

镉在东北地区4种土壤中的吸附动力学

张磊

(青岛农业大学资源与环境学院, 山东青岛 266109)

摘要: 吸附是外源重金属进入土壤后首先发生的最重要的过程, 直接影响着重金属的生物可利用性。作者采用间歇法研究了不同重金属镉浓度时, 镉在东北地区4种农业土壤黑土、盐碱土、暗棕壤和草甸白浆土上的吸附动力学特征, 并采用常用的动力学方程进行拟合。研究表明, Cd在东北地区4种土壤上的吸附动力学过程分为两个阶段: 开始的快速反应阶段和经过一段时间后的慢速反应阶段, 低浓度下Cd达到吸附平衡的时间更短; 黑土和盐碱土吸附速率、吸附量都要高于草甸白浆土和暗棕壤, 这在初始Cd 1.6 mg/L时表现的更加明显, 这与黑土高有机质含量、盐碱土的粘粒较多、pH高有直接关系。通过非线性拟合的方法获取了适宜描述Cd在东北地区土壤上吸附动力学特征的最优化模型, 综合来看, 指数方程和指数函数方程比较适宜于描4种土壤对Cd的吸附动力学特征。

关键词: 动力学; 吸附; 东北; 镉; 非线性拟合

中图分类号: X131.3 文献标识码: A

Study on Kinetics of Adsorption of Cadmium on four types of soils in Northeast China

Zhang Lei

(College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao Shandong 266109)

Abstract: Adsorption is the initial process when the exterior heavy metals enter soil, influencing directly bioavailability of metals in soil. The batch techniques were used to investigate the adsorption kinetics of cadmium (Cd) on four types of soils in Northeast China: phaeozem, saline-alkali soil, meadow albic bleached soil and dark brown forest soil. Sorption data was fitted by numbers of kinetic equations in common use. The result showed that, the process of Cd sorption on four types soils could divided into two phases: the fast phase and slow phase. Compared with high Cd concentration 16 mg/L, there was lesser time for reaching balance of Cd sorption by soils at low Cd concentration 1.6 mg/L. The rate and amount of Cd sorption by phaeozem, saline-alkali soil were higher than by meadow albic bleached soil and dark brown forest soil, which was more distinct in lower Cd 1.6 mg/L. That was due to higher content of organic matter on phaeozem, higher pH value and proportion of clay components on saline-alkali soil. The optimum models were obtained by non-linear fitting to describe the kinetic processes of adsorption of Cd on four types of soils in Northeast China. According to the results, exponential equation and exponential function equation were more appropriate to fit the kinetic process than other equations.

Key word: kinetic, adsorption, Northeast China, cadmium, non-linear fitting

东北地区是中国重要粮食产区, 但作为老工业基地, 东北地区土壤已经收到了重金属污染, 其中镉污染较为严重^[1]。而且, 污水农业利用、肥料、农药的大量

使用以及大气沉降所导致的Cd污染, 仍将给东北地区的粮食品质安全带来潜在的威胁。

环境中的重金属的迁移明显受到土壤中重金属的

作者简介: 张磊, 女, 1976年出生, 博士, 讲师, 从事污染物环境过程及控制研究、人群健康风险评估工作, 在国内外刊物上发表学术论文20余篇, 其中SCI收录3篇。通信地址: 266109 山东省青岛市城阳区春阳路 青岛农业大学资源与环境学院, Tel: 0532-88030461, E-mail: zhanglei200402@sina.com。

收稿日期: 2009-01-16, 修回日期: 2009-01-22。

吸附行为的影响^[2-3]。研究土壤中Cd的吸附,可以为预测和控制土壤Cd污染提供理论依据。以往在Cd的土壤吸附解吸方面已进行了大量的研究,但有关Cd的土壤吸附的研究多是利用平衡模型^[4-6],利用动力学模型研究较少,且针对东北几种农业土壤吸附动力学及其比较的研究更为少见,作者以东北地区4种典型土壤为对象,采用间歇法研究了Cd在土壤中的吸附动力学特征,以期探讨Cd在土壤中的吸附机理,为预测Cd在土壤中的迁移提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

实验4种土壤分别为黑土、盐碱土、暗棕壤和草甸白浆土,取自吉林的长春、白城、敦化和黑龙江同江,是东北地区4种重要的农业土壤。土壤采自农田表层0~20 cm,风干土壤过1 mm筛后,进行理化性质测定。pH用复合电极测定(土/水比为1:5);有机质采用K₂Cr₂O₇外加热法;阳离子交换量用NH₄OAc交换法;土壤颗粒组成用粒度分布自动测试仪(RS-1000, Shimadzu)测定。土壤基本理化性质见表1。

