

非溶解性有机质对沿岸带土壤铜吸附及老化的影响

陈凌源, 何海霞, 赵幼琳, 何鸿庆, 陈双莉, 李文斌, 邓红艳, 任兆刚

引用本文:

陈凌源, 何海霞, 赵幼琳, 等. 非溶解性有机质对沿岸带土壤铜吸附及老化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(8): 1696–1706.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1341>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同盐碱化土壤对 NH_4^+ 吸附特性研究

徐玮璠, 孙方园, 郭亚馨, 马秀兰, 王玉军

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2345–2353 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0445>

土壤中铜与阿特拉津交互作用下的吸附行为研究

陈成, 刘廷凤, 孙成

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1294–1299 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.010>

低分子量有机酸对茶园土壤团聚体吸附 Cu^{2+} 的影响

李欣雨, 夏建国, 李琳佳, 宋承远

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 272–278 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1119>

施用玉米秸秆生物炭对镉生物有效性及其胁迫下生菜生长的影响

李明, 王磊, 范婷婷, 石佳奇, 高尚, 季韬, 万金忠, 龙涛, 袁旭音

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1236–1243 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1285>

耐镉促生根瘤菌的鉴定及其对镉的吸附特性

池耀威, 王晓雅, 初少华, 周培, 张丹

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 791–800 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0975>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

陈凌源, 何海霞, 赵幼琳, 等. 非溶解性有机质对沿岸带土壤铜吸附及老化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(8): 1696–1706.

CHEN L Y, HE H X, ZHAO Y L, et al. Influence of non-dissolved organic matter on the adsorption and aging of copper in riverbank soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(8): 1696–1706.



开放科学 OSID

非溶解性有机质对沿岸带土壤铜吸附及老化的影响

陈凌源, 何海霞, 赵幼琳, 何鸿庆, 陈双莉, 李文斌*, 邓红艳, 任兆刚

(西华师范大学环境科学与工程学院, 四川 南充 637009)

摘要: 河流沿岸带土壤是阻滞径流污染进入河流水体的最后屏障。为了探索川渝地区常见残渣中非溶解性有机质(NDOM)对流域土壤铜吸附及老化的影响,以嘉陵江(川渝段)内广元、南部、南充和合川沿岸土壤为研究对象,分别将空心莲子草、柠檬果渣和污泥NDOM以10%的比例添加到各沿岸土壤中,研究不同环境条件下NDOM改良土壤对铜的等温吸附,并分析铜在不同NDOM改良土壤中老化特征。结果显示:相比于柠檬果渣和空心莲子草,污泥NDOM改良土壤对 Cu^{2+} 吸附效果更好。不同NDOM改良土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力与土壤阳离子交换量和比表面积成正比。Langmuir模型比Freundlich模型更适宜描述NDOM改良土壤对 Cu^{2+} 的吸附过程。温度的升高可以促进 Cu^{2+} 的吸附,且 Cu^{2+} 吸附过程是一个自发、吸热和熵增的过程。各NDOM改良土壤对 Cu^{2+} 的吸附量随离子强度的增大先升高后降低($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时最大),而随pH值的升高持续增加。随着老化时间的增加,各NDOM改良沿岸土中的离子交换态和碳酸盐结合态铜含量降低,而铁锰氧化物结合态和有机结合态铜含量升高。相比原始土壤,各NDOM改良土壤中的 Cu^{2+} 迁移能力整体降低。残渣中NDOM可以增强河流沿岸土壤对 Cu^{2+} 吸附能力,土壤温度和pH越高, Cu^{2+} 老化时间越长,改良土壤对 Cu^{2+} 的吸附阻滞效果越好。

关键词: 非溶解性有机质; 沿岸土壤; 铜; 吸附量; 老化

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)08-1696-11 doi:10.11654/jaes.2020-1341

Influence of non-dissolved organic matter on the adsorption and aging of copper in riverbank soil

CHEN Lingyuan, HE Haixia, ZHAO Youlin, HE Hongqing, CHEN Shuangli, LI Wenbin*, DENG Hongyan, REN Zhaogang
(College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University, Nanchong 637009, China)

Abstract: Riverbank soil is the last barrier blocking runoff pollution into the river water body. To explore the effect of non-dissolved organic matter (NDOM) on copper adsorption and aging in watershed soils, soils along Guangyuan, Nanbu, Nanchong, and Hechuan from the Jialing River (Sichuan-Chongqing section) were chosen as the research object. *Alternanthera philoxeroides*, lemon pomace, and sludge NDOM were added to the riverbank soils in a 10% ratio to study the isotherm adsorption of copper (Cu^{2+}) by NDOM-amended soil under different environmental conditions. The aging characteristics of Cu^{2+} in the different NDOM-amended soil treatments were analyzed. The results showed that: compared with lemon pomace and *A. philoxeroides*, the sludge NDOM-amended soil exhibited a better adsorption effect on Cu^{2+} . The Cu^{2+} adsorption amount on different NDOM-amended soil samples was proportional to the cation exchange capacity and specific surface area of the soil. The Langmuir model was better suited to describing the Cu^{2+} adsorption process on the NDOM-amended soil than the Freundlich model. An increase in temperature promoted Cu^{2+} adsorption, which is a spontaneous, endothermic, and entropy-adding process. The amount of Cu^{2+} adsorbed by each NDOM-amended soil sample first increased and then decreased with an increase in

收稿日期: 2020-11-19 录用日期: 2021-03-24

作者简介: 陈凌源(1995—), 女, 四川冕宁人, 硕士研究生, 从事重金属吸附研究。E-mail: lychen_cwnu@163.com

*通信作者: 李文斌 E-mail: lw062@163.com

基金项目: 四川省教育厅项目(18ZB0576); 国家自然科学基金项目(41271244); 西华师范大学基本科研业务费资金(17E057, 18B023)

Project supported: The Scientific Research Foundation of the Education Department of Sichuan Province, China(18ZB0576); The National Natural Science Foundation of China(41271244); The Fundamental Research Funds of China West Normal University(17E057, 18B023)

ionic strength (maximum at $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), and continued to increase with an increase in pH. With the increased aging time, the exchangeable and carbonate form Cu^{2+} content in the NDOM-amended soil decreased, whereas the iron-manganese oxide bound form and organic bound form Cu^{2+} content increased. Overall, Cu^{2+} mobility in each NDOM-amended soil sample was lower than that of the original soil. Sludge NDOM enhanced Cu^{2+} adsorption in the riverbank soil. The higher the soil temperature and pH, the longer the Cu^{2+} aging time, and the better the Cu^{2+} adsorption and blocking effect on the NDOM-amended soil.

Keywords: non-dissolved organic matter; riverbank soil; copper; adsorption amount; aging

铜(Cu)是一种生物所必需的微量元素^[1],在畜牧养殖过程中,作为提高牲畜生长性能并预防畜禽疾病的添加剂而被广泛使用^[2-4]。牲畜饲料中往往会添加大量的铜、锌、锰等金属元素^[5],但由于畜禽对这些元素的吸收率较低,不仅使畜禽产品的重金属含量超标,同时也会造成畜禽粪便中重金属的含量超标^[6]。研究发现区域典型集约化养殖场畜禽粪便的Cu超标率为41.73%^[7],猪饲料和猪粪中的Cu含量分别为 $294.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1\,018.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[8]。畜禽粪便作为我国传统农业和循环农业的主要肥源,若得不到有效的处理,长期施用可能导致土壤重金属严重超标^[9-10],故降低铜在农田土壤中的迁移转化能力对于维持农业可持续发展和保护人体健康具有重要意义。

