

紫花苜蓿吸收水溶液中 Cd^{2+} 过程的阳离子交换

李跃鹏^{1,2}, 尹华^{1,2*}, 叶锦韶^{1,2}, 彭辉^{1,2}, 秦华明^{1,2}, 龙焰^{1,2}, 何宝燕^{1,2}, 张娜^{1,2}, 佟瑶^{1,2}, 彭素芬^{1,2}

(1. 暨南大学环境工程系, 广州 510632; 2. 广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632)

摘要: 采用水培方法, 研究了紫花苜蓿吸收水溶液中 Cd^{2+} 时根系与水环境的阳离子交换. 考察了紫花苜蓿分别在 0、1、2、4、8、12、24、72 h 对 0~10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 体系中 Cd^{2+} 的吸收效果, 体系中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 阳离子的浓度变化, 以及溶液 pH 变化. 并以 SPSS 13.0 多重线性回归建立 Cd^{2+} 吸收量与阳离子变化量模型. 结果表明, 紫花苜蓿对体系中 Cd^{2+} 有一定吸收作用, 72 h 时对 0.1、1、5、10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 的吸收率分别为 85.86%、52.14%、15.97%、7.81%; 紫花苜蓿对 Cd^{2+} 的吸收过程存在阳离子交换作用, 除 NH_4^+ 外体系中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子浓度随时间均有一定的增大, 分别增加了 11.30%~61.72%、21.44%~98.73%、24.09%~48.90%、37.04%~191.96%; 准二级动力学模型可以较好地描述体系中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的变化规律, 在 Cd^{2+} 浓度为 1、5、10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时准二级动力学模型对 NH_4^+ 变化规律的拟合也是合适的; 紫花苜蓿对 Cd^{2+} 吸收过程中体系 pH 下降, H^+ 可能作为 Cd^{2+} 竞争离子, 影响紫花苜蓿根系对 Cd^{2+} 的吸收能力; 三元线性回归方程证明紫花苜蓿对 Cd^{2+} 吸收量主要与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 变化量有关, 且其交换主要发生在 Cd^{2+} 与二价阳离子之间.

关键词: 紫花苜蓿; Cd^{2+} ; 阳离子交换; 动力学; 多重线性回归

中图分类号: X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3341-07

Cation Exchanges During the Process of Cd^{2+} Absorption by *Alfalfa* in Aqueous Solutions

LI Yue-peng^{1,2}, YIN Hua^{1,2}, YE Jin-shao^{1,2}, PENG Hui^{1,2}, QIN Hua-ming^{1,2}, LONG Yan^{1,2}, HE Bao-yan^{1,2}, ZHANG Na^{1,2}, TONG Yao^{1,2}, PENG Su-fen^{1,2}

(1. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: A hydroponic experiment was conducted to investigate the cation exchanges during the process of Cd^{2+} absorption by *Alfalfa* in aqueous solution. The absorption efficiency of *Alfalfa* plants with 0-10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} treatments, changes of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and NH_4^+ concentration, and the variation of pH values at different absorption time (0, 1, 2, 4, 8, 12, 24 and 72 h) were studied separately. The multiple linear regressions between Cd^{2+} absorption and cation variation were analyzed. The results indicated that when Cd^{2+} concentrations were 0.1, 1, 5, 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the absorption efficiencies of Cd^{2+} by *Alfalfa* after 72 h were 85.86%, 52.14%, 15.97% and 7.81%. Cation exchange was involved in the removal of Cd^{2+} by *Alfalfa* in aqueous solution. Except for NH_4^+ , the concentrations of cationic metals Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} in aqueous solution increased over time, which increased 11.30%-61.72%, 21.44%-98.73%, 24.09%-48.90% and 37.04%-191.96%, respectively. Kinetic studies illuminated that the release of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} by *Alfalfa* in Cd^{2+} solution with initial concentrations of 0, 0.1, 1, 5, 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ best fitted pseudo-second-order equation, while the NH_4^+ release fitted this model when Cd^{2+} concentrations were 1, 5, 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The gradual decrease of pH during adsorption of Cd^{2+} by *Alfalfa* was observed. As the competition ion of Cd^{2+} , H^+ might affect the capacity of *Alfalfa* root system to absorb Cd^{2+} . The ternary linear equation results demonstrated that the content of Cd^{2+} absorption by *Alfalfa* strongly related with the release of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ . And this exchange mainly occurred among Cd^{2+} and divalent cations.

