

溶解性有机物对土壤中铜生物有效性的影响

曾希柏, 杨佳波, 李莲芳, 白玲玉

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 农业部农业环境与气候变化重点开放实验室, 北京 100081)

摘要:采用盆栽试验,研究了模拟铜污染土壤中溶解性有机物(DOM)对红壤、褐土和黑土3种不同类型土壤中小油菜(*Brassia campestris*)的生长及对Cu生物有效性的影响。结果表明,随着DOM的加入,黑土和红壤中小油菜的出苗率均有所下降,尤其是当DOM添加量大于 $100\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,红壤中小油菜出苗率显著降低($P<0.05$),而对褐土的出苗率影响不大;供试3种土壤中小油菜生物量均呈先上升后下降的趋势,其在DOM添加量为 $50\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时生物量达到最大,但比较而言,3种土壤中小油菜生物量由大至小的顺序为:黑土>褐土>红壤;随着土壤中添加DOM浓度的升高,小油菜植株体内铜浓度大致呈现不断增加的趋势,且3种土壤中植株体内的铜浓度均在DOM添加量为 $200\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时达最高值,与对照处理及添加量为 $50\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理间差异显著($P<0.05$);土壤中有有效态Cu含量则随DOM量的增加呈不断升高趋势,3种供试土壤有效态Cu含量以红壤最高,当DOM添加量为 $0\sim 100\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,褐土中有效态铜含量高于黑土;而当DOM添加量为 $150\sim 200\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,黑土中的有效态铜含量却高于褐土。这表明随着外源性DOM进入土壤,可导致土壤中Cu的生物有效性不断发生变化,从而直接影响作物的生长以及作物对Cu的吸收。

关键词:溶解性有机物;铜;生物有效性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)05-0883-07

Influence of Dissolved Organic Matter(DOM) on Bioavailability of Copper in Soils

ZENG Xi-bai, YANG Jia-bo, LI Lian-fang, BAI Ling-yu

(Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Agro-Environment and Climate Change, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: The pot experiments were conducted to study the influence of the dissolved organic matter(DOM) extracted from chicken manure on the growth of cole(*Brassia campestris*) and Copper(Cu) bioavailability in red soils, brown soils and black soils contaminated by copper. The results indicated that the rates of emergence of cole both in black soils and red soils decreased with the addition of DOM, while the rate of emergence of cole in red soils decreased significantly ($P<0.05$), especially when the amount of DOM addition was more than $100\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$. The rate of emergence of cole in Brown soils was not significantly affected by the addition of DOM. The biomass of cole increased and then decreased with the increased amount of addition DOM in three soil types, while it reached at the peak when the DOM concentration was by $50\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$. In comparison with different soils, the biomass of cole ranked from high to low in turn black soil, brown soil and red soil. With the increased DOM concentration in all three soil types, both the copper concentration in cole and the available copper content in soils were gradually increased, while it reached at the peak when DOM content was $200\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$. Compared to three soil types, the available Cu content in red soils was significantly higher than that in black soils and brown soils with the increased added amount of DOM in soils, which might be closely related to the lower pH in red soils. Therefore, the Cu bioavailability in soils increased with the added DOM entering into soils, which indirectly affected the growth of crops and the Cu absorption by crops.

Keywords: dissolved organic matter(DOM); copper(Cu); bioavailability

溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)是陆地和水生生态系统中一类重要的有机组分,其分子

量较小、水溶性强,在土壤中普遍存在且物理化学反应活性及生物活性均非常活跃。近年的研究表明,溶解性有机质(DOM)是促进污染物活化和迁移的重要因素之一,目前其对污染物环境行为的影响已引起土壤学、环境科学及生态学界一些科研工作者的广泛关注^[1-3]。尤其是近年来,随着我国集约化养殖业的迅速发展,大量的含铜等重金属添加剂进入畜禽养殖的饲

收稿日期:2008-08-27

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划(2006BAD05B01, 2007BAD89B03);“863”计划项目(2006AA10Z419)