表1 供试土壤的理化性质

| 土壤类型 | pH | 有机质/% | CEC/ (cmol/kg) | 颗粒组成/% | | | 总镉 (mg/kg) |
|------|------|-------|-------------------|-------------|---------------|-----------|---------------|
| | | | | 1.0~0.05 mm | 0.05~0.002 mm | <0.002 mm | |
| 黑土 | 6.80 | 3.84 | 29.04 | 1.91 | 34.33 | 63.76 | 0.042 |
| 盐碱土 | 9.70 | 1.45 | 26.22 | 35.36 | 40.08 | 24.56 | 0.039 |
| 草甸土 | 6.58 | 3.99 | 28.08 | 3.94 | 39.36 | 56.70 | 0.068 |
| 暗棕壤 | 6.22 | 4.48 | 22.50 | 25.1 | 28.47 | 46.44 | 0.060 |

1.2 吸附实验

称取1 g土壤于50 ml的离心管中,加入不同浓度的CdCl₂和NaNO₃溶液,最后使Cd浓度为1.6 mg/L,16.0 mg/L,离子强度为0.01,土/水比为1:40。试样在回旋式水浴恒温振荡器(25±1)℃震荡,在吸持阶段分别于0.25 h、0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h、6 h、8 h、12 h、24 h时5000 r/min离心10 min,每次抽取上清液1.00 ml,用ICPS-7500测定其Cd浓度。Cd的测定用国家标准土壤样品GBW07401(GSS-1)进行质量控制,回收率为89.6%。由于实验中加入的Cd浓度较高,因此实验及计算中忽略了土壤原来的Cd背景浓度。

1.3 计算方法

土壤吸附过程中,第一次取样时被土壤吸附的Cd的量为:

$$S_1 = (C_0 - C_1)V_0/m \dots\dots\dots (1)$$

公式(1)中S₁为第一次取样是被土壤吸附的Cd的量(mg/kg);C₀、V₀分别为初始加入的Cd的浓度(mg/L)

和体积(L);C₁为第一次取样时溶液中的Cd浓度(mg/L);m为土壤干重(kg)。

由于每次取样都有一定体积的Cd溶液被移走,因此在计算土壤吸附Cd的量时应对以及进行校正。所以,每个时段土壤对Cd的累积吸附量为:

$$S = C_i[V_0 - i]/m \dots\dots\dots (2)$$

公式(2)中S_i为每次取样时的累积土壤吸附量(mg/kg);C_i为第i次取样时溶液中的Cd浓度(mg/L);每次取样移走溶液体积为1 ml,因此第i次移走i ml;m、V₀意义同上。

1.4 方程拟合

将所得到的吸附数据,采用表2中的较为常用的15个动力学方程进行非线性拟合,非线性拟合利用软件Origin Pro7.0进行,Origin Pro7.0软件采用Levenberg-Marquardt(LM)算法,通过若干次的迭代使得数据点与拟合函数相应点差的平方和最小^[7]。拟合结果用R²值表示模型拟合的优劣程度。

表2 常用的动力学方程

| 方程名称 | 方程 | 方程名称 | 方程 |
|-------------|---|-------------|-------------------|
| 指数方程 | 1/S=A+B/[exp((C) ^{1/2})-1] | 二级动力学方程 | 1/S=A+B/t |
| Elovich方程 | S=A+Bln t | 指数函数方程(I) | S=Aexp(Bt) |
| 扩散方程 | S/S _{max} =A+Bt ^{1/2} | 指数函数方程(II) | S=Aexp(B/t) |
| 双常数方程 | ln S=A+Bln t | 指数函数方程(III) | S=C+Aexp(Bt) |
| 零级动力学方程 | S _{max} -S=A+Bt | 指数函数方程(IV) | S=C+Aexp(B/t) |
| 一级动力学方程(I) | ln(1-S/S _{max})=A+Bt | 型曲线方程(I) | S=1/[A+Bexp(-t)] |
| 一级动力学方程(II) | ln(S/S _{max})=A+Bt | 型曲线方程(II) | S=C/[1+exp(A+Bt)] |
| 双对数方程 | ln(S _{max} -S)=A+Bln t | | |

2 结果与讨论

2.1 不同土壤吸附Cd的动力学特征

由图1看出,4种土壤在不同初始Cd浓度时,吸附动力学曲线具有共性:吸附开始的一段时间内,吸附量急剧增加,以后吸附量增加逐渐变得缓和。在初始0.25 h内低浓度Cd 1.6 mg/L处理下,4种土壤可以达到最大吸附量的80%以上,0.5 h内,可以达到90%以上;高浓度Cd 16 mg/L处理下吸附比低浓度时要慢,但2 h内也可以达到平衡浓度的80%以上,4 h内基本可以达到吸附平衡的90%。因此,可以

