

淹水条件下不同有机物料对土壤外源铜有效性的影响

赵天一, 黎成厚

(贵州大学 生物与环境科学学院 环境科学系, 贵州 贵阳 550025)

摘要:将 4 种有机物料加入模拟铜污染($200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的黄壤和石灰土中,在淹水条件下进行室内恒温培养试验,测定培养前后的 Eh 值和 pH 值及培养后的有效铜含量,并对其结果进行多重比较,进而讨论了引起这种变化的原因。结果表明,玉米秸秆、葡萄糖/蛋白胨能够明显促进土壤还原作用,使土壤处于氧化还原平衡状态,使黄壤和石灰土的 Eh 值下降至数十毫伏、甚至负值,使其 pH 值接近 7,并使有效铜含量明显降低;风化煤、泥炭则不能促进该两种土壤的还原作用,其 Eh 值仍在数百毫伏左右,pH 值和有效铜含量的变化都不明显。

关键词:有机物料; 有效性铜; 土壤污染; 模拟试验; 土壤还原作用

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)03-0465-04

Effects of Different Organic Matters on Availability of Added Cu in Soils Under Submerged Condition

ZHAO Tian-yi, LI Cheng-hou

(Environment Science Department, Biological and Environment College, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Submerged incubation experiments in laboratory were conducted with samples of yellow soil and calcareous soil, respectively, to which four kinds of organic matters and $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ Cu}^{2+}$ (simulating copper pollution) were added. The Eh, pH values of treatments were determined at both the beginning and the end of the incubation. The contents of available copper in the treatments were determined at the end of the incubation. The obtained data were treated with the method of multiple comparison. The results showed that soil reduction was promoted in the treatments with receiving corn straw or/and glucose/peptone, the Eh value became very low, the pH value moved to 7.0, the contents of available copper decreased obviously, in comparison with the treatments receiving weathering coal or/and peat. The causes of the changes were also discussed.

Keywords: Organic matters; available copper; soil pollution; simulated experiment; soil reduction

铜是动植物生长发育所必需的营养元素,摄入量过低时会引起生命体新陈代谢的紊乱、营养失衡,导致发生疾病甚至死亡,但过量摄入也会引起疾病。随着现代工农业的迅速发展,土壤中积累了大量的外源铜,直接影响到农作物的产量和质量,并且通过食物链的富集作用间接威胁到人类健康^[1]。铜与有机化合物相互间具有较强的影响^[2-4],但这种影响受到诸多因素的制约,是一个非常复杂的过程^[5-12]。本文针对土壤铜污染问题,选择了 4 种有机物料进行研究,目的在

于探讨淹水条件下不同种类的有机物料对土壤外源铜有效性的影响,为铜污染土壤的改良及修复提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试土壤

供试土壤为黄壤和石灰土(均采自贵州大学南区),取样深度 0~20 cm,风干,磨碎,过 1 mm 筛,备用。供试土壤性质见表 1。

1.1.2 供试有机物料

风化煤、泥炭、玉米秸秆(完全成熟后采样)、葡萄糖、蛋白胨,其中风化煤、泥炭、玉米秸秆分别采自贵

收稿日期:2004-08-21

作者简介:赵天一(1981—),男,辽宁朝阳人,硕士生,从事土壤化学与环境方面的研究。E-mail:zhaoty@eyou.com

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Properties of the soils tested in the study

土壤类型	质地 (<0.01mm) /%	pH	有机质/g · kg ⁻¹	全氮/g · kg ⁻¹	游离铁/g · kg ⁻¹	有效铜/mg · kg ⁻¹
黄壤	重粘土 (87.40)	4.52	23.57	0.98	31.52	1.05
石灰土	重壤土 (52.66)	8.43	69.49	3.48	19.76	1.02

州安顺奥普尔公司、贵阳花溪洛平、贵州大学教学实验场,均经风干,60 ℃~70 ℃烘干,粉碎,过 1 mm 筛,备用。供试有机物料性质见表 2。

1.2 试验方法

黄壤和石灰土各设 9 个处理(详见表 3),重复 3 次。风化煤和玉米秸秆用尿素调节 C/N 到 20,葡萄糖和蛋白胨按 C/N 为 20 混合。每个处理风干土加入量

