

# 水溶性有机物在土壤中的吸附及对 Cu 沉淀的抑制作用

王艮梅<sup>1</sup>, 周立祥<sup>1\*</sup>, 黄焕忠<sup>2</sup>

(1. 南京农业大学资源与环境学院, 南京 210095; 2. 香港浸会大学生物系, 香港九龙塘)

**摘要:** 通过室内序批试验研究了来自绿肥(GM)和猪粪(PM)的水溶性有机物(DOM)在潮土和红壤中的吸附行为以及来自绿肥和猪粪堆肥(PMC)的DOM对Cu在高pH下沉淀的影响。结果表明, 当没有外源DOM加入时, 潮土、红壤中存在DOM的净释放, 分别为33.58mg·L<sup>-1</sup>和17.17mg·L<sup>-1</sup>。随外源DOM加入量的增加土壤净释放量减小, 存在土壤对DOM的吸附作用。与绿肥DOM相比, 土壤对猪粪DOM的吸附能力更强,  $m$ 、 $K_d$ 分别为0.4241、2.946(红壤), 0.2846、1.58(潮土), 比绿肥分别高出32.9%、57.1%(红壤), 67%、93.7%(潮土)。红壤由于Fe、Al、Mn等氧化物含量较高及低pH值, 使其对DOM的亲和力比潮土强。试验结果还表明绿肥和猪粪堆肥DOM能够明显地抑制Cu的沉淀, 在pH6~10范围内效果明显, 其中Cu的沉淀率分别降低了43.6%(Cu+GM), 22.6%(Cu+PMc)。

**关键词:** 水溶性有机物; 土壤; 吸附; Cu; 沉淀; pH

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)04-0754-06

## Adsorption of Dissolved Organic Matter in Soil and Dissolved Organic Matter Effect on the Copper Precipitation in High pH Range

WANG Genmei<sup>1</sup>, ZHOU Lixiang<sup>1</sup>, WONG J W C<sup>2</sup>

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Department of Biology, Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong, Hong Kong, China)

**Abstract:** Batch experiments were performed to study the dissolved organic matter (DOM) derived from green manure and pig manure sorption in acidic and calcareous soils and the effect of DOM derived from green manure and pig manure compost on the precipitation of copper at different pH in solution. The results showed that there was a significant net release of dissolved organic carbon (DOC) in soil (33.58mg·L<sup>-1</sup> for calcareous soil and 17.17mg·L<sup>-1</sup> for acidic soil) when a DOC-free solution was added. As the amount of added DOC increased, the release of DOC from soils decreased. This indicates that parts of the added DOC were sorbed by the soil material and this effect was influenced by DOM's properties and soil properties. In this experiment the initial mass (IM) isotherm was used to describe the DOM sorption in soil which has been shown to be a useful tool for describing the sorption of DOC in soils because it takes into consideration the release of indigenous DOM from soil. As compared to green manure DOM, pig manure DOM had high  $m$  and  $K_d$  values, which indicated that it had a higher affinity with soil. As compared to that of green manure DOM, the  $m$  and  $K_d$  values are 0.4241, 2.946 in acidic soil and 0.2846, 1.58 in calcareous soil, respectively. What's more, the results also indicated that the acidic soil with higher Fe oxide and Al oxide content exhibited much higher DOC adsorption ability than calcareous soil rich in 2:1 minerals. In this experiment, green manure and pig manure compost DOM were selected to investigate the effects of DOM on the precipitation dissolution behavior of copper at different pH. It can be found that DOM can inhibit the copper precipitation especially at high pH range because of the formation of DOM-Cu complex. From pH 6 to pH 10, as compared to the control treatment with no DOM added, the precipitation rate average decreased by 43.6% for the treatment with green manure DOM added and 22.65% for the treatment with pig manure compost DOM.