将土壤吸附Cd的过程划分为两个阶段,即吸附开始的快速反应阶段和经过一段时间后的慢速反应阶段^[8]。不同初始浓度相比,低浓度下Cd达到吸附平衡的时间更短。由此我们可以推测:当低浓度的Cd进入土壤时,可以被土壤立即固定,使其有效性降低;但当外来高浓度的Cd进入土壤时,土壤的吸附作用只能临时避免通过食物链导致对人体健康危害的可能,随着Cd在土壤中因吸附作用不断的积累,最终达到总量上的饱和,一旦环境条件变化,就会发生更大的生态风险^[9]。

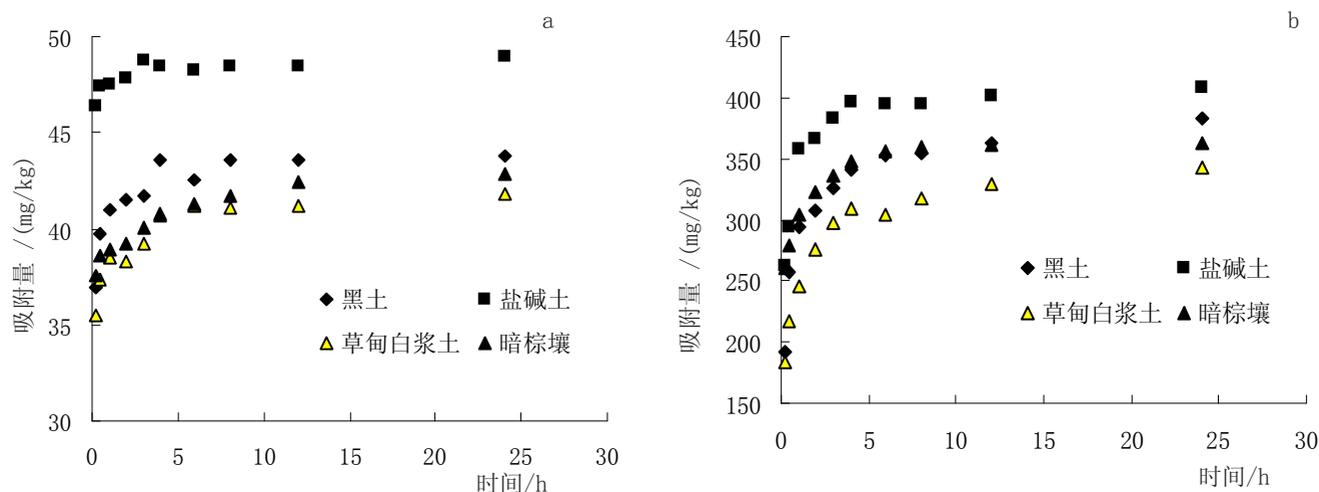


图1 不同土壤对Cd的吸附量随时间的变化(a 初始Cd浓度1.6 mg/L; b 初始Cd浓度16 mg/L)

与其他土壤相比,黑土吸附量要低于盐碱土,但高于草甸白浆土和暗棕壤,土壤对金属离子的吸附与土壤的理化性质密切相关,黑土的有机质含量、粘粒比例较高和盐碱土的pH较高是导致吸附较高的主要原因^[10]。土壤之间吸附量的大小差异在Cd浓度1.6 mg/L表现更为明显。吸附速率的比较表明,在初始Cd浓度为1.6 mg/L处理下,黑土和盐碱土在吸附2 h时,吸附量分别达到最大值的95%和98%,而草甸白浆土和暗棕壤则分别为92%和91%;在Cd浓度为16 mg/L处理下,由于吸附速度要慢于低浓度Cd 1.6 mg/L时,在4 h之内,吸附百分比黑土与草甸白浆土和暗棕壤无显著的差别,但三种土壤吸附速率都低于盐碱土,后者吸附量超过了最大吸附量的99%。盐碱土吸附速率较快是由于其pH较其他土壤要高,这与前人的研究结论相一致^[8];黑土在较低Cd浓度下比草甸白浆土和暗棕壤吸附速率较高显然也与其土壤性质紧密相关,由表1看出,黑土pH要略高于后两种土壤,并且其阳离子交换量和粘粒含量也比其他土壤要高,虽然有机质含量比暗棕壤和草甸白浆土低,但显然前两者的作用更加明显。