溶解性有机物是通过土壤酶催化的有机物解聚反应产生的,由水溶性的低分子量化学物质组成^[11],土壤有机质可分为水溶性有机质(DOM)、矿物结合态有机质(MSOM)和颗粒态有机质(POM)^[12],研究显示除水溶性有机物外的非水溶性有机质(NDOM)占有机质中的绝大部分^[13]。农业生产中,经常将秸秆、果渣、农林废弃物等有机残渣当作肥料施入土壤,受雨水冲刷后DOM易于损失,而残渣中NDOM影响各类元素的地球化学过程。研究发现NDOM是一类腐殖化程度较低但活性较高的有机碳库,在土壤碳循环中有着重要的作用^[14],土壤NDOM组分对土壤中重金属的富集作用明显^[15]。NDOM含量与土壤的肥力密切相关,且表现为土壤中有机质的含量越高土壤肥力水平越好。NDOM可作为重金属的迁移载体或配位体,与重金属离子作用形成复合物,进而影响重金属离子的迁移-转化等特性^[16],这是由于NDOM与重金属发生了络合反应,进而影响重金属离子的形态分布、生物有效性和毒性^[17]。同时重金属在土壤中的可浸提性、可交换性、生物有效性或毒性与其停留时间密切相关^[18-19]。重金属进入土壤后与土壤发生一系列的沉淀-溶解、氧化-还原、吸附-解析等行为^[20],使得重金属在土壤中的生物有效性随着时间的延长而逐渐降低,最终变成难以被植物吸收利用的难溶态重

金属。郭广勇等^[21]的研究结果表明老化阶段土壤样品中铜的主要结合形态是 CuSO_4 ,同时还有部分CuS,基本不含有CuO。王诗宇等^[22]采用连续提取法测定了外源铜进入田间土壤后的化学形态分布,结果显示外源铜以残留态(40%~60%)和EDTA可提取态(40%)为主,随老化时间的增加,EDTA可提取态、易还原锰结合态及铁铝氧化态向残留态转化。

近年来DOM与重金属的相互关系已成为研究热点,已有大量的试验证明DOM的存在会促进重金属离子的去除,但是,NDOM对土壤重金属影响的研究较少。川渝地区养殖业发达,农业生产区域长期以施用粪肥为主,因此对土壤造成了严重的污染,且较多村庄沿河而建,对流域内水体造成了潜在威胁。川渝地区嘉陵江流域内拥有空心莲子草(*Alternanthera philoxeroides*)、各类果渣和支流的污泥资源,若将其作为NDOM源加入到嘉陵江沿岸农田土壤中,可能不仅能增强沿岸土壤对径流污染的阻滞能力,而且能同时实现废弃资源的有效利用。故本文以嘉陵江流域沿岸土壤为研究对象,将空心莲子草、柠檬果渣和污泥3类残渣NDOM加入沿岸土壤中,研究改良土壤对铜的等温吸附,并分析铜在改良土壤中的老化特征,旨在为川渝地区河流水土保护提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试残渣分别选取川渝地区常见的杂草空心莲子草(AP,采自嘉陵江支流西河沿岸水陆交错带)、柠檬果渣(LP,采自四川省安岳县柠檬主产区)和污泥(SL,采自嘉陵江支流西河沿岸沟渠)。

供试土样采自嘉陵江(川渝段)广元(GY)、南部(NB)、南充(NC)及合川(HC)沿岸两侧水陆交错带,选取沿岸带(距水体50 m)内植被特征明显、有代表性的区域并以S布点法采集0~20 cm土样,混合均匀后,风干、磨碎,过0.15 mm筛,封装备用,其理化性质见表1。

Cu^{2+} 污染溶液,采用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制,试剂为分

表1 土样基本理化性质

Table 1 Basic physical-chemical properties of soil samples

土样 Soil samples	pH值 pH value	阳离子交换 量 CEC/ (mmol·kg ⁻¹)	总有机 碳 TOC/ (g·kg ⁻¹)	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	铜含量 Cu content/ (mg·kg ⁻¹)
GY	8.16	120.72	15.75	90.34	18.84
NB	7.99	118.22	28.16	110.44	13.80
NC	7.70	204.08	12.28	130.21	16.32
HC	6.56	100.69	25.83	89.34	24.74

析纯,购于成都市科隆化工试剂厂。

1.2 试验设计

1.2.1 残渣NDOM的制备

将3种残渣(AP、LP和SL)自然风干,磨碎后按1:10 ($m:V$)的比例加入去离子水,在25℃、150 r·min⁻¹条件下,恒温振荡24 h,离心,倒掉上清液并保留固体部分,置于60℃烘箱内烘干、研磨,过0.15 mm筛备用。

1.2.2 NDOM改良土样的制备

将上述制得的3种残渣NDOM(AP-NDOM、LP-NDOM和SL-NDOM)分别以10%的质量比添加到GY、NB、NC和HC土样中并混合均匀(原始土样作为对照),形成GY、GY_{AP-NDOM}、GY_{LP-NDOM}、GY_{SL-NDOM}等共计16个NDOM改良沿岸土(NB、NC和HC改良土样标记方法相同)。

1.2.3 Cu²⁺吸附试验

(1) Cu²⁺吸附等温线

Cu²⁺浓度梯度设0、20、50、100、150、200、300、400 mg·L⁻¹和500 mg·L⁻¹共9个浓度,温度为30℃,pH=4.0,NaCl浓度为0.1 mol·L⁻¹,每个处理设3个重复。

(2) 影响因素的设定

温度分别设定为20、30℃和40℃,此时pH为4,离子强度为0.1 mol·L⁻¹NaCl;

pH分别设定为3、4和5,此时温度为30℃,离子强度为0.1 mol·L⁻¹NaCl;

离子强度分别设定为0.01、0.1 mol·L⁻¹和0.5 mol·L⁻¹NaCl,此时温度为30℃,pH为4。

1.2.4 老化试验

Cu²⁺的老化浓度设定为400 mg·kg⁻¹,分别在第1、3、5、7、14、21、30、45 d采样^[23-24],分析各形态铜含量。每个处理3次重复。

1.3 试验方法

1.3.1 Cu²⁺吸附试验

Cu²⁺吸附采用批量平衡法。分别称取0.500 0 g土样于9只50 mL具塞塑料离心管中,并用移液管加入20 mL上述不同浓度梯度的Cu²⁺溶液,在30℃、150

r·min⁻¹条件下,恒温振荡12 h(前期动力学试验表明,12 h已经达到吸附平衡),4 800 r·min⁻¹离心然后测定上清液Cu²⁺的浓度,用差减法确定Cu²⁺的平衡吸附量。

1.3.2 老化试验

将100 g上述NDOM改良土样放于未密封的塑料袋中,加入CuSO₄·5H₂O粉末使Cu浓度为400 mg·kg⁻¹,然后喷水保持土壤湿度(田间持水量的60%),室温下培养45 d,每2~3 d补水保持土壤湿度,于第1、3、5、7、14、21、30、45 d分别采样10 g,将试样风干、磨碎,过0.15 mm筛。采用Tessier 五步连续提取法测定土样中以离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态形式存在的铜的含量。

1.3.3 测定方法

Cu²⁺采用UV-1200紫外可见分光光度计以二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法测定,试剂空白校正背景吸收,以上测定均插入标准溶液进行分析质量控制。

1.4 数据处理

1.4.1 平衡吸附量的计算

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

式中: q_e 为土样对Cu²⁺的吸附量,mmol·g⁻¹;V为加入Cu²⁺体积,mL; C_0 为Cu²⁺溶液初始加入浓度,mmol·L⁻¹;C_e为吸附后Cu²⁺溶液浓度,mmol·L⁻¹;m为土样的加入量,g。

