

胶体态及溶解态有机质对土壤镉吸附的影响

梁韵, 侯孟彬, 张维, 王星敏

引用本文:

梁韵, 侯孟彬, 张维, 王星敏. 胶体态及溶解态有机质对土壤镉吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(6): 1285–1293.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1238>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

溴氰虫酰胺在土壤中的吸附特性

郭南, 吕珍珍, 周雨杭, 曹战文, 梁爽, 侯志广, 逯忠斌

农业环境科学学报. 2022, 41(8): 1750–1757 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0081>

前期灌溉养殖废水和再生水对土壤吸附镉能力的影响

李宝贵, 刘源, 陶甄, 赵志娟, 樊涛, 李中阳

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1244–1255 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1519>

Cd在吉林省3种典型土壤上的吸附及其影响因素研究

颜廷玉, 马秀兰, 顾芳宁, 张婧, 王玉军, 韩兴, 冯君

农业环境科学学报. 2019, 38(4): 827–834 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0847>

外源镉在几种典型农耕土壤中的稳定化特征

李传飞, 李廷轩, 张锡洲, 余海英, 张路

农业环境科学学报. 2017, 36(1): 85–92 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1025>

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>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

梁韵, 侯孟彬, 张维, 等. 胶体态及溶解态有机质对土壤镉吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(6): 1285–1293.

LIANG Y, HOU M B, ZHANG W, et al. Effects of colloidal and dissolved organic matters on Cd adsorption in soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(6): 1285–1293.

胶体态及溶解态有机质对土壤镉吸附的影响

梁韵¹, 侯孟彬¹, 张维^{2*}, 王星敏¹

(1. 重庆工商大学环境与资源学院, 重庆 400067; 2. 重庆工商大学公共管理学院, 重庆 400067)

摘要:为研究外源细颗粒态有机质对土壤重金属吸附特征的影响,以紫色土坡耕地、冬水田和水旱轮作田土壤为对象,通过吸附动力学试验和等温吸附试验,探索猪粪源胶体态有机质(COM, 10~0.45 μm)和溶解态有机质(DOM, <0.45 μm)及其不同初始浓度对土壤镉(Cd)吸附行为的影响。结果表明:准二级动力学方程能更好地描述3种利用方式土壤对Cd的动态吸附($R^2>0.90$), Langmuir模型能更好地拟合Cd的等温吸附($R^2>0.95$),供试土壤对Cd的吸附均为强烈的非线性(Freundlich模型非线性指数<0.42)化学吸附。3种利用方式土壤对Cd的吸附强度顺序为水旱轮作田>冬水田>坡耕地, Cd吸附强度与土壤pH、有机质和粉粒含量正相关。猪粪源DOM比COM更能抑制土壤Cd的吸附,且二者均对水旱轮作田土壤吸附Cd的影响最明显。猪粪源COM和DOM初始添加浓度(0~100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,以C计)对土壤Cd吸附量的影响呈现较快(<30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,以C计)降低和平稳非显著增加的特征。对于重金属污染的耕地土壤,在施用外源有机肥时,应同时注重外源DOM和COM对土壤中重金属的潜在活化效应,尤其是降雨径流中重金属的动态变化。

关键词:吸附; Cd; 畜禽粪便; 胶体; 溶解性有机质

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)06-1285-09 doi:10.11654/jaes.2022-1238

Effects of colloidal and dissolved organic matters on Cd adsorption in soil

LIANG Yun¹, HOU Mengbin¹, ZHANG Wei^{2*}, WANG Xingmin¹

(1. School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. School of Public Administration, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Organic fertilizer-derived organic matter is an important exogenous factor affecting the fate of heavy metals in soil. In addition to the dissolved organic matter, the effect of colloidal organic matter on the sorption of heavy metals in soil has been rarely investigated. In this study, the sorption kinetics and sorption isotherms of cadmium (Cd) in three soil varieties obtained from sloping farmland, paddy field, and irrigation and non-irrigation rotation field, in the presence and absence of pig manure-derived colloidal organic matter (COM, 10–0.45 μm) and dissolved organic matter (DOM, <0.45 μm), were investigated. The results showed that the quasi-secondary kinetic equation and Langmuir model were superior in the fitting of sorption dynamics ($R^2>0.90$) and sorption isotherms ($R^2>0.95$) of Cd, respectively. Each soil sample exhibited a strong nonlinear sorption of Cd as indicated by the low Freundlich nonlinearity index ($n<0.42$). The sorption intensity of Cd by the three soil samples followed the trend of irrigation and non-irrigation rotation field > paddy field > sloping farmland, which was positively correlated to soil pH, soil organic matter, and silt content. Both COM and DOM exhibited mobilizing effects towards Cd sorption by the three soil samples, with DOM showing a greater impact. Particularly, Cd sorption in the soil from the irrigation and non-irrigation rotation field was affected by COM and DOM more extensively than that in the other two soil samples. Furthermore, a rapid decrease of Cd

收稿日期: 2022-12-01 录用日期: 2023-02-07

作者简介: 梁韵 (1998—), 男, 重庆黔江人, 硕士生, 从事土壤环境重金属污染研究。E-mail: ly17784452794@163.com

作者简介: 张维 E-mail: weizhang@ctbu.edu.cn

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目 (KJQN202100807); 重庆市研究生科研创新项目 (CYS21402); 重庆工商大学科研项目 (2152023)

Project supported: The Science and Technology Program of the Chongqing Education Commission (KJQN202100807); Chongqing Postgraduate Scientific Research Innovation Project (CYS21402); The Scientific Research Program of Chongqing Technology and Business University (2152023)

sorption was observed when COM or DOM were less than $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (calculated by C), followed by an insignificant increase thereafter. Therefore, the potential mobilization of heavy metals including but not limited to Cd, especially in the runoff, should be considered upon the application of animal manure to heavy metal contaminated fields.

