

黄泥土不同粒径微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附与解吸研究

王芳, 李恋卿*, 潘根兴

(南京农业大学农业生态与资源环境研究所, 南京 210095)

摘要: 对采自太湖地区黄泥土进行了低能量超声波分离, 采用平衡吸附法研究了不同粒径微团聚体颗粒对重金属 Cd^{2+} 的吸附和解吸特点。结果表明, 不同粒径微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附特性均符合 Freundlich 方程, 模拟方程得到的 K 值介于 152~503 之间, 以粘粒级和粗砂级为最大。微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附容量与其中游离氧化铁含量、CEC 呈显著正相关。不同微团聚体 Cd 的解吸特点不同, 粘粒级的解吸率仅为 8.4%, 远远低于其它粒径的微团聚体, 这些结果有助于了解田间条件下土壤重金属化学行为和微观尺度的化学过程。

关键词: 水稻土; Cd^{2+} ; 吸附与解吸; 微团聚体; 重金属

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0590-04

Sorption and Desorption of Cd^{2+} by Size Fractions of Micro-Aggregates from a Paddy Soil

WANG Fang, LI Lian-qing, PAN Gen-xing

(Institute of Resource, Ecosystem and Environment of Agriculture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Size fractions of micro-aggregates were separated from undisturbed soil samples from a paddy soil in Taihu Lake region, China. The sorption and desorption of Cd^{2+} by the particle separates were studied by using equilibrium adsorption method. Adsorption of Cd^{2+} by different size fractions of the micro-aggregates fitted well the Freundlich isotherm, as being well reported for the bulk soil samples. However, much lower K values (between 152 to 503) were obtained than those reported for the bulk sample. The size fractions of micro-aggregates differed in K and K_d values, being high for the coarser fraction and the clay fraction. When desorped under $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 , only 8.4% of adsorbed Cd was removed from the clay size fraction, indicating the clay fraction has the most strong capacity for Cd adsorption. The adsorption capacity of the size fractions was dependent of the contents of oxyhydrates, SOM, and correlated well to CEC of the fractions. The findings here may be helpful for understanding the micro-scale soil process of heavy metal mobility in field conditions.

Key words: paddy soil; Cd^{2+} ; sorption and desorption; micro-aggregates; heavy metal

固液相的分配与环境化学移动性的关系对于有害重金属元素的生物有效性及环境风险影响具有重要意义, 土壤中微观尺度的重金属吸附与解吸是阐明这种影响的基础^[1]。过去以整体土壤作为研究对象对重金属土壤化学已有过大量研究报道^[2,3]。但这种研究是采用磨细(一般过 0.25mm 筛)的湿化学技术, 因而没有考虑野外土壤中矿物质与有机质和生物质的结合对吸附的影响。土壤微团聚体是构成土壤的最基本结构单元^[4]。近十几年来国内外已注意到重金属在土壤的不同粒径微团聚体中的分布与行为^[5-10], 提出了不同粒径微团聚体中重金属的吸附机制及移动性的问题。这需要了解微团聚体对重金属的吸附与解吸特点, 但迄今为止这方面的报道很少。本文以 Cd^{2+} 为例, 研究水稻土中不同粒径微团聚体粒组颗粒对 Cd^{2+} 吸附与解吸性能, 为了解野外条件下土壤微观尺度的重金属环境过程提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试水稻土

土样采于江苏省吴江市金家坝镇, 为黄泥土 (Ferric Accumulic Stagnic Anthrosols), 是太湖地区一种典型的水稻土。用荷兰 Eijkamp 公司的原位土壤采样器在田间采集原状土芯, 置于直径 15cm 的圆形密封不锈钢样盒中带回, 处理前置于冷藏箱保存。分出其中 1 份土壤磨碎, 过 0.25mm 筛, 备用。土壤及微团聚体粒组的基本性质见表 1、表 2。

