

# 溶解性有机质对土壤中污染物环境行为的影响

徐慧 (南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏南京 210044)

摘要 综述了溶解性有机质的来源、组成及其对土壤中污染物环境行为的影响。

关键词 溶解性有机质; 污染物; 土壤; 环境行为

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)03-01315-02

## Effects of Dissolved Organic Matter (DOM) on Environmental Behaviors of Pollutants in Soil

XU Hui (College of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044)

Abstract In this paper, the sources, components of dissolved organic matter and its effect on the environmental behaviors of pollutants in soil were reviewed.

Key words Dissolved organic matter; Pollutant; Soil; Environmental behaviors

土壤中污染物的环境行为是近几十年来土壤、生态和环境科学等领域备受关注的研究课题。溶解性有机质作为陆地生态系统中一类重要的物理化学性质活跃的有机组分,影响着土壤中污染物(重金属、多环芳烃、农药)的迁移能力<sup>[1-2]</sup>以及营养元素的生物有效性<sup>[3-4]</sup>,已经成为土壤科学、生态科学和环境科学交叉领域的研究热点<sup>[5]</sup>。

### 1 溶解性有机质

**1.1 概念** 溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)通常指能够溶于水的那部分有机物。严格地说,这只是一个操作上的定义,它是指物料用水浸提后,能通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜,具有不同结构及分子量大小的有机物(如低分子量游离氨基酸、碳水化合物、有机酸等,和大分子的酶、氨基糖、多酚和腐殖质等)的连续体或混合体<sup>[6]</sup>。

**1.2 来源** 在自然生态系统中,DOM主要来自植物凋落物、根系分泌物、土壤动物及微生物新陈代谢的产物。在农业生态系统中,施用的外源有机物料(如还田秸秆、各种农家肥、城市污泥物等)是DOM另一重要来源<sup>[7]</sup>。不同生态系统中DOM量差别很大。在湿地土壤溶液中DOM浓度通常为 $25\sim 50\ \text{ng/L}$ ,与森林土壤剖面淋滤水中的DOM含量相近<sup>[8]</sup>;农地土壤溶液中DOM浓度变化在 $10\sim 80\ \text{ng/L}$ <sup>[9]</sup>;而在某些微域土壤环境中(如有机肥-土壤交界面),DOM浓度还可能更高<sup>[10]</sup>。因而,在研究DOM性质的过程中,其来源是一个非常重要的因素。

**1.3 组成** DOM是一类成分复杂的混合物,不同来源的DOM,其性质与组成差别很大。因此,了解DOM的组分十分必要。

DOM组分的区分主要按极性大小分组(如大孔径网状树脂离子交换树脂联用法)和按分子量大小分组(如透析、凝胶过滤法)2种方法进行<sup>[11]</sup>。Leenheer根据DOM组分的极性状况将其区分为亲水性酸性组分(HA)、碱性组分(HB)、中性组分(HN)和疏水性酸性组分(HbA)、碱性组分(HbB)、中性组分(HbN)等6大组分<sup>[12]</sup>。按DOM组分的分子量大小进行分级也是一种常用的方法。通常认为,分子量大小是影响DOM性质的主要因素。Cleveland等采用透析法将DOM区分为 $< 500\ \text{Da}$ 、 $> 30\ 000\ \text{Da}$ 的各级分子量的组分,分子量小于几

千的DOM一般包括:单糖、低聚糖和简单有机酸,而高分子量DOM成分主要有多糖、多肽等<sup>[13]</sup>。

### 2 溶解性有机质在土壤中的行为

**2.1 吸附** DOM可以被土壤吸附。通常DOM带负电荷,因此,负电荷密度较高的土壤对其吸附较弱;而含氧化物较多,负电荷密度较低的土壤则有利于对DOM的吸附。Karsten等报道,土壤吸附的DOM约有 $50\%\sim 70\%$ 被铁铝氧化物和氢氧化物所吸附<sup>[14]</sup>。此外,土壤有机质通过影响土壤电荷种类和密度等也影响到DOM的吸附,土壤有机质含量越高,对DOM吸附越弱<sup>[15]</sup>。

