

有机质对 Cu^{2+} 在棕壤及其各粒级微团聚体中 吸附解吸特性的影响

朱宁¹, 颜丽¹, 张晓静², 王圆方¹, 关连珠^{1*}

1. 沈阳农业大学土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110161; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016

摘要: 采用平衡液吸附法和 NH_4AC 、 EDTA 溶液解吸法, 研究了有机质对 Cu^{2+} 在棕壤及其各粒级微团聚体中 ($<10\ \mu\text{m}$, $10\sim50\ \mu\text{m}$, $50\sim250\ \mu\text{m}$) 的吸附解吸过程中的影响, 为寻求有效控制土壤中 Cu^{2+} 环境行为的对策措施提供理论支撑。研究结果表明, 各粒级微团聚体中有机质对 Cu^{2+} 的吸附能力随粒级的减小而增强, 原土仅次于 $<10\ \mu\text{m}$ 微团聚体。就吸附机制而言, 去除有机质后的原土及其各粒级微团聚体在不同吸附机制控制下的吸附能力也有所变化, 表现为: 去除有机质后, 棕壤及各粒级微团聚体对 Cu^{2+} 的静电吸附能力增强, 络合吸附能力和专性吸附的能力均有所降低。分析表明, 原土及其不同粒级微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附能力及稳定性的差异, 与其重要组成成分有机质有关。

关键词: 棕壤; 有机质; 微团聚体; Cu^{2+} ; 吸附; 解吸

中图分类号: S153

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0498-04

土壤对 Cu^{2+} 的吸附与解吸是影响 Cu^{2+} 在土壤溶液中的浓度、生物有效性及其向地表和地下水迁移的重要过程。有机质是土壤中的重要组成成分, 尽管在其含量只占土壤总重量的一小部分, 但是在土壤肥力、环境保护和农业可持续发展等方面有着很重要的作用和意义。土壤微团聚体是土壤结构的基本单位, 不同粒级土壤微团聚体中有机质含量的差异, 显著影响了其对污染物的吸附-解吸特性^[1-2]。对此, 近年来国内外的一些学者已经开始给予了关心, 并出现了一些零星的报道, 但研究的对象还很局限, 机理的探讨还不够深入, 理论体系还很不成形^[3-7]。

本研究以棕壤及其不同粒级微团聚体为材料, 去除其中的有机质, 利用去除有机质前后的变化研究其对 Cu^{2+} 吸附和解吸的影响, 探讨棕壤及其不同粒级微团聚体中的重要组成成分有机质对 Cu^{2+} 吸附和解吸能力的变化, 并讨论微团聚体颗粒中有机质的吸附特性与原土吸附特性的联系与差别, 为推进土壤学中对微观尺度化学过程与环境作用的了解, 合理评估微团聚体中有机质对金属元素的保持、释放和迁移转化的影响, 防治土壤重金属污染, 改善土壤养分状况, 保护土壤资源提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为发育于黄土母质的典型棕壤, 采自辽宁沈阳天柱山。将所采土壤过 $2\ \text{mm}$ 筛, 风干备用 (BS)。通过超声波分散虹吸法, 获得供试棕壤

的 $<10\ \mu\text{m}$ 、 $10\sim50\ \mu\text{m}$ 和 $50\sim250\ \mu\text{m}$ 三种不同粒级的微团聚体(MA)。原土及微团聚体中有机质采用过氧化氢氧化法去除。去除后的土样冷冻干燥后, 磨细备用。供试原土及其各粒级微团聚体的基本性质见表 1 和表 2。

1.2 试验方法

1.2.1 Cu^{2+} 的等温吸附试验

分别对未去除有机质和已去除有机质的土样进行分析: 称取 $0.500\ \text{g}$ 样品若干份, 置于 $100\ \text{mL}$ 塑料离心管中, 分别添加系列 Cu^{2+} 浓度 ($1, 3, 5, 7, 9\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 的 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaNO}_3$ (作为支持电解质) 溶液 $50\ \text{mL}$, 液土比为 $100:1$, 恒温 ($25\ ^\circ\text{C}$) 水浴振荡 $4\ \text{h}$ 后, 恒温 ($25\ ^\circ\text{C}$) 静置平衡 $24\ \text{h}$, 离心过滤, 后用原子吸收分光光度计法 (AAS) 测定平衡液中 Cu^{2+} 的含量, 用差减法计算 Cu^{2+} 吸附量。