表 1 供试土壤基本性质

Table 1 Basic properties of the tested soil

采样深度 / cm	SOC / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全氮 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	pH (H_2O)	< 2 μm / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	CEC / $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
0~15	16.4	1.72	5.60	303.5	20.2

收稿日期: 2005-01-06; 修订日期: 2005-03-28

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40231016)

作者简介: 王芳 (1980~), 女, 硕士, 主要研究方向为土壤与环境化学。

* 通讯联系人, E-mail: lianqingli@hotmail.com

表 2 微团聚体颗粒组的基本性质
Table 2 Basic properties of the separated size fractions
of micro aggregates

粒组直径 /mm	占土壤的 质量分数/%	有机碳 /g·kg ⁻¹	游离氧化铁 /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹
原土		17.808	24.960	24.717
2.00~ 0.25	19.1	23.567	28.136	23.413
0.25~ 0.02	43.6	14.201	19.812	18.870
0.02~ 0.002	28.7	10.132	14.621	14.158
< 0.002	8.3	18.688	36.072	49.994

1.2 土壤微团聚体分离^[4,8]

称取鲜土 50.0g 共 3 份, 分别置于盛有 500mL 蒸馏水的烧杯中, 浸泡过夜, 将烧杯放入 CSF-1A 超声波发生器的清洗槽中, 用 21.5kHz、300mA 超声分散 30min, 用尼龙筛湿筛法分离出 2.00~ 0.25mm 粒径的团聚体, 继而用虹吸-沉降法, 通过 Stokes 定律计算沉降时间分离 0.25~ 0.02mm 粒径的微团聚体. 用离心法分离 0.02~ 0.002mm 及 < 0.002mm 粒径的微团聚体, 制得的样品在红外灯下 40~ 50℃ 烘干. 将 < 0.25mm 的颗粒组磨碎过 0.25mm 筛, 备用.

1.3 Cd²⁺ 吸附与解吸试验^[3]

(1) 吸附试验 分别称取已制备的不同粒组微团聚体样品各 1.000g, 置于 100mL 塑料离心管中, 添加 2.5mL 0.01mol·L⁻¹ CaCl₂ 作支持电解质, 分别精确添加 CdCl₂ 20mL, 溶液浓度分别为 2.5, 5, 10, 20, 40, 80, 100mg·L⁻¹, 振荡 24h, 4 000r/min 下离心 15min, 过 0.45μm 滤膜, 以 TAS-986 原子吸收分光光度计测定滤液中 Cd²⁺, 差减法计算吸附量.

(2) 解吸试验 上述吸附试验离心后留下的残渣用 0.01mol·L⁻¹ CaCl₂ 进行解吸. 分别添加该溶液 10mL, 振荡 24h, 3 000 r/min 离心分离后过 0.45μm 滤膜测定滤液中 Cd²⁺ 含量, 该量减去土壤残留液的 Cd²⁺ 含量即为 Cd²⁺ 的解吸量.

2 结果与讨论

2.1 不同微团聚体颗粒组对 Cd²⁺ 的吸附

土壤团聚体对不同 Cd²⁺ 浓度的吸附特点见图 1. 根据计算, Freundlich 等温吸附方程达到最大的拟合性. 不同粒组微团聚体对 Cd²⁺ 吸附曲线的拟合方程和相关系数 R^2 值列于表 3. 不同粒径微团聚体对 Cd²⁺ 吸附能力由大到小依次为 < 0.002mm、原土、2.00~ 0.25mm、0.25~ 0.02mm 和 0.02~ 0.002mm. 以 K_d 值(平衡时微团聚体 Cd²⁺ 的吸附

量与平衡时溶液中 Cd²⁺ 浓度的比值, 图 2) 来表示微团聚体对重金属阳离子的吸附固定程度, 则不同粒径微团聚体颗粒组的 K_d 值大小变化趋势与其吸附量变化一致. Freundlich 拟合方程中的 K 值通常是土壤对重金属离子吸附作用的强度指标. 得到的不同微团聚体颗粒组对 Cd²⁺ 的吸附强度的大小变化与 K_d 值的变化一致. 成杰民等报道的同种土壤本体对 Cd²⁺ 的吸附实验中 Freundlich 方程的 K 值达 853^[11], 而本试验中各级颗粒的 K 值介于 152~ 503, 大大低于本体土壤, 说明微团聚体颗粒是不同性质粒子的团聚与结合状态, 有相当一部分的吸附位点被屏蔽, 实际吸附强度大为降低, 这应该认为是田间情况与实验室处理条件下的化学条件的差别.