作者简介:曾希柏(1965—),男,博士,研究员,主要从事耕地质量演变、退化及污染耕地修复等方面的研究。

E-mail: zengxb@cjac.org.cn

料中,而畜禽粪便作为我国农田土壤的重要有机肥源,大量施入农田可造成土壤中含铜等重金属的过量累积,从而威胁作物的正常生长和土壤质量的健康^[4-5]。与此同时,因 DOM 是有机肥中最活跃、最重要的组分,随着以畜禽粪便为原料的有机肥施入农田,有机肥中 DOM 亦进入土壤生态系统^[6]。一些研究表明,有机肥中 DOM 对土壤中的重金属具有活化作用^[6-14],可提高土壤中 Cu 等重金属的有效性。随着土壤铜有效性的增加,对作物的毒性也相应增强,影响作物的正常生产和产地环境安全。Boris 等^[15]研究证实,DOM 对土壤中的重金属具有双重影响,表现为固定和活化两方面的作用;而 Wong 等^[16]的研究则表明,在近中性和微碱性土壤中,污泥中的 DOM 可显著降低土壤对重金属的吸附,提高重金属的迁移性,增加重金属的淋溶风险;华珞等^[17-20]研究认为土壤腐殖质能与重金属 Cd、Zn 络合等作用而降低其植物有效性,从而减轻污染土壤中 Cd、Zn 对植物的毒性。王艮梅和周立祥的研究发现,绿肥 DOM 对重金属的活化效果强于猪粪 DOM,且在土壤淋洗过程中潮土中铜的溶出量大大高于红壤^[21]。由此看来,DOM 对重金属的影响可能与土壤类型、DOM 来源及植物特性等因素密切相关。目前,人们关于溶解性有机质对土壤重金属影响方面的认识尚显不足,尤其是当前集约化农业迅速发展,农户常常依靠大量有机肥的投入换取作物的稳定产出,传统观念上认为大量施用有机肥不仅可带来作物优质高产,而且有机物料的施用能有效钝化重金属,是改良重金属污染土壤的重要方法^[22]。然而,大量施用有机肥所带来的环境风险正日益凸显,其负面影响已开始引起业界人士的关注^[23-24]。直至当前,与溶解性有机质环境行为密切相关的有机肥大量施用导致的负面环境效应的认识亦相当缺乏,不利于农业的可持续和健康发展。本研究采用盆栽模拟试验,探讨有机肥中的 DOM 对红壤、褐土、黑土 3 种模拟铜污染土壤中“五月慢”小油菜(*Brassia campestris*)生长及铜生物有效性的影响,以期对有机肥的合理施用和作物安全生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤与作物

试验选用 3 种有代表性的土壤:偏酸性的黑土、红壤及偏碱性的褐土,这 3 种土壤分别采自吉林长春、湖南祁阳和北京昌平,土壤经风干后过 2 mm 筛备用。供试土壤的基本性质如表 1。

从表 1 可以看出,供试的 3 种土壤中以黑土的土壤有机质含量最高,其次为红壤,褐土的有机质含量最低;3 种土壤的 pH 值则以红壤最低,褐土最高;3 种土壤的铜含量均接近我国土壤背景值。

1.2 供试 DOM 的制备

采用鸡粪堆肥经去离子水浸提方法进行制备。而堆肥的主要原料有新鲜鸡粪和蘑菇渣,按 3:1 的体积比混合并调节含水量为 55%~60%后,在露地堆放 15~20 d 使其腐熟即成。称取一定量的上述堆肥,按水物比 5:1 混合后,在 200 r·min⁻¹ 的水平振荡机上振荡 12 h,再 12 500 r·min⁻¹ 高速离心(4 ℃)30 min,上清液用 0.45 μm 无菌微孔滤膜过滤,滤液于 4 ℃低温保存备用(不超过 1 周)。所制备的 DOM 呈微碱性(pH 8.16),盐基离子含量较丰富^[13]。

1.3 盆栽试验设计

盆栽试验在中国农业科学院东门外的透光塑料遮雨棚中进行,供试作物为北方普通蔬菜——“五月慢”小油菜(*Brassia campestris*)。试验的具体过程及处理的设计如下:

称取过 2 mm 筛的风干土壤 1.5 kg,加入含 Cu 为 8 g·L⁻¹ 的 Cu(NO₃)₂ 溶液 75 mL(土壤中 Cu 的添加量相当于 400 mg·kg⁻¹),充分混匀后装于塑料小桶中,使土壤充分润湿后,在室温下培养 1 个月,并在培养期间保持土壤含水量基本一致,使 Cu²⁺与土壤结合稳定。将制备好的 DOM 溶液分别调节浓度至 0、200、400、600、800 mgC·L⁻¹,分别加入调节好浓度的 DOM 溶液 375 mL,使土壤中 DOM 的含量分别为 0、50、100、150、200 mgC·kg⁻¹ 土,试验每个处理设 3 次重复。试验于 2006 年 9 月 20 日分别于每个塑料桶中加

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of the tested soils

土壤	pH	O.M/ g·kg ⁻¹	Total N/ g·kg ⁻¹	Total P/ g·kg ⁻¹	Total K/ g·kg ⁻¹	Total Fe/ g·kg ⁻¹	Total Ca/ g·kg ⁻¹	Total Mg/ g·kg ⁻¹	Total Cu/ mg·kg ⁻¹
黑土	5.97	20.46	1.345	0.482	7.79	31.28	6.695	6.495	22.04
褐土	7.81	14.16	1.008	1.576	4.99	25.44	20.455	10.776	17.33
红壤	4.67	14.88	1.063	1.685	12.96	48.76	0.897	3.291	28.79

入 DOM, 并使其与土壤充分混合 1 周后, 9 月 28 日按 0.15、0.10、0.15 g·kg⁻¹ 土施入 N、P₂O₅ 和 K₂O, 并在每个小塑料桶中播 30 粒小油菜种子。

