils

HUANG Zechun, CHEN Tongbin, LEI Mei (Lab. of Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract: A series of batch experiments of isotherms adsorption were conducted to compare the impact of DOM on Cd adsorption in several kinds of latitudinal zonal soils in China. It is shown that DOM can enhance the adsorption of Cd in acidic soils and reduce it in alkaline and neutral soils. In same kind of soil, DOM reduce Cd adsorption in A horizon greater than in B horizon, it mainly due to the higher TOC content in A horizon. The pH buffer function of DOM and the adsorption of DOM in soils may be the two dominative factors that could affect the efficacy of DOM on Cd adsorption in soils.

Key words: DOM; soil; cadmium; adsorption; digested sewage sludge; latitudinal zonal

水溶性有机质(DOM)是地表环境中活跃的组分之一,它对土壤中重金属的环境行为有很大的影响^[1,2]。土壤的理化性质既是影响Cd吸附的重要因子^[3-5],又与DOM对重金属吸附行为的影响有很大的关系^[6-8]。目前关于DOM对土壤中Cd吸附影响的研究还比较少见,DOM影响Cd吸附的机理及其影响因素还不清楚。本实验目的是了解DOM对Cd吸附的影响在不同土壤中的差异,进一步探讨DOM对Cd吸附的影响与土壤理化性质之间的关系及其作用机理。

1 供试材料与方法

消化污泥采自高碑店污水处理厂,污泥DOM的提取综合参考Baham等的方法^[9]。污泥自然风干后,用粉碎机粉碎,过0.5 mm筛。取部分污泥于大三角瓶中,按物料/水=1/20加入去离子水,在20℃下恒温振荡12 h(200 r/min)。转移到50 mL离心管中,超高速冷冻离心机于12500 r/min下离心30 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一周)。

收稿日期:2001-07-02;修订日期:2001-11-05

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:黄泽春(1974—),男,博士研究生 *通讯联系人 E-mail:chentb@igsnrr.ac.cn

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the soils studied

土壤	采样地点	采样层次	pH	TOC, g/kg	CEC, cmol/kg	粘粒含量, g/kg
赤红壤	广西南宁	A 层	6.44	17.4	9.47	74
		B 层	4.36	8.1	5.38	338
红壤	湖南祁阳	A 层	4.26	7.6	8.28	555
山地黄壤	贵州贵阳	A 层	4.05	15.1	9.47	265
		B 层	4.02	6.1	2.90	317
黄棕壤	陕西南郑	A 层	6.74	4.2	17.50	433
棕壤	山东淄博	A 层	7.84	10.9	12.60	286
褐土	北京昌平	A 层	8.07	17.3	14.20	26
		B 层	8.00	15.4	10.40	253
黑土	黑龙江北安	A 层	5.85	72.1	39.30	344

离心 30 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.

2 实验结果与分析

2.1 DOM 对 Cd 吸附的影响在地带性土壤之间差异

从所有供试土壤中 Cd 的吸附曲线上看(图 1),添加 DOM 明显改变了土壤对 Cd 的吸附特征.对比不同类型的土壤中添加 DOM 的吸附曲线和不加 DOM 的吸附曲线可以看出,DOM 对土壤中 Cd 的吸附行为的影响具有促进和抑制两种效应,两种效应的表达程度与土壤的性质有关.

在山地黄壤中,添加 DOM 导致土壤中 Cd 吸附量的增加;在赤红壤和红壤中,加入 DOM 的吸附曲线与不加 DOM 的吸附曲线有交点,即在不同的 Cd 浓度范围内影响不同:在低浓度范围内抑制土壤中 Cd 的吸附,而在高浓度范围内促进土壤 Cd 吸附;在黄棕壤、棕壤、褐土和黑土中,DOM 均抑制土壤中 Cd 的吸附.