Key words: *Alfalfa*; Cd^{2+} ; cation exchange; kinetics; multiple linear regression

随着经济、社会的发展, 人们对水资源的需求越来越大, 水环境受到的污染却越来越严重. 许多工业和城镇污水往往包含着大量重金属离子, 对人体健康及环境造成巨大危害^[1,2]. 近年来植物修复重金属研究受到广泛关注, 重金属胁迫下植物的生理反应成为研究重点^[3~5]. 阳离子交换吸收是植物根系吸收金属离子的重要机制, 在一定程度上制约着植物根系的物质交换和运输. 因此, 研究植物吸收重

金属时根系与环境的阳离子交换特征, 对植物修复重金属污染机制研究具有十分重要的意义. 国内外关于重金属与植物根系阳离子交换的研究多集中于植物吸收重金属时阳离子交换容量 (CEC) 的变

收稿日期: 2010-12-22; 修订日期: 2011-03-31

基金项目: 国家自然科学基金委-广东省联合基金项目 (U0933002)

作者简介: 李跃鹏 (1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水环境生物修复技术, E-mail: lyp282008@163.com

* 通讯联系人, E-mail: thyin@jnu.edu.cn

化^[6],对各阳离子与重金属交换关系研究相对缺乏.本研究以水培的陆生植物紫花苜蓿为修复植物,考察其对水溶液中重金属 Cd^{2+} 的吸收作用,以及吸收过程中体系各阳离子的含量变化、pH 变化,并建立紫花苜蓿对 Cd^{2+} 吸收量与阳离子变化量模型,以期植物修复重金属的机制研究提供实验依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 植物

供试植物为多年生豆科牧草紫花苜蓿 (*Medicago sativa* L.),品种为猎人河,购自广州市农业科学研究院种子中心.

1.1.2 化学品

镉(高纯,购自国药集团化学试剂有限公司),浓硝酸(优级纯),盐酸(优级纯),去离子水,其余试剂均为分析纯.

镉储备液以高纯镉粒及优级纯硝酸反应,以去离子水稀释配制, Cd^{2+} 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.2 实验方法

1.2.1 紫花苜蓿的培养

紫花苜蓿种子经 10% H_2O_2 溶液消毒 10 min 后,用双蒸水清洗数次,浸种 4 h,再转移至恒温培养箱中 25°C 下避光催芽.经过催芽的种子在控温、控光的生长室内以半强度 Hoagland 营养液育苗,培育 2 周后待紫花苜蓿幼苗具有完善的根系时用于实验.植物生长室内日温为 $(28 \pm 2)^\circ\text{C}$,夜温为 $(24 \pm 2)^\circ\text{C}$,光照时间每天为 14 h,光照强度为 5 000 ~ 6 500 lx.

1.2.2 水培实验

将镉储备液按比例加入去离子水中,使镉的最终浓度分别为: 0、0.1、1、5、10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,振荡均匀后,定容至 300 mL,以 HCl 及 NH_4OH 调整 pH 至 6.5 ± 0.3 .选择生长良好且长势一致的植株,清洗干净根系后在去离子水中浸泡 10 min,用滤纸吸干表面水分,取定量紫花苜蓿使根系浸于溶液中,用锡纸包裹瓶壁使溶液和根系避光.分别于 0、1、2、4、8、12、24、48、72 h 测定水体中的 pH、镉含量以及阳离子含量,每个处理设 3 个平行.

实验中所有玻璃器皿在清洗干净后,均用去离子水润洗 3 次,并以锡纸封口后烘干备用.

1.3 样品处理和分析

1.3.1 水样中镉的测定

取 1 mL 水样用 3% 稀硝酸定容至 10 mL 后,利

用火焰原子吸收分光光度法(AA-7000 岛津原子吸收分光光度计,日本岛津公司)测定 Cd^{2+} 浓度.

1.3.2 水样中 pH 的测定

pH 采用酸碱度测定仪测定(4 STAR 便携式酸碱度测定仪,美国奥力龙公司).

1.3.3 水样中阳离子的测定

取 1 mL 水样用去离子水定容后,采用离子色谱仪(ICS-900,美国戴安公司)检测 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子浓度.以 Dionex IonPac[®] CS12A(4 mm $\times$ 250 mm)为阳离子分析柱,流动相为 $1.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$,流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样体积为 20 μL .

1.3.4 数据处理和分析

文中数据为 3 组平行样的平均值,采用 Origin 7.5 数据处理软件及 SPSS 13.0 统计软件进行数据整理和统计分析.

2 结果与讨论

2.1 不同吸收时间阳离子的变化规律

由图 1 可知,随着时间的推移,0 ~ 12 h 时紫花苜蓿对体系中的 Cd^{2+} 吸收率快速增大,12 ~ 72 h 时吸收速率有所下降,但吸收率仍在增加,表明紫花苜蓿对 Cd^{2+} 的吸收是一个较为快速的过程;随着初始 Cd^{2+} 浓度增大,各体系在 72 h 时 Cd^{2+} 吸收量分别为 0.086、0.230、0.591 和 0.666 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,吸收率分别达到 85.86%、52.14%、15.97% 和 7.81%,说明在体系初始 Cd^{2+} 浓度在 0 ~ 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时紫花苜蓿对 Cd^{2+} 有较理想的吸收效果,随着 Cd^{2+} 浓度的增大(5 ~ 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),吸收效果有所减弱.