待小油菜发芽并展开子叶后, 统计各处理的出苗率。出苗 1 周后间苗, 先在每个桶内保留 10 株幼苗, 继续生长 10 d 后再间苗, 使每个桶内保留长势基本一致的幼苗 5 株。试验过程中定期补充一定量的去离子水, 待小油菜生长 1 个月后收获。收获后将各处理小油菜干物质称重, 并测定植株体内的铜含量。同时为了探讨土壤中铜生物有效性随 DOM 浓度的变化规律, 对不同处理小油菜生长结束后土壤中的有效铜含量进行了测定。

1.4 土壤和植株铜含量的测定

土壤中铜的测定采用 HCl-HNO₃-HClO₄ 消煮, 原子吸收分光光度计(日本, 岛津 AA-6800G/F)测定, 同时用国家土壤标准参比物质(GBW-07405)和平行空白样进行分析质量控制; 植株中铜含量采用 500 °C 灰化, 1:1 盐酸溶解灰分及原子吸收分光光度法测定, 土壤有效态铜含量测定采用 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液提取, 原子吸收分光光度法测定^[25]。DOM 中的碳含量用 TOC/CN 仪(美国 Tekmar, Apollo-9000)测定。分析过程中所用试剂均为优级纯。

1.5 数据处理

本文中相关数据的显著性检验应用 SPSS 11.0 软件完成, 回归分析应用 Excel 2003 软件完成。

2 结果与分析

2.1 DOM 对小油菜出苗率的影响

表 2 给出不同 DOM 添加量处理下, 3 种不同土壤中小油菜的出苗率。不难看出小油菜的出苗率与 DOM 的添加水平、土壤类别密切相关。在不同

表 2 DOM 对三种土壤中小油菜出苗率的影响
Table 2 The effect of DOM on the seeding rate of cole
in three types of soils

土壤中 DOM 添加量 Added DOM amount into soils/mgC·kg ⁻¹	出苗率 seeding rate/%		
	黑土	褐土	红壤
0	92.22	88.89	77.67
50	91.11	90.00	75.67
100	91.11	91.11	60.00*
150	88.89	90.00	42.33*
200	90.00	87.78	29.00*

注: 以上实验结果均为 3 次重复的平均值; * 表示与对照差异显著(P<0.05)。

Note: The above data were all the results from three duplicates.

* means significant difference at P<0.05.

的 DOM 添加水平下, 3 种供试土壤中小油菜的出苗率以在黑土中最高, 其次为褐土, 红壤中最低, 其中黑土中小油菜的出苗率为 92%, 红壤中则不足 80%。这种结果可能在一定程度上与 3 种土壤的基础地力、土壤 pH 值等土壤基本性质差异有关。而在向土壤中加入 DOM 后, 黑土和红壤中小油菜的出苗率均有所下降, 尤其是红壤中添加的 DOM 浓度达 100 mgC·kg⁻¹ 以上时, 即与对照间形成显著差异(P<0.05), 且随着 DOM 添加量的增加而明显下降; 当红壤中 DOM 浓度达 200 mgC·kg⁻¹ 时, 其出苗率降低了 48.69%, 而褐土中小油菜的出苗率则变化不大, 规律性亦不十分明显, 这可能与 DOM 的加入显著提高了红壤中有效铜的含量, 红壤的 pH 值均低于黑土和褐土, 比较而言, 在同等铜含量水平下, 低 pH 值的土壤中铜的活性可能更强, 对小油菜幼苗的毒害作用较强有关^[7, 13-14, 26]。

为了进一步探讨红壤中小油菜出苗率与 DOM 添加量间的关系, 根据表 2 相关结果进行拟合, 可以求得红壤中小油菜出苗率与 DOM 添加量之间的关系式为: $Y = -0.2613x + 83.07$ ($n=15, R^2=0.9490, P<0.01$)。式中, Y 为小油菜的出苗率(%), x 为土壤中 DOM 的添加量(mgC·kg⁻¹ 土), 二者间相关性达 P<0.01 的显著水平。这种结果说明, 在本试验条件下, 红壤中小油菜的出苗率与 DOM 添加量间呈显著线性负相关关系, 且达 P<0.01 的显著性水平, 这意味着土壤中 DOM 的添加量每增加 10 mgC·kg⁻¹ 土, 小油菜的出苗率就可降低 2.6 个百分点。而黑土和褐土与红壤比较, 其小油菜出苗率的变化较小, 且出苗率与 DOM 添加量间未发现明显相关性。可见, 在不同 DOM 添加量处理和相同的铜污染水平下, 土壤性质对小油菜生长的影响明显。

