

重金属镉在黑土和棕壤中的解吸行为比较

郭观林^{1,2}, 周启星^{1,3*}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 采用一次平衡法对 Cd^{2+} 在黑土和棕壤 2 种土壤类型中的解吸行为进行了比较研究. 结果表明, Cd^{2+} 在 2 种土壤中的解吸行为均有明显的滞后性. 相对于棕壤, Cd^{2+} 在黑土中的解吸有更长的滞后阶段. Cd^{2+} 在 2 种土壤中的解吸过程是一个快速反应的过程, 当解吸平衡时间在 30min 左右时, 吸附态 Cd^{2+} 的解吸量能达到总解吸量的 90% 以上. Cd^{2+} 在 2 种土壤中的解吸效率都比较低, 相对于总吸附量而言, Cd^{2+} 在黑土和棕壤的解吸百分比分别低于 9.0% 和 15.1%. 解吸速率随着初始浓度的增加而升高, 但随着解吸量和解吸时间增加而下降, 土壤性质对解吸速率的下降并没有明显的影响. Freundlich 方程是描述 Cd^{2+} 在这 2 种土壤中中等温解吸的最佳方程, 而 Elovich 方程是描述其在这 2 种土壤中解吸动力学变化的最佳方程.

关键词: 镉; 黑土; 棕壤; 解吸作用; 滞后现象

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-1013-07

Comparison on Desorptive Behavior of Cadmium in Phaeozem and Burozem

GUO Guanlin^{1,2}, ZHOU Qixing^{1,3}

(1. Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. College of Environmental Sciences and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Desorptive behavior of Cd^{2+} was comparatively studied by the batch method on the two typical soils in northeast China. The results indicated that the two soils exhibit statistically significant sorption-desorption hysteresis. Phaeozem has a longer hysteresis period than the Burozem. The desorptive behavior of Cd^{2+} in the two tested soils was a rapid reactions, which could account for 90% of the Cd^{2+} equilibrium desorption within the first 30min. Compared with the total adsorption, the desorptive percentage of the adsorbed Cd^{2+} in the phaeozem and burozem was in a low extent, which was ranged within rate of 9.0% and 15.1% respectively. The desorptive rates of Cd^{2+} in the soils were increased with the higher concentrations of Cd^{2+} in the treatments, and decreased with the increasing desorptive amount and time. Soil properties had no significant effect on the desorptive rate decreasing. Freundlich equation was the optimal model to describe the desorptive isotherm of Cd^{2+} , while the Elovich equation was the best model to describe Cd^{2+} desorption kinetics in the two soils.

Key words: Cd; phaeozem; burozem; desorption; hysteresis

重金属 Cd 是一个能导致骨痛病等人体疾病在内的有毒化学元素^[1]. 有关资料表明^[2,3], 在东北老工业基地, 由于长期大规模的工业生产和采矿活动, 有大量被 Cd 污染的场地. 近年来的研究表明^[4], Cd 是东北地区土壤环境中重金属污染的主要类型. 对于这些被 Cd 污染的土壤, 是否能通过解吸或其他过程导致 Cd^{2+} 大量释放, 进而带来健康与生态风险, 是一个有待调查清楚的现实问题. 有研究还表明^[1,2], 土壤中 Cd^{2+} 的解吸是 Cd 进入土壤环境以后发生的重要生态化学过程之一. Cd^{2+} 在土壤中的解吸行为常被看作土壤吸附态 Cd^{2+} 的释放过程, 所以通过研究土壤 Cd^{2+} 的解吸行为, 可以预测土壤环境中 Cd^{2+} 的再释放及其迁移转化规律, 为 Cd 污染土壤的防治与修复提供科学依据^[5~7].

综合各方面的资料表明, 以往有关土壤中 Cd

吸附的研究较多, 而且侧重于用平衡模型描述 Cd^{2+} 在土壤中的吸附动力学特征^[8~11]. 与土壤中 Cd^{2+} 的吸附研究相比, 有关土壤中 Cd^{2+} 解吸的报道还相对较少. 尤其是, 同时从热力学和动力学过程阐述 Cd^{2+} 吸附-解吸的不可逆性或滞后现象更是鲜有报道. 本文从动力学和热力学角度在研究 Cd^{2+} 解吸行为的基础上, 比较了东北地区 2 种主要土壤类型对 Cd 解吸行为的差异, 进一步阐述了 Cd^{2+} 在 2 种土壤上解吸的不同滞后性, 为东北工农业安全生产和污染土壤诊断治理提供科学参考.