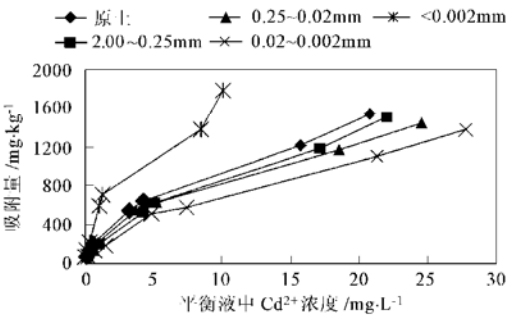
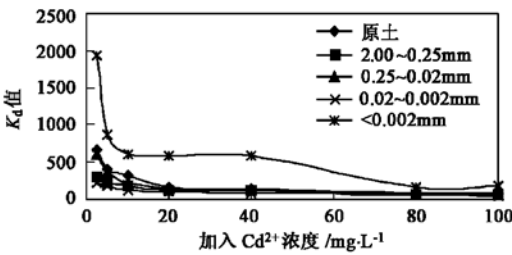


图 1 不同微团聚体镉的吸附等温曲线
Fig. 1 Adsorption isotherms of Cd²⁺ in the size fractions of micro aggregates



$K_d = S/c$, S 为平衡时微团聚体 Cd²⁺ 的吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 c 为平衡时溶液中 Cd²⁺ 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 2 等温吸附曲线 K_d 值与加入 Cd²⁺ 的关系

Fig. 2 Relationship between K_d and initial Cd²⁺ concentration

表 3 不同微团聚体对 Cd²⁺ 的 Freundlich 吸附等温线拟合参数
Table 3 Parameter of Freundlich adsorption of the size fractions

粒组/mm	$G = Kc^{1/n}$		
	K	$1/n$	R^2
原土	260.7	0.5836	0.9987
2.00~ 0.25	232.95	0.5689	0.9978
0.25~ 0.02	186.73	0.6766	0.9979
0.02~ 0.002	152.67	0.6628	0.9955
< 0.002	503.6	0.5629	0.9739

本实验中,非粘粒组外的其他各粒组微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附能力(K 值、 K_d 值)有随粒径变粗而增大的趋势,并以粗砂组为最高.相关性分析表明,微团聚体的 Cd^{2+} 吸附力与其中游离氧化铁和 CEC 含量呈显著正相关关系(图 3,图 4).因此, $<0.002\text{mm}$ 和 $2.00\sim 0.25\text{mm}$ 粒组土壤团聚体对 Cd^{2+} 的吸附能力强与这些粒组中游离氧化铁和 CEC 高有直接的关系^[12,13].

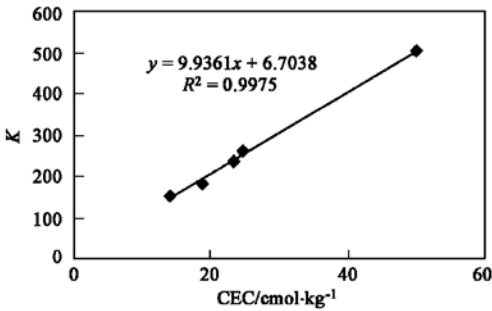


图 3 不同微团聚体吸附 Cd^{2+} 的 K 值与 CEC 的关系
Fig. 3 Relationship between K of adsorption and CEC