Keywords: adsorption; Cd; livestock manure; colloid; dissolved organic matter

镉(Cd)是陆地和水生生态系统中广泛存在的毒性较大、迁移性较强、生物可利用性较高的重金属元素之一。 Cd^{2+} 与 Ca^{2+} 半径相近(分别为 9.7×10^{-11} 、 $9.9 \times 10^{-11} \text{ m}$),电荷相同且化学行为相似,导致环境中的 Cd^{2+} 容易替换生物生理活动所必需的 Ca^{2+} ,从而被农作物及水生动植物吸收,进而通过食物链在人体富集,对肾脏和骨骼造成极大损害^[1]。

四川盆地是粮食主产区,其Cd点位超标率高达34.9%,其中重庆地区土壤Cd污染相对突出^[2]。土壤Cd吸附是影响Cd生物有效性和迁移潜力的重要过程。大量文献报道了土壤内源因素如pH、阳离子交换量(CEC)、土壤有机质(SOM)、铁锰氧化物等对Cd吸附行为的影响^[3-7]。此外,外源有机肥源(如畜禽粪便、污水、污泥、堆肥等)有机质的引入也是土壤中Cd环境行为发生较大变化的重要原因^[8]。重庆是三峡库区畜禽养殖业的主要基地,猪粪年均排污量占畜禽总粪污量的80%以上^[9]。大量产生的猪粪的不合理堆放、直接或堆肥还田均可能导致高浓度的猪粪源富碳有机质进入土壤。大颗粒的猪粪源有机质容易被土壤孔隙截留,但猪粪中胶体态($10 \sim 0.45 \mu\text{m}$)和溶解态($<0.45 \mu\text{m}$)等有机质在土壤中均具有较高的表面活性和迁移潜力^[10]。溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)对Cd吸附及迁移特征的影响均已有较多研究^[11-14],但胶体态有机质(Colloidal organic matter, COM)对土壤中Cd环境行为的影响还未见报道。本研究以重庆市3种不同利用方式(坡耕地、冬水田、水旱轮作田)的耕地土壤为对象,探索猪粪源COM和DOM对土壤Cd吸附行为的差异化影响机制,以期有机肥源(如畜禽粪便、污水、污泥、堆肥等)施入土壤后对Cd及其他重金属的污染调控提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 土壤的采集与处理

供试土壤为紫色土和水稻土。紫色土采自重庆市合川区香龙镇青岗坪村坡耕地,同时采集该区域冬水田的水稻土。水旱轮作田水稻土采自重庆市石柱县大歇镇。在3种利用方式地块随机选择5个采样

点,采样深度为0~20 cm,以混合样作为该利用方式的耕地土壤样品。土样在实验室经自然风干、去除植物残根和砾石、研磨过筛(10目及100目)后用于土壤基本理化性质测定及批吸附试验。坡耕地、冬水田及水旱轮作田土壤中的Cd含量分别为 (0.45 ± 0.01) 、 $(0.71 \pm 0.02) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(0.69 \pm 0.02) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.1.2 猪粪源COM和DOM的制备

供试猪粪样品采自重庆市合川区香龙镇青岗坪村养猪场,猪粪样品混合均匀后依次经过初筛($100 \mu\text{m}$,湿筛)、高速离心($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 30 min)、初滤($10 \mu\text{m}$)及二次过滤($0.45 \mu\text{m}$)后,于滤膜获取猪粪源COM($10 \sim 0.45 \mu\text{m}$),而滤液则为猪粪源DOM($<0.45 \mu\text{m}$)。两者均进行冷冻干燥处理,研磨后分别获取猪粪源COM和DOM样品并经密封冷冻保存。

1.2 研究方法

1.2.1 土壤基本理化性质及猪粪源COM、DOM分析

土壤pH、CEC、SOM、机械组成、有效铁及有效锰等参照《土壤农业化学分析方法》^[15]。采用王水-高氯酸消化法消化土壤后使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, SPECTRO GENESIS)测定土壤总Cd含量。土壤基本理化性质及总Cd含量等如表1所示。此外,借助傅里叶红外光谱(FTIR, Nicolet iS10, 美国)对猪粪源COM及DOM进行组分分析。

1.2.2 吸附动力学试验

对于每种供试土壤,称取土壤样品2 g,置于50 mL离心管中,按水土比10:1加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液进行分散。 Cd^{2+} 通过 CdCl_2 溶液添加,最终浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液共20 mL。每个样品设置2个重复。样品置于25℃恒温培养振荡器(ZHWY-1110X30)中连续振荡($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),振荡时间分别为0.5、2、4、8、12 h和24 h。振荡后样品进行离心($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 20 min)、上清液过滤($0.45 \mu\text{m}$ PTFE滤膜),并借助ICP-MS测定滤液中 Cd^{2+} 含量。

1.2.3 等温吸附试验

土壤样品按上述吸附动力学的方式进行分散。 Cd^{2+} 初始添加浓度为0、5、10、20、40、60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。样品置于25℃恒温培养振荡器中连续振荡($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)至吸附平衡(24 h,依据吸附动力学结

表1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soil

供试土壤 Tested soil	pH	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	SOM/ (g·kg ⁻¹)	铁氧化物 Iron oxide/ (g·kg ⁻¹)	锰氧化物 Manganese oxide/ (g·kg ⁻¹)	总Cd Total Cd/ (mg·kg ⁻¹)	机械组成 Mechanical composition/%		
							砂粒 Sand	粉粒 Silt	黏粒 Clay
坡耕地	5.61±0.02	19.13±0.12	9.17±0.15	46.3±3.3	170.0±0.3	0.45±0.01	50.86±3.23	48.34±4.12	0.80±0.13
冬水田	6.94±0.03	24.51±0.26	17.90±0.15	203.6±11.2	178.9±2.7	0.71±0.02	40.29±2.91	58.26±4.61	1.45±0.21
水旱轮作田	7.49±0.04	10.26±0.19	31.05±0.14	38.6±2.3	163.4±7.4	0.69±0.02	14.66±2.17	78.67±4.40	6.67±0.36

果),然后经离心、过滤获取平衡液,用于Cd²⁺含量测定,测定方法同1.2.2。

1.2.4 猪粪源COM和DOM对土壤Cd吸附的影响试验
在动力学及等温吸附试验基础上探索猪粪源COM和DOM引入后土壤Cd吸附特征的变化。猪粪源COM和DOM的添加浓度(以C计,下同)均为30 mg·L⁻¹(含0.1 g·L⁻¹ NaN₃以抑制微生物对猪粪COM、DOM的降解,下同)。其余步骤分别同1.2.2和1.2.3。

此外,外源富碳有机物中的有机质浓度存在较大时间变化。为此,拟探究猪粪源COM和DOM不同初始添加浓度对土壤Cd吸附的影响。在等温吸附试验基础上(Cd²⁺浓度为30 mg·L⁻¹),猪粪源COM和DOM的初始添加浓度为10、30、50、70 mg·L⁻¹和100 mg·L⁻¹,此添加浓度与多种典型土壤中DOM的水平相当,也是文献中常用的浓度水平^[16]。其余步骤同1.2.3。

1.3 计算与分析

1.3.1 吸附动力学模型

采用准一级动力学方程和准二级动力学方程拟合吸附动力学试验的结果,以相关系数判断拟合的适宜性。

准一级动力学方程:
$$\ln(Q_{e,exp} - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \times t \tag{1}$$