**Key words:** dissolved organic matter; soil; adsorption; copper; precipitation; pH

水溶性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)作为环境中许多有机、无机污染物的迁移“载体”或“配位体”, 其自身在环境中的行为直接影响这些污染物在环境中的毒性。通常认为, DOM中移动性强的组分能够提高污染物在介质中的迁移能力<sup>[1]</sup>。反之, 如果DOM在迁移过程中易被介质吸附固定, 则可为污染物提供吸附位点, 从而降低了与其相结合的污染物的迁移性或活性<sup>[2]</sup>。DOM本身会

被土壤吸附, 其吸附机制包括离子吸附、配位体交换、阳离子键桥和物理吸附等一系列机制。土壤对DOM的这种吸附作用与DOM的组成和性质有关

收稿日期: 2005-01-01; 修订日期: 2005-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(40571073); 香港研究资助局项目(HKBU 2062/02M)

作者简介: 王艮梅(1976~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境污染化学。

\* 通讯联系人, lzhou@njau.edu.cn

(官能团组成, 分子量组成以及亲水、疏水性等), 也与土壤本身的性质有关(矿物组成、粘粒含量, 有机物含量, 溶液的离子强度以及土壤 pH 等). Kaiser 和 Zech 研究发现, Fe、Al 氧化物或氢氧化物对 DOM 中亲水、疏水组分都有较强的吸附能力, 尤其是对疏水性组分的吸附能力更强<sup>[3]</sup>.

DOM 在土壤中的吸附行为对重金属和一些有机污染物在环境中的迁移转化等行为会产生一定的影响. 有研究显示, DOM 中低分子量组分以及亲水性组分在土壤中的移动性较大, 不易被吸附, 而且这些组分对重金属具有特别强的络合能力<sup>[4~6]</sup>. 一般情况下, DOM 可以通过与重金属形成可溶性的配合物而抑制重金属的沉淀, 但某些大分子的 DOM 尤其是一些含硫类物质也可能与金属形成难溶性的配合物而促进重金属的沉淀. Zhou 研究发现, DOM 能够明显地降低土壤对 Cu 的吸附作用<sup>[7]</sup>, 且受 DOM 来源和土壤性质的影响. 不同来源地 DOM 对重金属的作用能力不同, 在不同土壤上的作用也不同, 其作用的机理如何, DOM 对重金属的活化是否是由于

DOM 加入体系后降低了重金属氢氧化物的沉淀, 还是由于 DOM 与金属形成金属-有机络合物而导致金属活性的提高, 这些都需要进一步深入研究. 因此, 本文分别研究 DOM 自身在土壤中的吸附行为以及 DOM 在纯化学体系中对重金属沉淀的影响, 以期进一步从机理上阐明 DOM 对重金属在介质中的环境行为的影响, 以及进行污染风险评估提供科学的依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤和有机物料

供试土壤分别为第四纪红土红壤(采自湖南永州)表层农田土壤和石灰性潮土(采自江苏盐城射阳)表层农田土壤, 2 种土壤风干磨细过 20 目筛后备用. 供试有机物料分别为绿肥(采自江苏句容农科所苗期蚕豆(*Vicia faba* L.)的地上部)和猪粪(采自南京农业大学校猪场), 2 种有机物料风干后用不锈钢粉碎机粉碎并贮存备用. 供试土壤及有机物料的基本性质见表 1.

表 1 供试物料的基本性状

Table 1 Physicochemical properties of the selected soils and organic matters

项目	pH (H <sub>2</sub> O)	DOC(C) / mg•kg <sup>-1</sup>	有机质 / g•kg <sup>-1</sup>	全氮 / g•kg <sup>-1</sup>	全磷 / g•kg <sup>-1</sup>	粘粒含量(< 0.01mm) / g•kg <sup>-1</sup>	CEC / cmol•kg <sup>-1</sup>	总 Cu / mg•kg <sup>-1</sup>	水溶性 Cu / mg•kg <sup>-1</sup>
红壤	5.61	30.4	10.2	1.93	0.90	360	8.86	42.3	0.40
潮土	7.29	35.8	11.3	1.72	0.80	150	12.5	37.7	0.41
猪粪	7.99	14 740	228.0	16.1	16.4	—	—	635	43.2
绿肥	5.69	136 920	432.0	31.8	2.9	—	—	29	3.6

### 1.2 供试 DOM 的制备

按照有机物料: 双蒸水 = 1: 40 的固液比在 200r/min 的水平振荡机上恒温(22 °C)振荡 16h 后, 在 12 000 r/min 的高速离心机(BECKMAN AVANTI J-25I)上低温(4 °C)离心 20min, 上清液过

0.45 μm 的滤膜<sup>[7]</sup>, 滤液在 4 °C 条件下贮存备用(不超过 1 周), 取部分滤液分析其亲水-疏水组分<sup>[8]</sup>、分子质量组成、pH 值及水溶性 Cu 含量. 滤液的基本性质测定结果见表 2.