为 5.00 g,水溶态铜(CuCl₂)加入量为 200 mg·kg⁻¹ 土,置于 100 mL 塑料离心管中,用去离子水调节水土比到 5:1,用玻璃棒搅拌培养物,使之混合均匀,加盖,培养于 (28±1)℃的培养箱中。从 2004 年 5 月 23 日开始,至 2004 年 6 月 9 日结束,并在培养开始和结束时测量各处理的 Eh 值和 pH 值。

土壤和有机物料的基本性质依据土壤农化常规

表 2 供试有机物料的基本性质

Table 2 Properties of the organic matters tested in the study

有机物料类型	pH	全碳/g · kg ⁻¹	腐植酸/g · kg ⁻¹	全氮/g · kg ⁻¹	全磷/g · kg ⁻¹	全钾/g · kg ⁻¹
风化煤	4.37	—	461.8	6.22	0.259	2.91
泥炭	4.53	—	522.9	18.00	0.610	1.85
玉米秸秆	—	375	—	8.61	1.550	11.60

表 3 室内培养的各个处理设置

Table 3 Various treatments with the incubation in the experiment

处理	铜 /mg·kg ⁻¹	风化煤 /占干土重%	泥炭 /占干土重%	玉米秸秆 /占干土重%	葡萄糖/蛋白胨 /占干土重%
CK	200	0	0	0	0
1	200	2	0	0	0
2	200	0	2	0	0
3	200	0	0	2	0
4	200	0	0	0	1.5
5	200	4	0	0	0
6	200	0	4	0	0
7	200	0	0	4	0
8	200	0	0	0	3

分析方法测定^[15,19]。培养物的 Eh 值采用铂电极和饱和甘汞电极接入自动电位滴定仪测定,pH 值用奥立龙 pH 计测定。黄壤的有效铜用 0.1 mol·L⁻¹HCl 浸提,石灰土的有效铜用 DTPA 溶液浸提,液土比率均为 10:1,用原子吸收分光光度计(中科院地化所上机)测定^[18,20]。

2 结果与分析

2.1 供试土壤 Eh 值的变化

由图 1、图 2 可知,两种土壤 Eh 值的变化趋势是相同的,即:培养前,风化煤、泥炭处理对土壤 Eh 值的影响不明显,玉米秸秆、葡萄糖/蛋白胨处理 Eh 值均低于对照,达到极显著水平(SSR 法)^[21,22];培养结束后,各处理的 Eh 值都呈下降趋势,尤其是玉米秸秆、

葡萄糖/蛋白胨处理的 Eh 降低幅度最大,除黄壤的玉米秸秆低添加水平外,均下降至数 10 mV,甚至是负值,且明显低于对照,但风化煤、泥炭处理的 Eh 仍高于对照。

2.2 供试土壤 pH 值的变化

由图 1 可见,黄壤在培养前,只有玉米秸秆处理的 pH 值高于对照,且高添加水平高于低添加水平,多重比较(SSR 法)^[21,22]结果表明玉米秸秆高添加水平与对照之间存在极显著差异,这主要是由于玉米秸秆中含有大量的 K⁺,使土壤的盐基饱和度上升,进而提高了 pH 值;培养结束后,玉米秸秆高添加水平、葡萄糖/蛋白胨两个添加水平的 pH 值升高幅度最大,接近中性,达到极显著水平(SSR 法),且高于对照。

由图 2 可见,石灰土在培养前,有机物料的加入使土壤 pH 值极显著(SSR 法)的降低;培养结束后,玉米秸秆、葡萄糖/蛋白胨处理的 pH 值低于培养前,接近中性,且高添加水平 pH 值下降幅度大于低添加水平,二者的高添加水平与对照之间存在极显著差异(SSR 法),风化煤、泥炭处理的 pH 高于培养前,但仍低于对照。