不同来源的DOM在土壤中的吸附状况差异较大,这与DOM的组分及其性质密切相关。通常含低分子量组分或含亲水性组分较高的DOM不易于被土壤吸附,而含高分子量或疏水性组分较高的DOM则容易被土壤吸附<sup>[16]</sup>。

**2.2 迁移** 值得指出的是,DOM本身在土壤中有一定的迁移性。有研究发现,土壤中DOM的迁移能力与土壤pH值有关,农田土壤中施用石灰能大大加速土壤中DOM的溶出和淋滤<sup>[17]</sup>。DOM在介质中的迁移性还受温度的影响,温度升高,DOM淋滤作用增强<sup>[18]</sup>。

**2.3 生物降解** DOM中含有单糖、多糖、氨基酸、氨基糖和蛋白质等多种有机组分,在土壤中极易受微生物活动的影响而生物降解。Rainer等认为,土壤中约有 $10\%\sim 40\%$ 的DOM容易被微生物降解<sup>[19]</sup>。DOM在土壤中的降解性主要受土壤微生物活性的影响,一切影响微生物活性的环境因素如温度、水分、pH值以及土壤理化性质等都可能影响DOM在土壤中的降解性<sup>[20]</sup>。有报道指出,DOM与重金属形成的配合物不易被微生物降解是由于有机物结构趋于复杂化和稳定化,因而可以抵抗微生物的分解<sup>[21]</sup>。

### 3 溶解性有机质对土壤污染物环境行为的影响

**3.1 DOM对土壤中重金属行为的影响** DOM中含有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 以及 $\text{C}=\text{O}$ 等多种官能团,它们都可以与金属发生配位、络合反应,使得DOM成为重金属迁移活化的“载体”<sup>[22]</sup>。因此,在一定程度上,DOM在土壤中的行为必将左右土壤中金属元素的环境行为。

Worga等研究污泥与污泥堆肥中的DOM对土壤锌、镉的吸附作用,发现在pH值 $5.0\sim 8.0$ 时,DOM的加入能明显降低土壤对锌、镉的吸附<sup>[23]</sup>。Yang等研究报道DOM能大大减少土壤对汞的吸附,平衡吸附量从 $476.11\ \text{ng/kg}$ 减少为

270.27 mg/kg, 主要原因是 Hg 与 DOM 形成可溶性络合物从而降低了土壤固相对汞的吸附<sup>[24]</sup>。此外, DOM 对金属的作用还受到自身性质的影响。含亲水性的、低分子量组分较高的 DOM 不易被土壤吸附, 它们与金属形成可溶性络合物, 能提高金属在土壤中的活性, 小分子 DOM 与大分子 DOM 相比具有更多的结合位点, 重金属与 DOM 的络合能力随着 DOM 分子量的增加而显著降低<sup>[25]</sup>。

近年来大量研究发现, 长期施用有机物料的土壤, 重金属有向土壤深层迁移的现象。Zhao 等指出, DOM 能增加 Cu 和 Zn 在土壤中的迁移能力<sup>[26]</sup>。Jordan 等用土柱试验研究水溶性有机物对土壤 Pb 的迁移影响, 结果表明, 随着 DOM 的增加, Pb 的迁移性增强<sup>[27]</sup>。DOM 对重金属起着载体的作用, 是促进许多污染物向地表水体或地下水体迁移的重要因素, 但应注意到上述吸附作用与土壤胶体对金属离子的吸附作用是同时存在的。土壤中非可溶性有机物的含量与可溶性有机物相比占有绝对优势, 如果金属离子同时被土壤颗粒中非可溶性有机物所吸附, 将大大削减上述共迁移的发生<sup>[28]</sup>。由于 DOM-金属配合物的形成, DOM 能明显促进土壤重金属活化和向下迁移, 而且 DOM 中低分子量或亲水性组分所占比例越低, 活化作用越强。