收稿日期: 2005-06-03; 修订日期: 2005-09-15

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(20225722); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418503); 国家自然科学基金重点项目(20337010)

作者简介: 郭观林(1977~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污染土壤化学与生态治理, E-mail: guoguanlin09@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: Zhouqixing2003@yahoo.com

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为东北老工业基地具有代表性的黑土和棕壤, 样品分别采自辽宁省沈阳十里河农业生态实验站和黑龙江省海伦农业生态实验站(荒地), 采样深度均为 0~20 cm.

土样风干后过 20 目筛, 称取一定数量的风干土

壤进行基本性状的测定. 其中, 土壤 pH 采用电位法, 在水: 土为 2.5: 1 条件下用雷兹 PHS-3B 测定 (20 °C); 有机质用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化法; 阳离子交换量 (CEC) 用批处理平衡法; 土壤全镉用 HNO_3-HClO_4 消煮、原子吸收分光光度法测定; 土壤有效镉用 0.1 mol/L HCl 浸提 (土: 液= 1: 10)、石墨炉测定; 机械组成用比重计法测定^[12]. 其理化性质见表 1.

1.2 解吸测定

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soils

土壤	pH	有机质 / $g \cdot kg^{-1}$	阳离子交换量 / $cmol \cdot kg^{-1}$	镉背景值 / $mg \cdot kg^{-1}$	有效镉 / $mg \cdot kg^{-1}$	机械组成 / %	
						0.05~0.001mm	<0.001mm
黑土	6.49	35.6	32.32	0.099	0.046	69.33	22.15
棕壤	6.23	24.9	20.17	0.102	0.067	71.41	18.09

土壤解吸试验采用一次平衡法^[13]. 称取过 20 目的风干土 (W) 1.00g 于 100mL 塑料离心管中, 加 20mL 含 $0.01 mol \cdot L^{-1} Ca^{2+}$ (支持电解质 $CaCl_2$) 的 $CdCl_2$ 溶液 [$CdCl_2$ 初始浓度 (含纯镉浓度) c_0 分别为: 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、25、50、100 $mg \cdot L^{-1}$], 恒温 (20 °C) 振荡 2h, 在恒温培养箱 (20 °C $\pm$ 1 °C) 中静置 24h 后取出, 5 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心, 原子吸收分光光度法测定吸附平衡液中 Cd^{2+} 浓度^[10] (c_1). 由式 (1) 计算 Cd^{2+} 在土壤中的吸附量 $X (mg \cdot kg^{-1})$:

$$X = 20(c_0 - c_1) / W \quad (1)$$

随后将平衡液从离心管中倒尽, 由称重法求得残液重 (M). 再往离心管中加入 10mL $0.01 mol \cdot L^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 溶液, 恒温下 (20 °C) 振荡 2h 后迅速取出, 5 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心, 用原子吸收光谱测定解吸液中 Cd^{2+} 浓度 (c_2). 解吸动力学实验为选取初始浓度为 1、10、100 $mg \cdot L^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液, 采取上述步骤进行吸附反应以后, 观察 Cd^{2+} 在土壤中解吸量随时间的变化. 在解吸过程中, 解吸液加入以后分别振荡 1、2、5、10、15、30、60、120、240、360min 后立即离心, 测定上清液中浓度 (c_2), 由式 (2) 计算得出不同初始浓度和不同解吸时间内 Cd^{2+} 在 2 种土壤中的解吸量 $Y (mg \cdot kg^{-1})$:

$$Y = (10c_2 - Mc_1) / W \quad (2)$$

以上实验均重复 3 次. 解吸的热力学和动力学模型由 Origin7.0 拟合完成. 判断模型的优劣用相关系数 (r) 和标准误差 (S_e). r 愈大, S_e 愈小, 则该模型最优^[14]. 公式 (3) 中 S 和 S_i 分别为测定解吸量

和拟合解吸量:

$$S_e = \sqrt{\frac{(S - S_i)^2}{n - 2}} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 Cd^{2+} 解吸热力学过程及滞后效应