2.3 添加有机物料对土壤 Eh 值和 pH 值的综合影响

黄壤添加有机物料培养过程中凡是 Eh 值急剧下降至数十毫伏的处理,其 pH 值均明显上升并接近中性。试验条件下为添加 4%玉米秸秆及添加葡萄糖/蛋白胨的 2 个处理,而风化煤和泥炭的各处理其 Eh

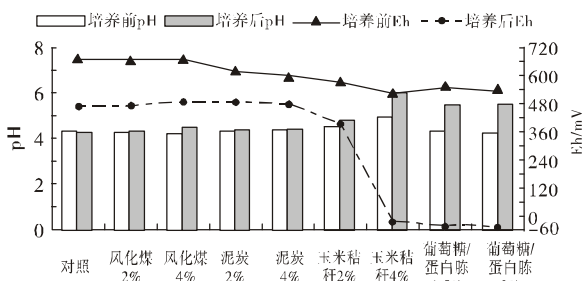


图1 黄壤不同 pH 和 Eh 的变化

Figure 1 The changes of pH and Eh of the yellow soil tested in the study

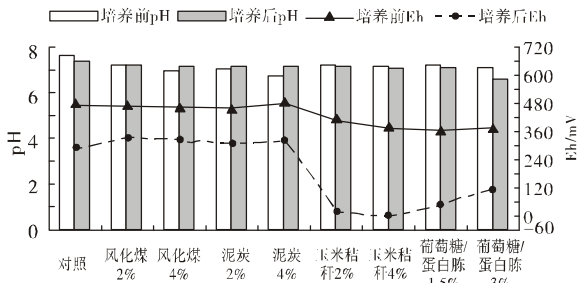


图2 石灰土不同处理 pH 和 Eh 的变化

Figure 2 The changes of pH and Eh of the calcareous soil tested in the study

值仍在数百毫伏,其 pH 值与培养前相差不大。

石灰土添加有机物料培养过程中凡是 Eh 值急剧下降至数十毫伏的处理,其 pH 值均明显下降并接近中性。试验条件下为添加玉米秸秆和添加葡萄糖/蛋白胨的各处理,而风化煤和泥炭的各处理其 Eh 值仍在数百毫伏,其 pH 值与培养前相差不大。

以上结果是由于玉米秸秆、葡萄糖/蛋白胨是易分解有机物料,在淹水培养过程中,为微生物活动提供能量和营养物质,进而促进土壤还原过程^[13],使 Eh 值急剧下降;而风化煤、泥炭则属于含大量稳定态腐殖质的有机物料,试验条件下对土壤还原作用的影响很小。两种土壤 Eh 值的变化趋势相同。

土壤处于还原状态使酸性土的 pH 值上升到中性,石灰性土的 pH 值下降到中性^[14]。这是由于微生物在利用有机质进行嫌气呼吸的过程中,将电子传递给土壤中的氧化态物质,使黄壤中的氧化铁、锰还原。该过程消耗了质子,使 pH 值升高。还原态铁、锰,有机还原物质以及微生物活动产生 CO₂ 的共同作用使酸性富铁土(参见表 1)的 pH 值上升到中性。对于石灰性土,则由于易分解有机质在嫌气条件下,通过微生物活动产生大量 CO₂,使 CaCO₃-H₂O-CO₂ 体系的 pH 值降低,再加上新生成有机酸的作用,使原土的 pH 值下降到中性^[13]。

2.4 供试土壤有效铜含量的变化

2.4.1 有效铜含量的变化

由图 3 可见,黄壤添加了有机物料的各处理中有效铜含量均低于对照,以玉米秸秆高添加水平和葡萄糖/蛋白胨两个添加水平的作用效果最为明显,且同种有机物料低水平处理的有效铜含量降低幅度小于高水平处理。

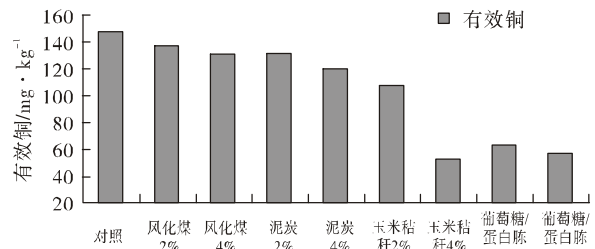


图3 黄壤经不同处理后有效铜的含量

Figure 3 The contents of available copper in the yellow soil with various treatments