1.2.2 Cu^{2+} 的解吸试验

对上述过滤后残留的土样进行酒精淋洗后, 分别采用 $20\ \text{mL}$ 的 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NH}_4\text{AC}$ 溶液和 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{EDTA}$ 溶液进行解吸, 液土比为 $40:1$, 恒温 ($25\ ^\circ\text{C}$) 水浴振荡 $2\ \text{h}$, 离心, 之后测定平衡液中 Cu^{2+} 含量。其中, NH_4AC 解吸的 Cu^{2+} 被视为交换 (静电) 吸附部分, EDTA 解吸的 Cu^{2+} 包括交换吸附与络合 (螯合) 吸附部分之和, EDTA 所不能解吸的 Cu^{2+} 则被看作是专性吸附部分 (包括未知的吸附机制)^[8]。

上述吸附和解吸试验均重复 3 次。

2 结果与讨论

作者简介: 朱宁 (1980 年生), 女 (满族), 博士研究生, 研究方向为土壤生态环境。E-mail: zhuningshenyang@163.com

*通讯作者: 关连珠, 教授, 博士生导师。E-mail: yanli1958@163.com

收稿日期: 2009-02-01

表 1 供试棕壤的基本性质
Table 1 Basic properties of the tested soil

pH (H ₂ O)	有机质/(g·kg ⁻¹)	CEC/(cmol(+)·kg ⁻¹)	全氮/(g·kg ⁻¹)	有效磷/(mg·kg ⁻¹)	有效钾/(mg·kg ⁻¹)	微团聚体组成/%		
						< 10 μm	10~50 μm	50~250 μm
6.34	15.6	16.3	1.11	16.75	60.12	24.5	41.3	34.2

表 2 供试原土及其微团聚体的相关基本性质
Table 2 Related chemical properties of the tested bulk soil and its microaggregates

	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	粘粒/(g·kg ⁻¹)	有机质/(g·kg ⁻¹)	胡/富	游离氧化铁/(g·kg ⁻¹)	氧化铁活化度
BS	322.2	115	15.6	0.87	31.36	0.16
50~250 μm MA	346.6	51	3.9	0.54	9.10	0.09
10~50 μm MA	362.3	110	9.8	0.81	13.00	0.14
<10 μm MA	374.3	214	41.9	1.07	93.40	0.19

注：胡/富是指胡敏酸与富里酸的比值；氧化铁活化度是指无定形氧化铁与游离氧化铁的比值

2.1 有机质对 Cu²⁺在棕壤及其各粒级微团聚体中吸附特性的影响

图 1 为棕壤及其各级微团聚体中有机质（去除有机质前与去除有机质后吸附量的差值）对 Cu²⁺的等温吸附曲线。从中可以看出，随着原平衡液 Cu²⁺浓度的增加，原土及其各粒级微团聚体中有机质对 Cu²⁺的吸附量逐渐增大，且增大数量均表现为 <10 μm OM>BS OM>10~50 μm OM>50~250 μm OM，经检验差异均达显著水平。采用 Langmuir 方程对上述结果进行拟合（拟合参数如表 3 所示）后。可以发现，原土及其各粒级微团聚体中有机质对 Cu²⁺的等温吸附情况可以被 Langmuir 方程较好的拟合，拟合度均达显著或极显著水平（ $r = 0.911^* \sim 0.999^{**}$ ）。

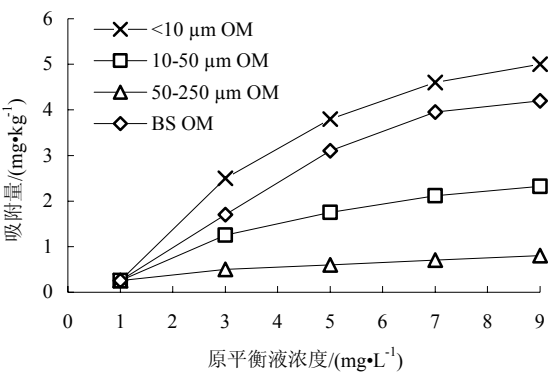


图 1 棕壤各粒级微团聚体中有机质对 Cu²⁺的等温吸附曲线
Fig. 1 Adsorption isotherm of Cu²⁺ on the organic matter in bulk earth and its microaggregates