1.4.2 吸附等温线的拟合

根据吸附等温线的趋势,分别采用Langmuir和Freundlich进行拟合。

Langmuir模型:

$$q_e = \frac{q_m b_L C_e}{1 + b_L C_e}$$

Freundlich模型:

$$q_e = b_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

式中: q_e 为土样对Cu²⁺的吸附量,mmol·kg⁻¹;C_e为试验后溶液中Cu²⁺的浓度,mmol·L⁻¹;q_m为土样对Cu²⁺的最大吸附量,mmol·kg⁻¹;b_L为Langmuir平衡常数,可以衡量吸附的亲合力大小;b_F为Freundlich吸附常数,是与吸附容量有关的参数。n代表吸附强度,反映吸附剂对吸附质束缚力的强弱。

1.4.3 热力学参数的计算

Langmuir和Freundlich模型中的参数b_L和b_F是与平衡常数等价的表观吸附常数,则b_L和b_F均等于K。计算出的热力学参数被称为表观热力学参数,计算公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta H = R \left(\frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \right) \times \ln \left(\frac{K, T_2}{K, T_1} \right)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

式中: ΔG 为标准自由能变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为吸附温度, K ; ΔH 为吸附过程焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为吸附过程熵变, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1.4.4 Cu 迁移能力的计算

土壤中 Cu 的迁移能力, 可以用迁移系数来表示, 计算方法如下:

$$N = \frac{E}{T}$$

式中: N 为 Cu 在土壤中的迁移系数; E 为离子交换态 Cu 含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; T 为离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 4 种不同形态 Cu 含量的加和值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

采用 Curvexpert 1.3 拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合, 采用 Origin 2018 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 不同 NDOM 改良沿岸土对 Cu^{2+} 的等温吸附

在 30°C 、 pH 为 4.0 和离子强度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件

下, 各供试 NDOM 改良沿岸土对 Cu^{2+} 的等温吸附特征如图 1 所示。随着 Cu^{2+} 平衡浓度的增加, 各 NDOM 改良土样对 Cu^{2+} 的吸附量均增加且逐渐趋于饱和, 最大吸附量保持在 $36.78 \sim 247.24 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与吸附等温线的结果 (表 2) 相一致。相比于 AP-NDOM 和 LP-NDOM, SL-NDOM 改良土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力更强, 主要是由于污泥虽然被浸除了水溶性 DOM, 但其含有大量比表面积较大且带有大量负电荷的生物絮凝体, 因此可以通过电性引力作用吸附 Cu^{2+} [25-26]。对不同土样来说, Cu^{2+} 吸附能力表现为 $\text{NC} > \text{NB} > \text{HC} > \text{GY}$ 的趋势, 这主要是由于 NC 土样具有较大的比表面积和 CEC (表 1), 增加了 Cu^{2+} 与土样的离子交换作用, 更有利于 Cu^{2+} 的吸附固定。

分别采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对各 NDOM 改良土样吸附 Cu^{2+} 的吸附等温线进行拟合, 拟合参数如表 2 所示。从拟合相关系数 (r) 可知, Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果均达到了显著相关, 但 Langmuir 模型拟合结果更好, 且达极显著相关性。说明 Langmuir 模型更适合用来拟合 Cu^{2+} 在各 NDOM 改良土样上的吸附行为, 这表明各土样对 Cu^{2+} 的吸附主要为单层吸附。从吸附亲和力参数来看, 各 NDOM 改良

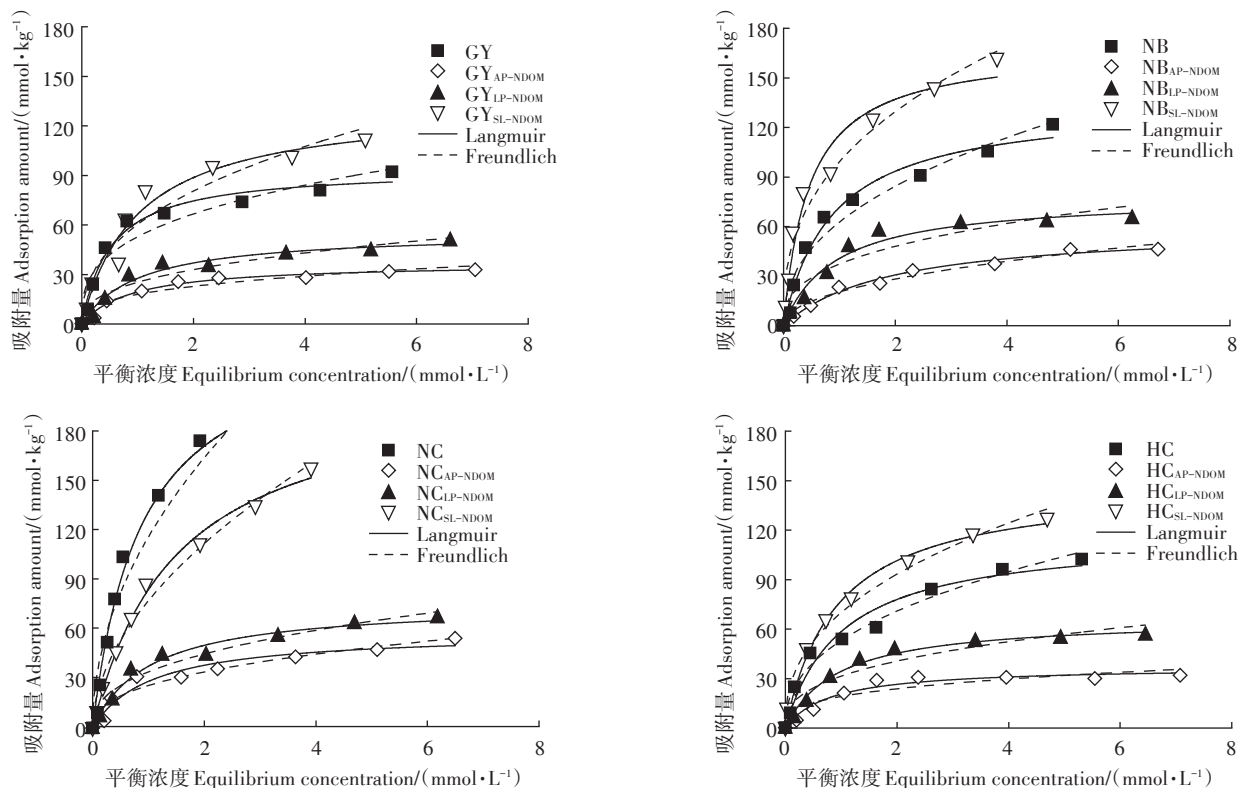


图1 NDOM 改良沿岸土对 Cu^{2+} 的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherm of Cu^{2+} on different NDOM amended bank soils

表2 吸附等温线的模型(Langmuir和Freundlich)拟合参数
Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherm by Langmuir and Freundlich models

土样 Soil samples	Langmuir模型 Langmuir model			Freundlich模型 Freundlich model		
	$q_m/(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})$	b_L	r	b_F	n	r
GY	94.08	3.83	0.979 8**	52.68	2.97	0.879 6**
GY _{AP-NDOM}	36.78	4.38	0.976 6**	17.78	2.87	0.855 1**
GY _{LP-NDOM}	55.57	3.92	0.961 8**	25.10	2.59	0.858 8**
GY _{SL-NDOM}	133.24	3.96	0.965 0**	60.12	2.39	0.899 4**
NB	134.29	1.16	0.986 9**	62.48	2.32	0.938 0**
NB _{AP-NDOM}	59.77	2.09	0.985 9**	20.28	2.14	0.959 3**
NB _{LP-NDOM}	78.04	4.32	0.970 8**	37.15	2.73	0.838 1**
NB _{SL-NDOM}	168.58	6.65	0.973 6**	99.09	2.60	0.963 6**
NC	247.24	1.02	0.988 2**	116.45	2.00	0.921 2**
NC _{AP-NDOM}	58.32	3.80	0.944 9**	25.89	2.50	0.903 4**
NC _{LP-NDOM}	76.19	3.90	0.979 1**	34.19	2.50	0.928 0**
NC _{SL-NDOM}	210.77	2.67	0.994 5**	77.49	1.87	0.982 4**
HC	116.89	0.96	0.967 9**	52.87	2.38	0.966 4**
HC _{AP-NDOM}	37.10	4.90	0.954 2**	18.96	3.13	0.747 2**
HC _{LP-NDOM}	66.54	4.23	0.989 3**	31.31	2.71	0.870 5**
HC _{SL-NDOM}	148.36	4.31	0.991 6**	69.82	2.41	0.981 8**

注:**表示在 $P=0.01$ 水平上相关显著,在自由度 $f=8$, $P=0.01$ 时, $r=0.765$ 。

Note: ** indicates significance at $P=0.01$ level ($r=0.765$ at $P=0.01$ when the degree of freedom $f=8$).