由图 4 可见,石灰土添加了有机物料的各处理中有效铜含量均低于对照,以玉米秸秆和葡萄糖/蛋白胨各处理的作用效果最为明显,且同种有机物料低水平处理的有效铜含量降低幅度小于高水平处理。

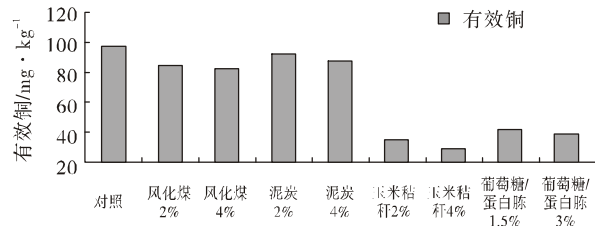


图4 石灰土经不同处理后有效铜的含量

Figure 4 The contents of available copper in the calcareous soil with various treatments

由此可见,淹水条件下,同一有机物料对不同类型土壤中铜有效性的影响存在差异,不同有机物料对同一类型土壤中铜有效性的影响也存在差异。这表明在淹水条件下,土壤的组成、性质和有机物料的种类、性质都影响着铜的有效性,有机物料对铜有效性的影响是一个多种因素综合作用的复杂过程。

2.4.2 添加不同有机物料对土壤铜有效性的影响

比较图 1 与图 3、图 2 与图 4 可见,凡是 Eh 值急剧下降到数十毫伏、甚至负值,而 pH 值接近中性的各处理,其有效铜含量与对照相比均成倍降低。这表明土壤还原作用对两种土壤铜有效性降低的效果十分突出。应用 SSR 法进行多重比较表明^[21,22]:玉米秸秆、葡萄糖/蛋白胨的两个添加水平及泥炭的高添加

水平能极显著的降低黄壤中铜的有效性,泥炭的低添加水平处理显著降低了黄壤中铜的有效性;玉米秸秆、葡萄糖/蛋白胨两个添加水平及风化煤低添加水平都极显著的降低了石灰土中铜的有效性,风化煤高添加水平显著降低了石灰土中铜的有效性。这进一步说明玉米秸秆、葡萄糖/蛋白胨对土壤中铜有效性的影响强于风化煤、泥炭。

添加玉米秸秆、葡萄糖/蛋白胨的处理,土壤还原作用使酸性土的 pH 值上升到中性,由于 H^+ 的浓度降低,有利于 Cu^{2+} 的水解,使 $CuOH^+$ 的数量增加,而由于 $CuOH^+$ 电荷数量少,其向胶体表面靠近时所需克服的能障较低,有利于因短程作用力而在胶体表面被吸附^[15]。同时,因为 Cu^{2+} 被专性吸附时总是伴随着 H^+ 的解吸,当体系 pH 值升高时, H^+ 在土壤铜吸附过程中的竞争作用就随着 H^+ 离子浓度的降低而降低^[16],有利于土壤中的氧化物对铜专性吸附作用的进行,从而降低了铜的有效性;另外,土壤还原过程产生的某些低分子量的有机还原物质作为络合(螯合)剂,对 Cu^{2+} 的键合作用所生成的有机结合态铜有一部分是不能被 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 或 DTPA 溶液浸提的。石灰土还原状态下有效铜含量降低还与还原过程中新形成的氧化铁、锰对铜的专性吸附有关^[14];此外,还原平衡条件下,特别是 Eh 下降至极低的条件下,有机质以及土壤中含硫化合物中的硫被还原产生 S^{2-} ,后者与外源 Cu^{2+} 作用生成 CuS 沉淀,使铜的有效性大大降低^[17]。