由 Langmuir 方程的拟合参数值可知，<10 μm OM 的 S_m（最大吸附量）最大，分别为 BS OM、10~50 μm OM 和 50~250 μm OM 的 1.76 倍，2.95 倍，和 8.59 倍；其次为 BS OM，分别为 10~50 μm OM 和 50~250 μm OM 的 0.75 和 4.87 倍；再次为 10~50 μm OM，为 50~250 μm OM 的 2.91 倍。由表

表 3 原土及其各粒级微团聚体中有机质对 Cu²⁺的等温吸附 Langmuir 方程拟合参数

Table 3 Parameters of Langmuir isothermal adsorption of Cu²⁺ by the organic matter in bulk soil and its microaggregates

参数	BS OM	50~250 μm OM	10~50 μm OM	<10 μm OM
S _m	4.38	0.9	2.62	7.73
K	0.424	0.231	0.321	0.536
r	0.932**	0.999**	0.969**	0.921**

注：S_m—最大吸附量，mg·kg⁻¹，K—吸附常数，r—相关系数；
**—极显著水平(P<0.01)。

3 中的 S_m（最大吸附量）值可知，原土及其各粒级微团聚体对 Cu²⁺ 的吸附容量大小顺序为：<10 μm OM>BS OM>10~50 μm OM>50~250 μm OM（差异均达显著水平）。这样的结果可被解释为各级微团聚体中以<10 μm 微团聚体中的有机质含量最高（表 2），其次为原土，10~50 μm 和 50~250 μm 微团聚体中有机质的含量相对较低所致。此外也可解释为腐殖质在这一粒级中的富集率（即各级微团聚体中腐殖质的含量占全土腐殖质含量的比率）最大所致。以腐殖质为主的有机胶体在土壤中的含量和其他无机胶体相比虽然不高，但其性质却极为活跃，因为它带有大量的活性功能团，尤其是表面的酸性功能团的 H⁺解离后，使其带有大量的负电荷，阳离子代换量很高，因此，吸附 Cu²⁺的能力较强^[11]。而 10~50 μm 粒级微团聚体中有机质的含量和 50~250 μm 粒级微团聚体中有机质的含量较少，主要是以粉砂为主的无机矿物为主，因此对 Cu²⁺吸附作用相对较弱。此外，由 Langmuir 方程的拟合参数的 K 值也可以看出，吸附量大者，其吸附结合能也较大。

2.2 有机质对 Cu²⁺在棕壤及其各粒级微团聚体中解吸特性的影响

通过研究 Cu²⁺的解吸特性可以了解原土及其各粒级微团聚体对 Cu²⁺的吸附机制及稳定性。土壤对金属离子的吸附机制，通常包括交换（静电）吸

附、络合(螯合)吸附和专性吸附(包括其他未知的吸附机制)。NH₄AC解吸的金属离子是胶体通过离子交换所吸附的离子量,EDTA解吸的金属离子是胶体通过离子交换和络合或螯合作用吸附的离子,解吸的金属离子数量表示离子交换和络合或螯合吸附的总量。其差值即为以络合或螯合机制吸附的离子的数量,而EDTA不能解吸的部分认为是专性吸附和其他未知吸附机制吸附的离子数量,这一部分吸附量是被土壤固定的离子的数量,能够反映土壤对重金属离子的解毒能力。

本文采用NH₄AC解吸率、EDTA与NH₄AC解吸率的差值和非解吸率,来分别反映去除有机质前后棕壤及其各粒级微团聚体对Cu²⁺达到饱和吸附时的交换吸附、络合吸附和专性吸附所占的比重。其分析结果见表4。

表4 棕壤及各粒级微团聚体去除有机质前后对Cu²⁺的解吸率
Table 4 Desorption proportion of Cu²⁺ on bulk soil and its microaggregates before and after dissecting the organic matter in it %

