

冻融作用对土壤镉吸附特征的影响

王 展¹, 张 良², 党秀丽¹, 张玉龙^{1*}

(1.沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866; 2.沈阳农业大学生物科学与技术学院, 沈阳 110866)

摘 要:选择东北地区棕壤为供试土壤,采用人工控温方法进行冻融处理(冻-融时间为 12 h-12 h,冻-融温度为-30 ℃-30 ℃),进行不同含水量和冻融频次处理下土壤镉的静态等温吸附试验和动力学等温吸附试验,并选择不同模型对吸附曲线进行拟合,研究冻融作用与土壤镉吸附特征之间的关系。结果表明:未冻融和冻融处理土壤对镉的吸附量均随着含水量的增加先增加后减少;冻融作用会增加土壤镉的吸附量,加快土壤镉的吸附速率;Henry 模型和 Temkin 方程可以较好拟合土壤镉静态等温吸附曲线,双常数方程、Elovich 方程和型曲线方程则可以很好拟合土壤镉动力学等温吸附曲线。

关键词:冻融作用;镉;吸附

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)06-1103-05

Effect of the Freezing/Thawing on the Soil Cadmium Adsorption Characteristic

WANG Zhan¹, ZHANG Liang², DANG Xiu-li¹, ZHANG Yu-long^{1*}

(1.Department of Soil and Environment College, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2.Department of Biological Science and Technology, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: Cadmium adsorption isotherms and kinetics adsorption isotherms of freezing/thawing soil under different treatments were carried out using brown earth. The condition of the freezing/thawing cycles was adopted as the temperature of freezing and thawing being -30 ℃ and 30 ℃, respectively; Both freezing and thawing were lasted for 12 h. The results indicated that the soil cadmium adsorption initially increased and then decreased with the soil water content increasing; Both the cadmium adsorption amount and the adsorption rate increased with freezing/thawing treatment; The cadmium adsorption isotherms for the experimented soil was preferably stimulated by Henry modal ($Y=a+k\lg C$) and Temkin equation ($\lg Y=\lg k+1/\lg C$), and the cadmium kinetics adsorption isotherm for the soil was preferably stimulated by the equation of $\ln S=A+B\ln t$, $S=A+B\ln t$ and $S=1/[A+B\exp(-t)]$.

Keywords: freezing/thawing; cadmium; adsorption

冻融作用是指气候的日、年和多年变化导致特定气候区域地球表层一定范围的土壤冻结和融化作用,并在这些气候区形成所谓季节冻土和多年冻土。地球上受冻融作用影响的土地面积占全球陆地面积的70%,我国受冻融作用影响的土地面积约占国土陆地总面积的98%,主要分布在青藏高原、西部高山和东北大、小兴安岭^[1-2]。土壤的季节性冻融作用是中国北方地区重要的气候特征,对土壤的影响主要表现为:改变土壤结构、含水量分布和水热运动,影响微生物

活性和以微生物为媒介的有机质矿化作用,改变土壤元素的生物地球化学循环过程,从而对土壤生态系统结构和功能产生影响。

我国东北灌区土壤重金属镉污染较为严重,因污灌进入土壤中的镉50%以上累积于土壤表面的耕作层^[3-5]。镉在土壤中的半衰期为20 a左右,不易被土壤微生物分解,可被植物吸收,通过食物链对人和动物产生毒害作用。吸附是土壤保持离子和分子的最普遍和最重要的机制,吸附现象在调节植物营养的有效性和控制污染方面起着重要作用^[6],土壤中重金属镉的吸附过程与土壤的理化性质和生物学性质具有极为密切的关系。因此,冻融作用在一定程度上可能对土壤中镉离子的吸附过程产生重要影响。

目前关于冻融对土壤镉影响的研究很少,而且多

收稿日期:2010-12-31

基金项目:国家“973”计划(2004CB418504);辽宁省博士启动基金计划(20101094)