风化煤、泥炭对土壤还原作用的影响不明显,因此降低土壤铜有效性的作用自然就差,即便是玉米秸秆 2% 添加量的处理由于未明显促进土壤还原作用,其有效铜含量比 4% 添加水平的高 1 倍还多(见图 1、图 3)。石灰土添加 2% 玉米秸秆就已使土壤达到还原状态,这与该土壤本身有机质含量高有关,其有效铜含量变化的趋势与黄壤一致(见图 3、图 4)。

3 结论

(1)在淹水条件下,玉米秸秆、葡萄糖/蛋白胨的加入促进了土壤还原作用,使黄壤和石灰土的 Eh 值降至数十毫伏,甚至达到负值;并使黄壤的 pH 值上升至接近中性,使石灰土的 pH 值下降至接近中性。

(2)土壤处于还原状态的情况下,其有效铜含量大幅度降低,甚至成倍降低,黄壤和石灰土趋势一致。这与土壤还原过程引起的铜沉淀反应、吸附反应以及络合、螯合反应有关。

(3)对铜污染土壤进行修复利用时,选择能促进

土壤还原作用的秸秆、绿肥等活性有机物质,比选择含稳定态腐殖质高的风化煤、泥炭等的效果好得多。

此外,土壤还原过程产生的 Cu^+ 与氧化铁、锰的反应以及与有机还原物质的作用尚值得进一步研究。

参考文献:

- [1] 李学垣.土壤化学[M].北京:高等教育出版社,2001.44-51,387-397.
- [2] Morris Schnitzer. 土壤有机质-今后 75 年的展望[J]. *Soil Science*, 1991,151(1):41-58.
- [3] Stevenson F J.夏荣基译.腐殖质化学[M].北京:北京农业大学出版社,1994.248-259.
- [4] 陈英旭.环境学[M].北京:中国环境科学出版社,2001.164.
- [5] A D 麦克拉伦, G H 波得森, J 斯库金斯, E A 保罗.闵九康,关松荫,王维敏,等译.土壤生物化学[M].北京:农业出版社,1984.292-306.
- [6] 陈世宝,华 路,白玲玉,等.有机质在土壤重金属污染治理中的应用[J]. *Agro-environ and Develop*, 1997, 14(3): 26-29.
- [7] 陈世俭,胡霁堂.有机物质种类对污染土壤铜形态及活性的硬性[J]. 土壤通报,2001,32(1):38-40,46.
- [8] 陈世俭.泥炭和堆肥对几种污染土壤中铜化学活性的影响[J].土壤学报,2003,37(2):280-283.
- [9] 陈世俭.有机物质添加量对污染土壤铜形态及活性的影响[J].土壤与环境,1999,8(1):22-25.
- [10] 李剑超,王 果.有机物料影响下土壤溶液铜形态及其有效性研究[J].农业环境保护,2002,21(3):197-200.
- [11] 王良梅,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.
- [12] 邹献中,徐建民,赵暗珍,季国亮.离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响[J].土壤学报,2003,40(6):845-851.
- [13] 国际水稻所学术讨论会论文选译.土壤与水稻[M].浙江:浙江科学技术出版社,1981.89-109.
- [14] 于天仁,等.水稻土的物理化学[M].北京:北京科学出版社,1983.1-201.
- [15] 黄昌勇.土壤学[M].北京:中国农业出版社,2000.6.168.
- [16] 熊 毅,陈家坊,等.土壤胶体(第三册)[M].北京:科学出版社,1990.329.
- [17] 王 云,魏复盛,等.土壤环境元素化学[M].北京:中国环境科学出版社,1995.108-115.
- [18] 贺建群,等.土壤中有效态 Cd、Cu、Zn、Pb 提取剂的选择[J].农业环境保护,1994,13(6):246-251.
- [19] 李西开.土壤农业化学常规分析方法[M].北京:北京科学出版社,1983.
- [20] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:北京农业出版社,2000.212
- [21] 盖钧镒.试验统计方法[M].北京:中国农业出版社,2000.103-107.
- [22] 王苏斌,郑海涛,邵谦谦,等.SPSS 统计分析[M].北京:机械工业出版社,2003.163-171,426-429.

致谢: 贵州大学农业资源与环境专业 2003 届本科毕业生李芹、欧坤容做了部分前期工作,在此表示感谢!