由图 2(a)可知,对照体系及实验体系中 Na^+ 浓度的变化呈现一定的规律性,在 0 ~ 12 h 时平稳上升,在 12 h 时达到峰值,12 ~ 72 h 几乎不随时间而变化,说明后期的 Na^+ 浓度增加很少.

体系中 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度变化规律与 Na^+ 相似,但存在差异,结果如图 2(b) ~ 2(d) 所示.体系中 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度在 4 h 时就已达到峰值,4 h 以后浓度均无明显变化,表明紫花苜蓿释放 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的过程与 Na^+ 释放相比是一个快速的过程. Zheng 等^[7]研究发现,水培条件下水葫芦根系修复水体 Cu^{2+} 时,对照体系和实验体系中 Ca^{2+} 浓度均表现出先增大后平稳的变化过程,含 Cu^{2+} 体系中 Ca^{2+} 浓度大于对照体系,且其 Ca^{2+} 浓度达到平衡的时间早于 Cu^{2+} 的吸收平衡时间.

同一时间测定不同 Cd^{2+} 浓度体系 4 种金属阳

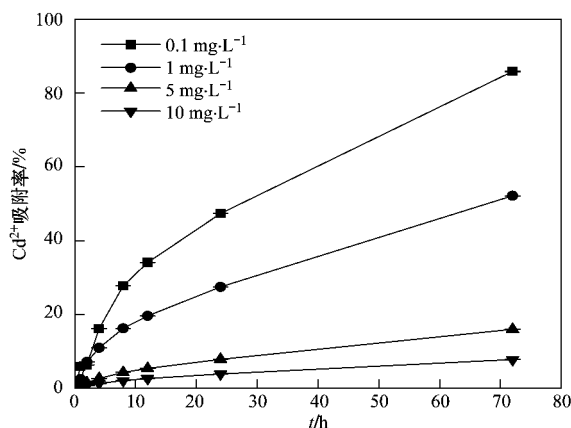


图 1 不同镉离子浓度下吸收率随时间的变化
Fig. 1 Variation of absorption rate with time under different Cd^{2+} concentrations

离子浓度都具有相似的规律. 在对照体系中各金属阳离子表现出较低的浓度, 随体系中初始 Cd^{2+} 浓度的增大, 各金属阳离子含量都有明显的增大. 与对照相比, 随着初始 Cd^{2+} 浓度增大, 各体系 Na^+ 最大累积释放量分别增加了 11.30%、17.66%、31.07%、61.72%; K^+ 增加了 21.44%、39.92%、75.96%、98.73%; Mg^{2+} 增加了 24.09%、37.23%、44.53%、48.90%; Ca^{2+} 增加了 37.04%、74.92%、128.04%、191.96%. 有研究表明部分植物根系细胞存在大量的羧基和羧基结合位点, 其结合的金属阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 会与体系中的 Cd^{2+} 有离子交换作用^[8,9], 可能是 Cd^{2+} 进入植物根系细胞的机制之一.

NH_4^+ 浓度在体系中变化规律与其它阳离子不同. 由图 2(e) 可知, 随着时间推移, 体系中 NH_4^+ 浓度在 0~4 h 时下降, 4~8 h 呈快速上升趋势, 8~72 h 缓慢上升, 并在 72 h 时浓度达到顶峰, 其原因较为复杂, 可能与植物根细胞选择性利用体系中 NH_4^+ 、 NO_3^- 作为 N 源有关.

2.2 阳离子变化动力学

动力学模型中, 大多数模型用于描述吸附过程, 如准二级动力学方程^[10]、Elovich 方程、Power-function 方程等. 部分学者运用抛物线扩散方程, Elovich 方程、Power-function 方程等描述土壤硼离子及钾离子的解析过程, 取得了较好的拟合效果. 也有研究用准二级动力学描述重金属的释放过程, 取得很好的相关性^[11-13]. 准二级反应动力学模型假定速率控制步骤是化学吸收, 重金属的生物吸收包括了表面吸附、转化和胞内积累过程^[14], 这些过程发生