作者简介:王 展(1979—),女,辽宁大连人,博士研究生,讲师,主要从事土壤改良方面的研究。E-mail:zhanwanglv1979@163.com

* 通讯作者:张玉龙 E-mail:ylzsau@163.com

集中在对镉不同赋存形态的影响^[7-8],有关冻融作用对土壤镉吸附影响的研究鲜有报道。本文结合我国东北地区特有的气候特征,通过对沈阳地区棕壤进行人工控温冻融,添加外源镉,进行静态等温吸附和动力学等温吸附研究,以期对该地区土壤镉污染的危害预测和治理提供可能的理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

于 2010 年 7 月初采集沈阳市东郊农田表层 0~20 cm 土壤,混合均匀。样品风干后,去除石块、枯叶等杂物,过 20 目尼龙筛,装入塑料袋中备用。土壤的基本理化性质见表 1。

1.2 试验设计和测定方法

1.2.1 培养方法

称取 50 g 土样放入塑料瓶内。加入一定量的去离子水,使土壤具有不同的含水量,分别为田间持水量的 10%(W1)、40%(W2)、70%(W3)、100%(W4)、120%(W5)。然后将土样放入冰箱和生化培养箱里冻融培养。冻-融时间为 12 h-12 h,冻-融温度为-30 ℃-30 ℃,冻融交替次数为 0(F0)、3(F3)、6(F6)。在每 1 个周期结束时,称取一定量土待测。整个试验共 15 个处理,每个处理 3 个重复。

1.2.2 静态等温吸附试验

称取数份未冻融和经过冻融交替培养 3 次的土样若干克(折合成风干土样 1.000 g)5 份分置于 100 mL 塑料离心管中,按土液比 1:20 分别加入不同 Cd^{2+} 浓度梯度($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 初始浓度分别为含纯 Cd^{2+} 5、10、20、30、50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液 20 mL,在往返式振荡机上(180 次 $\cdot\text{min}^{-1}$)振荡 2 h 后,放入恒温箱(25±1)℃中培养 22 h,然后以 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液用原子吸收分光光度法测定 Cd^{2+} 含量(C_1)。用差减法计算土壤 Cd^{2+} 吸附量。

$$\text{吸附量}(\text{Cd}^{2+}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{C_0 - C_1}{W} \times 20$$

式中: C_0 ——配制的 Cd^{2+} 初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

W ——土重。

1.2.3 动力学等温吸附试验

称取数份含水量为田间持水量 70%(W3)的经冻融培养 0、3、6 次的土样若干克(折合成风干土样 1.000 g)置于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 镉浓度为 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,在(25±1)℃下振荡 5、10、20、30、60、120、240、480、720、1 440 min,经离心分离后用原子吸收分光光度法测定上清液中镉离子浓度,差减法计算不同时间内土壤镉离子吸附量。

2 结果与分析

2.1 冻融作用对土壤镉静态等温吸附特征的影响

2.1.1 土壤对镉的静态等温吸附特性

从图 1 可以看出不同含水量处理的土壤,未冻融和冻融处理前后对比,对镉离子的静态等温吸附曲线呈现相同的趋势,吸附量均随着平衡溶液浓度增加而增加,冻融处理土壤对镉离子的吸附量大于未冻融土壤。土壤在冻结时,孔隙中的冰晶膨胀,这种膨胀打破了颗粒与颗粒之间的连接,从而有效地将土壤大团聚体破碎成小团聚体,小团聚体的数量增加会增加土壤对镉的吸附量;研究还发现冻融交替作用影响土壤结构,会导致粘土晶格的开放,增加镉离子的晶层吸附^[9-11]。在高含水量(100%、120%)情况下,冻融处理较未冻融处理土壤对镉离子吸附量的增加幅度更大。这是由于在含水量高的情况下,冻融对土壤结构的破坏程度更大的原因。本研究结果与党秀丽的结果有差异^[12],可能是由于冻融频率不同,介入的阴离子不同(党秀丽试验的冻融时间为 3 d-3 d, Cd^{2+} 来源于 CdCl_2 ,本试验的冻融时间为 12 h-12 h, Cd^{2+} 来源于 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$),也会影响冻融作用对镉离子吸附量的影响。结合王洋的研究结果^[13],pH 不同时冻融作用对土壤镉的存在形态影响不同,推断冻融作用对土壤镉吸附量影响也可能与 pH 有关。