对吸附在土壤上的 Cd^{2+} 的解吸具有重要的环境学意义, 因为解吸潜力的大小往往标志着在一定条件下对地下水、土壤溶液以及生物吸收 Cd^{2+} 的潜在影响^[1, 15, 16]. Cd^{2+} 在土壤中的解吸过程与吸附行为密切相关, 在解吸前 Cd^{2+} 吸附量与解吸量之间的关系可以用数学函数进行定量描述. 结果表明, 在此实验中, 二次幂函数是最适合模拟 Cd^{2+} 在土壤中解吸量与吸附量之间关系的方程, 拟合值与实测值的相关水平平均超过 99.9%, 方程形式如下所示:

$$\text{黑土: } Y_d = 1 \times 10^{-5} X_a^2 + 0.059 X_a - 0.942$$

$$(n = 8, r = 0.9995) \quad (4)$$

$$\text{棕壤: } Y_d = 1 \times 10^{-5} X_a^2 + 0.124 X_a - 1.157$$

$$(n = 8, r = 0.9997) \quad (5)$$

方程 (4) 和 (5) 中 Y_d 和 X_a 分别为 Cd^{2+} 在土壤中的解吸量和解吸前的吸附量 ($mg \cdot kg^{-1}$). 对上述方程 (4) 和 (5) 进行求导可得 Cd^{2+} 在 2 种土壤中解吸率的变化趋势. 从表 2 中可以看出 Cd^{2+} 在黑土中的解吸率要低于棕壤, 这是由于土壤有机质和粘粒等吸附质含量高于棕壤, 使吸附态 Cd^{2+} 在黑土中更难被脱附 (见表 2). Cd^{2+} 在 2 种土壤中的解吸率随着吸附量的增加而呈直线上升趋势.

图 1 为吸附量与解吸量之间的模拟曲线. 结果

表 2 吸附态 Cd²⁺ 在黑土和棕壤中的解吸率/%
Table 2 Desorptive rate of adsorbed Cd²⁺
in Phaeozem and Burozem/%

土壤类型	Cd ²⁺ 处理浓度/mg·L ⁻¹							
	0.5	1	2	5	10	25	50	100
黑土	5.90	5.92	5.95	6.06	6.25	6.76	7.51	9.01
棕壤	12.39	12.41	12.44	12.54	12.67	13.06	13.68	14.89

表明, 2 种土壤中 Cd²⁺ 的解吸行为差异明显, 在相同的吸附量下, Cd²⁺ 在黑土中的解吸要明显弱于棕壤. 但总体看来, 在污染浓度较低、土壤吸附量较小的条件下, Cd²⁺ 在 2 种土壤中的解吸也较少. 当处理浓度为 1.0mg·L⁻¹, Cd²⁺ 在黑土中吸附量为 18.1 mg·kg⁻¹, 解吸量为 0.97mg·kg⁻¹; 而 Cd²⁺ 在棕壤中的吸附量为 15.5mg·kg⁻¹, 解吸量为 1.6mg·kg⁻¹. 随着吸附量的增加, Cd²⁺ 的解吸量也明显增加. 当处理浓度为 25mg·L⁻¹时, Cd²⁺ 在黑土中的吸附量为 439.1mg·kg⁻¹, 解吸量为 25.5mg·kg⁻¹, 解吸的百分比为 5.8%; 而在棕壤中的吸附量为 338.0 mg·kg⁻¹, 解吸量为 44.4mg·kg⁻¹, 解吸的百分比为 13.1%. Cd²⁺ 在土壤中吸附量与解吸量之间的关系还可反映固定于土壤中的 Cd²⁺ 可以再释放进入土壤溶液中而被活化能力的大小, 从而评估健康与生态风险的大小^[1, 11]. 当 Cd²⁺ 的解吸量为 0 时, 通过上述方程可以计算出 Cd²⁺ 在黑土和棕壤中吸附量

分别为 15.9mg·kg⁻¹和 9.3mg·kg⁻¹, 吸附于棕壤的 Cd 比黑土更容易解吸释放.

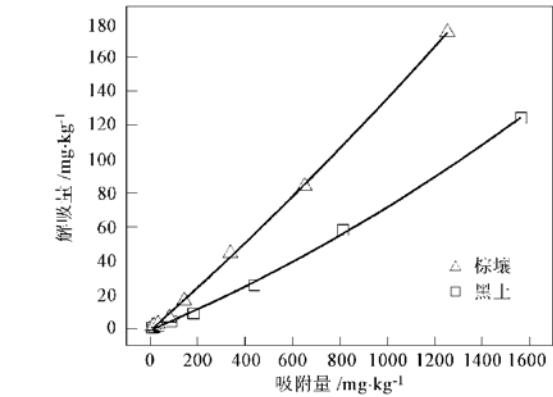


图 1 Cd²⁺ 解吸量与吸附量之间的关系及模拟曲线
Fig. 1 Relationship and modeling curves between
desorbed Cd²⁺ and adsorbed Cd²⁺

图 2 为黑土和棕壤吸附-解吸 Cd²⁺ 的等温线, 图 2 表明, 解吸等温线均靠近纵轴且明显滞后于吸附等温线. 滞后程度的强弱也反映吸附-解吸之间不可逆程度的大小^[17]. 从图 2 中难以判断 2 种土壤对 Cd²⁺ 解吸滞后程度的大小, 根据滞后系数 HI (Hysteresis Index) 则可以比较 2 种土壤滞后程度的大小^[2, 17, 18].