**3.2 DOM 对土壤中有机污染物环境行为的影响** DOM 对有机污染物在土壤中的吸附、迁移过程的影响具有双重性: 一方面, DOM 对有机污染物有增溶作用, 有利于有机污染物的解吸, 提高其在土壤中的移动性。它的疏水性组分与污染物有高度的亲合力是其提高疏水性有机污染物水溶性和迁移性的重要原因<sup>[29]</sup>。有研究者认为 DOM 与农药在土壤表面的竞争吸附会减少有机污染物的吸附容量, 有利于土壤中农药的解吸, 提高其活性<sup>[30]</sup>。Song 等发现经污泥渗滤液灌溉后农田土壤中绿麦隆迁移明显加快<sup>[31]</sup>。Rosalia 等发现施用污泥后土壤中 DOM 能与 PCP 结合成稳定的络合物, 提高污染物的活性<sup>[32]</sup>; 另一方面, DOM 与有机污染物在土壤表面的共吸附可能增加有机污染物的吸附容量, 减少有机污染物在土壤中的淋溶迁移。Mona 等发现 DOM 的存在降低了疏水性多环芳烃萘和菲随地下水的迁移能力<sup>[33]</sup>。其原因有 2 种: 共吸附和累积吸附。所谓共吸附即 PAH 优先吸附到土壤 DOM 的一个或多个组分上, 形成的络合物和 DOM 同时被吸附到土壤颗粒上; 累积吸附是指 DOM 的一个或多个组分优先吸附到土壤颗粒上, 土壤由于对 DOM 吸附量的增加而增强了对 PAH 的吸附能力。

Ling 等研究表明, 从城市污水处理厂污泥中提取的 DOM 在水中可以与阿特拉津结合, 从而降低土壤对除草剂阿特拉津的吸附, 而从堆肥中提取的 DOM 则与阿特拉津在土壤固相上结合, 提高了土壤对其的吸附<sup>[34]</sup>。由此可以看出, DOM 来源不一样, 对污染物的影响机制也不一样。唐东民等研究表明, 水稻秸秆腐解产生的溶解性有机质对苯 磺隆在土壤中的吸附行为有抑制作用, 秸秆腐解时间越长, DOM 对苯 磺隆吸附抑制作用越强; 其原因在于 DOM 的亲水组分和疏水组分在 DOM 抑制土壤吸附苯 磺隆中起着不同的作用, 腐解时间越长, 亲水组分越低, 而疏水组分越高, 反之, 亲水组分就越高, 疏水组分就越低<sup>[35]</sup>。马爱军等研究结果显示,

绿肥和污泥中的 DOM 能减少草萘胺在土壤上的吸附, 促进草萘胺迁移, 并且绿肥 DOM 的影响比污泥 DOM 更显著, 在黄棕壤上效果更明显<sup>[36]</sup>。由此可见, DOM 对土壤有机污染物环境行为的影响程度和作用方向, 取决于它们自身的性质、特征以及相互作用的介质条件。

#### 4 研究展望

DOM 是土壤环境系统中最活跃的组分, 一定条件下由于 DOM 充当了许多微量有机或无机污染物的吸附剂和主要迁移载体, 诸多难溶污染物, 如疏水性有机污染物和重金属才得以在土壤和水环境中产生明显的迁移或扩散。因此, 继续加强有关 DOM 在环境系统中的产生与消长规律, 特别是 DOM 及其与污染物共同作用的机理研究, 对合理预测污染物的环境行为和科学地进行环境风险评估意义十分重大。