土样对 Cu^{2+} 的亲合力整体比原土高,说明添加NDOM后有利于土样对 Cu^{2+} 的吸附。

2.2 温度对 Cu^{2+} 吸附的影响

NDOM改良土样对 Cu^{2+} 的吸附量随温度的变化情况见图2。20~40℃范围内,各改良土样对 Cu^{2+} 的吸附量随温度的升高而升高,表现为增温正效应。 Cu^{2+} 吸附量增加量总体表现为20~30℃($0.85\sim 21.21\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)小于30~40℃($3.75\sim 29.69\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)的趋势。温度由20℃升至40℃,AP-NDOM、LP-NDOM和SL-NDOM改良土样对 Cu^{2+} 吸附量的增幅依次为24.62%~46.51%、30.34%~69.36%、11.33%~46.68%,为原土增幅(6.04%~12.22%)的数倍。以上结果主要是由于随着温度的升高,改良土样对 Cu^{2+} 的络合(化学)反应增强,从而有利于改良土样对 Cu^{2+} 的吸附。

表3为各NDOM改良土样吸附 Cu^{2+} 的热力学参数。在20℃和40℃条件下,各改良土样吸附 Cu^{2+} 的吉布斯自由能变 ΔG 均为负值,表明各残渣NDOM改良土样对 Cu^{2+} 的吸附行为是自发的。随着温度的升高, $|\Delta G|$ 值逐渐增大,表明在高温下 Cu^{2+} 吸附行为的自发性更强,有利于增强土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力。 Cu^{2+} 的吸附过程的焓变 ΔH 均为正值,说明 Cu^{2+} 吸附过

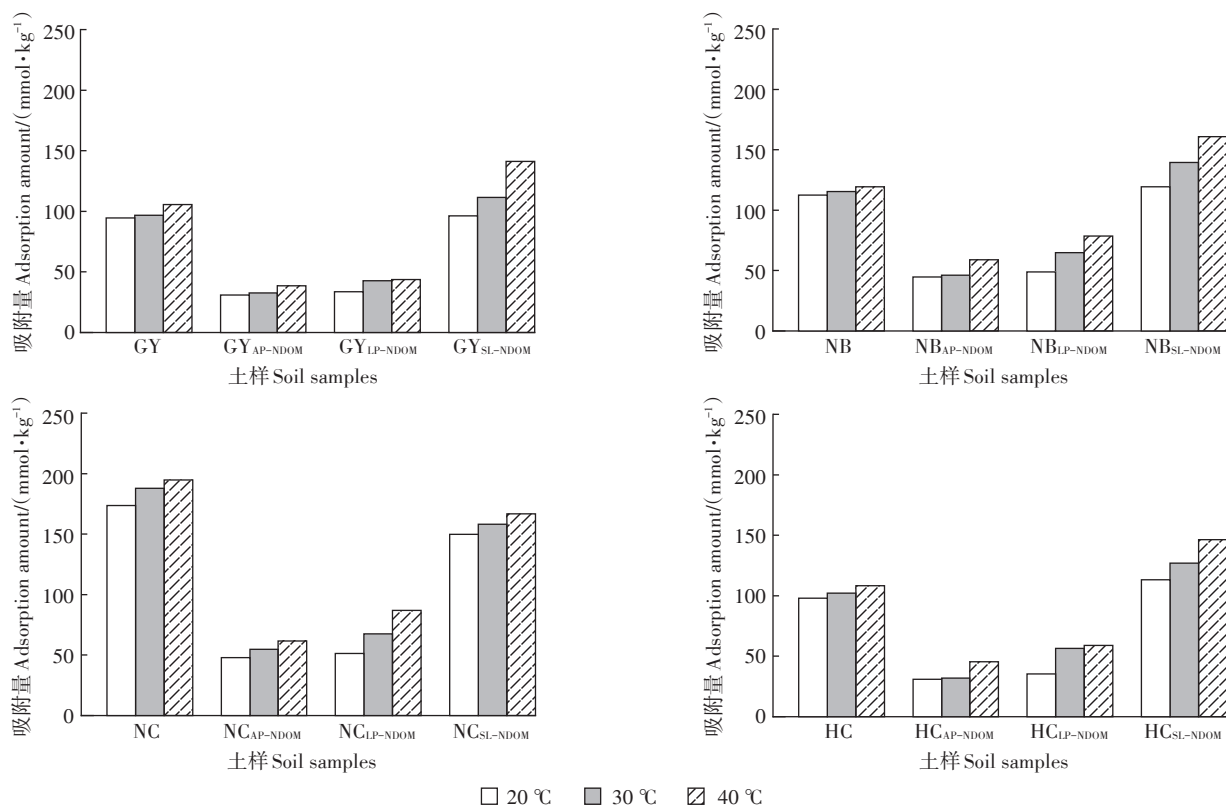


图2 温度对各改良土样吸附 Cu^{2+} 的影响

Figure 2 Effects of temperatures on Cu^{2+} adsorption by different amended soil samples

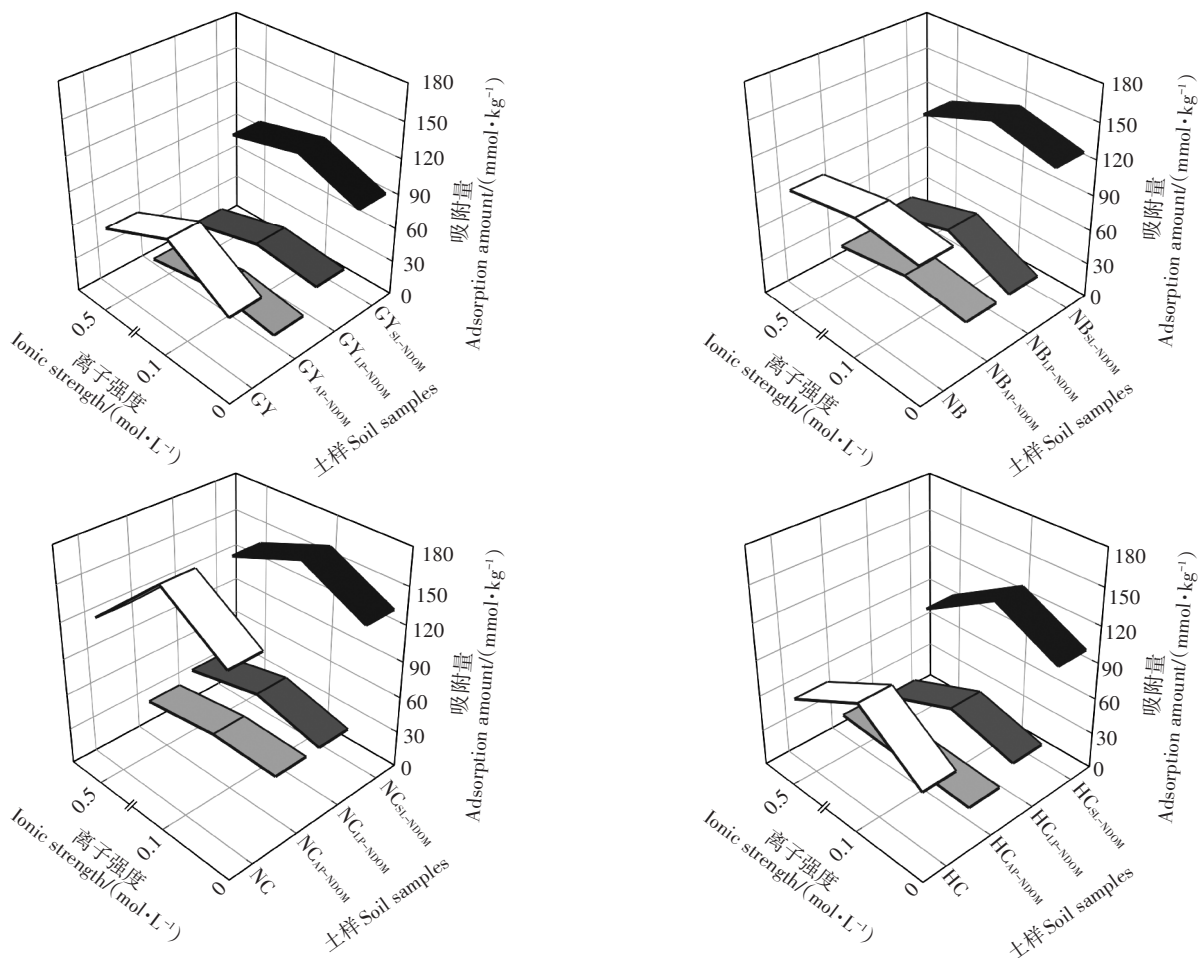
表3 Cu^{2+} 吸附的热力学参数Table 3 Thermodynamic parameters of Cu^{2+} adsorption