2.2 DOM 对 3 种土壤上小油菜生物产量的影响

DOM 加入土壤后, 不仅影响小油菜的出苗率, 还对小油菜的生长构成了较大的影响, 其结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 向供试的 3 种土壤中加入不同量的 DOM 后, 小油菜的生物量均受到了不同程度的影响, 总体表现为先升高后降低的趋势。当 DOM 添加量为 50 mgC·kg⁻¹ 土时, 小油菜的生物量达到最大值, 即在黑土、褐土和红壤中的值分别为 3.32、1.36、0.60 g·盆⁻¹(干重), 比对照处理分别增加了 49.2%、19.7%、84.5%, 并与对照间的差异达到 P<0.05 的显著性水平。此后, 随着 DOM 添加量的增加而不断降低, 当 DOM 增加至 200 mgC·kg⁻¹ 土时, 生物量达最低值。其中, 黑土和褐土中小油菜的生物量分别比对照降低了 47.8%、42.2%, 并与对照间达 P<0.05 显著水平; 而

红壤中小油菜的生物量与对照处理基本持平。3 种供试土壤比较,小油菜生物量由高至低的顺序为:黑土>褐土>红壤。黑土中小油菜的生物量最高可能与黑土相对高的肥力水平有关,尤其是其有机质含量为 $20.46 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,明显高于褐土 $14.16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 及红壤的 $14.88 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,有利于提高作物的产量。而当向 3 种土壤中 DOM 添加量为 $50 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土时,小油菜生物量均增加至最高值,这可能与 DOM 的加入在一定程度上因提高了土壤中活性有机物含量而增加了植物的营养水平有关。随着 DOM 加入量不断加大,土壤中重金属铜的活性即有效态铜的含量会不断增加,导致因土壤有效态铜累积、生物毒性加大^[13-14],而造成整体生物量的不断下降。以往的研究表明,当土壤或水溶液中铜达一定浓度时,会明显影响作物的生长^[27-28]。由此可见,在铜污染的土壤中,添加低浓度的 DOM 能促进小油菜的生长,而高浓度的 DOM 则可能抑制作物生长并导致其铜中毒。

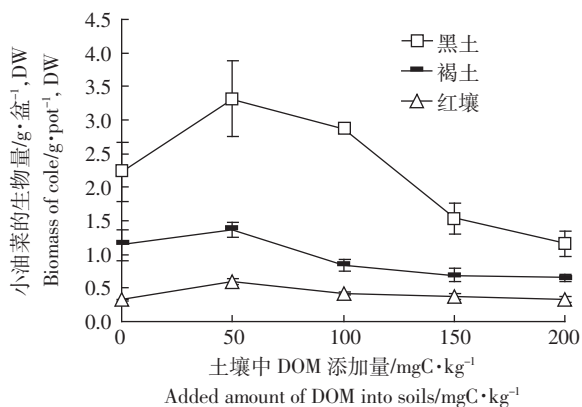


图 1 DOM 对 3 种土壤中小油菜生物产量的影响

Figure 1 The effect of DOM on the biomass of cole planted in three types of soils

2.3 DOM 对小油菜吸收 Cu 的影响

随着 DOM 加入量的变化,3 种不同供试土壤中小油菜植株收获后体内铜含量均发生了明显的变化,其结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,小油菜植株体内铜浓度大致呈现出随着 DOM 添加量的增大而不断上升的趋势,且 3 种土壤在 DOM 添加量为 $200 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,植株体内的铜浓度均达最高值,与不添加 DOM 的对照处理及添加量为 $50 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理间差异显著 ($P < 0.05$)。DOM 添加量为 $200 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的处理与对照比较,黑土、褐土和红壤中小油菜植株铜含量分别由原来的 7.54 、 12.07 、 $31.95 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 分别增加至 11.68 、 21.59 、 $45.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,增加的百分比分别达 94.9% 、 78.9% 、 42.3% ;而将 DOM

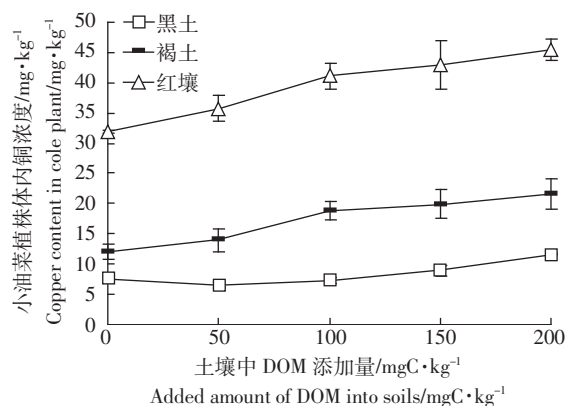


图 2 DOM 对 3 种土壤中小油菜植株 Cu 含量的影响

Figure 2 The effect of DOM on the copper content of cole planted in three types of soils

添加量为 $200 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $50 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的两处理比较,黑土、褐土和红壤中小油菜植株的铜含量分别增加了 78.9% 、 54.7% 、 27.0% 。3 种土壤比较,以红壤中的小油菜植株的铜浓度最高,其次为褐土,而以黑土中小油菜植株的铜浓度为最低。这表明 DOM 的加入在一定程度上促进了小油菜对 Cu 的吸收,而对具有不同特性的土壤而言,生长于其中的小油菜受 DOM 的影响状况不同,彼此之间差异明显。