#### 参考文献

- [1] TEMMINGHOFF E J M, VANDERZEE S E M. Copper nobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and dissolved organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 1109 - 1115.
- [2] AMY T KAN, MASON B TOMSON. Ground water transportation of hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9(3): 253 - 263.
- [3] EMMA S KRITZBERG, SILKE LANGENHEDER. Influence of dissolved organic matter source on lake bacteria plankton structure and function[J]. *Microbiology Ecology*, 2006, 56(3): 406 - 417.
- [4] 成卫, 李忠佩, 刘丽, 等. 溶解性有机质在红壤水稻土碳氮转化中的作用[J]. *生态环境*, 2006, 15(6): 1300 - 1304.
- [5] 王良梅, 周立祥. 陆地生态系统中水溶性有机物的动态及其环境学意义[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(11): 2019 - 2025.
- [6] KALBITZ K, SOILINGS S, PARK J H, et al. Contrasts on the dynamics of dissolved organic matter in soil[J]. *Soil Sci*, 2000, 165(4): 277 - 300.
- [7] MARIIN H CHANUIGNY. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices[J]. *Geoderma*, 2003, 113(3/4): 357 - 380.
- [8] HOCKADAY WC, GRANNAS A M, KIMS, et al. Direct molecular evidence for the degradation and nobility of black carbon in soils from ultrahigh-resolution mass spectral analysis of dissolved organic matter from a fire-impacted forest soil[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(4): 501 - 510.
- [9] 卢萍, 杨林章. 陆地生态系统中人为因素对 DOM 影响研究进展[J]. *生态学杂志*, 2005, 24(11): 1308 - 1313.
- [10] KALBITZ K, SCHWESIG D, REIHEMEYER J. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37(7): 1319 - 1331.
- [11] 武云天, SCHOENAU J J, 李凤民, 等. 土壤有机质概念和分组技术研究进展[J]. *应用生态学报*, 2004, 15(4): 717 - 722.
- [12] LEENHEER J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters[J]. *Environ Sci Technol*, 1981, 15: 578 - 587.
- [13] CLEVELAND C C, NEFF J C, TOWNSEND A R. Composition, dynamics, and fate of leached dissolved organic matter in terrestrial ecosystems[J]. *Ecosystems*, 2004, 7(3): 175 - 185.
- [14] KARSTEN KALBITZ, DAVID SCHWESIG, JANET REIHEMEYER. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37(7): 1319 - 1331.
- [15] 韩成卫, 李忠佩. 溶解性有机碳在红壤水稻土中的吸附及其影响因素[J]. *生态学报*, 2008, 28(1): 445 - 451.
- [16] 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 - 456.
- [17] 段雷, 周益, 杨永森, 等. 酸化及化学修复剂对森林土壤有机物淋溶的影响[J]. *环境科学*, 2008, 29(2): 440 - 445.
- [18] ASHWORTH D J, ALLOWAY B J. Soil nobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 127(1): 137 - 144.
- [19] RAINER MWAMON, RONALD BENNER. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, 41(1): 41 - 51.
- [20] KARSTEN KALBITZ, DAVID SCHWESIG. Changes in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2003, 35(8): 1129 - 1142.

2、3。

表2 可降解氧化乐果菌株的革兰氏染色、形态及排列状态

Table 2 Gram stain, configuration and arrangement state of degradable onethate strain

编号 Code	革兰氏染色 Gram stain	形态 Configuration	排列 Arrangement
BF2	G	球形 Spherical	排列不规则 Irregular
BF5	G+	球形 Spherical	排列不规则 Irregular
BF10	G+	球形 Spherical	排列不规则 Irregular

表3 可降解氧化乐果菌株的生理生化鉴定

Table 3 Physiological and biochemical identification of degradable onethate strain

菌株编号 Strain code	淀粉水解实验 Amylohydrolysis test	明胶水解实验 Gelatin hydrolysis test	糖发酵实验 Sugar fermentation test	V-P 实验 V-P test	M-R 实验 M-R test
BF2	-	-	产酸产气 Production of gas and acid	-	-
BF5	-	+	产酸产气 Production of gas and acid	-	-
BF10	-	-	不产酸不产气 No production of gas and acid	-	-

注：“+”表示阳性，“-”表示阴性。

Nte : + .Positive ; - .Negative .

### 3 讨论

从受污染严重的土壤中筛选分离具有优良性状的菌株

(上接第1316页)

- [21] MNENI S C B, BROWN J T, MARIINEZ G A, et al. Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils [J]. *Science*, 1999, 286: 1335 - 1337.
- [22] LIU X L, ZHENS. Metal sorption on soils as affected by the dissolved organic matter in sewage sludge and the relative calculation of sewage sludge application [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(2): 399 - 407.
- [23] WONG J W, HIA K L. 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.
- [24] YANG L K, LI L. Effect of dissolved organic matter on adsorption and desorption of mercury by soils [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(9): 1097 - 1102.
- [25] 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.
- [26] LY ZHAO, SCHULIN R. Coupled mobilization of dissolved organic matter and nutrients (Cu and Zn) in soil columns [J]. *Geochimica*, 2007, 71(14): 3407 - 3418.
- [27] JORDAN R N, YONGE D R. Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1997, 29: 59 - 80.
- [28] 曹军, 李本纲, 徐福留, 等. 土壤中水溶性有机碳与铜的相互影响 [J].