红壤和赤红壤 B 层虽然在低浓度时抑制 Cd 的吸附,但是在实验浓度范围以促进作用为主.而这两种土壤和山地黄壤都是强酸性土壤(pH < 4.5).而其余土壤中,除了含腐殖酸较高的黑土之外,DOM 明显抑制 Cd 吸附的土壤都是中性和碱性土壤.由此可见,DOM 对 Cd 吸附的

按纬度差异选取 7 种地带性土壤,其中部分土壤取 A、B 两层.所有土壤过 1 mm 筛.供试土壤的理化性质见表 1.

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供试 DOM 溶液,对照系列加入 10 mL 去离子水.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 °C 下恒温振荡 6h,用超高速冷冻离心机于 12500 r/min 下

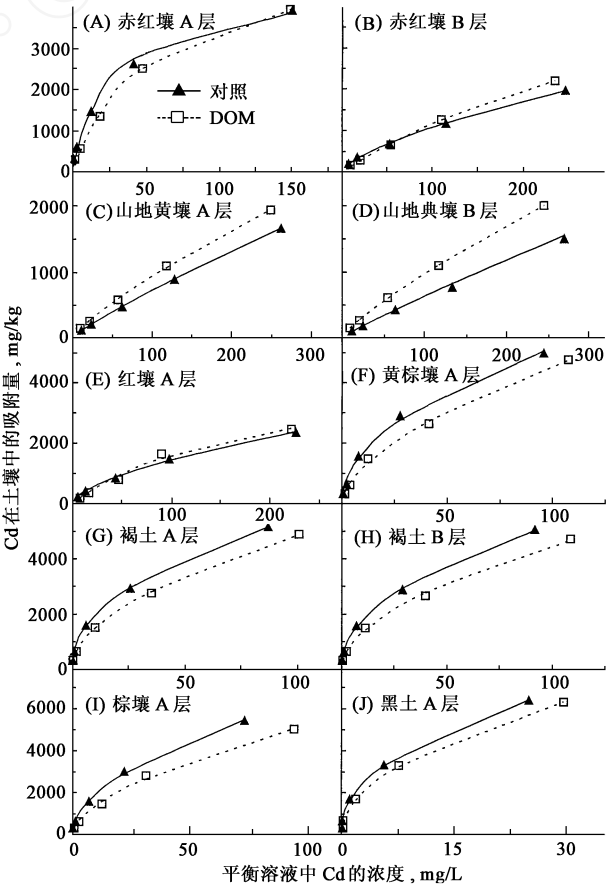


图 1 DOM 对土壤中 Cd 吸附曲线的影响

Fig. 1 Effects of DOM solutions added on adsorption of Cd in soils

影响在不同土壤中差异可能与土壤 pH 有关.

从图 2 中可以看出,土壤加入 DOM 后土壤 pH 都发生改变. 其中山地黄壤、红壤和赤红壤 B 层的 pH 都有明显的升高;黄棕壤、棕壤和褐土中 pH 变化不大. 从整体上看,添加 DOM 导致不同土壤 pH 的差异减小. 说明了 DOM 具有很强的酸碱缓冲性能. 从 A 层来看,添加 DOM 对土壤之间 pH 的改变幅度(ΔpH)分别为:山地黄壤(2.28) > 红壤(1.46) > 黑土(0.95) > 赤红壤(0.61) > 黄棕壤(0.5) > 褐土(-0.16) > 棕壤(-0.25).

为了进一步定量分析 DOM 对土壤吸附 Cd 的影响,用 Langmuir 方程拟合吸附曲线(表 2).

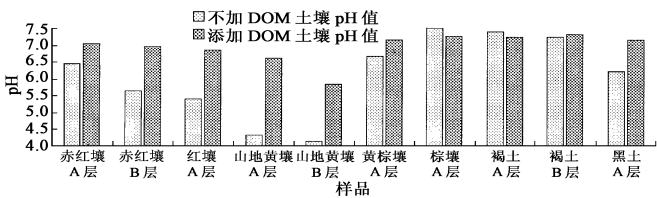


图 2 添加 DOM 对平衡溶液 pH 的影响
Fig.2 The effect of DOM added on pH of equilibrium solution