为了进一步探讨植物吸收铜与 DOM 添加量间的关系,本研究结合植物体内的铜浓度和植物的生物量进行计算,得出不同 DOM 添加量与植物吸收铜总量的关系(图 3)。不难看出,随着 DOM 添加浓度的上升,小油菜植株从土壤中吸收铜的量呈现先升高后降低的趋势,这与不同 DOM 添加量处理下生物量表现的规律基本一致。且在 DOM 添加量为 $50 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,小油菜的生物量达峰值,其植株对铜的吸收量亦达最高值。与此同时,随着 DOM 添加量超过 $50 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$,小油菜的生物量开始不断下降,尽管小油菜植株体内的

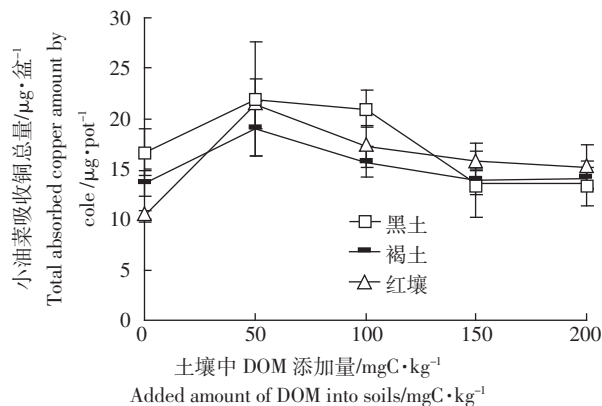


图 3 DOM 对 3 种土壤中小油菜 Cu 吸收量的影响

Figure 3 The effect of DOM on the copper amount in cole planted in three kinds of soils

铜浓度在不断增加,但将生物量与植物体内铜浓度两者结合考虑,小油菜植株吸收铜的绝对量亦逐渐降低。3 种土壤比较,当 DOM 添加量不超过 $100 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土时,除添加量为 $50 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处理的红壤中小油菜植株对铜吸收量高于褐土外,其他处理中小油菜植株吸收铜的量由大到小的顺序大致为黑土>褐土>红壤;而当 DOM 添加量大于 $100 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,不同土壤中植株对铜吸收量的顺序则与前述相反,其由高至低排序为红壤>褐土>黑土。由此看来,不同的 DOM 添加量处理对不同类别土壤中小油菜吸收铜的总量影响不尽相同,这主要与不同土壤中生长植物的生物量和植株体内铜浓度的差异有关。

2.4 不同处理下 3 种土壤中有效 Cu 含量的变化

为进一步分析本研究中不同 DOM 添加量对 3 种土壤中小油菜生长及其吸收 Cu 影响的原因,在小油菜收获后,分别取不同处理条件下的土壤并分析其有效 Cu 含量,土壤有效态铜含量随着土壤 DOM 变化的相关结果如图 4 所示。

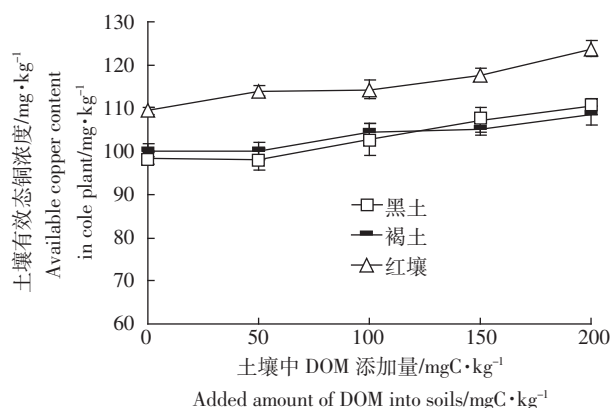


图 4 添加 DOM 对土壤中有效态铜含量的影响

Figure 4 The effect of DOM on the available copper in soils

由图 4 可知,随着 DOM 的加入,3 种供试土壤中有效态的铜含量均不同程度地发生了变化,整体表现为土壤有效态铜的含量随 DOM 添加量的增加呈上升趋势。尽管在低量 DOM 即添加量为 $50 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土时黑土和褐土中的有效态铜含量相比于对照处理略微有所降低,但彼此间差异均不显著,而当外源 DOM 的添加量达 $200 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土时,红壤、褐土和黑土中有效态铜含量分别由对照的 109.3 、 100.2 、 $98.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加至 123.8 、 108.4 、 $110.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效态铜含量增加的百分比分别为 13.3% 、 8.2% 、 12.1% ,与对照处理间差异均达 $P < 0.01$ 的极显著水平。3 种土壤比较而言,以红壤中有效态铜的含量最高,其生物有

