

土壤中水溶性有机碳与铜的相互影响¹⁾

曹 军 李本纲 徐福留 陶 澍

(地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京大学城市与环境学系, 北京, 100871)

林健枝

(香港中文大学地理系)

摘 要

通过向土壤溶液中加入 Cu^{2+} 和可溶性有机碳 (DOC), 研究它们之间的相互作用。结果发现, 加入铜可以显著改变土壤水溶性有机碳 (WSOC) 的吸着平衡, 并降低了其水溶性。影响程度在 $0.8\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\text{Cu}$ 以下随铜浓度的增加而增加。加入 $0.5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 铜的土壤中 WSOC 含量从 $0.27\text{mg C}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $0.047\text{mg C}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸着系数从 $6.6\times 10^{-3}\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $3.3\times 10^{-3}\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$ 。另一方面, 用 Freundlich 方程描述铜离子在土壤中的吸附行为 (液相浓度单位取 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, 固相浓度取 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 土), $k=9.1\times 10^{-3}$; $n=3.40$ 。加入 DOC 后, $k=9.2\times 10^{-3}$; $n=3.66$, 没有明显改变土壤对铜的吸附性能。加入不同浓度的 DOC, 结果仍说明该浓度范围内 DOC ($<8\text{mg C}\cdot\text{l}^{-1}$) 的加入没有明显改变土壤对铜的吸附性能。

关键词: 铜, 土壤, 水溶性有机碳。

铜离子在土壤溶液中的有效浓度取决于其在土壤中的溶解沉淀、络合解离、吸附解吸平衡等一系列化学过程。由于铜离子半径小, 具有较强的极化力和显著的变形性, 易与土壤溶液中的无机/有机配位体形成络合物^[1]。关于铜与天然有机物的相互作用已有大量报道^[2-6]。

作为土壤有机质中最活跃的组分, 土壤水溶性有机碳 (WSOC) 与金属相互作用, 可以在相当程度上改变金属的迁移活性和生物有效性^[7,8]。WSOC 指自然状态下能由土壤固相进入水相且分子粒径小于 $0.45\mu\text{m}$ 的有机组分^[9], 是一系列分子量大小不同而结构相似的混合物, 主要官能团为羧基和酚羟基^[10]。一般认为, WSOC 与其他外源可溶性有机物解吸进入土壤溶液后, 可通过与重金属的络合作用使更多重金属存在于土壤溶液中, 促进其在土壤中的移动, 从而对土壤底层和地下水造成潜在威胁^[7,8]。但应注意到, 上述络合作用与土壤胶体对金属离子的吸附作用是同时存在的。土壤中非可溶性有机物的含量与可溶性有机物相比占有绝对优势, 如果金属离子同时被土壤颗粒中非可溶性有机物所吸附, 将大大削减上述共迁移现象的发生^[7]。

本研究以香港地区赤红壤为例, 探讨了铜与 WSOC 在土壤中的相互作用。实验证明, 加入铜可以显著改变土壤水溶性有机碳的吸着平衡, 并降低了其水溶性。

1) 香港中文大学联合书院访问学人计划及国家杰出青年基金 (49525102) 资助。

1 实验部分

1.1 样品采集

赤红壤样品采自香港地区新娘潭郊野公园表土层(0—10cm), 自然风干后人工拣除草根, 过 2mm 土筛. 前处理后土壤样品的的基本理化性质见表 1.

表 1 土壤样品基本理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the soil

密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 比重瓶法 ^[2]	吸湿水/% 烘干法 ^[2]	pH_w 1:1 水浸提液	粒度分布/%(简易比重计法) ^[12]					WSOC 含量 ($\text{mgC}\cdot\text{g}^{-1}$) 多水土比法 ^[10]
			> 0.05	0.01—0.05	0.005—0.01	0.005—0.001	< 0.001	
2.55	11.71	4.25	72	5	4	9	10	0.27

1.2 吸附实验

实验采取批处理方法, 分别在不同质量的风干土样中, 加入不同浓度的可溶性有机碳(DOC)与硝酸铜溶液(加入之后液相最终浓度见表 2), 振荡 24h 后离心 15min ($6000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$), 取上层清液, 通过 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜, 测定溶液的可溶性有机碳含量(DOC)和铜离子总量 Cu. 具体条件设计见表 2.