土样 Soil samples	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
	20 °C	40 °C		
GY	-20.21	-21.53	0.92	71.70
GY _{AP-NDOM}	-35.91	-44.80	6.16	44.67
GY _{LP-NDOM}	-38.06	-48.51	9.43	44.45
GY _{SL-NDOM}	-69.90	-90.63	11.51	52.26
NB	-17.05	-18.51	4.36	73.02
NB _{AP-NDOM}	-75.53	-83.10	3.53	37.84
NB _{LP-NDOM}	-45.95	-57.81	12.78	59.28
NB _{SL-NDOM}	-48.55	-67.31	22.62	93.78
NC	-16.78	-18.25	4.69	73.25
NC _{AP-NDOM}	-94.85	-108.55	10.59	68.52
NC _{LP-NDOM}	-48.05	-59.17	11.49	55.61
NC _{SL-NDOM}	-50.02	-70.93	25.62	104.52
HC	-16.69	-17.94	1.51	62.11
HC _{AP-NDOM}	-70.51	-79.15	5.60	43.18
HC _{LP-NDOM}	-35.91	-49.66	16.55	68.74
HC _{SL-NDOM}	-39.40	-57.81	23.02	92.02

程是吸热反应,升温会增加 Cu^{2+} 的热运动并促进化学吸附过程。以上结果均与图2所描述的增温正效应结果相符。吸附过程的熵变 ΔS 均为正值,表示吸附过程中固液界面的混乱度较高,且相同条件下 LP-NDOM 和 SL-NDOM 改良土样相比原始土样的 ΔS 值更大,主要是由于 NDOM 的添加增加了 Cu^{2+} 的吸附方式,原始土样对 Cu^{2+} 的吸附主要为离子交换作用,改良土样增加了 Cu^{2+} 的络合作用,从而导致系统混乱度更高。

2.3 离子强度和 pH 对 Cu^{2+} 吸附的影响

由图3可知,随着 NaCl 离子强度的增大,各土样对 Cu^{2+} 的吸附量均呈现先升高后降低的趋势,离子强度由 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,土样对 Cu^{2+} 的吸附量随离子强度的增加而增加,主要是由于少量的背景离子可以压缩土样表面双电层,从而增加了土样表面负电荷的密度,增强了对 Cu^{2+} 的吸附。NaCl 浓度由 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,各土样对 Cu^{2+} 的去除率随离子强度的增大而减少,这可能是由于离子强度增大, Na^+ 和 Cu^{2+} 发生竞争吸附,从而导致土样对 Cu^{2+}

图3 离子强度对各改良土样吸附 Cu^{2+} 的影响Figure 3 Effect of ionic strength on Cu^{2+} adsorption by different amended soil samples

的吸附能力变弱。同时离子强度的增大还会导致土样中的静电引力减小,最终抑制了土样对 Cu^{2+} 的吸附^[27]。

pH在3~5范围内,各NDOM改良土样对 Cu^{2+} 的吸附量均随着pH值的升高而增大(图4),且pH由4升至5阶段相比pH由3升至4阶段 Cu^{2+} 吸附量的升高幅度更大。对比不同改良土样,SL-NDOM的改良土样 Cu^{2+} 吸附量的升高幅度最大,其次为LP-NDOM、AP-NDOM和原土样,平均升高值分别为39.72、37.18、33.7 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和26.77 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。主要是因为随着pH的升高,土样中的负电荷量增加,从而增加了对 Cu^{2+} 的电性引力,使反应更容易发生^[28]。在土壤pH值较高的条件下,溶液中的 OH^- 更倾向于与 Cu^{2+} 发生沉淀结合作用。

2.4 老化时间对NDOM改良土壤中Cu形态的影响

由图5可以看出,各NDOM改良土样对铜离子的吸附以铁锰氧化物结合态为主,占总吸附量的30.14%~52.72%,其次为有机结合态(19.52%~50.20%)、离子交换态(0.93%~35.83%)和碳酸盐结合态(1.69%~16.44%)。离子交换态和碳酸盐结合态铜含量随着老化时间的增加而降低,降低值平均分别为51.35 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和7.20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,铁锰氧化物结合态和有

机结合态铜含量随老化时间的增加而增加,45 d老化后分别增加11.80 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和51.01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。以上结果是由于土壤的pH值和氧化还原电位有利于铁锰氧化物的形成^[22],在中性偏碱性的土壤中,土壤有机物随着pH值增加溶解度增大,络合能力增强,故大量重金属被络合^[29]。老化过程中各形态铜含量分别呈现上升或者下降的趋势,这与莫争等^[30]的研究结果一致,说明土壤中的铜一直在不断变化,是一个动态的形态转化过程。

老化对铜在各NDOM改良土壤中的迁移影响如图6所示。经45 d老化后,各NDOM改良土样中铜迁移能力(系数)整体降低,降低幅度在22.39%~94.96%。土壤中铜迁移能力的降幅变化为SL-NDOM>LP-NDOM>AP-NDOM>CK,且不同区域表现为NB>NC>HC>GY的趋势。主要是由于污泥有较大的比表面积且含有大量的生物絮凝体,SL-NDOM改良后土壤对铜的固定能力相比LP-NDOM和AP-NDOM强。