效性最强。具体来看,当 DOM 添加量较低即小于 $100 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土时,3 种土壤中有有效态铜含量的顺序为红壤>褐土>黑土;而当 DOM 加入量大于 $100 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土时,黑土中有效态铜含量的增加趋势则比褐土更快。为了更好地揭示土壤有效态铜含量随 DOM 添加量变化的趋势,对本试验 3 种土壤中 DOM 添加量与小油菜收获后土壤中的有效态铜含量进行统计分析,发现 3 种土壤中有有效态铜含量随着 DOM 添加量的增加呈显著线性增加趋势($P < 0.01$),经回归分析,可得出 3 种土壤中有有效态铜含量随 DOM 浓度的变化趋势为:黑土 $Y = 0.0659x + 96.779$ ($n = 15, R^2 = 0.7316^{**}$);褐土 $Y = 0.0430x + 99.333$ ($n = 15, R^2 = 0.7466^{**}$);红壤 $Y = 0.0652x + 109.26$ ($n = 15, R^2 = 0.8385^{**}$)。其中, Y 为小油菜收割后土壤有效 Cu 含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), X 为单位土壤中 DOM 添加量($\text{mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土)。可以看出,3 种土壤比较,黑土和红壤中有有效态 Cu 的含量随 DOM 添加量增加而上升的幅度较大,如 DOM 添加量每增加 $10 \text{ mgC} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土,黑土有效 Cu 含量便增加 $0.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上,而褐土中的增加值则仅为 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这种结果表明,随着外源性 DOM 加入土壤,污染土壤中铜的生物有效性会不断增加,但不同类型的土壤因理化性质的差异而表现出不同的规律。

土壤有效态铜含量随 DOM 添加量而变化的趋势,与潘逸和周立祥的微区试验结果^[12]、Lamy 等^[29-30]的相关研究相类似。此外,陈同斌等^[11]也发现,在土壤中添加 DOM 可促进菜心对 Cd 的吸收,其结果亦与本研究相类似。实际上,DOM 对土壤中重金属的影响是多方面的,既可以通过与液相金属离子竞争吸附点位或优先吸附在固体表面上,减少重金属的吸附点位,从而降低土-水系统中金属离子的吸附作用^[29],又可以作为土壤与重金属离子间的络合桥梁,增强固体表面的亲和力,从而增加对重金属的吸附^[32];或与重金属离子形成络合物,抑制土壤中重金属的吸附作用,提高重金属的迁移能力^[33-34]。Sebastien 等的研究表明^[35],DOM 含量增加 $300\% \sim 400\%$,土壤可溶性 Cu 含量将增加 $400\% \sim 500\%$ 。同时,DOM 对重金属环境行为的影响还与 DOM 的种类、土壤质地、土壤缓冲能力等密切相关^[35-37]。总体来说,本研究中随着 DOM 添加量的增加,土壤中有效铜含量与小油菜植株体内铜含量的变化趋势相类似,但从土壤有效态铜含量与小油菜植株吸收铜总量间的关系看,相关性不显著。当然,关于 DOM 对不同类型土壤中铜环境行为影响的机制等,尚有待今后作进一步探讨。

3 结论

溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)是陆地和水生生态系统的重要组分,可影响污染物的环境行为。本研究探讨了不同类型铜污染土壤中外源性DOM的加入对“五月慢”小油菜(*Brassia campestris*)生长的影响以及土壤中铜生物有效性的变化特征,主要结论如下:

(1)外源DOM添加量对红壤中小油菜的出苗率具有显著影响,且这种影响因土壤类型的差异表现出不同的规律。随着DOM添加量的增加,黑土和红壤中小油菜的出苗率均有下降,尤其是红壤中小油菜的出苗率降低幅度更大。DOM添加量大于 $100\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的处理与对照间差异显著,而褐土中的小油菜出苗率变化不大。

(2)随着外源DOM添加量的增加,小油菜的生物量呈现出先增加后降低的趋势,但不同土壤表现规律各异。在DOM添加量为 $50\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,3种土壤中小油菜生物量均达到最大值。3种土壤比较,小油菜生物量由大至小的顺序为:黑土>褐土>红壤。

(3)随着土壤中DOM添加量的增加,3种土壤中小油菜植株的Cu含量均大致呈现出不断升高的趋势,且在DOM添加量为 $200\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时达最高值,与对照处理及添加量为 $50\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理间差异显著($P<0.05$);而从小油菜植株吸收铜的总量来看,则表现为先升高后降低的趋势,3种土壤均在DOM添加量为 $50\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 处理表现出最高铜吸收量。

(4)DOM添加量的增加对3种土壤中小油菜收获后土壤有效Cu含量亦具有不同影响,整体表现为土壤有效态铜的含量随DOM添加量的增加呈升高趋势。当外源DOM的添加量达 $200\text{ mgC}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土时,红壤、褐土和黑土中有效态铜含量增加幅度分别为13.3%、8.2%、12.1%,与对照处理间差异均达 $P<0.01$ 的极显著水平,而土壤中有效态铜含量的升高,无疑会增强铜的生物有效性,从而对小油菜植株的出苗及生长构成较大影响。