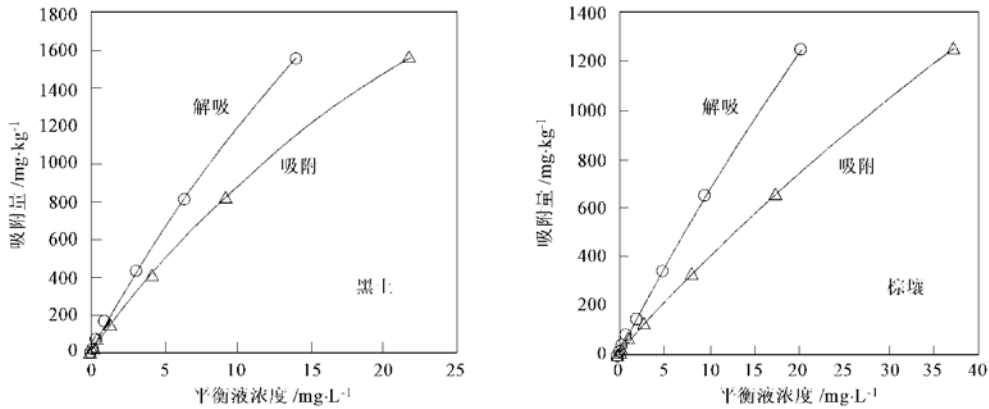


图 2 Cd²⁺ 在黑土和棕壤中的吸附-解吸等温曲线
Fig. 2 Adsorbed-desorbed isotherm of Cd²⁺ in Phaeozem and Burozem

$$HI = \frac{q_e^D - q_e^S}{q_e^S} \Big|_{T, c_e} \quad (6)$$

式中, T 和 c_e 分别表示恒定的温度和液相平衡浓度; q_e^D 和 q_e^S 分别为在一定温度和浓度条件下解吸和吸附时吸附质在土壤中的浓度. 经过计算, 黑土和

棕壤的 HI 分别为 0.945 和 0.887, 黑土解吸 Cd²⁺ 滞后现象更为明显, 黑土中高有机质含量和阳离子交换量使土壤中吸附态 Cd²⁺ 较缓慢地被解吸出来. Cd²⁺ 在 2 种土壤中的解吸等温线也可以通过 Langmuir 方程、Freundlich 方程、Temkin 方程和

Linear 方程进行拟合^[14,10]. 结果表明,除 Temkin 方程拟合的相关性较差以外,黑土和棕壤对 Cd^{2+} 的解吸与 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合的相关系数 r 都超过了 99.9% (表 3). 但实际上,Langmuir 方程并不适合描述 Cd^{2+} 在 2 种土壤中的解吸过程,因为在 Cd^{2+} 最大实验处理浓度 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cd^{2+} 在黑土和棕壤中的最大解吸量分别为 124.2

和 $174.7\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而通过 Langmuir 方程推算得到的最大解吸量 S_m 与实测值相差甚远,这只是在计算过程中的一种假相关现象. Freundlich 方程为描述 Cd^{2+} 在 2 种土壤中的等温解吸过程的最佳方程. Freundlich 方程中 K 和 a 可分别代表 Cd^{2+} 在土壤中的解吸容量和解吸强度因子.

2.2 解吸动力学过程

表 3 Cd^{2+} 在 2 种土壤中解吸等温线拟合参数¹⁾
Table 3 Parameters of Cd^{2+} desorption isotherm equations

土壤类型	Langmuir 方程 $S = S_m c / (c + 1/K)$			Freundlich 方程 $S = K c^a$			Temkin 方程 $S = a + K \lg c$		
	r	S_m	K	r	K	a	r	K	a
黑土	0.999 9***	238.1	0.039	0.999 9***	8.995	0.991	0.846 8**	42.105	33.484
棕壤	1***	1 616.5	0.006	0.999 9***	8.993	0.989	0.851 1	61.572	35.188

1) S 为解吸量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), S_m 为最大解吸量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), c 为平衡液浓度, a, K 为常数, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