准二级动力学方程:
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{2}$$

式中: t 为吸附时间,h; Q_t 为 t 时刻土壤Cd的吸附量,mg·kg⁻¹; $Q_{e,exp}$ 为试验测得的平衡吸附量,mg·kg⁻¹; Q_e 为理论平衡吸附量,mg·kg⁻¹; k_1 、 k_2 分别为准一级动力学和准二级动力学速度常数,kg·mg⁻¹·h⁻¹。

1.3.2 等温吸附模型

Langmuir和Freundlich等温吸附模型是常用的土壤重金属吸附拟合模型^[17-18]。以两种模型分别对等温吸附结果进行拟合,以相关系数判断方程的适宜性。

Langmuir模型:
$$\frac{C_e}{Q_{e,cal}} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \tag{3}$$

Freundlich模型:
$$Q_{e,cal} = K_f C_e^n \tag{4}$$

式中: C_e 为Cd²⁺的平衡浓度mg·L⁻¹; $Q_{e,cal}$ 为平衡吸附量mg·kg⁻¹; Q_m 为最大吸附量mg·kg⁻¹; K_L 为Langmuir吸附常数; K_f 为吸附强度系数; n 为吸附非线性指数。

2 结果与讨论

2.1 猪粪源COM、DOM的红外光谱特性

猪粪源COM和DOM的红外光谱分析结果如图1所示。DOM在2 930、2 860、1 543、1 415、1 016 cm⁻¹以及616 cm⁻¹处出现不同吸收峰。根据Bekiaris等^[19]、Kim等^[20]和刘翌晨等^[21]的图谱解析,2 930 cm⁻¹处的吸收峰为DOM中脂肪族CH₃和CH₂的C—H不对称伸缩振动,2 860 cm⁻¹处的吸收峰为DOM中脂肪族的C—H对称伸缩振动,1 570~1 540 cm⁻¹处的吸收带为酰胺Ⅱ带,为DOM中氨基化合物中N—H伸缩振动及C—N伸缩振动,1 420~1 400 cm⁻¹处的吸收峰为DOM中C=O对称拉伸,1 016 cm⁻¹处的吸收峰为DOM中的C—O—C或C—OH伸缩振动,616 cm⁻¹处的吸收峰表明COM、DOM中具有芳香类化合物吡啶、吡咯。COM中除3 290、1 654、1 238 cm⁻¹处的吸收峰分别由—OH和—COOH伸缩振动、C=O对称拉伸振动、C—X伸缩振动产生外,其余特征峰均与DOM相同。

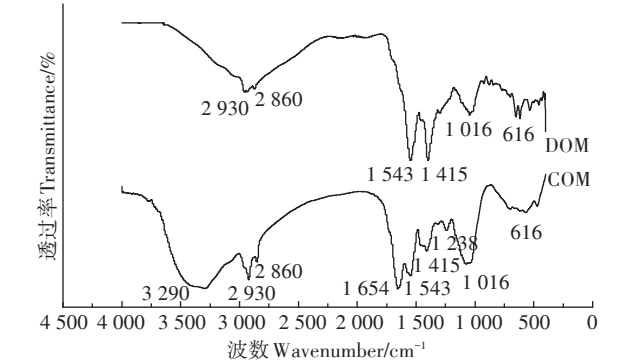


图1 猪粪源COM、DOM的FTIR光谱
Figure 1 FTIR spectra of COM and DOM derived from pig manure

2.2 土壤 Cd 吸附的动力学特征

图 2(a)、图 2(b)分别展示了准一级、准二级吸附动力学模型对 3 种利用方式土壤 Cd 吸附的拟合结果,相关参数如表 2 所示。两种模型均能有效拟合供试土壤对 Cd 吸附的动态过程,但准二级动力学模型拟合效果 ($0.90 < R^2 < 0.99$) 优于准一级动力学模型 ($0.73 < R^2 < 0.97$),这与其他文献结果相同^[22-23],表明 Cd 在土壤中的吸附不是简单的扩散行为,而是以化学吸附为主^[24]。此外,3 种利用方式土壤对 Cd 的吸附均包括明显的快速吸附(0~2 h)和慢速吸附阶段,吸附平衡时间为 24 h。短时间的快速吸附阶段主要归因于土壤表面大量可利用的活性吸附点位。慢速吸附至平衡阶段的吸附速率缓慢且吸附量无明显变化,这与方宇潇等^[14]的研究结果相符。结果表明,3 种利用方式土壤对 Cd 的吸附均为非均质化学吸附。

从准二级动力学模型的 Q_e 和 k_2 (表 2) 可以看出,3 种利用方式土壤中 Cd 的平衡吸附量为水旱轮作田>冬水田>坡耕地,其与土壤 pH、SOM 和粉粒含量正相关。pH 与土壤矿物表面电荷属性及溶液中 Cd 存在形态密切相关。酸性土壤中,如紫色土坡耕地土壤 ($\text{pH}=5.61 \pm 0.02$),添加的 Cd 以 Cd^{2+} 形态存在, H^+ 与 Cd^{2+} 竞争土壤矿物颗粒表面活性吸附点位,抑制土壤对 Cd^{2+} 的吸附。随着 pH 升高,土壤矿物表面因去质子化而负电性增强^[25],对 Cd^{2+} 的静电吸附亲和力相应增大。同时,碱性环境中,部分 Cd^{2+} 水解成的 $\text{Cd}(\text{OH})^+$,更容易被土壤胶体或 SOM 专性吸附^[14]。大量吸附试验结果表明,土壤及其组分对 Cd 的吸附量与 pH 正相关^[26-30]。SOM 因具有较丰富的活性反应官能团,而能通过络合反应等吸附 Cd^{2+} ^[31]。此外,其他研究证实土

壤中不同粒径组分对 Cd 吸附贡献率表现为粉粒>黏粒>砂粒^[32]。与其他土壤相关研究结果^[33-34]不同的是,本研究 3 种利用方式土壤中 Cd 的吸附强度和 CEC、铁锰氧化物含量关联较小(如冬水田土壤),表明 CEC 和铁氧化物不是紫色土耕地土壤中 Cd 吸附的决定性因素。