从图 1 还可以看出,未冻融和冻融处理土壤对镉的吸附量均随着含水量的增加先增后减,水分含量高时降低土壤镉的吸附量。未冻融组,含水量为田间持水量的 40%、70%(W2、W3) 时土壤对镉吸附量较高,含水量为田间持水量的 100%、120%(W4、W5) 时

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soils

pH	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	阳离子交换量/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	镉背景值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	机械组成/%		
				0.02~2 mm	0.002~0.02 mm	<0.002 mm
6.4	15.5	12.4	0.1	42.0	28.0	30.0

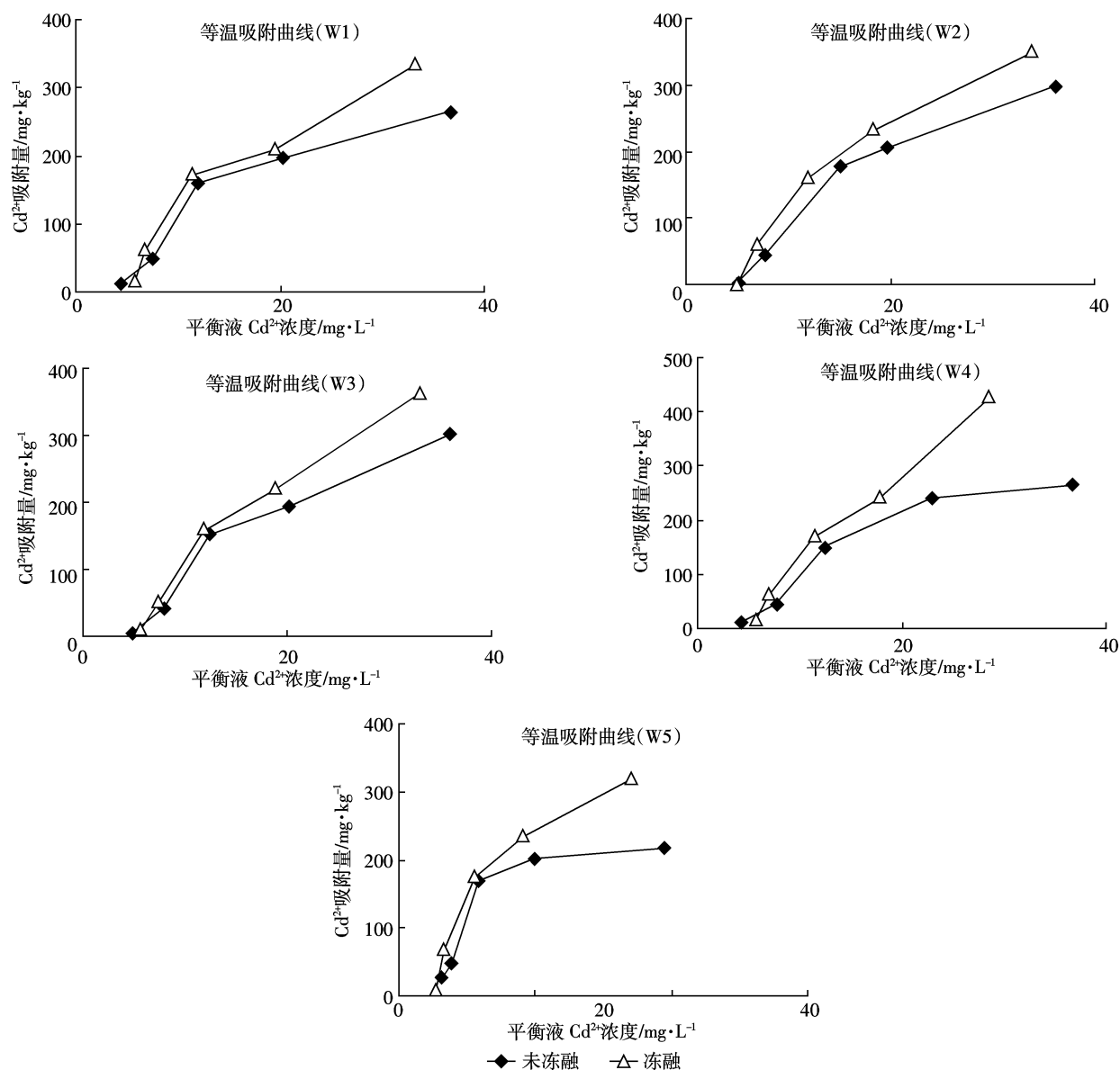


图1 土壤镉的等温吸附曲线

Figure 1 The cadmium adsorption isotherms for the studied soil