表 2 实验条件设计

Table 2 Experimental conditions

实验	土壤/g	溶液/ml	Cu/ $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$	DOC/ $\text{mg C}\cdot\text{l}^{-1}$	测定项目
1	0,3,6,9,12,15	50	0	0	DOC
2	0,3,6,9,12,15	50	0.5	0	DOC, 总 Cu
3	5	50	0,0.1,0.2,0.4,0.8,1.5	0	DOC, 总 Cu
4	5	50	0,0.1,0.2,0.4,0.8,1.5	4	DOC, 总 Cu
5	5	50	0.5	0,1.6,3.2,4.8,6.4,8.0	DOC, 总 Cu

1.3 样品测定

样品中总铜含量测量用 spectrAA300, DOC 的测量用 SHIMADZU TOC-5000A.

2 结果与讨论

2.1 铜对 WSOC 含量和吸着系数的影响

实验 1 中, 假定土壤中水溶性有机碳在固相与液相之间的分配比例为常数, 采用多水土比法^[10]测定土样 WSOC 吸着系数(即固相浓度与液相浓度的比值) k_s 和土壤中的初始含量 C_0 . 结果如图 1 所示. 拟合结果为 $k_s = 6.6 \times 10^{-3} \text{l}\cdot\text{g}^{-1}$; $C_0 = 0.27 \text{mg C}\cdot\text{g}^{-1}$. 有关研究表明, 中国东南部地区红壤与砖红壤的 WSOC 含量在 $0.009\text{—}0.48827 \text{mg C}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 吸着系数在 $0.0014\text{—}0.0088 \text{l}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间^[12], 本实验的结果与之吻合, 具有一定的可信度.

实验 2 用 $0.5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的硝酸铜溶液代替蒸馏水重复上述实验, k_s 降至 $3.3 \times 10^{-3}\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$, WSOC 含量降至 $0.047\text{mgC}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 1). 文献报道, 粘土矿物表面因带负电而排斥有机阴离子, 但当高价阳离子 (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} 等) 存在时, 可以通过“桥接”作用连接粘土矿物表面与有机物羧基、酚羟基等功能团^[11], 从而促进两者的结合. 在本例中, 铜离子不仅能在粘土矿物与 WSOC 功能团之间起连接作用, 由于铜与土壤固相有机物的强亲和作用, 还可连接土壤颗粒表面有机功能团与 WSOC, 形成“土壤颗粒表面-Cu-WSOC”链. 大量 WSOC 通过“桥接”作用紧密结合在土壤颗粒表面, 难以解吸至土壤溶液, 导致 WSOC 初始含量测定结果下降. 未参与“桥接”的 WSOC 可能为与吸附剂亲和性较低的组分, 因此, 实测吸着系数随之降低. 上述结果也可能由于铜离子桥接作用的存在使得 WSOC 解吸速率下降, 反应尚未到达平衡所致.

2.2 铜离子加入量对 WSOC 解吸量的影响

为进一步了解铜离子加入量对 WSOC 解吸的影响, 实验 3 在同样质量土样中加入不同浓度的硝酸铜溶液, 测定平衡溶液的 DOC 含量. 实验结果 (图 2) 表明, 随铜离子加入量的增加, WSOC 的解吸量在初期明显降低, 但逐渐趋于平缓. 实验 4 在样品中加入一定浓度 DOC ($4\text{mg C}\cdot\text{l}^{-1}$) 后重复上述实验, 相应样点上的 WSOC 解吸量有所增加, 变化趋势与未另加 DOC 的结果相同 (图 2). 该结果再次证实铜离子可能通过“桥接”作用导致 WSOC 可解吸量的减少和吸着系数的降低. 由于土壤颗粒表面可形成“桥接”的络合位有限, 铜离子浓度增加到一定程度 (本实验中为 $0.8\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) 后趋向饱和, “桥接”作用达到极限.