2.3 土壤 Cd 等温吸附特征

Cd 的等温吸附曲线如图 3(a)、图 3(b)所示。3 种利用方式土壤中 Cd 的吸附均呈明显的非线性特征。在低浓度区域 ($0 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),吸附量随平衡溶液浓度的提高而急速增加,当 Cd^{2+} 浓度较高 ($> 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, Cd 的吸附量增加相对缓慢,吸附曲线的斜率随平衡溶液浓度的增加而降低,呈“L”型等温曲线,这与 Wong 等^[18]的研究结果类似。Langmuir 模型和 Freundlich 模型的拟合结果如表 3 所示。两种模型均能较好地模拟不同利用方式土壤对 Cd 的等温吸附 ($R^2 > 0.85$), Langmuir 模型的拟合效果 ($0.95 < R^2 < 0.99$) 优于 Freundlich 模型 ($0.85 < R^2 < 0.99$),表明土壤对 Cd 的吸附可能是单分子层吸附^[24]。

从 Langmuir 方程吸附平衡常数 (K_L) 来看,水旱轮作田 (0.211)>冬水田 (0.194)>坡耕地 (0.090)。同时,最大吸附量 (Q_m):水旱轮作田 ($330.80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>冬水田 ($310.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>坡耕地 ($272.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。此外, Freundlich 吸附强度系数 (K_f) 也呈现相似趋势:水旱轮作田 (96.35)>冬水田 (75.53)>坡耕地 (47.07)。结果表明水旱轮作田土壤对 Cd 的吸附亲和力和吸附潜力最大,冬水田土壤次之,而坡耕地土壤对 Cd 的吸附效果远低于水旱轮作田及冬水田土壤,这与吸附动力学结果一致,进一步证实了土壤 pH、SOM 和粉粒是紫

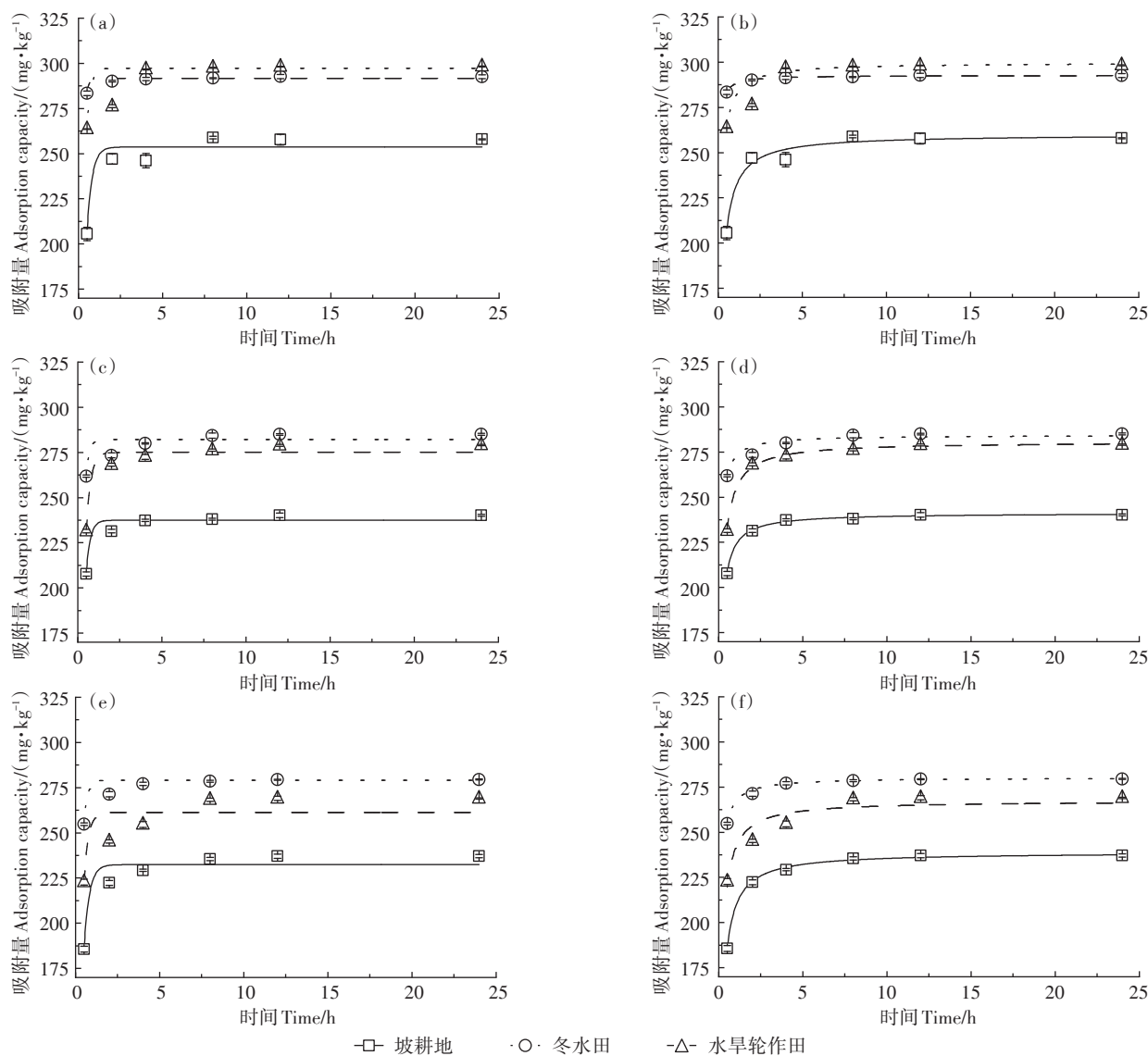
表 2 3 种利用方式土壤吸附 Cd²⁺ 的动力学拟合结果

Table 2 Kinetic fitting results of Cd²⁺ sorption in three soils

利用方式 Utilization mode	处理 Treatment	准一级动力学模型 The pseudo-first-order mode			准二级动力学模型 The pseudo-second-orde mode		
		$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	k_2/min^{-1}	R^2
坡耕地	土壤	253.70	3.32	0.92***	260.10	0.029	0.97***
	土壤+COM	237.48	4.15	0.93***	241.27	0.051	0.99***
	土壤+DOM	232.41	3.19	0.92***	238.92	0.029	0.99***
冬水田	土壤	291.74	7.10	0.92***	292.72	0.205	0.99***
	土壤+COM	282.13	5.27	0.84***	284.41	0.079	0.95***
	土壤+DOM	261.29	3.82	0.73***	267.45	0.034	0.90***
水旱轮作田	土壤	297.34	4.35	0.96***	299.79	0.048	0.98***
	土壤+COM	275.04	3.68	0.94***	280.65	0.034	0.99***
	土壤+DOM	279.12	4.88	0.97***	280.30	0.071	0.99***

注:***表示显著性水平($\alpha=0.01$)。下同。

Note:*** indicates significance at 0.01 level. The same below.