土壤对镉吸附量较低;在冻融组,含水量为田间持水量的100%(W4)时土壤对镉吸附量最高,含水量为田间持水量120%(W5)时土壤对镉吸附量降低,这是由于冻融交替作用可以有效地将土壤大团聚体破碎成小团聚体^[14],而这种破坏作用随含水量的增加而增强,但当含水量超过饱和含水量后破坏作用开始下降^[15]。关于冻融作用下含水量对土壤镉吸附的影响机理还需要进一步深入研究。

2.1.2 静态等温吸附曲线的方程模拟

分别用Henry模型、Temkin方程和Freundlich方程对不同含水量的土壤冻融处理前后对镉离子的静态等温吸附曲线进行拟合,结果表明(表2),Henry模

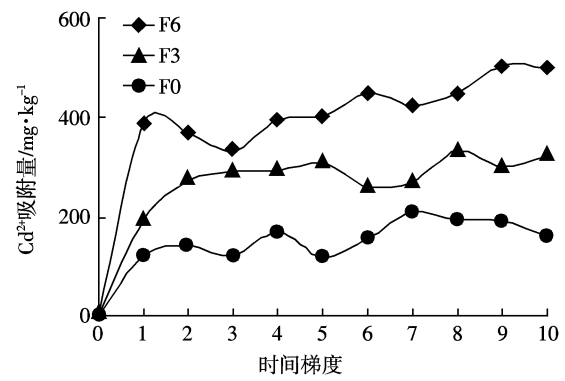
型和Temkin方程较Freundlich方程对供试土壤具有更好的适应性,拟合程度基本上都呈现显著或极显著水平,可以很好模拟土壤镉的等温吸附曲线。张增强等用方程拟合镉在不同土壤中的吸附曲线,也得到了相似的结论,认为Henry模型的适应性强,可能存在两个方面的原因,一是土壤吸持镉离子能力较强,二是供试土壤溶液中镉离子浓度范围较低,远未达到土壤的最大吸持量所要求的镉离子浓度水平,因此可以保证在供试镉离子浓度范围内,镉离子吸附量与平衡液浓度呈较好的线性关系^[16]。Henry模型中 k_d (固液相分布系数),物理意义是当吸持反应达平衡状态时,土壤固相吸持的溶质质量与相应平衡溶液中溶质的量

的比, k_d 增加即土壤固相镉吸持量增加, 从表 2 可以看出不同含水量处理下, 冻融处理的土壤吸附曲线模拟方程中 k_d 均大于未冻融土壤。说明土壤经冻融处理后, 对镉的固持量增加。Temkin 方程也可得到相似的结论。