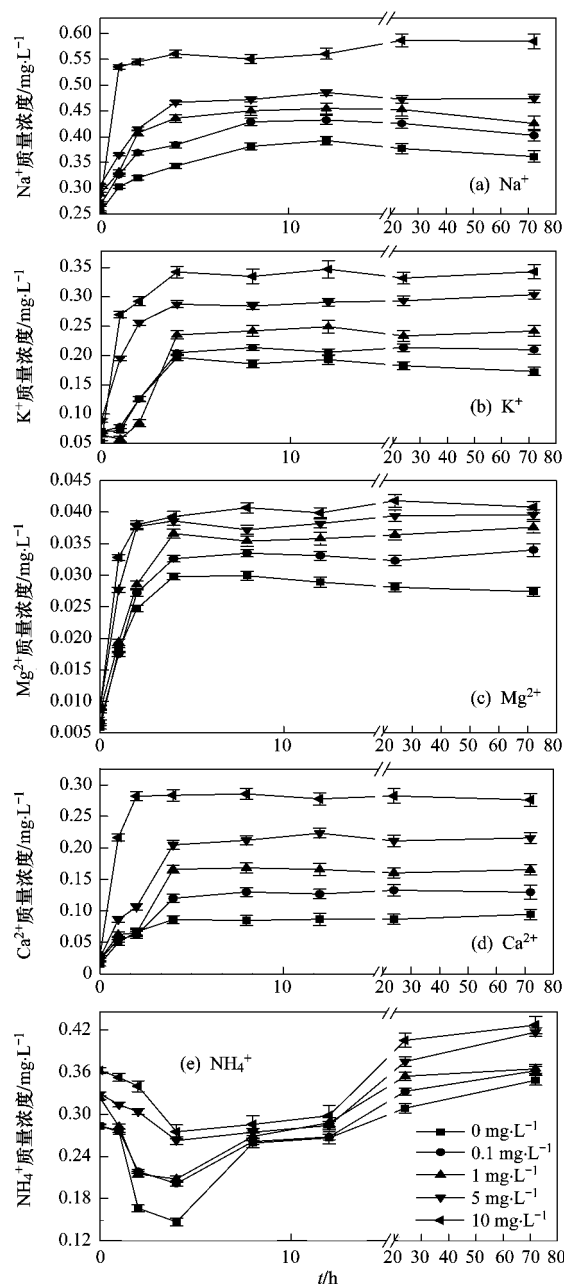


图 2 阳离子浓度随吸收时间的变化
Fig. 2 Variation of cation concentration with absorption time

了生物化学反应^[15]. 从表 1 可以看出, 抛物线扩散方程、Elovich 方程、Power-function 方程都不适合描述紫花苜蓿根系阳离子的释放规律. 3 种方程对不同初始 Cd^{2+} 浓度体系中各种阳离子的拟合相关系数都不理想, 其中 Power-function 方程更不适用于描述 NH_4^+ 复杂的变化规律. 准二级动力学方程则能很好地描述 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 这 4 种阳离子的释放规律, 其相关系数均在 0.972~1.000 之间, 拟合效果十分理想, 表明其变化可以很好地用该方程描述, 即 4 种阳离子的释放是紫花苜蓿根部细胞发生

表 1 阳离子释放的动力学方程拟合参数¹⁾
Table 1 Fitting parameters of the kinetic models

离子种类	Cd ²⁺ 浓度/ mg·L ⁻¹	准二级动力学方程 $t/q_t = 1/(kq_e^2) + t/q_e$			抛物线扩散方程 $q_t = a + bt^{1/2}$			Elovich 方程 $q_t = a + b\ln t$			Power-function 方程 $\ln q_t = a + b\ln t$		
		<i>k</i>	<i>q_e</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
Na ⁺	0	9.575	0.964	0.997 **	0.077	0.007	0.513 *	0.066	0.017	0.744 *	-2.773	0.205	0.780 *
	0.1	6.578	0.804	0.997 **	0.103	0.008	0.497 *	0.089	0.020	0.739 *	-2.484	0.189	0.751 *
	1	5.773	0.743	0.997 **	0.110	0.007	0.410 *	0.094	0.020	0.663 *	-2.526	0.217	0.658 *
	5	10.037	0.170	0.999 **	0.111	0.010	0.581 *	0.097	0.024	0.791 *	-2.414	0.210	0.768 *
	10	4.694	0.117	0.998 **	0.067	0.007	0.866 **	0.065	0.012	0.917 **	-2.708	0.137	0.924 **
K ⁺	0	20.533	0.106	0.999 **	0.065	0.008	0.440 *	0.049	0.021	0.672 *	-4.075	0.637	0.664 *
	0.1	8.605	0.142	0.999 **	0.066	0.013	0.597 *	0.049	0.030	0.800 *	-3.561	0.529	0.743 *
	1	1.099	0.193	0.972 **	0.106	0.012	0.466 *	0.075	0.032	0.639 *	-3.135	0.441	0.637 *
	5	5.178	0.117	1.000 **	0.051	0.010	0.660 *	0.042	0.021	0.830 **	-3.731	0.498	0.707 *
	10	10.687	0.193	1.000 **	0.149	0.007	0.586 *	0.140	0.016	0.774 *	-1.979	0.102	0.775 *
Mg ²⁺	0	8.605	0.022	1.000 **	0.019	0.001	0.373 *	0.017	0.002	0.610 *	-4.102	0.103	0.628 *
	0.1	44.983	0.027	1.000 **	0.019	0.001	0.582 *	0.017	0.003	0.774 *	-4.147	0.171	0.740 *
	1	34.825	0.029	1.000 **	0.019	0.002	0.621 *	0.017	0.004	0.804 *	-4.139	0.187	0.769 *
	5	73.813	0.031	1.000 **	0.025	0.001	0.551 *	0.024	0.002	0.713	-3.756	0.082	0.694 *
	10	63.160	0.032	1.000 **	0.028	0.001	0.619 *	0.027	0.002	0.812 **	-3.628	0.059	0.798 *
Ca ²⁺	0	9.178	0.080	1.000 **	0.049	0.004	0.714 *	0.045	0.009	0.869 **	-3.122	0.167	0.833 **
	0.1	6.781	0.109	0.999 **	0.056	0.008	0.637 *	0.046	0.019	0.826 **	-3.169	0.298	0.814 **
	1	4.002	0.147	0.998 **	0.075	0.011	0.579 *	0.061	0.026	0.767 *	-2.956	0.322	0.774 *
	5	3.033	0.166	0.997 **	0.078	0.014	0.613 *	0.061	0.032	0.807 *	-2.997	0.376	0.800 *
	10	6.096	0.161	0.991 **	0.142	0.003	0.329 *	0.135	0.009	0.535 *	-2.038	0.073	0.550 *
NH ₄ ⁺	0	-1.746	0.050	0.755 *	-0.102	0.021	0.739 *	0.096	0.033	0.662 *	—	—	—
	0.1	-0.991	0.060	0.766 *	-0.073	0.019	0.841 **	0.068	0.029	0.748 *	—	—	—
	1	-3.783	0.037	0.937 **	-0.107	0.019	0.817 **	0.104	0.032	0.759 *	—	—	—
	5	-1.471	0.073	0.874 **	-0.073	0.018	0.825 **	0.062	0.026	0.668 *	—	—	—
	10	-2.312	0.056	0.939 **	-0.076	0.016	0.687 *	0.063	0.021	0.510 *	—	—	—