(a)和(b):无外源有机质条件下 Cd^{2+} 的准一级、准二级吸附动力学模型拟合;(c)和(d):添加COM条件下 Cd^{2+} 的准一级、准二级吸附动力学模型拟合;(e)和(f):添加DOM条件下 Cd^{2+} 的准一级、准二级吸附动力学模型拟合。

(a) and (b): The pseudo-first-order and pseudo-second-order fitting of Cd^{2+} in the absence of COM and DOM; (c) and (d): The pseudo-first-order and pseudo-second-order fitting of Cd^{2+} in the presence of COM; (e) and (f): The pseudo-first-order and pseudo-second-order fitting of Cd^{2+} in the presence of DOM.

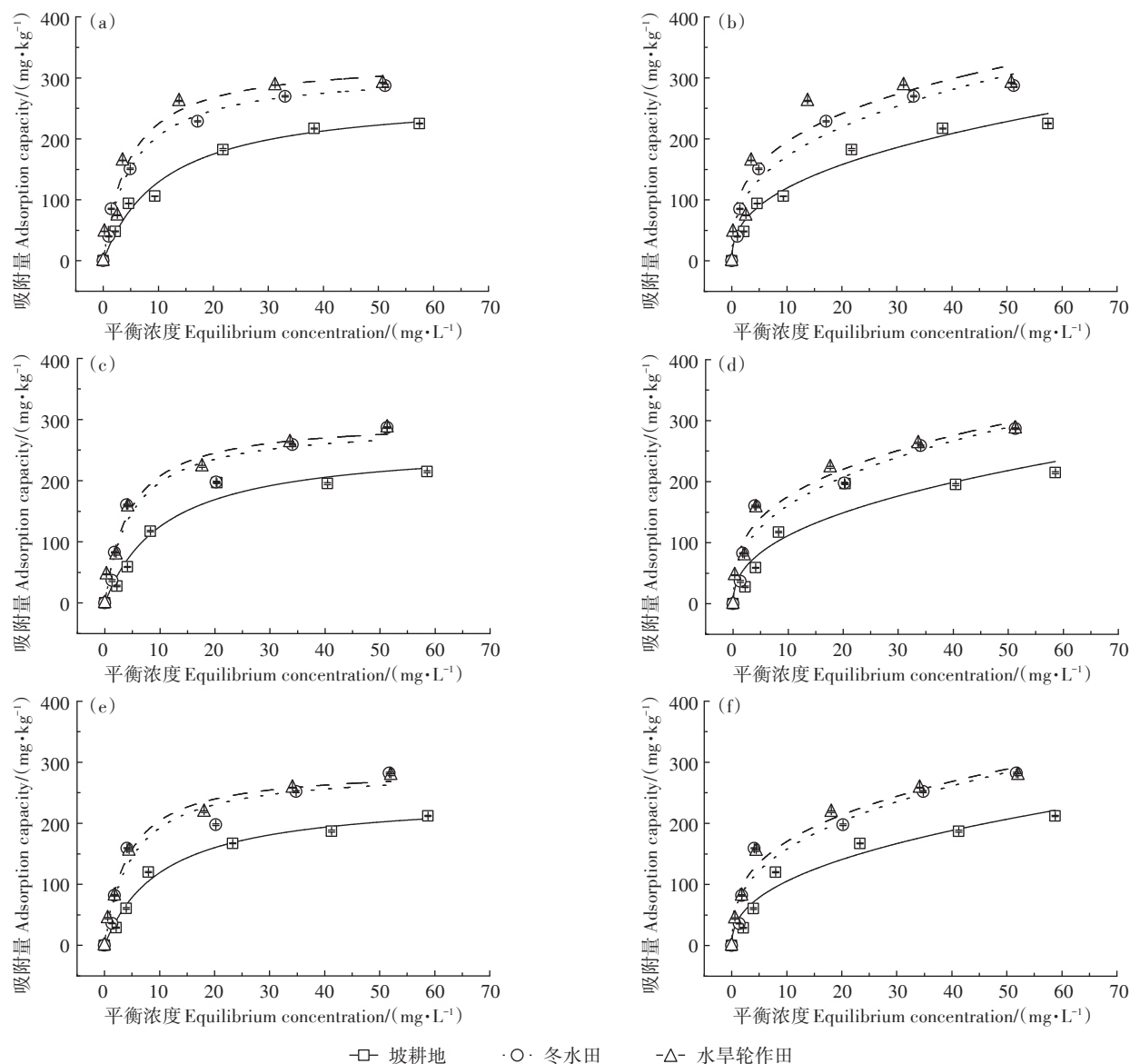
图2 有无猪粪COM、DOM添加下土壤对Cd的吸附动力学模型

Figure 2 Kinetic fitting of Cd sorption in the presence and absence of pig manure COM and DOM

色土耕地土壤中Cd吸附的重要内在影响因素。另外,水旱轮作田、冬水田、坡耕地土壤的Freundlich吸附非线性指数($1/n$)分别为0.306 3、0.355 9及0.403 6(表3),均远小于1,表明3种利用方式土壤中Cd的吸附呈强烈的非线性或表面异质性特征。这个结果归因于土壤颗粒表面能量较高的吸附点位对Cd的优先吸附且速率较高,而其余能量较低的吸附点位对Cd的吸附亲和力较小且吸附速率较低,这与其他学者的研究结果相似^[14,25]。

2.4 猪粪源COM、DOM对不同利用类型土壤吸附Cd的影响

在Cd的吸附动力学方面,猪粪源COM及DOM的添加并未导致3种利用方式土壤中Cd的吸附动力学特征(如吸附速率、平衡时间等)产生明显变化(图2),但两种动力学模型的 Q_e 值相比未添加外源有机质时均有所降低(表2),说明猪粪源COM和DOM的添加降低了土壤对Cd的饱和吸附量。对于冬水田和坡耕地土壤,猪粪源DOM比COM具有更大的降低土



(a)和(b):无外源有机质条件下 Cd^{2+} 的Langmuir、Freundlich模型拟合;(c)和(d):添加COM条件下 Cd^{2+} 的Langmuir、Freundlich模型拟合;(e)和(f):添加DOM条件下 Cd^{2+} 的Langmuir、Freundlich模型拟合。
(a) and (b): Sorption isotherms fitting to the Langmuir equation for Cd^{2+} in the absence of COM and DOM; (c) and (d): Sorption isotherms fitting to the Langmuir and Freundlich equations for Cd^{2+} in the presence of COM; (e) and (f): Sorption isotherms fitting to the Langmuir and Freundlich equations for Cd^{2+} in the presence of DOM.