表 2 Cd 等温吸附曲线的 Langmuir 方程拟合结果

Table 1 Isotherms of Cd adsorption in soils simulated with Langmuir equation

土壤	采样层次	对照系列			DOM 系列			$S_{\max 2} - S_{\max 1}$, $\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0$	
		K_1	$S_{\max 1}$, mg/kg	ΔG_1^0 , kJ/mol	K_2	$S_{\max 2}$, mg/kg	ΔG_2^0 , kJ/mol	mg/kg	kJ/mol
赤红壤	A 层	0.0372	4543	- 20.30	0.0190	5311	- 18.67	768	1.63
	B 层	0.0041	3876	- 14.93	0.0022	6542	- 13.36	2666	1.57
红壤	A 层	0.0067	3877	- 16.11	0.0053	4585	- 15.57	708	0.54
	B 层	0.0011	7247	- 11.80	0.0020	5877	- 13.14	- 1370	- 1.34
山地黄壤	A 层	0.0006	10373	- 10.34	0.0018	6531	- 12.90	- 3842	- 2.56
	B 层	0.0356	6336	- 20.20	0.0157	7402	- 18.21	1066	1.99
黄棕壤	A 层	0.0320	7675	- 19.94	0.0182	7913	- 18.56	238	1.38
	B 层	0.0396	6503	- 20.46	0.0225	6909	- 19.08	406	1.38
棕壤	A 层	0.0347	6481	- 20.31	0.0202	6715	- 18.81	234	1.32
	B 层	0.1587	7880	- 23.84	0.1010	8310	- 22.74	430	1.10

曲线的拟合结果均可过置信度为 0.01 的 F 检验. 通过 Langmuir 方程中的 K 值可以进一步得到吸附反应过程中的 Gibbs 自由能变(ΔG)^[10].

ΔG 是衡量反应平衡时反应进行程度的有效量度. 比较表 2 中可以看出,在山地黄壤中 DOM 的加入导致 $|\Delta G|$ 增大,表明 DOM 促进了 Cd 在土壤中的吸附;而在其余土壤中,DOM 的加入均使 $|\Delta G|$ 减小,表示 DOM 抑制了 Cd 在土壤中的吸附. DOM 导致 ΔG 变化的范围从 1.99 kJ/mol (黄棕壤) — 2.56 kJ/mol (山地黄壤). 所有土壤中,DOM 对 Cd 吸附的抑制作用由强到弱的顺序为:黄棕壤 > 赤红壤 > 棕壤 > 褐土 > 黑土 > 红壤 > 山地黄壤.

山地黄壤的吸附曲线在实验浓度范围内基本呈线性(图 1-C、D),虽然可以用 Langmuir 方程拟合,但是拟合所得 $s_{\max}$ 与理论上的最大吸附量有较大误差. 比较其余土壤的最大吸附量 $s_{\max}$ (表 2)可以看出,土壤中加入 DOM 均导致 Cd 的最大吸附量增加. 增加幅度最大可达 2666 mg/kg (赤红壤),与对照相比提高了 69 %,最少的是褐土和棕壤.

2.2 土壤不同层次之间 DOM 影响的差异

DOM 对 Cd 吸附的影响在同一土壤不同层次之间也存在很大差异. 在山地黄壤中,DOM 对 B 层土壤中 Cd 吸附的促进作用的影响大于 A 层土壤. 在赤红壤中, ΔG 的变化表明 DOM 对 A 层土壤中 Cd 吸附的抑制作用大于 B 层土壤. 而从吸附曲线上看,B 层土壤对 Cd 吸附的抑制作

用只出现在较低浓度的范围内,在更高浓度范围内则表现出对 Cd 吸附的促进作用.从 Langmuir 方程拟合所得的最大吸附量上看,B 层最大吸附量的增加幅度远大于 A 层.在褐土中,从吸附曲线上看,DOM 对 A、B 两层土壤中 Cd 吸附的影响差异不明显,而 ΔG 的变化表明,DOM 对 A 层土壤中 Cd 吸附的抑制作用大于 B 层土壤(表 2).从 Langmuir 方程拟合所得的最大吸附量上看,A 层最大吸附量的增长略高于 B 层.

