

# 落叶中 DOM 和 NDOM 对紫色土中 Cu 迁移的影响

陈星宇, 李文斌\*, 邓红艳, 任丽平, 梁倩, 陈凌源

(西华师范大学环境科学与工程学院, 四川 南充 637009)

**摘要:**以黄葛榕落叶中可溶性有机质(DOM)和不可溶性有机质(NDOM)为研究对象,分析用DOM、NDOM和DOM+NDOM改良碱性(Al-P)、中性(Ne-P)和酸性紫色土(Ac-P)后,土中Cu的形态变化。结果表明:随着老化时间的增加,各改良紫色土中离子交换态Cu含量均明显降低,碳酸盐结合态Cu含量基本保持不变,铁锰氧化物结合态和有机结合态Cu含量均逐渐增加。老化后,供试改良紫色土中Cu表现为有机结合态 $\approx$ 铁锰氧化物结合态 $>$ 碳酸盐结合态 $>$ 离子交换态的趋势,Cu迁移能力整体降低,降低幅度为44.22%~68.99%。

**关键词:**可溶性有机质;不可溶性有机质;Cu迁移;紫色土;落叶

中图分类号:X53

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2022)06-0069-03

## Effects of DOM and NDOM in Defoliation on Copper Migration in Purple Soil

CHEN Xing-yu, LI Wen-bin\*, DENG Hong-yan, REN Li-ping, LIANG Qian, CHEN Ling-yuan

(College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University,  
Nanchong, Sichuan 637009, China)

**Abstract:** In this paper, dissolved organic matter (DOM) and insoluble organic matter (NDOM) in defoliation (*Ficus lacor*) were selected as research objects, the changes of Cu morphology in alkaline (Al-P), neutral (Ne-P) and acidic purple soil (Ac-P) improved by DOM, NDOM and DOM + NDOM were analyzed. The results showed that with the increase of aging time in each improved purple soil, the content of ion-exchange Cu decreased significantly, the content of carbonate bound Cu remained unchanged, and the content of Cu in Fe-Mn oxides bound and organic bound increased gradually. After aging, Cu content in improved purple soil in various forms showed a trend of organic bound  $\approx$  Fe-Mn oxides bound  $>$  carbonate bound  $>$  ion-exchanged state. The migration capacity of Cu decreased by 44.22% ~ 68.99%.

**Key words:** DOM; NDOM; Copper migration; Purple soil; Defoliation

畜禽粪便在农田中的长期使用最终会造成土壤Cu污染<sup>[1-3]</sup>,且Cu<sup>2+</sup>在土壤中具有隐蔽性和不可降解性<sup>[4-5]</sup>。研究发现,DOM能够作为重金属在环境中迁移的载体,并能够控制其溶解度与迁移性<sup>[6-7]</sup>。DOM能使重金属与矿物质的结合容量增加,且结合容量的大小取决于DOM的结构<sup>[8]</sup>。NDOM能够通过吸附、生物累积、结合作用将土壤中的重金属固定、贮存在土壤中,并形成稳定的化合物<sup>[9-10]</sup>。DOM不仅可以与重金属离子发生相互作用并促进吸附,还有利于降低Cu的生物有效性<sup>[11]</sup>。NDOM能够降低稻田土壤中重金属的生物有效性,使其向可还原态和可氧化态转化,整体表

现为可交换态 $>$ 碳酸盐结合态 $>$ 铁锰氧化态 $>$ 有机态 $>$ 残渣态<sup>[12]</sup>。

随着城市绿化越来越多,黄葛榕因其遮阴好、树冠大等特点被广泛应用于景观树木和行道树,其枯枝落叶可以资源化利用并作为碳源<sup>[13]</sup>。今以黄葛榕树叶作为DOM和NDOM的来源,研究DOM

收稿日期:2021-11-01;修订日期:2022-10-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41271244);四川省科技厅基金资助项目(2018JY0224);西华师范大学科研业务基金资助项目(18B023)

作者简介:陈星宇(1999—),女,四川冕宁人,硕士研究生,研究方向为土壤污染修复。

\*通信作者:李文斌 E-mail: lwb062@163.com

和 NDOM 对重金属 Cu 在不同类型紫色土中迁移转化的影响规律, 以期对紫色土重金属污染修复提供理论依据。

## 1 材料与方

### 1.1 试验材料

供试树叶为收集于西华师范大学绿植区黄葛榕的落叶, 将落叶用自来水清洗数遍确保无泥土、灰尘等, 用蒸馏水再次清洗。将清洗后的落叶用剪刀剪至宽约 1 cm 的条状, 放入烘箱内在 90 °C 下杀青 0.5 h, 然后在 40 °C 下烘干至恒重, 用打碎机磨碎成粉状, 装入密封袋备用(作为 DOM + NDOM)。在每克磨碎后的落叶中加入 10 mL 去离子水, 在 25 °C、150 r/min 条件下, 恒温振荡 24 h, 离心, 将上清液转移并保存作为 DOM, 同时保留固体部分, 置于烘箱内 60 °C 下烘干, 研磨、过 0.15 mm 筛备用, 作为 NDOM。