图3 有无猪粪COM、DOM添加下土壤对Cd的吸附等温模型

Figure 3 Sorption isotherm fitting of Cd in soil in the presence and absence of pig manure COM and DOM

壤Cd饱和吸附量的效应,而水旱轮作田土壤中猪粪源COM的该效应与DOM接近或稍强于DOM。

对于Langmuir吸附等温线模型,添加猪粪源COM后,水旱轮作田、冬水田及坡耕地土壤中Cd的 Q_m (表3)分别减少9.3%、6.2%和3.6%。而添加猪粪源DOM后,3种土壤中 Q_m 分别减少12.3%、7.3%和10.0%。因此,猪粪源COM和DOM均对土壤中Cd的吸附具有抑制效应,且DOM的抑制效应稍强于COM。一方面,DOM分子与 Cd^{2+} 竞争土壤颗粒表面吸附点位,减少土

壤对Cd的吸附量^[35]。另一方面,红外光谱结果证实DOM富含含氧官能团,如—OH、—COOH、—C=O等,从而有助于溶液中DOM— Cd^{2+} 的配位或络合反应,也能减少 Cd^{2+} 被土壤吸附^[36]。而COM因其胶体属性(稳定悬浮、表面负电荷)^[37],相较于DOM难以被同样带负电荷的土壤颗粒吸附,因而也不会与 Cd^{2+} 竞争土壤颗粒表面吸附点位。但COM因其负电荷属性、较大的比表面积和—C=O等表面官能团,可能分别通过静电反应、络合反应而吸附 Cd^{2+} ,从而减少 Cd^{2+} 被土壤吸

表3 3种利用方式土壤吸附Cd²⁺的Langmuir和Freundlich方程拟合结果
Table 3 Sorption isotherm fitting to Langmuir and Freundlich equations for Cd²⁺sorption

利用方式 Utilization mode	处理 Treatment	Langmuir			Freundlich		
		$Q_m/(mg \cdot kg^{-1})$	K_L	R^2	$1/n$	K_f	R^2
坡耕地	土壤	272.00	0.090	0.98***	0.403 6	47.07	0.97***
	土壤+COM	262.00	0.091	0.97***	0.416 1	42.83	0.91***
	土壤+DOM	244.69	0.095	0.98***	0.419 2	40.10	0.95***
冬水田	土壤	310.40	0.194	0.99***	0.355 9	75.53	0.99***
	土壤+COM	291.23	0.209	0.95***	0.362 8	69.94	0.94***
	土壤+DOM	287.67	0.202	0.95***	0.363 3	68.40	0.95***
水旱轮作田	土壤	330.80	0.211	0.95***	0.306 3	96.35	0.85***
	土壤+COM	299.93	0.224	0.98***	0.323 9	83.41	0.97***
	土壤+DOM	290.10	0.237	0.99***	0.328 6	79.86	0.97***

附。对于Freundlich吸附等温线模型,在添加猪粪源COM后,水旱轮作田、冬水田及坡耕地土壤对Cd吸附的 K_f 值分别减小13.4%、7.4%及9.0%;而添加猪粪源DOM后,3种土壤中 K_f 值则分别减小17.1%、9.4%及14.8%。Freundlich模型同样证实了猪粪源DOM比COM对土壤中Cd的吸附具有更大的抑制效应。猪粪源COM和DOM添加后,3种利用方式土壤中Cd吸附的 $1/n$ 值虽稍有增加,但仍远小于1(表3),表明猪粪源COM和DOM并未改变土壤中Cd的非线性吸附特征。此外,虽然水旱轮作田土壤对Cd的吸附潜力最大,但其受猪粪源COM和DOM的影响相对最大。因此,对于有机质含量高的碱性紫色土,必须重视有机肥源有机质引入造成的重金属等污染物的活化。

猪粪源COM和DOM不同添加浓度(0~100 mg·L⁻¹)对土壤Cd吸附的影响如图4所示。3种利用方式土壤Cd吸附量对COM和DOM初始添加浓度的响应均一致。在COM和DOM添加浓度较低(<30 mg·L⁻¹)时,土壤Cd吸附量呈先快速减少再缓慢减少的变化特征,在添加浓度超过30 mg·L⁻¹时,土壤Cd吸附量

随猪粪源有机质添加浓度的增加变化不显著($P>0.05$),呈总体平稳而非显著($P>0.05$)减少的特征(坡耕地)。相比对照土壤,猪粪源有机质添加情况下土壤Cd吸附量的减少主要归因于DOM与Cd²⁺竞争土壤颗粒表面吸附点位以及溶液中DOM和COM与Cd²⁺络合物的形成。而随着猪粪源COM和DOM添加浓度的增加,土壤溶液pH持续增大(图5),可能通过提升土壤矿物表面负电荷增加对Cd²⁺的吸附^[38]。总体来说,不同浓度的猪粪源COM和DOM均对土壤Cd吸附有抑制作用,而土壤Cd吸附对低浓度猪粪源有机质添加的响应更敏感,这与其他研究结果相似^[14, 35, 39]。

3 结论

(1)准二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型可以较好地拟合紫色土耕地土壤中Cd的吸附动力学和等温吸附特征,3种利用方式土壤中Cd的吸附过程为非均质化学吸附,吸附强度由高到低为水旱轮作田>冬水田>坡耕地,其与土壤pH、SOM和粉粒含量正相关。

(2)猪粪源COM和DOM的添加均对土壤Cd的吸

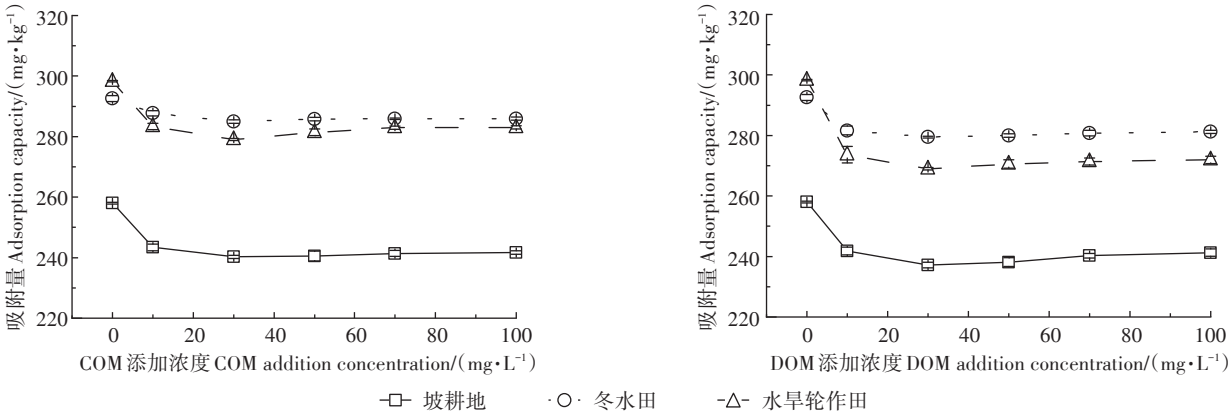


图4 猪粪COM、DOM添加浓度(以C计)对不同利用类型土壤吸附Cd的影响

Figure 4 Effects of addition concentration(calculated by C) of COM and DOM on the sorption of Cd in three soils