		EDTA 解 吸率	NH ₄ AC 解吸率	EDTA 与 NH ₄ OAC 解吸率差值	非解 吸率
去有 机质 前	BS	98.50	41.88	56.62	1.50
	50~250 μm MA	99.80	86.92	12.88	0.20
	10~50 μm MA	98.00	51.15	47.85	2.00
	<10 μm MA	96.00	31.38	64.62	4.00
去有 机质 后	BS	98.80	48.68	50.12	1.20
	50~250 μm MA	99.85	89.55	10.30	0.15
	10~50 μm MA	98.40	57.17	41.23	1.60
	<10 μm MA	96.85	37.73	59.12	3.15

表4列出了棕壤及不同粒级微团聚体在去除有机质前后不同解吸剂对Cu²⁺的解吸情况。通过比较可以看出棕壤及不同粒级微团聚体去除有机质前后,不同解吸剂对Cu²⁺的解吸率存在着差异。从NH₄AC解吸的解吸率来看,去除有机质以后,棕壤及各粒级微团聚体对Cu²⁺的解吸率均有升高(差异均达显著水平),这说明有机质在棕壤及其微团聚体对Cu²⁺的静电(络合或螯合)吸附中起着一定的作用,去除有机质后,络合和螯合作用明显减弱,土壤中的粘粒比重相对增高,成为了金属离子交换吸附的主要载体^[9]。

其次,从EDTA与NH₄AC解吸率差值来看,去除有机质后,这部分解吸率均表现为降低(差异均达显著水平),证明了前述的去除有机质后络合和螯合作用明显减弱的结论。这是因为随有机质的去除,土壤有机质因为所具有的络合吸附金属离子的主要胶体物质,即羧基、酚羟基等多种官能团^[9],也随之消失。所以成为络合吸附金属离子的主要胶体物质^[9]也随之消失了。此外,也与所去除腐殖质中的胡/富里酸相比有关,胡敏酸所含的特征功能团

较多,溶解度较低,络合吸附金属离子的能力及稳定性均较强,所以所去除的有机质中胡/富比大者的当有机质被去除后,土壤络合吸附的能力降低越大。

最后,棕壤及其各粒级微团聚体对Cu²⁺的非解吸率在去除有机质后也表现为降低(差异均达显著水平)。产生这种结果的主要原因是原土及其各粒级微团聚体中的胶体表面具有许多单基、双基的配合物,在吸附金属离子的过程中提供了一些基团供金属离子占用,能够达到固定金属离子的效果,难于为植物吸收,是专性吸附金属离子的主要载体^[10]。

3 结语

通过对棕壤及其各粒级微团聚体有机质对Cu²⁺吸附解吸特性的研究表明:原土及其各粒级微团聚体中有机质对Cu²⁺的吸附能力大小顺序为:<10 μm OM>BS OM>10~50 μm OM>50~250 μm OM。分析认为,有机质含量的差异是造成这种差异的决定性因素。Cu²⁺的解吸试验结果表明,在去除有机质以后,棕壤及其各粒级微团聚体对Cu²⁺解吸的能力有一定变化:NH₄AC解吸Cu²⁺的能力有所增强,说明有机质的去除增强了棕壤及其微团聚体的静电吸附Cu²⁺的能力;而在去除有机质后,EDTA与NH₄AC解吸率的差值有所降低,说明有机质的存在增强了棕壤及其微团聚体对Cu²⁺的络合能力;去除有机质后,非解吸率也有所降低,说明有机质在棕壤及其微团聚体对Cu²⁺的专性吸附中也存在也一定的作用,有机质可减缓或减轻Cu²⁺的生态毒性。

综上可知,在农业生产中,既要考虑外源铜进入土壤后的生态毒性,又要充分注意其生物有效性。为了使其尽量平衡,采取有效措施保持适当的大小微团聚体组成比例是实现目标的主要途径。

参考文献:

- [1] 关连珠,张伯泉,颜丽.不同肥力黑土、棕壤微团聚体组成及其胶结物质的研究[J].土壤学报,1991,28(3):260-266.
GUAN Lianzhu, ZHANG Baiquan, YAN Li. Composition of micro-aggregate and cementing substances in black soils and brown forest soils with different fertility levels[J]. Acta Pedologica Sinica, 1991, 28(3): 260-266.
- [2] 关连珠,张伯泉,颜丽.不同肥力黑土、棕壤各级微团聚体中胶结物质的组成及其特性[J].沈阳农业大学学报,1991,22(1):55-60.
GUAN Lianzhu, ZHANG Boquan, YAN Li. Composition and specificity of cementing substances in the microaggregates of black soils and brown forest soils with different fertility levels[J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 1991, 22(1): 55-60.
- [3] 朱宁,颜丽,梁晶,等.棕壤及其各粒级微团聚体对Cu²⁺吸附解吸特性的研究[J].土壤通报,2006,37(1):92-95.