供试碱性紫色土 (Al - P)、中性紫色土 (Ne - P) 和酸性紫色土 (Ac - P) 分别采自四川广元 (碱性)、广安 (中性) 和重庆合川 (酸性), 阳离子交换量分别为 120.72 mmol/kg、184.52 mmol/kg 和 100.69 mmol/kg。选取各地有代表性的区域以 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, 封存备用, 其理化性质见表 1。Cu<sup>2+</sup> 污染溶液采用 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 配制, 试剂为分析纯。

表 1 土样基本理化特性

Table 1 Basic physical-chemical properties of soil samples

土样	pH 值	w(TOC)/ (g · kg <sup>-1</sup> )	比表面积 A/ (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	w(Cu)/ (mg · kg <sup>-1</sup> )
Al - P	8.16	15.75	90.34	18.84
Ne - P	7.20	16.14	114.57	12.67
Ac - P	6.56	25.83	89.34	24.74

### 1.2 改良紫色土样的制备

将上述制得的 DOM、NDOM 和 DOM + NDOM 分别按一定质量比添加到 Al - P、Ne - P 和 Ac - P 中并混合均匀, 原始土样作为对照。具体方法为: 将 5.000 g DOM + NDOM (或 NDOM) 和 20 mL 蒸馏水加入 95 g 土样中作为 DOM + NDOM (或 NDOM) 改良处理, 将 25 mL DOM 加入 95 g 土样中作为 DOM 改良处理。形成 Al - P、Al - P<sub>DOM</sub>、Al - P<sub>NDOM</sub>、Al - P<sub>DOM+NDOM</sub>; Ne - P、Ne - P<sub>DOM</sub>、Ne - P<sub>NDOM</sub>、Ne - P<sub>DOM+NDOM</sub>; Ac - P、Ac - P<sub>DOM</sub>、Ac -

P<sub>NDOM</sub>、Ac - P<sub>DOM+NDOM</sub> 共计 12 个改良紫色土样品。

### 1.3 实验方法

将 100 g 上述改良紫色土置于未密封的塑料袋中, 加入 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 粉末使 Cu 质量比为 400 mg/kg, 喷水保持土壤湿度 (含水率 15% 左右), 室温下培养 45 d, 每隔 3 d 补水保持土壤湿度。于第 1、3、5、7、14、21、30 和 45 天分别采样 10 g, 将试样风干、磨碎、过 0.15 mm 筛, 实验设 3 次重复。采用 Tessier 五步连续提取法测定土样中以可交换态、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 Cu 含量。Cu<sup>2+</sup> 采用 UV - 1200 型紫外 - 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质量控制。

### 1.4 数据处理

土壤中 Cu 的迁移能力可以用迁移系数来表示:  $N = E/T$ , 其中:  $N$  为 Cu 在土壤中的迁移系数;  $E$  为可交换态 Cu 质量比, mg/kg;  $T$  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 质量比的加和值, mg/kg。

采用 Curve Expert 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 改良紫色土中离子交换和碳酸盐结合态 Cu 含量的变化

随着老化 (Cu<sup>2+</sup> 在土壤中的反应过程) 时间的增加, 原始、DOM、NDOM 和 DOM + NDOM 改良紫色土中离子交换态 Cu 含量均明显降低, 降低幅度保持在 44.30% ~ 67.61% 之间。相比原始土样, 改良紫色土中离子交换态 Cu 含量降低幅度更大, 降低幅度整体表现为 Ac - P > Ne - P > Al - P 的趋势。DOM 改良 Al - P、NDOM 改良 Ne - P 和 DOM + NDOM 改良 Ac - P 后, 离子交换态 Cu 降幅最大。这主要是由于 Cu<sup>2+</sup> 在低 pH 值下的游离性更强, 不利于其发生离子交换。故随着紫色土 pH 值的增大, 离子交换态 Cu 的降幅开始减小。不同改良土样中碳酸盐结合态 Cu 含量随着老化时间的增加基本保持不变或小幅降低。由于紫色土中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 含量相对固定, 故改良材料和土壤性质对其影响较小<sup>[14]</sup>。

### 2.2 改良紫色土中铁锰氧化物和有机结合态 Cu 含量的变化

随着老化时间的增加, 各改良紫色土中铁锰氧

化物结合态 Cu 含量均逐渐增加。原土中铁锰氧化物结合态 Cu 增加幅度较小,为 5.00% ~ 23.42%,而改良紫色土中铁锰氧化物结合态 Cu 增幅为 37.65% ~ 79.53%,增幅主要表现为 Al-P > Ne-P > Ac-P 的趋势,与碳酸盐结合态 Cu 变化的趋势相反。这主要是由于高 pH 值有利于铁锰氧化物的形成,并与  $\text{Cu}^{2+}$  结合形成相对稳定的配位化合物<sup>[15]</sup>。对有机结合态 Cu 而言,随着老化时间的增加,其含量也表现出线性增加的趋势。增幅在酸性紫色土上相对较大,这主要是由于 pH 值的降低有利于  $\text{Cu}^{2+}$  游离,同时促进其与改良土壤中的有机物形成络合物。