### 1.3 试验处理设计及实施过程

表 2 供试 DOM 的基本性质

Table 2 Fundamental properties of DOM derived from green manure and pig manure

DOM 来源	亲水性/%	疏水性/%	低分子量(< 1 000)/%	pH(H <sub>2</sub> O)	水溶性 Cu/mg•L <sup>-1</sup>
绿肥	72.27	27.73	90	5.69	0.09
猪粪	54.02	45.98	76	7.99	1
猪粪堆肥	46.33	53.67	30.95	7.35	0.36

#### 1.3.1 DOM 在土壤中的吸附试验

称取过 20 目的土样(红壤、潮土)5.00g 若干份于 50mL 塑料瓶中, 按照 1:4 的固液比加入不同浓度(以 DOC 计)的 DOM 溶液 20mL(0.50、1.00、1.50、

2.00、3.00、4.00、8.00 mg•L<sup>-1</sup>), 溶液中含有 2 mmol•L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>(微生物活动抑制剂), 用 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH, 红壤调至 5.61, 潮土调至 7.29. 然后于恒温(22 °C)条件下转速为 200r/min

的水平振荡机上振荡2h后(根据预备试验确定,2h时DOM达到吸附平衡),在12000r/min高速离心机低温(4℃)离心20min,0.45μm滤膜抽滤,TOC仪(TOC-5000A,Shimadzu)测定滤液水溶性有机碳DOC.

### 1.3.2 DOM在土壤中吸附状况的评价方法

DOM在土壤中吸附状况采用“原始质量吸附等温线”方程(Initial Mass Approach,以下简称“IM方程”)来评价<sup>[6]</sup>:

$$RE = m X_i - b$$

式中,RE=土壤吸持的DOC(mg·L<sup>-1</sup>);m=回归系数(衡量DOC对土壤的亲和力);b=截距(无DOC加入时土壤释放的DOC量,mg·L<sup>-1</sup>);X<sub>i</sub>=土壤溶液中初始DOC的含量(mg·L<sup>-1</sup>).

根据m值还可计算DOM在土壤中的分配系数K<sub>d</sub>(衡量DOM对土壤的亲和力).

$$K_d = \frac{m}{(1-m)} \times \frac{\text{溶液体积}}{\text{土样重量}}$$

### 1.3.3 DOM对铜沉淀的影响

本试验共设计5种处理,分别为CuCl<sub>2</sub>溶液中加入绿肥DOM溶液(Cu+GM),CuCl<sub>2</sub>溶液中加入猪粪堆肥DOM溶液(Cu+PM C),溶液中只含有Cu的对照处理(Cu),溶液中只含有DOM的处理(GM和PMC).每种处理设计2个重复.

取一定量的CuCl<sub>2</sub>溶液于50mL塑料瓶中,向溶液中加入NaN<sub>3</sub>和DOC溶液并用KNO<sub>3</sub>调节溶液的离子强度为0.01 mol·L<sup>-1</sup>,使溶液中最终含初始Cu<sup>2+</sup>,NaN<sub>3</sub>和DOC的浓度分别为100mg·L<sup>-1</sup>,2 mmol·L<sup>-1</sup>和100mg·L<sup>-1</sup>,同时设计对照处理(溶液中不加DOM溶液).另取一部分绿肥和猪粪堆肥的DOM溶液,使其NaN<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>和DOM浓度分别为2 mmol·L<sup>-1</sup>、0.01 mol·L<sup>-1</sup>和100mg·L<sup>-1</sup>.然后用适量的NaOH和HCl调节这些溶液的pH值,使溶液的最终pH值为2,4,5,6,8,10.然后将溶液于200r/min的摇床上振荡2h后,离心(转速为12000r/min)10min,用0.45μm滤膜过滤,滤液中Cu用火焰原子吸收分光光度计(VARIAN,Spectra-220FS)测定,Cu<sup>2+</sup>用Cu<sup>2+</sup>电极(Thermo ORION<sup>®</sup>,Comb redox electrode, Model 920A)测定,DOC用TOC仪(TOC-5000A,Shimadzu)测定.