与吸附过程一样, Cd^{2+} 在 2 种土壤中的解吸也是一个动态变化的过程. 由图 3 可见,随着解吸时间的延长,黑土和棕壤中吸附态 Cd^{2+} 的解吸量不断增加. 吸附态 Cd^{2+} 在土壤中的解吸过程可以分为 2 个阶段,在试验开始的前 30min 可以看作解吸的快速反应阶段,30min 以后是一慢速反应阶段. 解吸动力学过程中快速阶段一般对应的是静电吸附态 Cd^{2+} 的解吸,慢速阶段主要为专性吸附态 Cd^{2+} 离子的解吸^[13,17]. 在解吸反应的快速反应阶段,黑土和棕壤

中吸附态 Cd^{2+} 离子的解吸量超过最大解吸量的 90%. 在 30min 时,相对于 Cd^{2+} 处理浓度为 1、10 和 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 所对应的吸附量而言,黑土中吸附态 Cd^{2+} 的解吸率分别为 3.3%、4.0% 和 9.0%,而棕壤分别为 9.3%、9.6% 和 15.1%. 这说明黑土的静电吸附态 Cd^{2+} 比棕壤少,而专性吸附态 Cd^{2+} 所占的比例较大,这也是相对于棕壤而言, Cd^{2+} 在黑土上较难解吸的原因之一. 黑土较高的有机质和粘粒含量为 Cd^{2+} 的专性吸附提供了更多的位点.

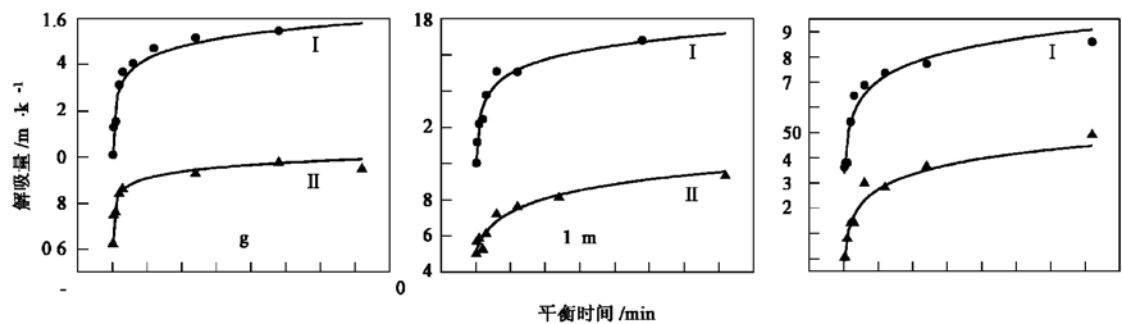


图 3 Cd^{2+} 在 2 种土壤中解吸量的动态变化(I 黑土, II 棕壤)

Fig. 3 Dynamic variation of desorbed Cd^{2+} in the two soils (I Phaeozem, II Burozem)

Cd^{2+} 在土壤中的解吸动态过程可以通过动力学方程进行拟合^[8,14]. 表 4 表明,除了 Langmuir 动力学方程的 r 值低于 90% 以外, Elovich 方程和双常数方程均适合于拟合 Cd^{2+} 在 2 种土壤中的解吸动力学过程. 模型拟合从优到差的顺序为: Elovich 方程 > 双常数方程 > Langmuir 方程. 根据文献报

道,如果解吸过程的数据与 Elovich 方程有较好的相关性,那么其解吸过程将为一非均相扩散过程^[20]. 在本实验中, Cd^{2+} 在土壤中的解吸过程与 Elovich 方程和双常数方程拟合的 r 值非常逼近,模型的拟合程度也相当高,说明 Cd^{2+} 在 2 种土壤中的解吸过程为非均相扩散过程^[13].

从表 4 还可以看出, Cd²⁺ 在土壤动态解吸过程中的滞后现象也非常明显, 黑土的滞后系数 HI 高于棕壤. 随着解吸时间的延长, 解吸滞后系数呈不断降低的趋势, 这是因为随着时间的延长, 土壤中 Cd²⁺ 吸附-解吸不断趋于平衡, 动态吸附量与解吸量不断接近, 滞后现象也不断减弱.