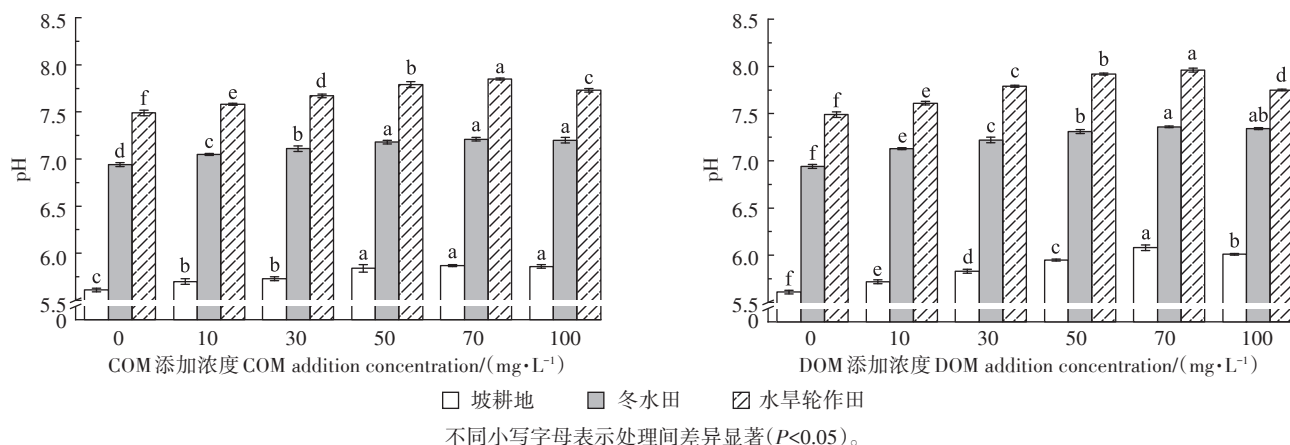


图5 猪粪COM、DOM添加浓度(以C计)对不同利用类型土壤溶液pH的影响

Figure 5 Effects of addition concentration(calculated by C) of COM and DOM on equilibrium pH in three soils

附产生抑制效应,且DOM的抑制效应更大。

(3)土壤Cd吸附对低浓度(<30 mg C·L⁻¹)猪粪源COM和DOM添加的响应更敏感,更高添加浓度并未造成土壤Cd吸附量的显著增大。因此,在外源有机肥如畜禽粪便、污水、污泥及其堆肥等施入重金属污染耕地土壤时,应同时关注其中的COM和DOM对Cd等重金属的潜在活化效应及其可能导致的重金属向作物或浅层地下水的迁移或富集。

参考文献:

- [1] KUBIER A, PICHLER T. Cadmium in groundwater: a synopsis based on a large hydrogeochemical data set[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689:831–842.
- [2] 尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 等. 中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析[J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 4670–4683. SHANG E P, XU E Q, ZHANG H Q, et al. Spatial-temporal trends and pollution source analysis for heavy metal contamination of cultivated soils in five major grain producing regions of China[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(10):4670–4683.
- [3] 王静, 肖国举, 毕江涛, 等. pH对宁夏引黄灌区盐碱化土壤重金属吸附-解吸过程的影响[J]. *生态环境学报*, 2017, 26(10): 1782–1787. WANG J, XIAO G J, BI J T, et al. Effect of high pH value on heavy metal adsorption and desorption process in saline-alkali land of Ningxia Yellow River Irrigation Region[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(10):1782–1787.
- [4] 费志军, 何锦林. 贵州喀斯特农业土壤中镉的吸附解吸特性分析[J]. *贵州农业科学*, 2018, 46(12):62–67. FEI Z J, HE J L. Adsorption and desorption characteristics of cadmium in agricultural soils in Guizhou Karst area[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2018, 46(12): 62–67.
- [5] 侯秀, 王祖伟. 铁锰氧化物添加对土壤镉有效态及生物效应的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(11): 2313–2317. HOU X, WANG Z W. Influence of Fe–Mn oxides in contaminated soil on bio-availability and effective form of Cd[J]. *Journal of Agro-Environment*

- Science*, 2009, 28(11):2313–2317.
- [6] 杨璐, 张智, 李余杰, 等. 西南地区典型农田土壤中Cd²⁺、Pb²⁺的吸附特性研究[J]. *土壤通报*, 2018, 49(4):985–992. YANG L, ZHANG Z, LI Y J, et al. Adsorption characteristics of Cd²⁺ and Pb²⁺ in typical agricultural soils in the southwest of China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(4):985–992.
- [7] 蒋田雨, 姜军, 徐仁扣, 等. 稻草生物质炭对3种可变电荷土壤吸附Cd(II)的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(6): 1111–1117. JIANG T Y, JIANG J, XU R K, et al. Effect of biochar from rice straw on adsorption of Cd(II) by variable charge soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6):1111–1117.
- [8] JIN H P, GIRISH K C, NANTHI S B, et al. Biochar reduces the bio-availability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant Soil*, 2011, 348(1/2):439–451.
- [9] 王聪. 基于GIS和RS的三峡库区土地利用变化对支流水质(水系)影响研究[D]. 重庆:重庆大学, 2017. WANG C. Study on the impact of land use change on water quality (river network) in The Three Gorges Reservoir area based on GIS and RS[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [10] AUST M O, BRUHN S T, ECKHARDT K, et al. Composition of organic matter in particle size fractionated pig slurry[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(23):5736–5743.
- [11] WANG P, PENG H, LIU J, et al. Effects of exogenous dissolved organic matter on the adsorption-desorption behaviors and bioavailabilities of Cd and Hg in a plant-soil system[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 728:138252.
- [12] 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 G M, ZHOU L X. Dynamics of dissolved organic matter in terrestrial ecosystem and its environmental impact[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11):2019–2025.
- [13] ELLIOTT H A, DENNENY C M. Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1982, 11(4):658–663.
- [14] 方宇潇, 张维, 崔俊芳, 等. 猪粪源DOM对三峡消落带土壤吸附Cd的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(6):1240–1248. FANG Y X, ZHANG W, CUI J F, et al. Effects of pig manure-derived dis-