3 结论

(1)NDOM改良土壤对 Cu^{2+} 的吸附等温线更适用

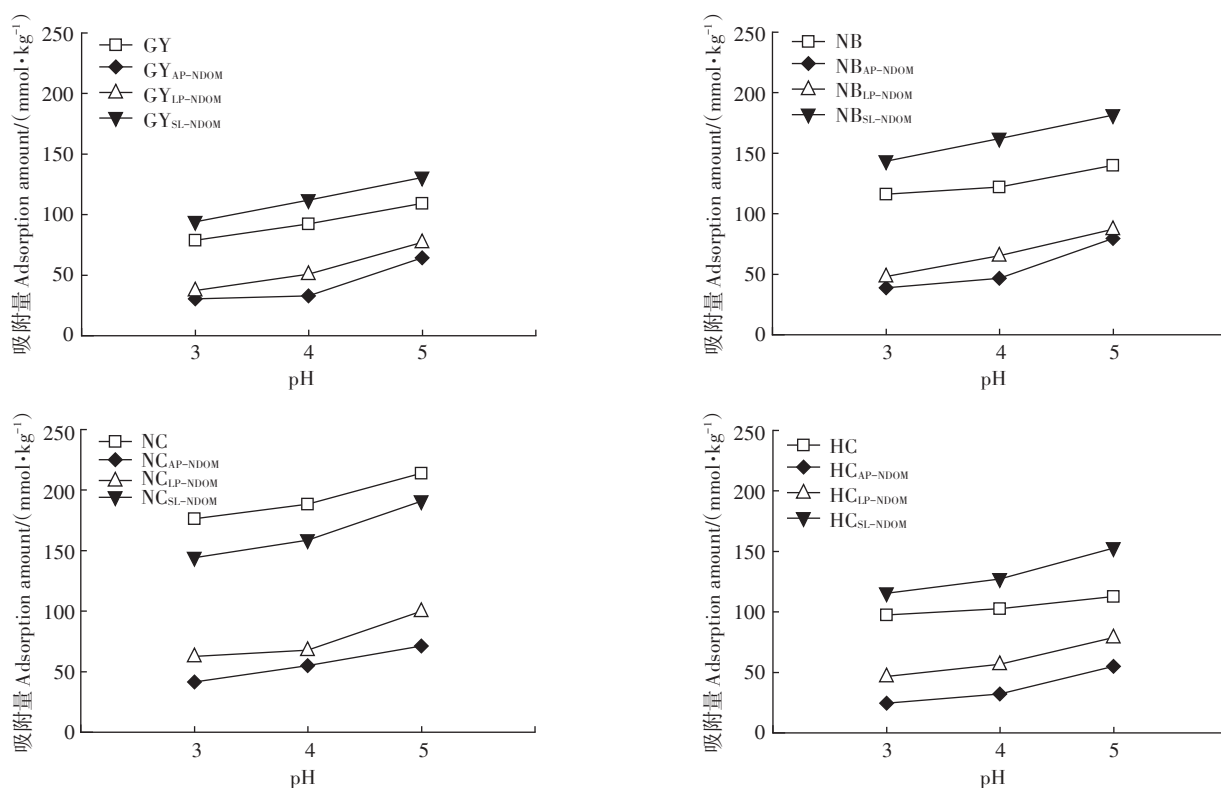


图4 pH对不同改良土样吸附 Cu^{2+} 的影响

Figure 4 Effects of pH on Cu^{2+} adsorption by different amended soil samples

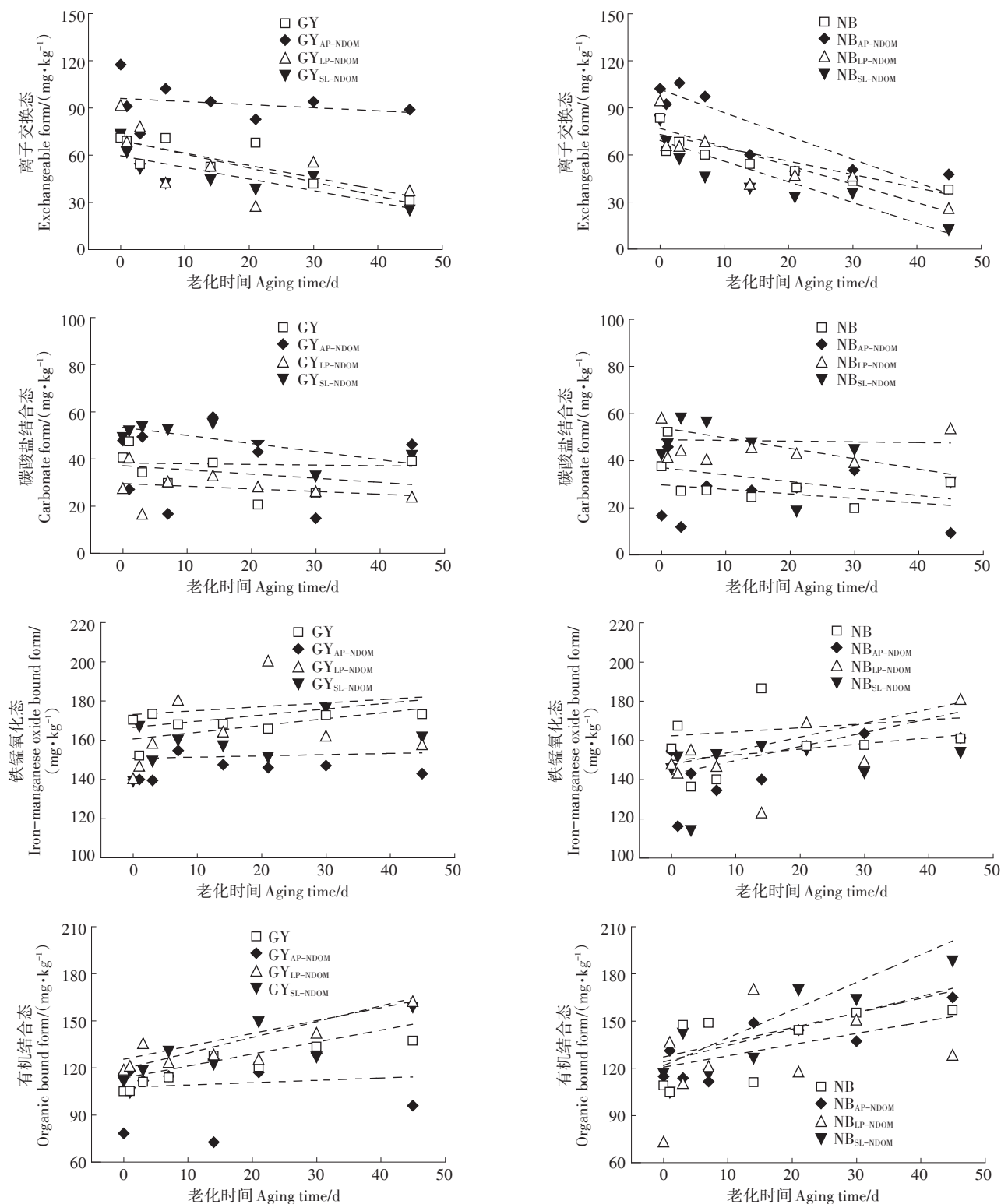


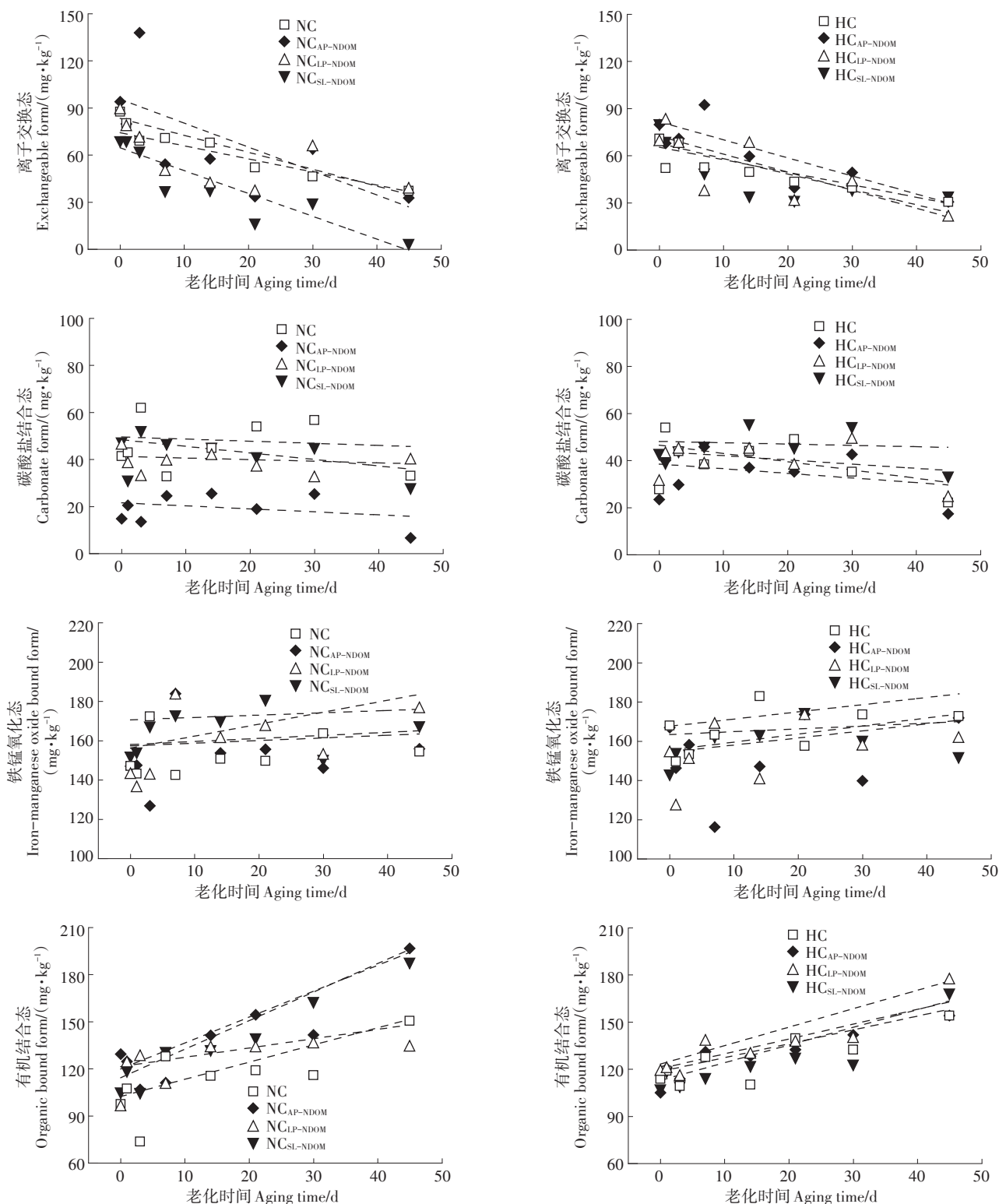
图5 不同形态Cu含量随老化时间的变化

Figure 5 Changes of Cu content in different forms with aging time

于Langmuir模型描述, Cu^{2+} 最大吸附量表现为SL-NDOM改良土壤较AP-NDOM和LP-NDOM改良土壤更强,且 Cu^{2+} 吸附能力主要取决于土壤阳离子交换量

和比表面积。

(2)NDOM改良土壤对 Cu^{2+} 的吸附量均随着pH和温度的增加而增加(pH=5和40℃最佳),随着离子



续图5 不同形态Cu含量随老化时间的变化