Cu沉淀率(%)=

$$\frac{\text{溶液中初始总Cu含量} - \text{溶液最终总Cu含量}}{\text{溶液中初始总Cu含量}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 DOM在土壤中的吸附行为

DOM在土壤中的吸附行为直接影响其对环境中污染元素的迁移、转化与最终归宿.图1和表3分别为不同来源的DOM在土壤中的吸附等温线及其参数<sup>[9]</sup>.IM方程不仅考虑了外源加入的DOM在土壤中的吸附状况,同时还考虑了土壤本身DOC的释放情况,因此,比较理想地描述了外源加入的DOM在土壤中的吸附行为<sup>[10,11]</sup>.从图1可以看出,当土壤中没有外源DOM加入时,土壤中存在DOM的净释放.其中潮土、红壤分别为33.58mg·L<sup>-1</sup>和17.17mg·L<sup>-1</sup>.随着DOM加入量的增加,土壤释放的DOM量减少,这表明土壤对外源加入的DOM存在吸附作用.

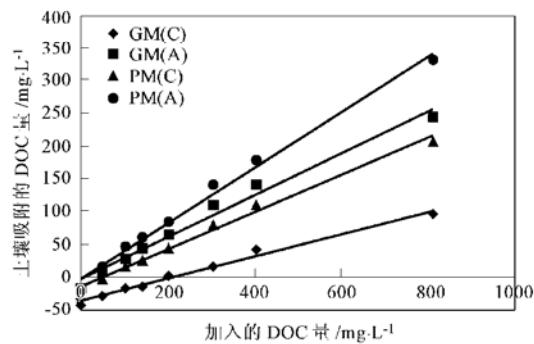


图1 不同来源的DOM在红壤和潮土中的吸附等温线

Fig. 1 Initial mass isotherms of DOM derived from green manure(GM) and pig manure(PM) in acidic soil(A) and calcareous soil(C) at 22℃ with an equilibrium time of 2h

不同来源的DOM在潮土和红壤上的吸附行为差异较大.潮土上,当外源加入的绿肥DOM为150mg·L<sup>-1</sup>时,土壤仍存在DOM的净释放,而加入猪粪DOM仅为50mg·L<sup>-1</sup>时,土壤基本不存在DOM的净释放.而在红壤上2种DOM的吸附状况与潮土上的差别很大.当加入的DOM均为50mg·L<sup>-1</sup>时,土壤对DOM都存在吸附作用.由此可见,红壤对外源加入DOM的吸附作用明显比潮土对DOM的吸附作用强,且同种土壤对猪粪DOM的吸附作用大于对绿肥DOM的吸附作用.

根据IM方程计算的m和K<sub>d</sub>值更能定量地说明DOM的吸附状况.从表3可以看出,同种DOM在红壤上的m和K<sub>d</sub>值都大于在潮土上的值,红壤上m,K<sub>d</sub>分别比潮土高出90%、128%(绿肥)和50%、85%(猪粪).也就是说,DOM与红壤的亲和力大于与潮土的亲和力.有研究表明土壤有机碳含量、

可提取性铝含量、粘粒含量以及电荷种类与密度等与 DOM 的吸附有密切的关系<sup>[3, 10]</sup>。由于红壤中的 Fe-Al 氧化物和氢氧化物等含量较高且 pH 值较低, 土壤的正电荷密度较高, 而 DOM 通常带负电荷, 因此, 这类土壤(如红土、砖红壤和赤红壤等)则有利于对 DOM 的吸附; 而负电荷密度较高的土壤(如含 2:1型矿物较多的土壤: 石灰性潮土)对 DOM 的吸附则较弱。Jardine 等报道, 土壤吸附的 DOM 约有 50%~70% 被铁铝氧化物和氢氧化物所吸附<sup>[2]</sup>。Liang 研究指出, 随着土壤粘粒含量、有机质含量和表面积的增加, 土壤对 DOC 的吸附能力增强<sup>[6]</sup>。

表 3 还表明, 土壤对 DOM 吸附作用的能力(即

与 DOM 的亲和力)还与 DOM 的来源和性质有关。与绿肥 DOM 相比, 土壤对猪粪 DOM 的亲和力更强, 其  $m$ 、 $K_d$  分别为 0.4241、2.946(红壤), 0.2846、1.58(潮土), 比与绿肥 DOM 的对应高出 32.9%、57.1%(红壤), 67%、93.7%(潮土)。这与 DOM 的组分及其性质密切相关(见表 2 基本性质), 猪粪 DOM 中的疏水性组分和高分子量的组分较高, 通常这些组分易被土壤吸附, 而绿肥 DOM 中亲水性组分及小分子组分含量高, 土壤与其亲和力小, 从而不易被土壤吸附。Zhou 和 Wong 也指出高分子量组分和疏水性组分含量高的 DOM 容易被土壤吸附<sup>[13]</sup>。