表 4 20 ℃下土壤解吸 Cd²⁺ 的动力学方程参数(*r*, *S_e*)和滞后系数(HI)¹⁾
Table 4 Parameters (*r*, *S_e*) of kinetic equations and hysteresis indexes (HI) for Cd²⁺ desorption from soils in 20 ℃

土壤类型	浓度 /mg·L ⁻¹	Elovich 方程 <i>S</i> = <i>a</i> + <i>b</i> ln <i>t</i>		Langmuir 动力学方程 <i>t</i> / <i>S</i> = <i>t</i> / <i>S_{max}</i> + 1/ <i>k</i>		双常数方程 ln <i>S</i> = <i>a</i> + <i>b</i> ln <i>t</i>		滞后系数 HI
		<i>r</i>	<i>S_e</i>	<i>r</i>	<i>S_e</i>	<i>r</i>	<i>S_e</i>	
黑土	1	0.925 6***	0.014 7	0.952 3***	0.013 3	0.912 0***	0.016 8	0.951 5
	10	0.946 1***	0.154 6	0.702 0*	2.291 3	0.949 7***	0.124 4	0.961 5
	100	0.967 9***	1.361 9	0.782 9**	3.569 8	0.972 9***	1.229 1	0.919 1
	平均	0.946 5	0.510 4	0.812 4	1.958 1	0.944 8	0.456 8	0.944 0
棕壤	1	0.967 3***	0.016 2	0.914 4***	0.026 3	0.957 1***	0.019 5	0.913 3
	10	0.985 3***	0.122 2	0.894 0***	0.406 4	0.979 3***	0.158 9	0.907 4
	100	0.972 2***	1.474 5	0.777 9**	4.003 7	0.968 7***	1.546 3	0.858 6
	平均	0.974 9	0.537 6	0.862 1	1.478 8	0.968 4	0.574 9	0.893 1

1) *S*: 任一时刻的解吸量(mg·kg⁻¹), *S_m*: 最大解吸量(mg·kg⁻¹), *t*: 时间(min), *a*, *b*: 模型参数, 模型拟合度常用相关系数(*r*)和标准误差(*S_e*)来衡量, *r* 越大, *S_e* 越小, 该模型越优. * *p* < 0.05, ** *p* < 0.01, *** *p* < 0.001

2.3 解吸速率的变化

随着解吸平衡时间的延长, Cd²⁺ 在土壤中的解吸速率也在不断的变化, 解吸速率与解吸量和解吸时间三者之间存在着一定的关系, 对适合于拟合吸附态 Cd²⁺ 在土壤中解吸过程的最佳模拟方程 Elovich 方程进行求导, 便可求得土壤中吸附态解吸速率随时间变化的方程:

$$\frac{dS}{dt} = b/t \tag{7}$$

从式(7)可以看出, 解吸速率的变化和时间是一个幂函数的关系, 即随着时间的无限延长, 解吸速率将无限地接近于 *x* 轴, 解吸速率接近于 0, 即解吸与吸附达到一个相对平衡. 为了便于不同浓度处理和土壤类型间解吸速率的对比, 对式(7)两边同时取对数可得如下线性方程(其中设 Cd²⁺ 在土壤中的解吸速率为 *v*):

$$\ln \frac{dS}{dt} = \ln v = \ln b - \ln t \tag{8}$$

式(7)和(8)中 *b* 为常数. 根据 Elovich 方程拟合的结果, Cd²⁺ 初始浓度为 1、10 和 100mg·L⁻¹ 在黑土和棕壤中解吸速率的自然对数 ln*v* 对时间对数 ln*t* 的关系可推导为 6 个线性方程(表 5).

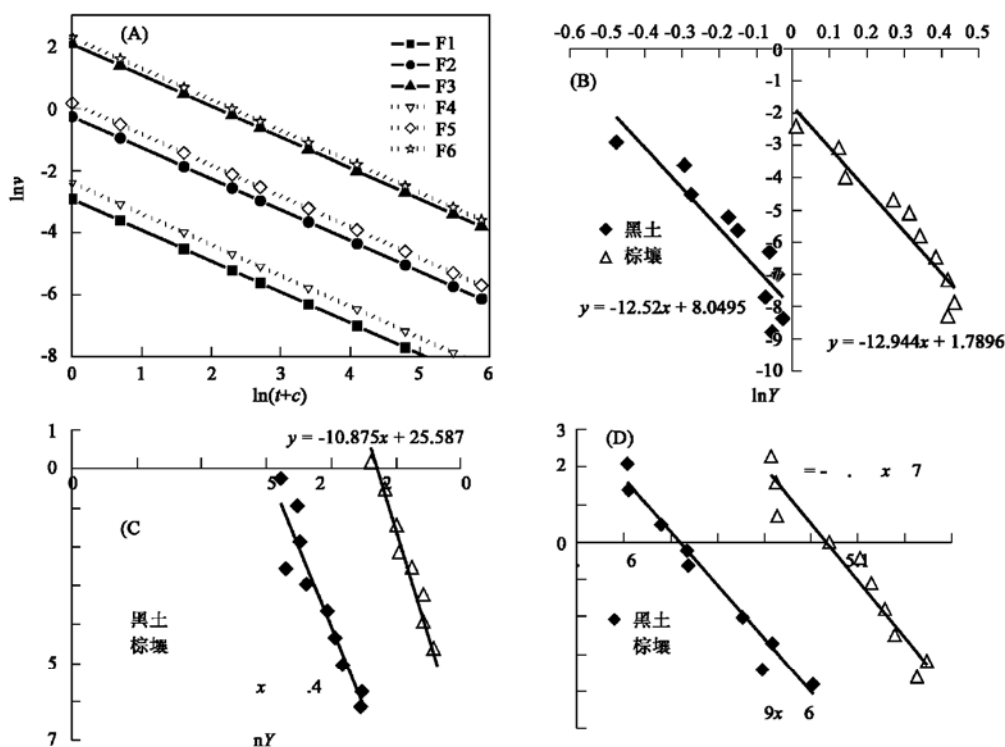
Cd²⁺ 在土壤中解吸速率与时间和解吸量之间的关系可以通过图 4 得以描述. 从图 4A 可看出, 在 Cd²⁺ 与土壤反应的不同阶段, Cd²⁺ 在土壤中的解吸