这 3 种土壤中 DOM 对 Cd 吸附的影响均为:DOM 在 A 层土壤中抑制作用大于 B 层土壤或促进作用小于 B 层土壤.这种差异与 A、B 两层土壤的理化性质有关:在赤红壤中,B 层土壤呈强酸性,所以 DOM 在该层土壤中主要表现为对 Cd 吸附的促进作用,而 A 层土壤酸性较弱,所以主要表现为抑制作用.山地黄壤和褐土的两层中 pH 的差异不明显,A 层土壤的 TOC 均大于 B 层,因此,DOM 对土壤中 Cd 吸附的影响可能与土壤 TOC 有关.

3 讨论

实验结果表明,DOM 对土壤中 Cd 吸附的影响具有抑制和促进两种效应.这一点不仅表现在不同土壤之间,而且在同一土壤的不同层次,甚至同一吸附曲线的不同浓度范围之间也都存在.DOM 影响的最终结果是这两种效应综合作用的结果,这两种效应的表达程度与土壤性质有关,导致在不同土壤中 DOM 对 Cd 吸附的影响存在很大的差异.

关于 DOM 影响土壤中 Cd 吸附作用的机理,至今并没有一个明确的定论.部分学者认为^[11-13],DOM 抑制土壤中 Cd 的吸附作用主要是由于 DOM 的络合和螯合作用而与土壤吸附作用竞争 Cd 离子.本文的研究同样表明 DOM 对 Cd 的吸附具有明显的抑制作用,但是这种抑制作用可能受到 DOM 的酸碱缓冲作用和土壤对 DOM 的吸附作用的削弱.在部分土壤中,这两种作用甚至超过 DOM 对 Cd 吸附的抑制作用,而在整体上表现为对 Cd 吸附的促进作用(图 1).

土壤 pH 是影响 Cd 吸附行为重要因子^[14-17].在酸性土壤中,加入 DOM 可以导致土壤 Cd 吸附的增加,这可能主要是 DOM 导致土壤 pH 大幅度升高的缘故.类似的研究也发现^[6,11],由于 DOM 对 pH 的提高而降低 DOM 对 Cd 吸附的抑制作用.

等温吸附曲线回归的结果表明(表 2),DOM 导致土壤最大吸附量的增加.其原因可能与土壤吸附 DOM 导致土壤有效吸附点位的增加有关.研究表明,土壤对 DOM 的吸附可以大幅度提高土壤有机质含量^[18],还可以改变酸性土壤表面的电荷特征(电负性增加)^[19],从而促进土壤中阳离子的吸附.DOM 对 Cd 吸附促进作用较为明显的几种酸性土壤(红壤、赤红壤),其 $S_{\max}$ 增加的幅度也相对较大.这同样说明了土壤对 DOM 的吸附作用可以削弱 DOM 对土壤中 Cd 吸附的抑制作用.在 Cd 浓度较高时,DOM 对部分土壤中 Cd 吸附的影响表现为与低浓度时相反的促进作用,也可能与 DOM 在土壤中的吸附导致土壤吸附容量的增加有关.另外,在 TOC 含量高的土壤中,添加 DOM 对 Cd 吸附的抑制作用较强,其原因可能是 TOC 含量较高的土壤对 DOM 的吸附较少^[20,21].

DOM 对土壤溶液 pH 的影响与土壤中 DOM 的吸附这两个因素之间也存在交互作用.土壤中 DOM 的吸附是通过与土壤表面的羟基发生交换作用^[22,23],这种阴离子交换作用可以改变土壤的 pH.而土壤的 pH 又可以影响 DOM 的吸附,带负电荷的 DOM 在带有很强的正电荷的酸性土壤表面有很强的吸附^[20],这可能是酸性土壤中 DOM 促进 Cd 吸附的原因之一.