表 3 DOM 在土壤中的吸附等温线参数和分配常数

Table 3 Sorption parameters and distribution coefficients from initial mass isotherms of DOM in acidic and calcareous soils

DOM 来源	土类	$m$	$b/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$K_d$	$R^2$
绿肥	红壤	0.3191	8.557	1.875	0.983
	潮土	0.1704	145.86	0.822	0.988
猪粪	红壤	0.4241	8.735	2.946	0.992
	潮土	0.2846	58.804	1.58	0.991

## 2.2 绿肥和猪粪堆肥 DOM 对溶液中 Cu 沉淀的影响

由 2.1 分析知, 土壤对 DOM 存在吸附作用且受 DOM 及土壤性质的影响, 它直接影响到 DOM 对环境中污染物行为的影响。大量研究表明<sup>[11~13]</sup>, DOM 在土壤中能够明显改变重金属在环境中迁移转化的规律, 尤其是提高重金属的活性。这究竟是由于 DOM 的加入改变了体系的 pH 值而导致金属氢氧化物沉淀量的减少而提高了金属的活性, 还是由于高溶解度的 DOM- 金属络合物的形成, 降低了土壤对金属的吸附作用而使金属的活性提高, 这些都需进一步地深入研究。

图 2 为不同 pH 值条件下绿肥和猪粪堆肥 DOM 溶液对 Cu 沉淀率的影响结果。从图 2 可以看出, 随着 pH 值升高 3 种处理 Cu 的沉淀率呈逐渐上升的趋势, 对于对照处理(Cu)来说, 在 pH 5~6 之间沉淀率迅速增加, 说明在此 pH 段内 Cu 产生大量的沉淀, pH 6 时 Cu 的沉淀率近 90% 之后趋于平缓。当体系中加入 DOM 溶液后, 溶液 pH  $\leq 5$  时, 3 种处理的 Cu 沉淀率差异不大, 可见在此 pH 范围内 DOM 对 Cu 的沉淀率没有显著的影响。而当溶液 pH > 5 时, DOM 对 Cu 的沉淀率表现出明显地抑制作用。在 pH 6~10 范围内, Cu 的沉淀率平均下降了 43.6% (Cu+GM), 22.65% (Cu+PMC)。根据溶液最

终  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的变化可知(表 4), 此时溶液中的 Cu 主要以 DOM-Cu 络合物存在。

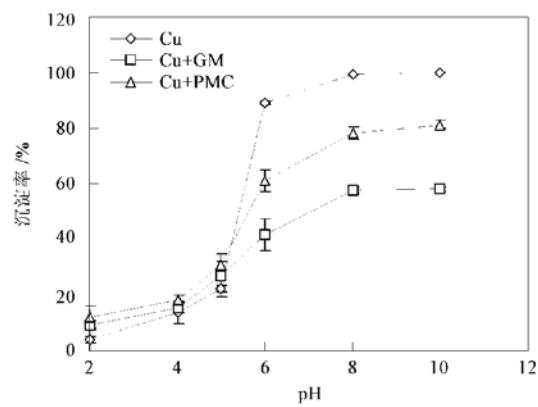


图 2 DOM 对 Cu 的 pH 沉淀曲线的影响

Fig. 2 Effect of DOM on the pH-precipitation curve of  $\text{Cu}^{2+}$

本试验中, 影响 Cu 在体系中的沉淀行为存在双重效应: pH 提高效应和配位效应。理论上随着体系 pH 的升高, 溶液中 Cu 含量降低, 但由于 DOM 溶液的加入, DOM-Cu 络合物形成, 提高了 Cu 在溶液中含量。前者促进 Cu 的沉淀, 而后者则抑制 Cu 的沉淀, 所以在体系中 Cu 的沉淀作用是两者综合作用的结果。上述结果表明, DOM 对 Cu 沉淀的抑制作用强度随 pH 值增加而增强, 这可能与 DOM 表面