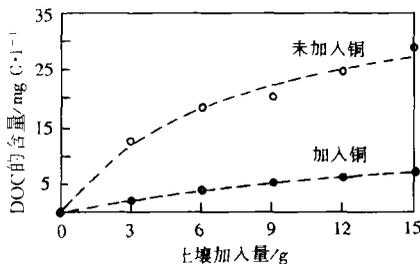


图 1 加入铜离子对土壤 WSOC 吸着系数与初始含量的影响

Fig. 1 The variation of k_s and C_0 after Cu^{2+} was added

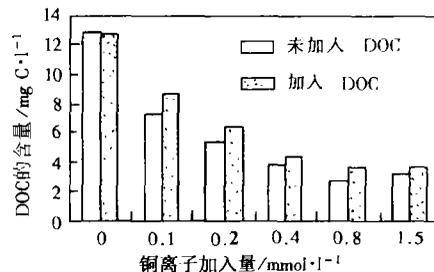


图 2 不同铜离子加入量条件下液相 DOC 含量的变化

Fig. 2 Effect of Cu concentration on DOC content in soil solution

2.3 溶解态有机碳 (DOC) 的加入对土壤中铜离子吸附行为的影响

实验 3 和实验 4 在测定平衡后 WSOC 解吸量的同时测定总铜浓度, 根据加入铜总量与平衡溶液铜含量的差额估算吸附态铜的含量, 用 Freundlich 方程描述不同条件下铜离子在土壤中的吸附行为 (液相浓度单位取 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, 固相浓度取 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 土), 计算结果分别为 $k = 9.1 \times 10^{-3}$; $n = 3.40$ (未加入 DOC) 和 $k = 9.2 \times 10^{-3}$; $n = 3.66$ (加入 DOC), 二者差别很小 (图 3). 有关文献报道, 土壤溶液中的可溶性有机物质 (DOM) 可与金属离子络合并发生共迁移, 促进金属离子在土壤剖面的移动^[7,8]. 但前提为金属

离子与 DOM 的反应是不可逆的, 如果金属离子同时和非可移动性的有机物质 (IMOM) 发生反应, 由于土壤中 IMOM 远多于 DOM, 在与重金属结合量上占有绝对的优势, 不会发生上述共迁移现象^[8].

本研究结果证实了上述理论, 且表明 DOC 的加入不仅未促进吸附在土壤颗粒上铜离子的解吸, 反而使溶液中的铜离子浓度略有下降. 这可能与 DOC 的加入浓度有关, 实验中加入的 DOC 浓度较低 ($4\text{mg C}\cdot\text{l}^{-1}$), 此时由于上述“桥接”作用, 大部分铜离子以“桥”的形式连接土壤颗粒表面与 DOC 之间, 而非经络合态形式与游离的 DOC 络合, 存在于溶液中, 因此, 不会造成溶液中铜离子的显著上升. 根据上述实验结论, 在有铜离子存在的条件下, 加入 DOC 后导致吸着系数上升, 有更多的 DOC 通过“桥接”作用吸附到土壤颗粒表面, 由此消耗一部分游离铜离子, 导致溶液中的铜离子浓度反而略有下降.

2.4 DOC 加入量对铜离子吸附作用的影响

实验 5 中同时测定反应平衡后溶液中总铜的浓度, 结果表明, 由于 DOC 的加入, 尽管反应平衡后溶液中 DOC 含量明显上升, 总铜含量并未因所加入 DOC 与铜离子发生络合作用呈上升趋势, 而大体保持恒定 (图 4). 这与上述结论是一致的. 其原因仍在于桥接作用的存在, DOC 的加入浓度 (最高为 $8\text{mg C}\cdot\text{l}^{-1}$) 尚不足以导致平衡显著向大量在水相聚集的方向移动.

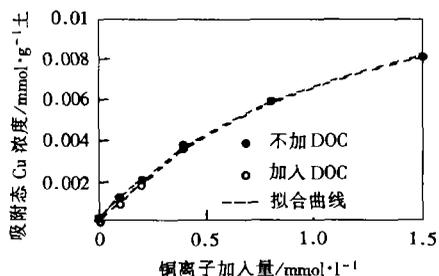


图 3 DOC 的加入对铜离子吸附的影响

Fig. 3 Effect of addition of DOC on the sorption of Cu in soil

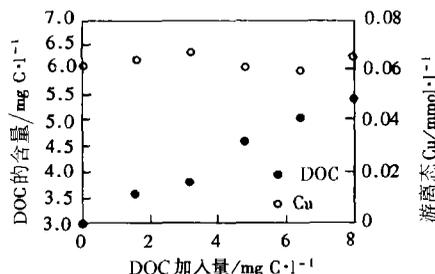


图 4 DOC 加入量对土壤溶液中 DOC 和游离态铜的影响

Fig. 4 Effect of the amount of DOC added on the DOC and free Cu content in soil solution