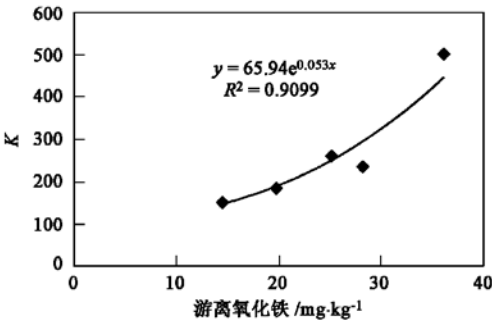


图 4 不同微团聚体吸附 Cd^{2+} 的 K 值与游离氧化铁的关系
Fig. 4 Relationship between K and free oxide iron

2.2 不同的微团聚体对 Cd^{2+} 的解吸特点

Cd^{2+} 的解吸量的多少标志着一定条件下对地下水、土壤生物以及作物吸收 Cd^{2+} 的潜在影响.不同粒径微团聚体颗粒组对 Cd^{2+} 的解吸的实验结果示于图 5.可以看出,解吸量的大小依次是原土、 $2.00\sim 0.25\text{mm}$ 、 $0.25\sim 0.02\text{mm}$ 、 $0.02\sim 0.002\text{mm}$ 和 $<0.002\text{mm}$ 颗粒组.

从表 4 可知,微团聚体对 Cd^{2+} 的解吸量随 Cd^{2+} 吸附量的增加而增加,两者之间呈显著的线性正相关,但被土壤吸附的 Cd^{2+} 不能被全部解吸(表 5).文献[14]显示,土壤镉的解吸率范围是 33.6%~66.1%,黄泥土微团聚体对镉的解吸除最小粒级外都在这个范围内,也就是说土壤能保留部分外源

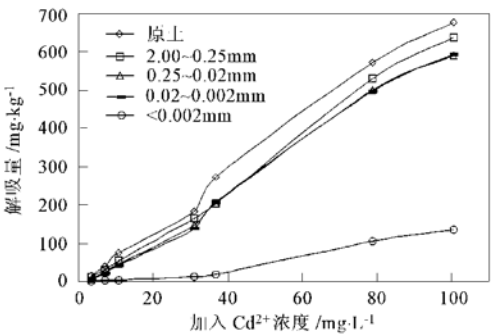


图 5 不同微团聚体颗粒组 Cd^{2+} 的解吸等温曲线
Fig. 5 Desorption isotherms of Cd^{2+} in the size fractions of micro-aggregates

Cd^{2+} ,这部分 Cd^{2+} 可反映土壤对 Cd^{2+} 的固持能力.根据土壤的 Cd^{2+} 含量^[15],作出微团聚体各粒级在 $30\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下对 Cd^{2+} 的保持量(见图 6),由大到小的顺序依次是 $<0.002\text{mm}$ 、原土、 $2.00\sim 0.25\text{mm}$ 、 $0.25\sim 0.02\text{mm}$ 和 $0.02\sim 0.002\text{mm}$.这与水稻土不同颗粒中 Cd^{2+} 在不同粒径的土壤颗粒中的分布一致^[10],可能是由于 $<0.002\text{mm}$ 的粘粒比

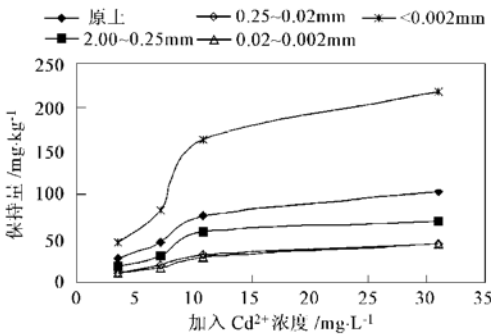


图 6 不同微团聚体颗粒组对 Cd^{2+} 的保持量
Fig. 6 Amount of Cd^{2+} retention of different micro-aggregates