参考文献:

- [1] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review[J]. *Soil Science*, 2000, 165(4): 277-304.
- [2] 李睿, 屈明. 土壤溶解性有机质的生态环境效应[J]. *生态环境*, 2004, 13(2): 271-275.
- LI Rui, QU Ming. Effects of dissolved organic matter on environment[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(2): 271-275.
- [3] 凌婉婷, 徐建民, 高彦征, 等. 溶解性有机质对土壤中有机污染物环境行为的影响[J]. *应用生态学报*, 2004, 15(2): 326-330.
- LING Wan-ting, XU Jian-min, GAO Yan-zheng, et al. Influence of dissolved organic matter(DOM) on environmental behaviors of organic pollutants in soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(2): 326-330.
- [4] 李莲芳, 曾希柏, 白玲玉. 不同农业利用方式下土壤铜和锌的累积[J]. *生态学报*, 2008, 28(9): 4372-4380.
- LI Lian-fang, ZENG Xi-bai, BAI Ling-yu. Accumulation of copper and zinc in soils under different agricultural utilization types[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(9): 4372-4380.
- [5] 郑袁明, 陈同斌, 郑国砥, 等. 不同土地利用方式对土壤铜积累的影响——以北京市为例[J]. *自然资源学报*, 2005, 20(5): 690-696.
- ZHENG Yuan-ming, CHEN Tong-bin, ZHENG Guo-di, et al. Soil copper accumulation under different land use types——the case of Beijing[J]. *Journal of Natural Resources*, 2005, 20(5): 690-696.
- [6] Lu Y H, Wassmann R, Neue H U, et al. Dissolved organic carbon and methane emissions from a rice paddy fertilized with ammonium and nitrate[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29(6): 1733-1740.
- [7] 王良梅, 周立祥. 陆地生态系统中水溶性有机物动态及其环境学意义[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(11): 2019-2025.
- WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang. The dynamics of dissolved organic matter and associated water-soluble Cu in two Cu-contaminated soils amended with various organic matters[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 14(11): 2019-2025.
- [8] William H, McDowell. Dissolved organic matter in soils—future directions and unanswered questions[J]. *Geoderma*, 2003, 113(3): 179-186.
- [9] 陈世俭, 胡霭堂. 有机物质种类对污染土壤铜形态及活性的影响[J]. *土壤通报*, 2001, 32(1): 38-41.
- CHEN Shi-jian, HU Ai-tang. Effect of organic matter category on the species and Cu availability in copper polluted soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2001, 32(1): 38-41.
- [10] 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.
- CHEN Shi-jian. Effects of the amount of organic matter added on fractionation and availability of copper in contaminated soil[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 1999, 8(1): 22-25.
- [11] 陈同斌, 陈志军. 水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响[J]. *应用生态学报*, 2002, 13(2): 183-186.
- CHEN Tong-bin, CHEN Zhi-jun. Cadmium adsorption in soil influenced by dissolved organic matter derived from rice straw and sediment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(2): 183-186.
- [12] 潘逸, 周立祥. 小麦地土壤水溶性有机物动态及对土壤铜镉活性的影响: 田间微区试验[J]. *环境科学*, 2007, 28(4): 859-865.
- PAN Yi, ZHOU Li-xiang. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on copper and cadmium activity in the contaminated wheat soil: field micro-plot trials[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2007, 28(4): 859-865.
- [13] 杨佳波, 曾希柏. 水溶性有机物在土壤中的化学行为及其对环境的影响[J]. *中国生态农业学报*, 2007, 15(5): 206-211.
- YANG Jia-bo, ZENG Xi-bai. Behavior and environmental impact of soil