表 5 2 种土壤中 Cd²⁺ 解吸速率的自然对数对时间对数的线性方程

Table 5 Linear equations between the logarithm of time (ln*t*) and desorbed Cd²⁺ in the two soils

土壤	处理/mg·L ⁻¹	方程
黑土	F1: 1	ln <i>v</i> = - 2.921 - ln <i>t</i>
	F2: 10	ln <i>v</i> = - 0.265 - ln <i>t</i>
	F3: 100	ln <i>v</i> = 2.076 - ln <i>t</i>
棕壤	F4: 1	ln <i>v</i> = - 2.394 - ln <i>t</i>
	F5: 10	ln <i>v</i> = 0.172 - ln <i>t</i>
	F6: 100	ln <i>v</i> = 2.286 - ln <i>t</i>

速率也不相同, 呈现出随时间延长, 解吸速率逐渐减小的趋势. 图 4A 中的 6 条 ln*v* 对 ln*t* 的拟合直线呈平行状, 各条直线的斜率均为 - 1, 这说明黑土和棕壤对 Cd²⁺ 解吸速率随时间的下降率相同, 土壤性质对解吸速率的下降率并没有明显的影响, 但在于同一浓度下, Cd²⁺ 在黑土中的解吸初始速率要略低于棕壤, 符合黑土中 Cd²⁺ 比在棕壤中难以解吸的总体趋势. 不同的 CdCl₂ 初始浓度也显著影响了 Cd²⁺ 在土壤中的解吸速率, 随着 CdCl₂ 初始浓度的增高, 土壤对 Cd²⁺ 的解吸速率将随之增加. 从图 4B、C、D 中可更清晰地看出, 不同土壤类型中 Cd²⁺ 解吸附量变化时瞬时解吸速率的变化, 随着解吸量的增加, Cd²⁺ 在 2 种土壤中的解吸速率在不断地降低. 从 B、C、D 中 6 条直线的斜率可看出, Cd²⁺ 在黑土中下降速率要缓于棕壤, Cd²⁺ 解吸速率下降趋势的差别并不明显. 随着初始浓度的增高, 解吸速率随解吸量增



A 解吸速率自然对数与时间的自然对数的关系; B, C, D 分别为解吸速率自然对数与 1、10、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 处理解吸自然对数之间的关系

A Relationship between the logarithm of desorptive rate ($\ln v$); B, C, D represented the relationship between the logarithm of desorptive rate and the logarithm of desorbed Cd^{2+} in the concentration of 1, 10, 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 4 解吸速率的自然对数($\ln v$)与时间的自然对数($\ln t$)和解吸量自然对数($\ln Y$)之间的关系

Fig. 4 Relationship between the logarithm of desorptive rate ($\ln v$) and the logarithm of time ($\ln t$) and desorbed Cd^{2+}

大而下降的趋势也越明显, 2 种土壤中解吸差异也明显, 这可能因为浓度较低时, 静电吸附占一定比例, 这部分都能被很容易解吸下来; 随着浓度的增高, 黑土中专性吸附的比例也越来越大, 解吸平衡的时间也在延长, 黑土中解吸滞后的现象也就越明显. 同时由于 2 种土壤对 Cd^{2+} 解吸过程的滞后长短不一样, 这同样会造成解吸速率随解吸量的不同变化而产生不同的下降趋势.