2.2 冻融作用对土壤镉动力学等温吸附特征的影响

2.2.1 土壤对镉的动力学等温吸附特性

含水量相同的土壤(W3), 经过不同冻融周期, 外加相同浓度镉, 在不同时间的吸附结果如图 2。可以看出随着冻融频次的增加土壤对镉的吸附量逐渐增加, 不同冻融周期的土壤镉的动力学等温吸附曲线具有共同的特点: 吸附开始的一段时间内, 吸附量急剧增加, 然后吸附量的增加逐渐变得缓和。已有研究结果表明: 土壤对镉的吸附过程可以划分为两个阶段, 即开始的快速反应阶段和经过一段时间后的慢速反应阶段^[7], 在本试验中最大吸附量的 60%~90% 的镉在 5~10 min 内迅速被土壤吸附, 在快速反应阶段, 冻融周期越长, 吸附比率越大, 说明冻融周期越长土壤对镉离子的吸附速率越快; 随着时间的延长, 各处理土壤中的吸附反应均趋于平缓; 到 12 h 左右吸附量基本趋于恒定, 可认为反应已达平衡。



时间梯度 1~10 分别表示振荡时间为 5、10、20、30、60、120、240、480、720、1 440 min。

图 2 土壤镉的动力学等温吸附曲线

Figure 2 The cadmium kinetics adsorption isotherm for the studied soils

2.2.2 动力学等温吸附曲线的方程模拟

本文选取双常数方程、Elovich 方程和型曲线方程对土壤镉的动力学等温吸附曲线进行拟合, 由表 3 中的结果可以看出, 所选方程对土壤镉的动力学等温吸附曲线的拟合均达到了显著或极显著水平, 可以较好的描述本试验中土壤镉离子的动力学等温吸附

表 2 土壤等温吸附方程及相关参数

Table 2 Regressed isothermal adsorption equations and their correlation coefficients

含水量	处理	Henry 模型 $Y=a+k_dC$			Temkin 方程 $Y=a+klg C$			Freundlich 方程 $lg Y=lg k+1/alg C$		
		k_d	a	r	k	a	r	k	a	r
W1	未冻融	7.464	14.483	0.924 0*	286.8	178.8	0.982 5**	2.148 8	0.685 7	0.927 7*
	冻 融	10.584	2.950 2	0.957 5*	391.92	268.89	0.984 9**	2.541 5	0.677 0	0.891 8*
W2	未冻融	9.381 4	11.751	0.951 0*	361.65	261.91	0.995 9**	5.030 3	0.445 8	0.901 0*
	冻 融	11.575	14.714	0.965 0**	421.85	295.57	0.999 9**	14.253	0.371 8	0.817 1
W3	未冻融	9.322 7	13.302	0.962 0**	348.96	248.25	0.987 5**	2.938 3	0.483 1	0.911 0*
	冻 融	12.33	27.304	0.978 9**	448.88	330.39	0.995 4**	1.046 4	0.560 2	0.923 0*
W4	未冻融	8.023 6	6.808 9	0.928 2*	299.49	175.84	0.909 3*	2.004 9	0.677 9	0.948 1*
	冻 融	17.275	3.022 1	0.992 0**	558.64	416.0	0.987 9**	1.167 6	0.542 8	0.930 5*
W5	未冻融	5.225 4	4.430 1	0.795 2	250.42	149.86	0.897 5*	5.857 3	0.916 3	0.859 5
	冻 融	9.842 7	13.254	0.926 9*	377.41	245.49	0.986 0**	1.916 0	0.631 8	0.845 2

注: Y 为土壤的镉离子的吸附量($mg \cdot L^{-1}$); C 为平衡液中镉离子的浓度($mg \cdot L^{-1}$); k, a 为常数; k_d 为与吸附结合能相关的常数($mg \cdot L^{-1}$); ** 为在 0.01 水平上相关; * 为在 0.05 水平上相关。

表 3 土壤镉动力学等温吸附方程及相关参数

Table 3 Regressed kinetics adsorption isotherm equations and their correlation coefficients

处理	双常数方程 $\ln S=A+B \ln t$			Elovich 方程 $S=A+B \ln t$			型曲线方程 $S=1/[A+B \exp (-t)]$		
	A	B	r	A	B	r	A	B	r
F0	2.180 0	0.076 7	0.704 0*	154.36	27.537	0.697 9*	$5.35 \cdot 10^{-3}$	$2.66 \cdot 10^{-3}$	0.846 7**
F3	2.357 8	0.121 3	0.944 6**	233.95	68.408	0.939 9**	$3.28 \cdot 10^{-3}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$	0.935 5**
F6	2.612 3	0.012 5	0.864 8**	412.62	58.650	0.876 5**	$2.14 \cdot 10^{-3}$	$6.12 \cdot 10^{-4}$	0.810 5**