1) * 该系数在 0.05 水平上显著相关; ** 该系数在 0.01 水平上显著相关,下同

生物化学变化的结果. 对于 NH₄⁺ 复杂的变化,准二级动力学方程对 Cd²⁺ 含量为 1、5、10 mg·L⁻¹ 时拟合也是合适的,相关系数为 0.874 ~ 0.939,而对于 Cd²⁺ 含量为 0 和 0.1 mg·L⁻¹ 时拟合效果不佳,相关系数分别为 0.755 及 0.766.

2.3 不同吸收时间 pH 的变化规律

植物能通过调节环境 pH 适应 Cd²⁺ 的胁迫^[16]. 如图 3,紫花苜蓿在空白体系培养 2 h,体系 pH 由 6.50 上升至 6.76, 2 h 后体系 pH 便呈稳定状态,表明紫花苜蓿根系对体系 pH 具有一定的缓冲作用. 在含 Cd²⁺ 的体系中培养紫花苜蓿,前 2 h 体系 pH 呈不同程度的下降趋势,并且体系中初始 Cd²⁺ 浓度越大, pH 下降得越明显; 2 h 以后 pH 基本稳定. H⁺ 可能来自紫花苜蓿吸收体系中 Cd²⁺ 时根系分泌的有机酸类物质. 植物分泌有机酸是提高对金属的耐受性的重要机制之一^[17,18]. Ma 等^[19] 通过分析铝污染土壤下不同植物根系分泌物含量及种类对植物耐受性的影响时发现,植物在铝污染土壤中大量分泌

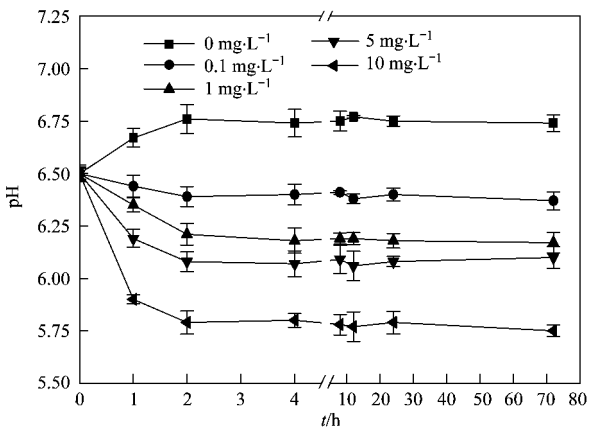


图 3 不同镉离子浓度下体系 pH 值随吸收时间的变化
Fig.3 Variation of pH values with absorption time
under different Cd²⁺ concentrations

有机酸类物质与铝螯合,使植物具有一定的解毒作用,这种机制与离子通道有一定关系. 体系中 H⁺ 的存在可直接影响植物根系表面的电荷密度及重金属的形态^[20-23]. H⁺ 同时是阳离子交换过程中的竞争

离子,影响着植物根系对重金属的吸收能力.随着体系中 H⁺ 离子浓度增大,质子的竞争吸收能力以及植物根系的质子化程度明显增大,重金属离子与植物根系表面由于库仑力的作用产生排斥,使离子交换作用变得困难.因此在 Cd²⁺ 吸收过程后期(24 ~ 72 h),体系中 Cd²⁺ 及 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺ 浓度保持稳定.但体系中 H⁺ 浓度不会无限增大,植物根系的缓冲能力将使体系中 pH 最终达到稳定.