3 结论

采自香港地区新娘潭赤红壤样品的 WSOC 含量和吸着系数分别为 $0.27\text{mg C}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $6.6\times 10^{-3}\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$, 加入铜离子后两者均明显下降 ($k_s = 3.3\times 10^{-3}\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$; $C_o = 0.047\text{mg C}\cdot\text{g}^{-1}$). 随着铜离子加入浓度的升高, WSOC 的解吸量呈明显下降趋势, 当浓度升至 $0.8\text{mmole}\cdot\text{l}^{-1}$ 后, WSOC 解吸量趋于恒定. 该土壤对铜的吸附行为可用 Freundlich 方程描述, 吸附常数 $k = 0.0091$, $n = 3.4$. 加入不同浓度的 DOC 后, 土壤对铜离子的吸附作用未发生明显变化 ($k = 0.0092$, $n = 3.66$).

参 考 文 献

- [1] 何振立主编, 污染及有益元素的土壤化学平衡. 中国环境科学出版社, 1998
- [2] Cabaniss S E, Shuman M S. Copper Binding by Dissolved Organic Matter. I. Suwannee River Fulvic Acid Equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta GCACAK*, 1988, **52** (1) :85—193
- [3] Petrovic M, Kastelan-Macan M, Horvat A J M, Interactive Sorption of Metal Ions and Humic Acids onto Mineral Particles. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1999, **111** (1) :41—56
- [4] Benedetti M F, Milne C J, Kinniburgh D G et al., Metal Ion Binding to Humic Substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29** (2) :446—457
- [5] Jarvis S C. Copper Sorption by Soils at Low Concentrations and Relation to Uptake by Plants. *Journal of Soil Science*, 1981, **32** (2) :257—269
- [6] Wu J, Laird D A, Thompson M L, Sorption and Desorption of Copper on Soil Clay Components. *Journal of Environmental Quality*, 1999, **28** (1) :334—338
- [7] Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Ed. by Piccolo A, Elsevier Science B V, 1996
- [8] 张敬锁, 李花粉, 衣纯真等, 有机酸对活化土壤中镉和小麦吸收镉的影响. 土壤学报, 1999, **36** (1) :61—66
- [9] Tao S, Lin B, Water Soluble Organic Matter in Soil and Sediment. *Water Research*, 2000, **34**:1751—1755
- [10] Stevenson F J, Humus Chemistry. John Willy & Sons, Inc., U A S, 1994
- [11] 中国科学院南京土壤研究所土壤物理研究室编, 土壤物理性质测定法. 北京: 科学出版社, 1978
- [12] 张甲坤, 陶澍, 曹军, 中国东部土壤水溶性有机物含量与地域分异, 土壤学报, 2001, **38** (8) :308—314

2000年12月26日收到.

INTERACTION OF WSOC AND CU IN SOIL

Cao Jun Li Bengang Xu Fuliu Tao Shu

(Laboratory of Earth Surface Processes, Department of Urban and Environmental Science, Peking University, Beijing, 100871)

Lam K C

(Department of Geography, The Chinese University of Hongkong)

ABSTRACT

Adsorption of copper and WSOC by soil was influenced by addition of copper or DOC. The sorption balance of WSOC was obviously changed following copper addition, especially when the concentration of copper was below $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{Cu}$. With adding $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{Cu}$, the content of WSOC decreased from $0.27 \text{ mgC} \cdot \text{g}^{-1}$ to $0.047 \text{ mgC} \cdot \text{g}^{-1}$, and the adsorption coefficient reduced from $6.6 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{g}^{-1}$ to $3.3 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{g}^{-1}$. The addition of different content of DOC would not affect the sorption of copper by soil.

Keywords: Cu^{2+} , soil, WSOC.