3 结论

(1) 黑土和棕壤吸附态 Cd^{2+} 的解吸有明显的滞后现象, 在自然条件下 2 种土壤对 Cd^{2+} 的解吸率均比较低. 相比于棕壤, 黑土吸附态 Cd^{2+} 的解吸具有更长的滞后阶段, 且解吸率更低. 这说明进入黑土和棕壤中的 Cd^{2+} 能较长时间停留于土壤环境中, 只有当环境条件发生变化才有可能释放而随土壤水发生迁移. 2 种土壤 Cd^{2+} 的解吸量与其初始吸附量之间的关系符合二次幂方程, 解吸量随着吸附量的升高而增大. Freundlich 方程为描述 Cd^{2+} 在黑土和棕壤

中等温解吸过程的最佳方程.

(2) 黑土和棕壤吸附态 Cd^{2+} 的解吸平衡是一个相对快速反应的过程, 在反应初始的 30min 内解吸量达到 90%, 基本达到平衡状态. 2 种土壤吸附态 Cd^{2+} 的解吸速率随土壤吸附量和初始土壤浓度的增加而增加, 随着解吸量的增大和解吸时间的延长而不断降低. 土壤类型对 Cd^{2+} 解吸速率的下降没有明显影响. 描述黑土和棕壤 Cd^{2+} 的解吸动力学过程的最优模型为一级动力学方程, 其次为 Elovich 方程和双常数方程.

(3) 由于解吸行为存在明显的滞后现象, 土壤在受到镉污染以后, 对土壤和农作物存在长期和潜在的威胁; 结合土壤固定 Cd^{2+} 能力和解吸量的百分比, 土壤在受到浓度较低的外源 Cd^{2+} 胁迫时, Cd^{2+} 也能被不断吸附固定在土壤中, 被吸附固定在土壤中的 Cd^{2+} 不会很快进入液相中, 只有少部分被解吸下来, 随着环境的变化, 可能被重新缓慢地释放出来; 2 种土壤 Cd^{2+} 解吸过程的长期性, 反映了土壤重金属污染所导致健康与生态风险的长期性.

参考文献:

- [1] 周启星, 黄国宏. 环境地球化学与全球环境变化[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 144~ 152.
- [2] 孙铁珩, 周启星, 李培军. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [3] 高拯民, 孙铁珩. 土壤-植物系统污染生态研究[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1986.
- [4] 郭观林, 周启星. 中国东北北部黑土重金属污染趋势分析[J]. 中国科学院研究生院学报, 2004, 21(4): 386~ 392.
- [5] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [6] 占伟, 吴文忠, 徐盈, 等. 有机有毒污染物在土壤及底泥系统中的吸附解吸行为研究[J]. 环境科学进展, 1998, 6(3): 1~ 13.
- [7] Scheidegger A M, Sparks D L. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/ water interface[J]. Soil Science, 1996, 161(12): 813~ 827.
- [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[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 370~ 375.
- [9] Gray C W, McLaren R C, Roberts A H C, *et al.* Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand[J]. European Journal of Soil Science, 1999, 50: 127~ 137.
- [10] 宗良刚, 徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展[J]. 生态环境, 2003, 12(3): 331~ 335.
- [11] 倪吾钟, 龙新宪, 杨肖娥. 菜园土壤镉吸附-解吸特性的研究[J]. 农村生态环境, 2000, 7(10): 11~ 15.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000.
- [13] 于颖, 周启星. 重金属铜在黑土和棕壤中解吸行为的比较[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 128~ 132.
- [14] 李德成, 黄圣彪, 王文华. 镉(II) 在不同土壤中的吸附、解吸动力学研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 548~ 553.
- [15] 梁重山, 党志, 刘丛强, 等. 菲在土壤/ 沉积物上的吸附-解吸过程及滞后现象的研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(3): 329~ 336.
- [16] 宋玉芳, 宋雪英, 张薇, 等. 污染土壤生物修复中存在问题探讨[J]. 环境科学, 2004, 25(2): 129~ 133.
- [17] 杨亚提, 张一平, 张卫华. 铜在土壤-溶液界面吸附-解吸特性的研究[J]. 西北农业学报, 1998, 7(4): 82~ 85.
- [18] Huang W, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments: Slow concentration-dependent sorption rates [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 33: 3549~ 3555.
- [19] 王新, 周启星, 陈涛, 等. 污泥土地利用对草坪草及土壤的影响[J]. 环境科学, 2003, 24(2): 50~ 53.
- [20] Aharoni C, Sparks D L, Levinson S. Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models[J]. SSS Am. J., 1991, 55: 1307~ 1313.