Continued figure 5 Changes of Cu content in different forms with aging time

强度的增加先升高后减少($0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 最佳)。热力学参数表明 NDOM 改良土壤吸附 Cu^{2+} 为自发、吸热和熵增的反应过程。

(3) NDOM 改良土壤对 Cu^{2+} 的吸附以铁锰氧化物结合态为主,其次为有机结合态,离子交换态和碳酸盐结合态最少。离子交换态和碳酸盐结合态随着老

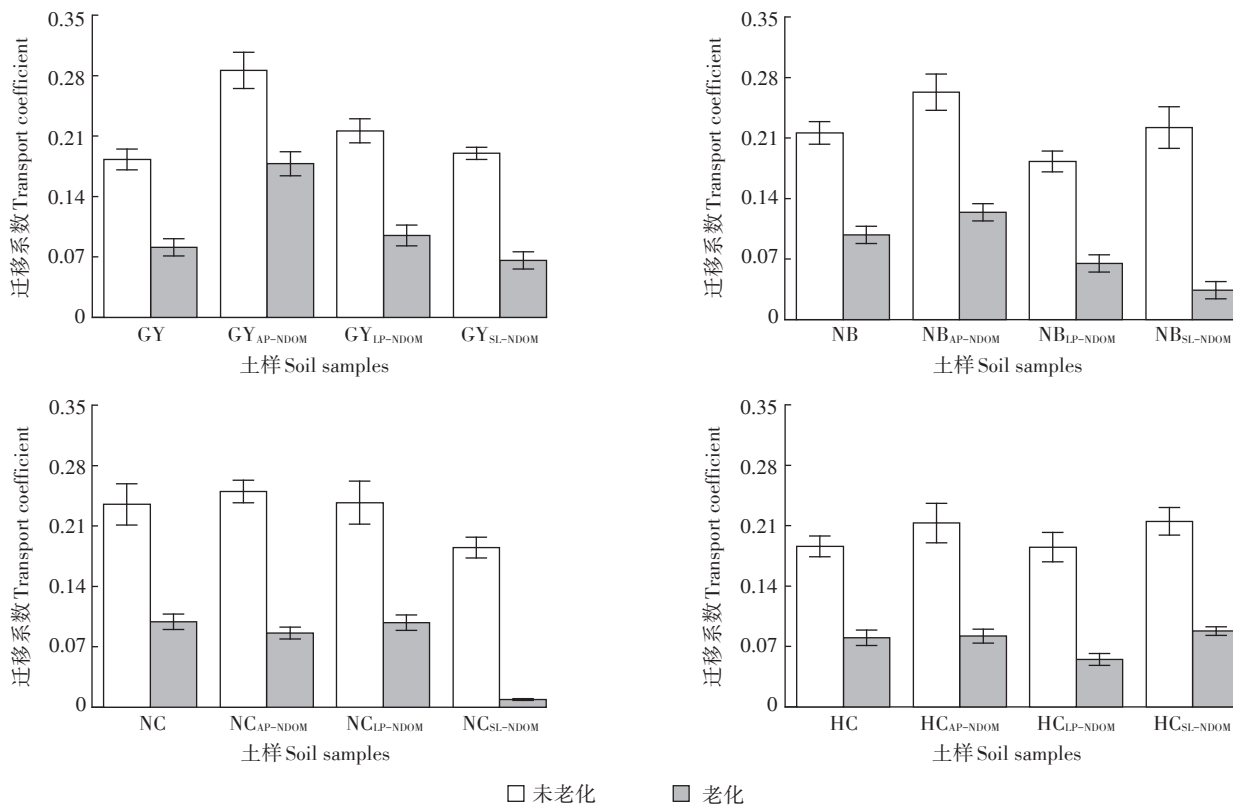


图6 老化对改良土壤中Cu迁移的影响

Figure 6 Effects of aging on Cu mobility in different amended soils

化时间的增加而降低,铁锰氧化物结合态和有机结合态随着老化时间的增加而升高。

(4)老化后各改良土壤中铜迁移率整体降低,不同材料改良降幅表现为SL-NDOM>LP-NDOM>AP-NDOM>CK的趋势,不同地区降幅变化为南部>南充>合川>广元。

参考文献:

- [1] XIONG X, LI Y, LI W, et al. Copper content in animal manures and potential risk of soil copper pollution with animal manure use in agriculture[J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2010, 54(11): 985-990.
- [2] GRETCHEN M H, MARCIA C S. Copper and zinc nutritional issues for agricultural animal production[J]. *Biological Trace Element Research*, 2019, 188(1): 148-159.
- [3] AOYAGI S, BAKER D H. Bioavailability of copper in analytical-grade and feed-grade inorganic copper sources when fed to provide copper at levels below the chi's requirement[J]. *Poultry Science*, 1993, 72(6): 1075-1083.
- [4] KEGLEY E B, SPEARS J W. Bioavailability of feed-grade copper sources (oxide, sulfate, or lysine) in growing cattle[J]. *Journal of Animal Science*, 1994, 72(10): 2728-2734.
- [5] YAZDANKHAH S, RUDI K, BERNHOFT A. Zinc and copper in animal feed-development of resistance and co-resistance to antimicrobial agents in bacteria of animal origin[J]. *Microbial Ecology in Health and Disease*, 2014, 25: 25862.
- [6] 李文斌, 朱浪, 邓红艳, 等. 施加生物炭对河流沿岸土吸附铜的影响机制[J]. *地球与环境*, 2020, 48(2): 250-257. LI W B, ZHU L, DENG H Y, et al. Effect of biochar on copper adsorption by riverbank soil[J]. *Earth and Environment*, 2020, 48(2): 250-257.
- [7] 茹淑华, 苏德纯, 张永志, 等. 河北省集约化养殖场畜禽粪便中重金属含量及变化特征[J]. *农业资源与环境学报*, 2016, 33(6): 533-539. RU S H, SU D C, ZHANG Y Z, et al. Contents and characteristics of heavy metals in the livestock and poultry manure from the large-scale farms in Hebei Province, China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(6): 533-539.
- [8] 董占荣, 陈一定, 林咸永, 等. 杭州市郊规模化养殖场猪粪的重金属含量及其形态[J]. *浙江农业学报*, 2008, 20(1): 35-39. DONG Z R, CHEN Y D, LIN X Y, et al. Investigation on the contents and fractionation of heavy metals in swine manures from intensive livestock farms in the suburb of Hangzhou[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2008, 20(1): 35-39.
- [9] GUO T, LOU C, ZHAI W, et al. Increased occurrence of heavy metals, antibiotics and resistance genes in surface soil after long-term application of manure[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 995-1003.
- [10] ZHAO Y C, YAN Z B Y, QIN J H, et al. Effects of long-term cattle manure application on soil properties and soil heavy metals in corn seed production in Northwest China[J]. *Environmental Science and*

- Pollution Research*, 2014, 21(12):7586-7595.
- [11] LEI T, EMILY D, WEI S. Chemical composition of dissolved organic matter in agroecosystems: Correlations with soil enzyme activity and carbon and nitrogen mineralization[J]. *Applied Soil Ecology*, 2010, 46(3):426-435.
- [12] 刘兴华, 章海波, 李远, 等. 黄河三角洲滩涂-湿地-旱地土壤团聚体有机质组分变化规律[J]. *土壤学报*, 2019, 56(2):374-385. LIU X H, ZHANG H B, LI Y, et al. Variation of organic matter in soil aggregates with the succession of tidal flatland from barren land-salt-marsh-upland in the Yellow River Delta[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(2):374-385.
- [13] 谢锦升, 杨玉盛, 陈光水, 等. 土壤颗粒有机质研究进展[J]. *亚热带资源与环境学报*, 2009, 4(4):43-52. XIE J S, YANG Y S, CHEN G S, et al. Advances on soil particulate organic matter[J]. *Journal of Subtropical Resources and Environment*, 2009, 4(4):43-52.
- [14] FRANZLEBBERS A J, ARSHAD M A. Particulate organic carbon content and potential mineralization as affected by tillage and texture [J]. *Soil Science Society of America*, 1997, 61(5):1382-1386.
- [15] 章明奎, 郑顺安, 王丽平. 土壤中颗粒状有机质对重金属的吸附作用[J]. *土壤通报*, 2007, 38(6):1100-1104. ZHANG M K, ZHENG S A, WANG L P. Adsorption of heavy metals by soil particulate organic matter[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(6):1100-1104.
- [16] 俞天明, 田兆君, 谢正苗, 等. 铅锌矿污染土壤中颗粒态有机质对重金属的富集作用[J]. *科技通报*, 2007, 23(4):597-602. YU T M, TIAN Z J, XIE Z M, et al. Enrichment of heavy metals in particulate organic matter in a lead/zinc mining contaminated soil[J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2007, 23(4):597-602.
- [17] 李秋言, 赵秀兰. 紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征[J]. *环境科学*, 2017, 38(5):2146-2153. LI Q Y, ZHAO X L. Enrichment characteristics of heavy metals in particulate organic matter of purple paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5):2146-2153.
- [18] LOCK K, JANSSEN C R. Influence of ageing on zinc bioavailability in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 126(3):371-374.
- [19] ERICA D, MIKE J M, MARK E H, et al. Ageing of zinc in highly-weathered iron-rich soils[J]. *Plant and Soil*, 2012, 361(1/2):83-95.
- [20] HUANG B, YUAN Z, LI D, et al. Effects of soil particle size on the adsorption, distribution, and migration behaviors of heavy metal (loid)s in soil: A review[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2020, 22:1596-1615.
- [21] 郭广勇, 袁涛, 汪洁, 等. 老化过程中铜形态变化的X射线吸收精细结构谱的(XAFS)初步研究[J]. *生态毒理学报*, 2014, 9(4):663-669. GUO G Y, YUAN T, WANG J, et al. Study on the Cu speciation in soil during the aging process with XAFS[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(4):663-669.
- [22] 王诗宇, 马义兵, 黄占斌. 外源铜和镍在土壤中的化学形态及其老化研究[J]. *中国土壤与肥料*, 2009(6):18-23. WANG S Y, MA Y B, HUANG Z B. Chemical forms of exogenous copper and nickel in field soils and the effect of aging[J]. *Soils and Fertilizers Sciences*, 2009(6):18-23.
- [23] 张璠, 赵玉杰, 马秀兰, 等. 基于DGT技术分析土壤重金属Cd、Ni的老化特征[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(11):2487-2495. ZHANG F, ZHAO Y J, MA X L, et al. Aging characteristics of Cd and Ni in soil based on DGT technology[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(11):2487-2495.
- [24] 郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 等. 外源Cr(Ⅲ)在我国22种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(2):698-704. ZHENG S A, ZHENG X Q, LI X C, et al. Aging process of Cr(Ⅲ) in 22 typical soils of China and influence factors analysis[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2013, 34(2):698-704.
- [25] 李久义, 吴晓清, 陈福泰, 等. Fe(Ⅲ)对活性污泥絮体结构和生物絮凝作用的影响[J]. *环境科学学报*, 2003, 23(5):582-587. LI J Y, WU X Q, CHEN F T, et al. Effects of Fe(Ⅲ) on floc surface properties and bioflocculation of activated sludge[J]. *Journal of Environmental Science*, 2003, 23(5):582-587.
- [26] 朱哲, 李涛, 王东升, 等. Ca(Ⅱ)在活性污泥生物絮凝中的作用研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(4):612-616. ZHU Z, LI T, WANG D S, et al. Role of Ca(Ⅱ) in bioflocculation of activated sludge[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(4):612-616.
- [27] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. *环境化学*, 2010, 29(6):997-1003. WU Z J, LIU H N, ZHANG H F. Research progress on the mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6):997-1003.
- [28] MARYAM G, MOHAMMAD Z K, ARASH B A, et al. Microwave-assisted functionalization of *Rosa canina* L. fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni(Ⅱ) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Powder Technology*, 2015, 274.
- [29] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(4):1266-1273. ZHONG X L, ZHOU S L, HUANG M L, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. *Ecology and Environment*, 2009, 18(4):1266-1273.
- [30] 莫争, 王春霞, 陈琴, 等. 重金属Cu Pb Zn Cr Cd在土壤中的形态分布和转化[J]. *农业环境保护*, 2002, 21(1):9-12. MO Z, WANG C X, CHEN Q, et al. Form distribution and transformation of heavy metals of Cu, Pb, Zn, Cr and Cd in soils[J]. *Agro-Environmental Protection*, 2002, 21(1):9-12.