基团的电性变化有关, DOM 是既有正电荷又有负电荷的两性物质, 在低 pH 值时, DOM 表面基团的质子化作用较强, 带负电荷的基团减少, 故与金属形成配合物的能力较弱; 随着溶液 pH 值的升高, 有机基团的脱质子作用增强, 带负电荷的基团增多, 因此与金属形成配合物的能力增强, 形成更多的可溶性有机配合物, 故抑制了 Cu 的沉淀。Temming 研究了固相有机质、水溶性有机质和 pH 对 Cu 在一个铜污染的砂质土中的移动性的影响, 结果也表明, 当 pH 为 3.9 时, 溶液中 Cu 的 30% 被 DOC 结合, 当 pH 为 6.6 时, 溶液中 Cu 有 99% 被 DOC 所结合<sup>[14]</sup>; 同样 Li 应用核磁共振法研究了天然有机物(河流中的有机质)与 Cd 的配位作用, 结果表明在碱性条件下有机物-Cd 配位比例比酸性条件下高<sup>[12]</sup>。

从图 2 中还可以看出, 不同有机物料对体系中

Cu 沉淀的抑制作用差异明显, 其中绿肥 DOM 对 Cu 沉淀的抑制效果明显大于猪粪堆肥, 这与 DOM 本身的性质有关, 如分子质量组分、亲水-疏水性组分以及官能团组成等。有研究表明, 低分子量及亲水性组分含量高的 DOM 与 Cu 的结合能力强, 能够提供给 Cu 的吸附位多<sup>[15, 13]</sup>。根据 2 种有机物料 DOM 的基本性质知(表 2), 不论是低分子量组分还是亲水性组分, 绿肥 DOM 中的含量都比猪粪堆肥的要高出很多, 因此, 绿肥 DOM 与 -OH 竞争 Cu 能力比猪粪堆肥的 DOM 强, 能够形成更多的 DOM-Cu 络合物, 提高 Cu 在溶液中的含量。另一方面, 绿肥 DOM 中含有大量的 -COOH 也是一个重要的原因。Zhou 认为, 含有 -COOH 官能团的有机物与金属的络合能力很强, 对于污染土壤中金属的活化具有非常重要的作用<sup>[13]</sup>。

表 4 溶液中最终总 Cu 及 Cu<sup>2+</sup> 浓度/mg·L<sup>-1</sup>  
Table 4 Concentrations of total Cu and Cu<sup>2+</sup> in the final solutions / mg·L<sup>-1</sup>

分类	处理	pH					
		2	4	5	6	8	10
总 Cu	Cu	96.05(1)	86.44(3.66)	77.85(1.05)	10.79(0.37)	0.44(0.08)	0.17(0.03)
	Cu+ GM	90.85(3.93)	84.34(1.63)	73.07(1.39)	58.15(4.09)	42.07(2.26)	41.97(1.57)
	Cu+ PMC	87.95(5.56)	81.48(1.78)	69.25(2.67)	39.05(5.77)	21.67(1.14)	18.62(0.83)
Cu <sup>2+</sup>	Cu	94.73(0.91)	86.11(2.48)	76.93(0.36)	9.91(0.19)	0.13(0.02)	0.11(0)
	Cu+ GM	84.94(2.46)	72.84(1.06)	51.35(4.96)	10.97(0.11)	0.21(0.02)	0.13(0.02)
	Cu+ PMC	86.97(1.26)	75.12(1.44)	42.95(1.66)	7.73(0.64)	0.09(0.02)	0.09(0.01)

此外, 通过测定溶液中 DOM 含量在不同 pH 条件下的变化(图 3)也可以明显看出, 在试验的 pH 范围内, GM+ Cu 和 PMC+ Cu 的处理中 DOM 的含量都比 GM+ PMC 处理的溶液中 DOM 含量低, 且随着 pH 值升高差异更为明显。其中, 在试验 pH 范围内 Cu+ GM 处理比 GM 处理降低了 0.33~13.85 mg·L<sup>-1</sup>, Cu+ PMC 处理比 PMC 降低了 10.96~45.85 mg·L<sup>-1</sup>。这可能是由于 Cu<sup>2+</sup> 对 DOM 起到了“架桥”作用, 形成 DOM-Cu-DOM 大分子物质而絮凝的缘故, 溶液 pH 值较高时, DOM 脱质子作用强, 表面的负电荷增加, 因此更易与 Cu 形成聚合物。从图 3 还可看出, 与 Cu+ GM 相比, Cu+ PMC 处理的溶液中 DOC 含量降低幅度很大, 这同样可能是受 2 种有机物料的基本性质决定的, 猪粪堆肥 DOM 中的大分子组分含量高, 可能更易于金属形成难溶性的配合物。