3 基于 SPSS 多重线性回归的 Cd²⁺ 吸收量与阳离子变化量关系的模型探索

多重线性回归分析是基于最小二乘法原理产生

古典统计假设下的最优线性无偏估计.它是研究多个自变量与一个因变量之间是否存在某种线性关系或非线性关系的方法.

3.1 模型构造

为了方便模型分析,本研究将数据分为 7 个数据序列,分别为 Cd²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、H⁺,以 0.1 ~ 10 mg·L⁻¹ Cd²⁺ 体系中 Cd²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、H⁺ 的变化量进行相关分析,结果如表 2 所示,可知 6 种阳离子变化量与 Cd²⁺ 吸收量均有一定的相关性,而 Ca²⁺、Mg²⁺ 与其相关性最明显.

构造多重线性回归模型如下:

表 2 各阳离子与 Cd²⁺ 相关系数¹⁾
Table 2 Correlation coefficients between cation and Cd²⁺

项目		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ⁺
Cd ²⁺ (在线性不通过原点时计算所得)	相关系数	0.294	0.159	0.540 **	0.617 **	0.754 **	0.374
	Sig. (2-tailed)	0.128	0.418	0.003	0.000	0.000	0.002
	<i>n</i>	28	28	28	28	28	28
Cd ²⁺ (在线性通过原点时计算所得)	相关系数	0.686 **	0.296	0.743 **	0.906 **	0.929 **	0.833 **
	Sig. (2-tailed)	0.000	0.063	0.000	0.000	0.000	0.000
	<i>n</i>	28	28	28	28	28	28

1) ** 在 0.01 水平上显著相关

$$Y = \beta_{Ca^{2+}} X_{Ca^{2+}} + \beta_{Mg^{2+}} X_{Mg^{2+}} + \beta_{Na^{+}} X_{Na^{+}} + \beta_{K^{+}} X_{K^{+}} + \beta_{NH_4^{+}} X_{NH_4^{+}} + \beta_{H^{+}} X_{H^{+}} + \alpha \quad (1)$$

式中, Y 为 Cd²⁺ 的变化量; β_i 为模型参数; X_i 为某种阳离子的变化量, i 为 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、H⁺; α 为除模型中选定的 6 个自变量之外的其余的未知因素对 Y 的影响.

3.2 模型参数

将数据输入 SPSS 13.0,以 Ca²⁺、Mg²⁺ 采用强迫引入法(Enter),Na⁺、K⁺、NH₄⁺、H⁺ 采用逐步回归法(Stepwise)对输入数据进行多重线性回归分析,并对比常数项是否存在,得到主要结果如表 3 ~ 5 所示.

表 3 模型汇总¹⁾
Table 3 Summary of model parameters

模型	相关系数 <i>R</i>	决定系数 <i>R</i> ²	调整 <i>R</i> ²	估计值的 标准误差
含常数项(线性回归不通过原点)	0.906	0.821	0.798	0.000 78
无常数项(线性回归通过原点)	0.982	0.964	0.960	0.000 77

1) 预测变量:Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺, 因变量:Cd²⁺

3.3 模型确立

综合考虑,选定无常数项的线性回归模型,建立

表 4 方差分析¹⁾
Table 4 ANOVA analysis

模型	项目	平方和	自由度 <i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	Sig.
含常数项(线性回归不通过原点)	SS _{回归}	0.000	3	0.000	36.596	0.000
	SS _{剩余}	0.000	24	0.000		
	SS _总	0.000	27			
无常数项(线性回归通过原点)	SS _{回归}	0.000	3	0.000	223.907	0.000
	SS _{剩余}	0.000	25	0.000		
	SS _总	0.000	28			

1) 预测变量:Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺, 因变量:Cd²⁺

表 5 系数¹⁾
Table 5 Summary of coefficients

模型	项目	非标准化 回归系数		标准化回 归系数		<i>t</i>	Sig.
		系数	标准误	Beta			
	常数	0.000	0.000			0.834	0.412
含常数项(线性回归不通过原点)	Mg	3.743	1.260	0.318	2.971	0.007	
	Ca	1.178	0.194	0.648	6.062	0.000	
	Na	0.650	0.124	0.461	5.234	0.000	
无常数项(线性回归通过原点)	Mg	4.202	1.126	0.298	3.731	0.001	
	Ca	1.230	0.182	0.532	6.743	0.000	
	Na	0.704	0.105	0.292	6.684	0.000	

1) 预测变量:Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺, 因变量:Cd²⁺

多重线性回归方程:

$$Y = 1.230X_{Ca^{2+}} + 4.202X_{Mg^{2+}} + 0.704X_{Na^{+}} + 0X_{K^{+}} + 0X_{NH_4^{+}} + 0X_{H^{+}} \quad (2)$$

及标准化回归方程:

$$Y = 0.532X_{Ca^{2+}} + 0.298X_{Mg^{2+}} + 0.292X_{Na^{+}} + 0X_{K^{+}} + 0X_{NH_4^{+}} + 0X_{H^{+}} \quad (3)$$

多重判定系数 (Multiple R) 为 0.982, R^2 (R Square) 为 0.964, 修正的判定系数 R^2 (Adjusted R Square) 为 0.960, 估计值的标准误差 (Std. error of the estimate, 即剩余标准差) 为 0.000 77, 显著性检验的 F 统计量值为 223.907, 对应的 P 值为 0.000, 表明模型 (2) 从整体上是显著的.