- ZHU Ning, YAN Li, LIANG Jing, et al. Analysis of adsorption-desorption of Cu^{2+} on brown earth and its particle fractions of microaggregates[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37(1): 92-95.
- [4] 董长勋, 潘根兴, 陆建虎, 等. 黄泥土微团聚体颗粒组对 Cu^{2+} 吸附与解吸研究[J]. 生态环境, 2006, 15(5): 988-992.
- DONG Changxun, PAN Genxing, LU Jianhu, et al. Adsorption and desorption of Cu^{2+} by bulk samples and size fractions of micro-Aggregates of a paddy soil (Huangnitu) from Tai Lake region, China[J]. Ecology and Environment, 2006, 15(5): 988-992.
- [5] 李秀华, 倪进治, 骆永明. 土壤不同粒径组分对非的吸附解吸行为的研究[J]. 土壤, 2006, 38(5): 584-590.
- LI Xiuhua, NI Jinzhi, LUO Yongming. Sorption and desorption of phenanthrene by soil different particle-size separates[J]. Soils, 38(5): 584-590.
- [6] DUCAROUIR J, LAMY I. Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fraction after physical dispersion treatment[J]. Analyst, 1995, 120: 741-745.
- [7] WILCK W, KRETASCHMAR S. Bundt metal concentration in aggregate interiors exteriors whole aggregates and bulk of Costa Rican soils [J]. Analyst, 1999, 63: 1244-1249.
- [8] 戴树桂. 环境化学[M]. 高等教育出版社, 1990: 229.
- DAI Shugui. Environmental Chemistry[M]. Higher Education Press, 1990: 229.
- [9] 熊毅. 土壤胶体[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- XIONG Yi. Soil Colloid[M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [10] SEBASTIEN S, CARMEN E M, MURRAY M. Adsorption of free lead (Pb^{2+}) by pedogenic oxides, ferrihydrite and leaf compost[J]. Soil Sci Soc Am J, 2000, 64: 595-599.
- [11] MCBRIDE M. Copper (II) activity in aged suspensions of goethite and organic matter[J]. Soil Sci Soc Am J, 1998, 62: 1542-1548.

Characteristics of adsorption-desorption of Cu^{2+} by organic matter in bulk earth and its microaggregates

Zhu Ning¹, Yan Li¹, Zhang Xiaojing², Wang Yuanfang, Guan Lianzhu^{1*}

1. College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China;

2. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: Characteristics of adsorption-desorption of Cu^{2+} by ultrasonic dispersion and organic matter in bulk brown earth sample (BS) and several different particle size ($<10\ \mu\text{m}$, $10\sim50\ \mu\text{m}$ and $50\sim250\ \mu\text{m}$) microaggregate fractions (MA) extracted from it were investigated, by the methods of equilibrium adsorption and desorption by NH_4AC and EDTA solution respectively, with the purpose of providing scientific basis for effectively controlling Cu environmental behavior in soils. The results showed that, adsorption capacities of Cu^{2+} by the three studied microaggregate fractions followed the order of $<10\ \mu\text{m}\ \text{OM}>\text{BS}>10\sim50\ \mu\text{m}\ \text{OM}>50\sim250\ \mu\text{m}\ \text{OM}$. and that there were significant difference in adsorption quantity controlled by different adsorption mechanism of Cu^{2+} among tested bulk soil and its microaggregate fractions: Electrostatic adsorption capacity of the soil improved after dissecting the organic matter, but the complex and specific adsorption reduced. The analysis showed that adsorption capacity and mechanism of Cu^{2+} by bulk soil and its microaggregate fractions were closely related to the important component organic matter.

Key words: Bulk earth; organic matter; microaggregate; Cu; adsorption; desorption; particle size