由上述分析的结果可知, 对于加入 DOM 溶液的处理, 由于受 DOM-Cu 聚合物溶解度的影响, 虽然有部分 Cu 以 DOM-Cu-DOM 聚合物的形式絮凝, 但溶液中最终总 Cu 的含量(表 4)都明显的比对照

高, 这进一步证明由于 DOM 中的配位基团与 -OH 竞争 Cu<sup>2+</sup>, 溶液中以 Cu(OH)<sub>2</sub> 形式沉淀的 Cu 量明显降低。

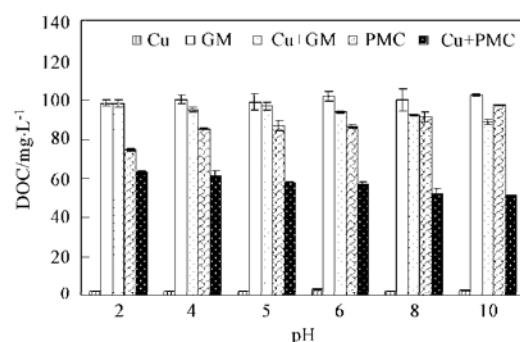


图 3 不同 pH 值条件下 DOM 与 Cu 作用对 DOM 含量的影响  
Fig. 3 Effect of the reaction between DOM and copper on the DOM concentration in the solution with different pH value

### 3 结论

(1) DOM 加入土壤后会被土壤吸附, 吸附量与 DOM 及土壤的组成和性质有关。高分子量及疏水性

组分多的猪粪 DOM 易被土壤吸附; Fe, Al 氧化物含量较高、pH 值较低的红壤对 DOM 的吸附能力较强。

(2) DOM 溶液能够抑制 Cu 的沉淀, 且在高 pH 值时效果尤为明显, 在高 pH 值时溶液中增加的 Cu 主要以 DOM-Cu 络合物的形式存在; 绿肥 DOM 对 Cu 沉淀的抑制效果比猪粪堆肥 DOM 好。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Newman M E, Elzerman A W, Looney B B. Facilitated transport of selected metals in aquifer material packed columns [J]. *J. Contam. Hydrol.*, 1993, **14**: 233~ 246.
- [ 2 ] Jardine P M, Weber N L, McCarthy J F. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1989, **53**: 1378~ 1385.
- [ 3 ] Moore T R, Souza W, Koprivnjak J F. Controls on the sorption of dissolved organic carbon by soils[J]. *Soil Sci.*, 1992, **154** (2): 120~ 129.
- [ 4 ] Gu B. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1995, **59**: 219~ 229.
- [ 5 ] Kaiser K, Zech W. Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phase[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, **61**: 64~ 69.
- [ 6 ] Liang B C. Characterization of water extracts of two manures and their adsorption on soils[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, **60**: 1758~ 1763.
- [ 7 ] Zhou L X, Wong J W C. Effect of dissolved organic matters derived from sludge and composted sludge on soil Cu sorption [J]. *J. Environ. Qual.*, 2001, **30**(3): 878~ 883.
- [ 8 ] Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1981, **15**: 578~ 587.
- [ 9 ] Nodvin S C, et al. Simple partitioning of anions and dissolved organic carbon in a forest soil[J]. *Soil Sci.*, 1986, **142**: 27~ 35.
- [ 10 ] Donald R G, Anderson D W, Stewart J W B. Potential role of dissolved organic carbon in phosphorus transport in forested soils [J] *Soil Sci. Am. J.*, 1993, **57**: 1611~ 1618.
- [ 11 ] Kaiser K, Zech W. Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils[J]. *Soil Sci.*, 1998, **163**: 714~ 725.
- [ 12 ] Li Z B, Shuman L M. Mobility of Zn Cd and Pb in soil as affected by poultry litter extract-II Redistribution among soil fractions[J]. *Environ. Pollut.*, 1997, **95**: 227~ 234.
- [ 13 ] Zhou L X, Wong J W C. Behavior of heavy metals in soil: Effect of dissolved organic matter[A]. In: Selim M, Kingery W L (eds). *Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soils* [M]. CRC Press LLC, 2003. 245~ 270.
- [ 14 ] Temming E J M, et al. Copper mobility in a copper contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 1109~ 1115.
- [ 15 ] 王艮梅, 周立祥. 施用有机物料对污染土壤水溶性有机物和铜活性的动态影响[J]. *环境科学学报*, 2003, **23**(4): 452~ 457.