3.4 模型重复

模型重复分别以 0.1、1、5、10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 体

系中 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 、 H^{+} 的变化量进行多元线性回归, 操作同 3.1 节及 3.2 节. 得到多重回归方程如下:

$$Y = 1.343X_{Ca^{2+}} + 2.891X_{Mg^{2+}} + 1.039X_{Na^{+}} + 0X_{K^{+}} + 0X_{NH_4^{+}} + 0X_{H^{+}} \quad (4)$$

$$Y = 1.832X_{Ca^{2+}} + 4.398X_{Mg^{2+}} + 0.613X_{Na^{+}} + 0X_{K^{+}} + 0X_{NH_4^{+}} + 0X_{H^{+}} \quad (5)$$

$$Y = 0.802X_{Ca^{2+}} + 2.446X_{Mg^{2+}} + 0.854X_{Na^{+}} + 0X_{K^{+}} + 0X_{NH_4^{+}} + 0X_{H^{+}} \quad (6)$$

$$Y = 0.956X_{Ca^{2+}} + 6.566X_{Mg^{2+}} + 1.001X_{Na^{+}} + 0X_{K^{+}} + 0X_{NH_4^{+}} + 0X_{H^{+}} \quad (7)$$

对应的系数如表 6.

表 6 系数¹⁾

Table 6 Summay of coefficients							
方程	Cd^{2+} 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R (Multiple R)	R^2 (R Square)	R^2 (Adjusted R Square)	Std. error of the estimate	F	Std.
(4)	0.1	0.997	0.994	0.989	0.000 27	206.852	0.000
(5)	1	1.000	0.999	0.999	0.000 17	588.088	0.000
(6)	5	0.998	0.996	0.992	0.000 33	307.174	0.000
(7)	10	0.998	0.996	0.992	0.000 39	302.782	0.000

1) 预测变量:Ca、Mg、Na, 因变量: Cd, 该线性回归通过原点

结果表明模型 (4) ~ (7) 从整体上是显著的.

以 0.1、1、5、10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 体系中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 、 H^{+} 的变化量分别代入模型 (2)、(4)、(5)、(6)、(7) 中分别求得 Y_2 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 , 与原始 Y 进行距离分析考察其相似度, 结果如表 7 所示.

表 7 关系矩阵

Table 7 Proximity matrix					
向量载体值的相关性 ¹⁾					
	Y_2	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7
Y	0.981 **	0.981 **	0.999 **	0.987 **	0.976 **
Y_2	1.000	0.996 **	0.992 **	0.992 **	0.974 **

1) 本矩阵为相似矩阵

对比可知, 模型 (2) 与模型 (4)、(5)、(6)、(7) 具有较好的一致性, 且 Y_2 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 与原始 Y 都具有较好的相似度, 其中 Y_2 与 Y 相似度达到 0.981, 可见模型 (2) 作为 Cd^{2+} 吸收量与阳离子变化量的模型是合适的.

方程 (3) 表明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Na^{+} 这 3 种阳离子对紫花苜蓿吸收 Cd 的作用关系, 其中二价离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的权重系数分别为 0.532 及 0.298, 占总系数的 73.98%, 表明二价阳离子对 Cd^{2+} 的阳离

子交换吸收具有较大贡献. 因此紫花苜蓿对 Cd^{2+} 的吸收主要源于 Cd^{2+} 与根系细胞壁 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 存在离子交换, 且交换主要发生在 Cd^{2+} 与二价阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 间.

4 结论

(1) 对照体系中 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 这 4 种阳离子随时间变化呈相似规律, 即都随时间推移先增大后稳定. 在含 Cd^{2+} 体系中 4 种阳离子的变化趋势与对照体系相似. 体系中初始 Cd^{2+} 浓度越大, 溶液中 4 种阳离子浓度均相应增大, 表明 Cd^{2+} 的存在促进了紫花苜蓿根系 4 种金属阳离子的释放. NH_4^{+} 随时间变化与其它阳离子不同, 基本表现为先减小后增大趋势.

(2) 准二级动力学方程可较好地描述体系中 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 4 种阳离子的变化过程, 在体系初始 Cd^{2+} 浓度较大时 NH_4^{+} 的变化也基本符合准二级动力学方程, 表明紫花苜蓿根系对 Cd^{2+} 的阳离子交换吸收过程与化学吸收有关.

(3) 与对照体系相比, 含 Cd^{2+} 体系中 pH 有下降趋势, 且初始 Cd^{2+} 浓度越大, pH 下降越明显. 溶液中 H^{+} 可能作为 Cd^{2+} 的竞争离子, 阻碍 Cd^{2+} 的

吸收.