是当今筛选环境修复菌最常用的方法, 一般是利用农药厂排污口及其周围或者长期使用农药的土壤, 经过富集培养, 从而获得优良的菌株<sup>[9]</sup>。该试验中, 笔者先在营养丰富的富集培养基中富集可以耐受高浓度氧化乐果的菌株, 随后将富集的高耐菌株转入基础培养基, 进一步筛选具有降解氧化乐果能力的菌株。

微生物对农药的转化作用有2种方式: 一是矿化作用, 农药可以作为微生物的营养源而被微生物分解利用, 生成无机物、二氧化碳和水; 二是共代谢作用<sup>[10]</sup>, 有些合成的化合物不能被微生物降解, 但若有另一种可供碳源和能源的辅助基质存在时, 它们就有可能被部分降解。该实验在基础培养基中加入一定量的葡萄糖, 使得在以葡萄糖作为第一碳源条件下, 能够筛选出具有共代谢能力的高效率降解氧化乐果的菌株<sup>[3]</sup>, 为降解农药残留污染提供基础。

### 参考文献

- [1] 周世宁. 现代微生物技术 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [2] 汪小兰. 有机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [3] 胡萍, 王一帆, 徐达, 等. 高效降解氧乐果菌的初步筛选 [J]. *食品与生物技术学报*, 2007, 26(2): 92 - 96.
- [4] 杨小蓉, 宗浩, 郑鸽, 等. 一株降解氧乐果的高效菌的分离和鉴定 [J]. *四川师范大学学报: 自然科学版*, 2001, 24(4): 392 - 394.
- [5] 沈齐英, 刘欢, 张英俊, 等. 乐果好氧降解菌的驯化和筛选 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(4): 44 - 46.
- [6] 刘新, 尤民生, 廖金英, 等. 甲胺磷降解菌的分离与降解效能测定 [J]. *武夷科学*, 2001, 17: 51 - 55.
- [7] 袁永成. 农药乐果降解菌株的分离鉴定 [J]. *科技经济市场*, 2006(6): 61 - 62.
- [8] 钱存柔, 黄仪秀. 微生物学实验教程 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [9] WANG Q R, LIU X M, CUI Y S. Concept and advances of applied bioremediation for organic pollutants in soil and water [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(1): 159 - 163.
- [10] 王伟东, 牛俊玲, 崔宗均. 农药的微生物降解综述 [J]. *黑龙江八一农垦大学学报*, 2005, 17(2): 18 - 22.
- [29] 吴文铸, 占新华, 周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附-解吸的影响 [J]. *环境科学*, 2007(2): 45 - 49.
- [30] SPARK K M, SWIFT R S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption [J]. *The Science of The Total Environment*, 2002, 298(1/3): 147 - 161.
- [31] SONG N H, CHEN L, YANG H. Effect of dissolved organic matter on mobility and activation of chloriduron in soil and wheat [J]. *Geoderma*, 2008, 146(1/2): 344 - 355.
- [32] ROSAIA SCENZA, MARIA ANTONIETTA. Response of an agricultural soil to pentachlorophend (PCP) contamination and the addition of compost or dissolved organic matter [J]. *Soil Biology and Biochemistry* 2008, 40(9): 2162 - 2169.
- [33] MOONA J W, GLITZB M N. Dissolved organic matter effects on the performance of a barrier to polycyclic aromatic hydrocarbon transport by groundwater [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 60(3/4): 307 - 326.
- [34] HING W T, XU J M, GAO Y Z. Effects of dissolved organic matter from sewage sludge on the atrazine sorption by soils [J]. *中国科学C 辑(英文版)*, 2005(SI): 109 - 116.
- [35] 唐东民, 伍钧. 有机物料中溶解性有机质对土壤吸附除草剂的抑制作用 [J]. *生态环境*, 2008, 17(2): 589 - 593.
- [36] 马爱军, 周立祥, 何任红. 水溶性有机物对草胺在土壤中的吸附与迁移的影响 [J]. *环境科学*, 2006, 27(2): 161 - 165.