表 4 等温吸附-解吸曲线拟合方程及相关性分析

Table 4 Relationship between adsorption and desorption

粒径/mm	吸附-解吸方程	R^2
原土	$y = 0.4427x + 15.284$	0.9964
2.00~0.25	$y = 0.4077x + 38.880$	0.9884
0.25~0.02	$y = 0.3785x + 57.854$	0.9727
0.02~0.002	$y = 0.4033x + 52.382$	0.9817
<0.002	$y = 0.0614x + 29.359$	0.7922

表 5 不同粒径微团聚体 Cd^{2+} 的解吸率

Table 5 Desorption rate of different micro-aggregates

粒径/mm	原土	2.00~0.25	0.25~0.02	0.02~0.002	<0.002
解吸率/%	45.6	44.3	43.3	45.6	8.4

表面积较大,而且颗粒中粘土矿物和有机物对 Cd^{2+} 产生共同吸附.

3 结论

(1) 不同粒径的微团聚体对重金属的吸附解吸性能存在着很大的差异,其中以 $< 0.002\text{mm}$ 为最高, $2.00 \sim 0.25\text{mm}$ 次之, $0.02 \sim 0.002\text{mm}$ 最低.微团聚体颗粒组对重金属的吸附能力与其中 CEC 和游离氧化铁的含量呈显著正相关.

(2) 野外土壤微团聚体重金属吸附的行为可能意味着传统处理土壤的化学研究可能低估了重金属的环境移动性.对于不同粒径微团聚体对重金属阳离子的吸附-解吸与其中黏土矿物-有机质复合作用的关系有待于进一步研究.

参考文献:

- [1] Sebastien Sauve, *et al.* Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter molecule [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(7): 1125~ 1131.
- [2] 武玫铃, 马毅杰. 有机无机复合对黄棕壤性水稻土结构的影响 [J]. *土壤*, 1981, **13**(2): 47~ 52.
- [3] 林玉锁, 薛家骅. 由 Freundlich 方程探讨锌在石灰性土壤中的吸附机制和迁移规律 [J]. *土壤学报*, 1991, **28**(4): 390 ~ 394.
- [4] Schulten, H-R, Leinweber P. New insights into organic mineral particles: composition, properties and models of molecular structure [J]. *Biol. Fertil. Soils*. 2000, **30**: 399~ 432.
- [5] Ducarouir J, Lamy I. Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment [J]. *Analyst*, 1995, **120**: 741 ~ 745.
- [6] Wilck W, Kretschmar S, Bundt M. Metal concentration in aggregate interiors, exteriors, whole aggregates and bulk of Costa Rican soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1999, **63**: 1244~ 1249.
- [7] Materechera S A, Kirby J M, Alston A M, *et al.* Modification of soil aggregation by watering regime and root growing through beds of large aggregates [J]. *Plant and Soil*, 1994, **160**: 57 ~ 66.
- [8] Qian Jin, Shan Xiao quan, Wang Zi jian. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle size fractions of soil [J]. *The Science of Total Environment*, 1996, **187**: 131 ~ 141.
- [9] Lombi E, Sletten R S, Wenzel W W. Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils [J]. *Water, Air, and Soil Pollution* [J], 2000, **124**: 319~ 332.
- [10] 李恋卿, 潘根兴, 等. 太湖地区水稻土微团聚体中有机碳和重金属元素的分布及其对环境变化的响应 [J]. *环境科学学报*, 2001, **21**(5): 607~ 612.
- [11] 成杰民, 潘根兴, 郑金伟, 等. 模拟酸雨对太湖地区水稻土铜吸附-解吸的影响 [J]. *土壤学报*, 2001, **38**(3): 333~ 339.
- [12] 王果. Cu、Cd 在两种土壤上的吸附特征 [J]. *福建农业大学学报*, 1995, **24**(4): 436~ 441.
- [13] 陈怀满. 土壤对镉的吸附与解吸 [J]. *土壤学报*, 1988, **25**(1), 66~ 74.
- [14] 廖敏. 可变电荷土壤对镉的吸附解吸的研究 [D]. 浙江: 浙江农业大学, 1995.
- [15] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 362~ 390.