(4)通过 SPSS 多重线性回归建立 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 、 H^{+} 这 6 种阳离子变化量与 Cd^{2+} 吸收量关系模型,得到回归方程为: $Y = 1.230X_{\text{Ca}^{2+}} + 4.202X_{\text{Mg}^{2+}} + 0.704X_{\text{Na}^{+}} + 0X_{\text{K}^{+}} + 0X_{\text{NH}_4^{+}} + 0X_{\text{H}^{+}}$. 表明紫花苜蓿对 Cd^{2+} 的吸收主要源于 Cd^{2+} 与根系细胞壁 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 存在离子交换,且交换主要发生在 Cd^{2+} 与二价阳离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 间.

参考文献:

- [1] Choi M, Jang J. Heavy metal ion adsorption onto polypyrrole-impregnated porous carbon [J]. Colloid and Interface Science, 2008, **325**(1): 287-289.
- [2] Rodriguez-Salazar M T, Morton-Bermea O, Hernandez-Alvarez E, et al. The study of metal contamination in urban topsoils of Mexico City using GIS [J]. Environmental Earth Sciences, 2011, **62**(5): 899-905.
- [3] Park S, Kang D, Kim Y, et al. Biosorption and growth inhibition of wetland plants in water contaminated with a mixture of arsenic and heavy metals [J]. Engineering in Life Sciences, 2011, **11**(1): 84-93.
- [4] Singh J, Upadhyay S K, Pathak R K, et al. Accumulation of heavy metals in soil and paddy crop (*Oryza sativa*), irrigated with water of Ramgarh Lake, Gorakhpur, UP, India [J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 2011, **93**(3): 462-473.
- [5] Souguir D, Ferjani E, Ledoigt G, et al. Sequential effects of cadmium on genotoxicity and lipoperoxidation in *Vicia faba* roots [J]. Ecotoxicology, 2011, **20**(2): 329-336.
- [6] Nyquist J, Gregerl M. Response of two wetland plant species to Cd exposure at low and neutral pH [J]. Environmental and Experimental Botany, 2009, **65**(2-3): 417-424.
- [7] Zheng J C, Feng H M, Lama M H W, et al. Removal of $\text{Cu}(\text{II})$ in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **171**(1-3): 780-785.
- [8] Romera E, Gonzalez F, Ballester A, et al. Biosorption with algae: a statistical review [J]. Journal of Environmental Management, 2006, **26**(4): 223-235.
- [9] Nyquist J, Greger M. Uptake of Zn, Cu and Cd in metal loaded *Elodea canadensis* [J]. Environmental and Experimental Botany, 2007, **60**(2): 219-226.
- [10] 莫瑜, 潘蓉, 黄海伟, 等. 毛木耳和白木耳子实体对 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 的吸附特性研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1566-1574.
- [11] Shirvani M, Shariatmadari H, Kalbasi M. Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: influence of organic ligands and aging [J]. Applied Clay Science, 2007, **37**(1-2): 175-184.
- [12] 刘莹, 梁成华, 杜立宇, 等. 硼污染土壤中硼释放特征及无机离子对其释放的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(4): 711-715.
- [13] 赵雪涛, 郇洪文. 锯末对 Cu^{2+} 的吸附特性研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(1): 217-222.
- [14] Chen C, Wang J L. Removal of Pb^{2+} , Ag^{+} , Cs^{+} and Sr^{2+} from aqueous solution by brewery's waste biomass [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **151**(1): 65-70.
- [15] Barros A J M, Prasad S, Leite V D, et al. Biosorption of heavy metals in upflow sludge columns [J]. Bioresource Technology, 2007, **98**(7): 1418-1425.
- [16] Nyquist J, Gregerl M. Response of two wetland plant species to Cd exposure at low and neutral pH [J]. Environmental and Experimental Botany, 2009, **61**(2-3): 417-424.
- [17] Zoghalmi L B, Djebali W, Abbas Z, et al. Metabolite modifications in *Solanum lycopersicum* roots and leaves under cadmium stress [J]. African Journal of Biotechnology, 2011, **10**(4): 567-579.
- [18] Yang X E, Jin X F, Feng Y, et al. Molecular mechanisms and genetic basis of heavy metal toxicity and tolerance in plants [J]. Journal of Integrative Plant Biology, 2005, **47**(9): 1025-1035.
- [19] Ma J F, Peter R, Delhaize R, et al. Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids [J]. Trends in Plant Science, 2001, **6**(6): 273-278.
- [20] Kula I, Ugurlu M, Karaoglu H, et al. Adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$ ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl_2 activation [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(3): 492-501.
- [21] Gupta V K, Rastogi A, Saini V K, et al. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species [J]. Colloid and Interface Science, 2006, **296**(1): 59-63.
- [22] Gupta V K, Rastogi A. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153**(1-2): 759-766.
- [23] Gupta V K, Rastogi A. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **152**(1): 407-414.