- dissolved organic matter[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2007, 15(5):206-211.
- [14] 杨佳波, 曾希柏. 三种土壤对水溶性有机物的吸附解吸研究[J]. 中国农业科学, 2008, 41(10):237-244.
YANG Jia-bo, ZENG Xi-bo. Study on the sorption and desorption of dissolved organic matter (DOM) in soils[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2008, 41(10):237-244.
- [15] Boris J, Klaas G, Nierop J, et al. Mobility of Fe(II), Fe(III) and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter; influence of solution pH and metal/organic carbon ratios [J]. *Groderma*, 2003, 113: 323-340.
- [16] Wong J W C, Li K L, Zhou L X. The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge[J]. *Groderma*, 2007, 137:310-317.
- [17] 华 璐, 白玲玉, 韦东普, 等. 有机肥-镉-锌交互作用对土壤镉锌形态和小麦生长的影响[J]. 中国环境科学, 2002, 22(4):346-350.
HUA Luo, BAI Ling-yu, WEI Dong-pu, et al. Effects of interaction by organic manure-Cd-Zn on Cd, Zn formation in soil and wheat growth[J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(4):346-350.
- [18] 华 璐, 陈世宝, 白玲玉, 等. 有机肥对镉锌污染土壤的改良效应[J]. 农业环境保护, 1998, 17(2):55-59, 62.
HUA Luo, CHEN Shi-bao, BAI Ling-yu, et al. The amending effect of organic fertilizer on cadmium and zinc contaminated soil[J]. *Agro-Environmental Protection*, 1998, 17(2):55-59, 62.
- [19] 白玲玉, 陈世宝, 华 璐, 等. 腐植酸与 Cd, Zn 的络合特性研究[J]. 核农学报, 2000, 14(1):44-48.
BAI Ling-yu, CHEN Shi-bao, HUA Luo, et al. Studies on characteristics of complexation of Cd and Zn with humic acids[J]. *Acta Agriculturae Nucleatae Sinica*, 2000, 14(1):44-48.
- [20] 华 璐, 陈世宝, 白玲玉, 等. 土壤腐植酸与 ^{109}Cd 、 ^{65}Zn 及其复合存在的络合物稳定性研究[J]. 中国农业科学, 2001, 34(2):187-191.
HUA Luo, CHEN Shi-bao, BAI Ling-yu, et al. Studies on stability of ^{109}Cd , ^{65}Zn complex with humus acid[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2001, 34(2):187-191.
- [21] 王良梅, 周立祥. 水溶性有机物在土壤剖面中的分馏及对 Cu 迁移的作用[J]. 环境科学, 2006, 27(6):1229-1234.
WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang. Vertical fractionation of dissolved organic matter and its effect on the transport of Cu in Cu-contaminated soils[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(6):1229-1234.
- [22] Magee B R, Lion L W, Lemiey A T. Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media[J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(2):323-331.
- [23] 曾希柏, 李莲芳, 白玲玉, 等. 山东寿光农业利用方式对土壤砷累积的影响[J]. 应用生态学报, 2007, 18(2):310-316.
ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, BAI Ling-yu, et al. Arsenic accumulation in different agricultural soils in Shouguang of Shandong Province[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(2):310-316.
- [24] 芦 东, 宗良纲, 肖兴基, 等. 华东典型地区有机与常规农业土壤重金属含量的比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1):143-147.
LU Dong, ZONG Liang-gang, XIAO Xing-ji, et al. A comparison of heavy metals concentration in soils of organic and conventional farming in typical regions of eastern China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(1):143-147.
- [25] 鲁如坤. 土壤农业化学分析[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 332-335.
LU Ru-kun. Soil agro-chemical analysis[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science & Technology Press, 2000:332-335(in Chinese).
- [26] 王良梅, 周立祥, 占新华, 等. 水田土壤中水溶性有机物的产生动态及对土壤中重金属活性的影响: 田间微区试验[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5):858-864.
WANG Gen-mei, ZHOU Li-xiang, ZHAN Xin-hua, et al. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on metal availability in paddy soil: Field micro-plot trials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(5):858-864.
- [27] 宋玉芳, 许华夏, 任丽萍, 等. 土壤重金属污染对蔬菜生长的抑制作用及其生态毒性[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(1):13-15.
SONG Yu-fang, XU Hua-xia, REN Li-ping, et al. Inhibition and ecotoxicity of heavy metals pollution on vegetable growth in soils[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2003, 22(1):13-15.
- [28] 司江英, 汪晓丽, 赵海涛, 等. 不同铜水平对水稻幼苗生长、铜积累和养分吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4):1312-1315.
SI Jiang-ying, WANG Xiao-li, ZHAO Hai-tao, et al. Effects of different copper levels on growth, copper accumulation and nutrient uptake of rice seedlings[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2007, 26(4):1312-1315.
- [29] Lamy I, Bourgeois S, Bermond A. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, 22:931-937.
- [30] Amrhein C, Strong J E, Mosher P A. Effect of deicing salts on metal and organic matter mobilization in roadside soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26:703-709.
- [31] Chubin R G, Street J J. Adsorption of cadmium on soil constituents in the presence of complexing ligands[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1981, 10(2):225-228.
- [32] Chen J H, Lion L W, Ghiorse W C, et al. Mobilization of adsorbed cadmium and lead in aquifer material by bacterial extracellular polymers[J]. *Water Research*, 1995, 29(2):421-430.
- [33] Kalbitz K, Bad L, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 209(1):27-39.
- [34] 王 果, 谷勋刚, 高树芳, 等. 三种有机肥水溶性分解产物对铜、镉吸附的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(2):179-187.
WANG Guo, GU Xun-gang, GAO Shu-fang, et al. Adsorption of copper and cadmium on two soils as effected by water soluble products of three organic matter[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(2):179-188.
- [35] Sebastien S, McBride M B, Norvell W A, et al. Copper solubility and speciation of in situ contamination soils; effects of copper level, pH and organic matter[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, 100:133-140.
- [36] Petrovic M, Macan M K, Horvat A J M. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, 116:41-56.
- [37] Kuiter A T, Mulder W. Water soluble organic matter in forest soils[J]. *Plant and Soil*, 1993, 152(2):215-224.