### 2.3 老化对改良紫色土中 Cu 分布的影响

经过 45 d 老化后,各土样中不同形态 Cu 占比基本表现为有机结合态  $\approx$  铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 离子交换态的趋势。相比 Al-P 和 Ac-P,改良 Al-P 和 Ac-P 中碳酸盐结合态均相比增大,而铁锰氧化物结合态 Cu 相比减少。改良 Al-P 中碳酸盐结合态增幅表现为 DOM 改良 > NDOM 改良 > DOM + NDOM 改良,而改良 Ac-P 中碳酸盐结合态增幅相对一致。Ne-P 和改良 Ne-P 中各形态 Cu 含量相对稳定,在不同改良处理下未有明显变化。

### 2.4 老化对改良紫色土中 Cu 迁移率的影响

45 d 老化后,各改良紫色土中的 Cu 迁移能力(系数)整体降低,降低幅度为 44.22% ~ 68.99%。表明老化有利于 Cu 转化为迁移能力更低的形态,形成更为稳定的形态。Al-P 和 Ne-P 中 Cu 迁移能力的降幅变化为 DOM 改良 > NDOM 改良 > DOM + NDOM 改良 > 原土,Ac-P 中 Cu 迁移能力的降幅变化为 DOM + NDOM 改良 > NDOM 改良 > DOM 改良 > 原土。Cu 迁移能力(系数)整体在 Ac-P 中较高,这主要是由于低 pH 值有利于 Cu 的游离作用,使 Cu 更容易迁移<sup>[16]</sup>。

## 3 结语

实验表明,随着老化时间的增加,原始和不同改良紫色土中离子交换态 Cu 含量均明显降低;碳酸盐结合态 Cu 含量基本保持不变;而铁锰氧化物结合态和有机结合态 Cu 含量逐渐增加。老化后各供试改良紫色土中 Cu 形态分布表现为有机结合态  $\approx$  铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 离子交换态的趋势。酸性土壤改良后的 Cu 迁移能力

相比碱性土壤高,且各改良紫色土中的 Cu 迁移能力(系数)相比原始土样整体降低。从应用角度来看,落叶改良可以降低土壤中 Cu 的迁移能力,且土壤的 pH 值越高改良效果越好。落叶改良能够促进土壤中的 Cu 从离子交换态转化为有机结合态和铁锰氧化物结合态,使 Cu 在土壤中的稳定性更强。该方法具有改善土壤结构和降低污染物迁移风险的双重效果,具有一定应用价值。

### [参考文献]

- [1] 朱亦君,郑袁明,贺纪正,等. 猪粪中铜对东北黑土的污染风险评估[J]. 应用生态学报,2008,19(12):2751-2756.
- [2] 刘晨,贾凤安,吕睿. 我国耕地重金属污染现状及固氮菌在其修复中的作用[J]. 江苏农业科学,2018,46(3):21-27.
- [3] 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.
- [4] 王静. 重金属胁迫下土壤微生物对植物促生机制的研究进展[J]. 安徽农业科学,2019,47(17):25-27.
- [5] 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.
- [6] 万菁娟,郭剑芬,刘小飞,等. 杉木和米槠凋落叶 DOM 对土壤碳矿化的影响[J]. 生态学报,2015,35(24):8148-8154.
- [7] GU B, SCHMITT J, CHEN Z, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models[J]. Environmental Science & Technology,1994,28(1):38-46.
- [8] 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.
- [9] 梁重山,党志,刘丛强,等. 不可提取态有机质对菲和萘的吸附过程的影响[J]. 土壤学报,2006,43(2):168-172.
- [10] 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.
- [11] 刘巍,陈效民,景峰,等. 生物有机肥对土壤-水稻系统中 Cd 形态及迁移特征的影响[J]. 水土保持通报,2020,40(1):78-84.
- [12] 祝亮,伍钧,周江敏,等. 溶解性有机质对 Cu 在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 农业环境科学学报,2008,27(5):1779-1785.
- [13] 廖颖敏,林双梓. 榕树叶对废水中亚甲基蓝的吸附研究[J]. 地球与环境,2016,44(6):699-704.
- [14] 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.
- [15] 朱园芳,朱华军,刘玉学,等. 两种生物炭对复合污染土壤中重金属形态的影响[J]. 江苏农业科学,2020,48(5):255-258.
- [16] 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.

本栏目编辑 吴珊