- solved organic matter on the adsorption of cadmium to soils in the Three Gorges Reservoir region[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(6):1240-1248.
- [15] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000. LU R K. Methods for agricultural chemical analysis of soil [M]. Beijing:China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [16] ADI O, BENNY C. Sorptive and desorptive fractionation of dissolved organic matter by mineral soil matrices[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(2):526-533.
- [17] 杨阳, 彭叶棉, 王莹, 等. 稻田土壤镉的表面络合模型及其生物有效性验证[J]. 科学通报, 2019, 64(33):3449-3457. YANG Y, PENG Y M, WANG Y, et al. Surface complexation model of Cd in paddy soil and its validation with bioavailability[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(33):3449-3457.
- [18] WONG J, LI K L, ZHOU L X, et al. The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge[J]. *Geoderma*, 2007, 137(3/4):310-317.
- [19] BEKIARIS G, BRUUN S, PELTRE C, et al. FTIR-PAS: a powerful tool for characterising the chemical composition and predicting the labile C fraction of various organic waste products[J]. *Waste Management*, 2015, 39:45-56.
- [20] KIM H C, YU M J, HAN I. Multi-method study of the characteristic chemical nature of aquatic humic substances isolated from the Han River, Korea[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(7):1226-1239.
- [21] 刘翌晨, 马文林. 猪粪中有机成分对生物产甲烷潜力的影响研究[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(2):102-107. LIU Y C, MA W L. Effects of manure organic components of pigs on their biochemical methane potentials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(2):102-107.
- [22] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd²⁺的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5):958-964. XU N N, LIN D S, XU Y M, et al. Adsorption of aquatic Cd²⁺ by biochar obtained from corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):958-964.
- [23] 夏张, 何苑静, 高康宁, 等. 三种淋洗剂淋洗脱除土壤中Cr、Cd的效果研究[J]. 应用化工, 2022, 51(9):2505-2510. XIA Z, HE Y J, GAO K N, et al. Study on the effectiveness of three drenchers for the removal of Cr and Cd from soil by drenching[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(9):2505-2510.
- [24] 胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 等. 丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响[J]. 环境科学, 2022, 43(9):4878-4887. HU Z H, GUO Z H, RAN H Z, et al. Effect of Butyl Xanthate on Pb²⁺ and Cd²⁺ adsorption by soil around a dressing plant[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(9):4878-4887.
- [25] MUSTAFA G, SINGH B, KOOKANA R S. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(10):1325-1333.
- [26] LI Z, BIAN C, JIE X, et al. Characteristic of Cd sorption in the copper tailings wasteland soil by amended dissolved organic matter from fresh manure and manure compost[J]. *African Journal of Biotechnology*, 2007, 6(3):227-237.
- [27] LAIR G J, GERZABEK M H, HABERHAUER G, et al. Response of the sorption behavior of Cu, Cd, and Zn to different soil management [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2006, 169(1):60-68.
- [28] 徐明岗, 张青, 李菊梅. 不同pH下黄棕壤镉的吸附-解吸特征[J]. 土壤肥料, 2004, 5:3-5. XU M G, ZHANG Q, LI J M. The characteristics of adsorption-desorption of Cd in yellow brown earth with pH [J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2004, 5:3-5.
- [29] 周鑫斌, 黄建国, 赖凡. pH和有机酸对酸性紫色土吸附-解吸镉的影响[J]. 水土保持学报, 2007, 21(6):139-142. ZHOU X B, HUANG J G, LAI F. Effects of pH, organic acids on cadmium adsorption-desorption from acidic purple soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(6):139-142.
- [30] 张会民, 徐明岗, 吕家珑, 等. pH对土壤及其组分吸附和解吸镉的影响研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊):320-324. ZHANG H M, XU M G, LÜ J L, et al. A review of studies on effects of pH on Cadmium sorption and desorption in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(Suppl):320-324.
- [31] 张兰萍, 闵文豪, 范志强, 等. 酸性紫色水稻土颗粒有机质对镉的吸附特性[J]. 中国环境科学, 2020, 40(6):2588-2597. ZHANG L P, MIN W H, FAN Z Q, et al. Characteristics of cadmium adsorption on particulate organic matter isolated from an acidic purple paddy soil [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(6):2588-2597.
- [32] 韩君, 梁学峰, 徐应明, 等. 黏土矿物原位修复镉污染稻田及其对土壤氮磷和酶活性的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(11):2853-2860. HAN J, LIANG X F, XU Y M, et al. In-situ remediation of Cd-polluted paddy soil by clay minerals and their effects on nitrogen, phosphorus and enzymatic activities[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(11):2853-2860.
- [33] 蒋田雨, 姜军, 徐仁扣, 等. 稻草生物质炭对3种可变电荷土壤吸附Cd(Ⅱ)的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6):1111-1117. JIANG T Y, JIANG J, XU R K, et al. Effect of biochar from rice straw on adsorption of Cd(Ⅱ) by variable charge soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6):1111-1117.
- [34] 李朝丽, 周立祥. 我国几种典型土壤不同粒级组分对镉吸附行为影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):516-520. LI Z L, ZHOU L X. Adsorption of Cd(Ⅱ) by particle-sized fractions of four typical soils in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):516-520.
- [35] ZHOU W, REN L, ZHU L. Reducement of cadmium adsorption on clay minerals by the presence of dissolved organic matter from animal manure[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223:247-254.
- [36] SHANI A K, YOUNG R B, MCKENNA A M, et al. Adsorptive fractionation of dissolved organic matter (DOM) by mineral soil: macroscale approach and molecular insight[J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 103:113-124.
- [37] KLUN K, FALNOGA I, MAZEJ D, et al. Colloidal organic matter and metal(loid)s in coastal waters(Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea) [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2019, 25(5/6):179-194.
- [38] REZAEI RASHTI M, ESFANDBOD M, ADHAMI E, et al. Cadmium desorption behaviour in selected sub-tropical soils: effects of soil properties[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 144:230-236.
- [39] SHOKALU A O, ADETUNJI M T, BODUNDE J G, et al. Cadmium adsorption as influenced by poultry manure addition in soils of South-Western Nigeria[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2017, 63(8):1070-1081.