2.2 土壤吸附Cd的动力学模型

采用表2的常用的动力学模型对4种土壤吸附Cd的数据进行了方程的拟合,拟合结果表明,二级动力学方程不适合土壤吸附数据的拟合;综合拟合结果,由 R^2 值可以看出,零级动力学方程、抛物线扩散方程、指数函数方程(I)和一级动力学方程(II)拟合的 R^2 值在0.33~0.74之间,与其他方程拟合结果比较,其效果明显较差,不适宜描述4种土壤对Cd的吸附动力学特征。

综合来看,指数方程和指数函数方程比较适宜于描述黑土及其他三种土壤对Cd的吸附动力学特征。表3给出了最适于拟合吸附数据的方程的参数。快速反应阶段与慢速反应阶段的交点 $t(h)$ 的大小顺序为,Cd 1.6 mg/L: 盐碱土<黑土<草甸白浆土<暗棕壤; Cd 16 mg/L: 盐碱土<黑土 \approx 暗棕壤<草甸白浆土。土壤吸附过程同时也伴随着离子的解吸,两者是相辅相成的,在不同的Cd浓度下土壤吸附Cd离子的过程可能存在着差异,不同Cd浓度时吸附速率大小顺序不一致可能与此有关。

表3 适于描述不同土壤对Cd吸附动力学特征的最优化方程

| Cd浓度/(mg/L) | 土壤类型 | 模型名称 | 方程式 |
|-------------|-------|-------------|---|
| 1.6 | 黑土 | 指数方程 | $1/S=0.0227+0.0011/[\exp((0.213t)^{1/2})-1]$ |
| | 盐碱土 | 指数方程 | $1/S=0.0204+1.14E-6/[\exp((4.06E-6t)^{1/2})-1]$ |
| | 草甸白浆土 | 指数函数方程(III) | $S=41.5358-5.8237\exp(-0.399t)$ |
| | 暗棕壤 | 指数函数方程(III) | $S=42.8883-5.1395\exp(-0.1961t)$ |
| 16 | 黑土 | 双对数方程 | $\ln(382.16-S)=4.4897-0.5436\ln t$ |
| | 盐碱土 | 指数函数方程(IV) | $S=225.631+182.546\exp(-0.4243/t)$ |
| | 草甸白浆土 | 指数方程 | $1/S=0.0028+4.4E-4/[\exp((0.0969t)^{1/2})-1]$ |
| | 暗棕壤 | 指数函数方程(IV) | $S=260.184+108.673\exp(-0.9474/t)$ |

3 结论

外源Cd进入土壤后,吸附迅速发生,在Cd 1.6 mg/L处理下,4种土壤0.25 h可以达到最大吸附量的80%以上;Cd 16 mg/L处理下吸附比低浓度时要慢,但2 h内也可以达到平衡浓度的80%以上。4种土壤相比,盐碱土吸附量最大,其次为黑土,草甸白浆土和暗棕壤较低,这与黑土的有机质含量、粘粒比例较高和盐碱土的高pH有密切关系;而这同时也导致这2种土壤吸附速率较快。根据非线性拟合结果,指数方程和指数函数方程比较适宜于描述黑土、盐碱土、草甸白浆土和暗棕壤对Cd的吸附动力学特征。

参考文献

- [1] 郭观林,周启星.中国东北部黑土重金属污染趋势分析.中国科学院研究生院学报,2004,21(3):386-392.
- [2] 赵昕欣,李军,刘洋,等.钢渣对辽宁地区水稻土壤镉素吸收的影响.中国农学通报,2006,22(7):507-511.
- [3] 洪春来,贾彦博,杨肖娥,等.菜园土壤对铅的吸附与解吸特性研究.中国农学通报,2006,22(9):412-414.
- [4] 陈怀满.土壤对Cd的吸附与解吸I.土壤组分对Cd的吸附和解吸的影响.土壤学报,1988,25(1):66-74.
- [5] Christensen T H. Cadmium soil sorption at low concentrations: VII. Correlation with soil parameters. Water Air Soil Pollut., 1989, 44: 71-82.
- [6] 何江,李朝生,王新伟,等.黄河沉积物对Cd²⁺的吸附及其形态转化影响的实验研究.农业环境科学学报,2003,22(2):134-137.
- [7] 周剑平.精通 Origin 7.0.北京:北京航空航天大学出版社,2004.
- [8] 张增强,张一平,朱兆华.镉在土壤中吸持的动力学特征研究.环境科学学报,2005,20(3):370-375.
- [9] 陈苏,孙铁珩,孙丽娜,等.Cd²⁺、Pb²⁺在根际和非根际土壤中的吸附-解吸行为.环境科学,2007,29(4):
- [10] Zhang Lei, Song Fengbin. Sorption and desorption characteristics of cadmium by four different soils in Northeast China. Chinese Geographical Science, 2005, 15(4):343-347.