4 结论

(1) DOM 对土壤中 Cd 的吸附有抑制和促进两种效果.在中性和碱性土壤中,DOM 主要表

现为对 Cd 吸附的抑制作用;而在酸性土壤中,DOM 对 Cd 吸附的促进作用较为明显,DOM 对 Cd 的吸附的抑制作用仅在部分酸性土壤中 Cd 浓度较低的情况下出现.这一差异与土壤中 DOM 的酸碱缓冲作用和土壤吸附 DOM 后 Cd 吸附容量增大有关.(2) 对 pH 相近的 A、B 两层土壤,A 层土壤中 DOM 对 Cd 吸附、抑制的作用比 B 层强,其原因与 A 层土壤 TOC 含量较高,对 DOM 的吸附较弱有关.(3) 在不同纬度的地带性土壤中,DOM 对 Cd 吸附的抑制作用为:黄棕壤 > 赤红壤 > 棕壤 > 褐土 > 黑土 > 红壤 > 山地黄壤.

参考文献:

- [1] 陈同斌,黄泽春,陈煌. 废弃物中水溶性有机质对土壤吸附 Cd 的影响及其机制[J]. 环境科学学报,2002,22(2):150
- [2] 黄泽春,陈同斌,雷梅. 陆地生态系统中水溶性有机质的生态环境效应[J]. 生态学报,2002,22(2):259—269
- [3] Chefetz B, P G Hatcher, Y Hadar, *et al.* Characterization of dissolved organic matter extracted from composted municipal solid waste [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1998, 62:326—332
- [4] Chubin R G, Street J J. Adsorption of cadmium on soil constituents in the presence of complexing ligands [J]. *J Environ Qual*, 1981, 10(2):225—228
- [5] Chuan M C, Shu G Y, Liu J C. Solubility of heavy metal in a contaminated soil effect of redox potential and pH [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1996, 90(3/4):543—556
- [6] 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
- [7] Inskeep W P, Baham J. Competitive complexation of Cd () and Cu () by water-soluble organic ligands and Na-montmorillonite [J]. *Soil Sci So Am J*, 1983, 47(10):1109—1115
- [8] Petrovic M, Macan M K, Horvat A J M. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1999, 116:41—56
- [9] 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
- [10] 张增强,张一平,朱兆华. 镉在土壤中吸持的动力学研究 [J]. 环境科学学报,2000,20(3):370—375
- [11] Lamy I, Bourgeois S, Bermond A. Soil Cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal [J]. *J Environ Qual*, 1993, 22:931—937
- [12] 张敬锁,李花粉,衣纯真,等. 有机酸对活化土壤中的镉和小麦吸收镉的影响 [J]. 土壤学报,1999,36(1):61—66
- [13] Chen J H, Lion L W, Ghiorse W C, *et al.* Mobilization of adsorbed cadmium and lead in aquifer material by bacterial extracellular polymers [J]. *Water Research*, 1995, 29(2):421—430
- [14] 廖 敏,黄昌勇,谢正苗. pH 对 Cd 在土水系统中的迁移和形态的影响 [J]. 环境科学学报,1991,19(1):81—86
- [15] Johnson B B. Effect of pH, temperature and concentration on the adsorption of cadmium on goethite [J]. *Environ Sci Tech*, 1990, 24:112—118
- [16] 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
- [17] 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
- [18] 雷 梅. 废弃物中水溶性对土壤中多氯联苯解吸行为的影响及机理 [D]. 北京:中国科学院地理科学与资源研究所,2001
- [19] Temminghoff E J, Van der Zee SEATM, F A M de Haan. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Tech*, 1997, 31(4):1109—1115
- [20] Moore T R, Souza W D, Koprivnjak J F. Control on the sorption of dissolved organic carbon by soil [J]. *Soil Science*, 1992, 154(2):120—129
- [21] Guggenberger G. Acidification effects on dissolved organic matter mobility in spruce forest ecosystems [J]. *Environment International*, 1994, 20(1):31—41
- [22] Kaiser K, Zech W. Rate of dissolved organic matter release and sorption in forest soils [J]. *Soil Science*, 1998, 163(9):714—725
- [23] Jardine P M, Weber N L, McCarthy J F. Mechanism of dissolved organic carbon adsorption on soil [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1989, 53:1378—1385