注: ** 为在 0.01 水平上相关; * 为在 0.05 水平上相关

过程。

3 结论

在本试验控制条件范围内,未冻融和冻融土壤对镉的吸附量均呈现随着含水量的增加先增加后减少的趋势,水分含量较高时降低土壤镉的吸附量。土壤经冻融处理后,对镉离子的吸附量增加,吸附能力增强。Henry模型和Temkin方程对土壤镉静态等温吸附曲线的拟合程度优于Freundlich方程。

土壤对镉离子的吸附是个快速过程,最大吸附量的60%~90%在5~10 min内被土壤吸附,吸附比率随冻融频次增加而增大,不同冻融频次的土壤对镉的吸附均在12 h左右达到平衡。相同含水量处理的土壤经冻融处理后,在相同时间内对镉的吸附量随冻融频次增多而增大。双常数方程、Elovich方程和型曲线方程均可以很好的描述土壤镉离子的动力学等温吸附过程。

参考文献:

- [1] 李述训,南卓铜,等.冻融作用对系统与环境间能量交换的影响[J].冰床冻土,2002,24(2):109-114.
LI Shu-xun, NAN Zhuo-tong, et al. Impact of freezing and thawing on energy exchange between the system and environment[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2002, 24(2): 109-114.
- [2] 景国臣,任宪平,等.东北黑土区冻融作用与土壤水分的关系[J].中国水土保持科学,2008(5):32-36.
JING Guo-chen, REN Xian-ping, et al. Relationship between freeze/thaw action and soil moisture for Northeast black soil region of China[J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2008(5): 32-36.
- [3] 郭观林,周启星.污染黑土中重金属的形态分布与生物活性研究[J].环境化学,2005,24(4):383-388.
GUO Guan-lin, ZHOU Qi-xing. Speciation distribution and bioactivity of heavy metals in contaminated phaeozem[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(4): 383-388.
- [4] 王铁宇,汪景宽,等.黑土重金属元素局地分异及环境风险[J].农业环境科学学报,2004,23(2):272-276.
WANG Tie-yu, WANG Jing-kuan, et al. Local variation and environmental risk of heavy metals in black soils from the Northeast of China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(2): 272-276.
- [5] 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(3):386-392.
GUO Guan-lin, ZHOU Qi-xing. Contaminative trends of heavy metals in phaeozem of Northeast China[J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 2004, 21(3): 386-392.
- [6] 陈怀满,等.土壤-植物系统中的重金属污染[M].北京:科学出版社,1996.
CHEN Huai-man, et al. Heavy metal pollution of the soil-plant system [M]. Beijing: Science Press, 1996.
- [7] 王洋,刘景双,等.冻融频次与含水量对黑土中镉赋存形态的影响[J].中国环境科学,2007,27(5):693-697.
WANG Yang, LIU Jing-shuang, et al. The influence of freeze/thaw cycles and water content on the form transformations of cadmium in black soils[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(5): 693-697.
- [8] 党秀丽,张玉玲,等.冻融作用对土壤中重金属镉赋存形态的影响[J].土壤通报,2008,39(4):826-830.
DANG Xiu-li, ZHANG Yu-ling, et al. Effect of freeze-thawing cycles on the form transformation of cadmium in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(4): 826-830.
- [9] EDWARDSLM. The effect of alternate freezing and thawing on aggregate stability and aggregate size distribution of some prince Edward Island soil[J]. *Journal of Soil Science*, 1991, 42: 193-204.
- [10] Logsdal D E, Webber L R. Effect of frost action on structure of Haldimand clay[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1959, 39: 103-106.
- [11] Bullockm S, Kemper W D, Nelson S D. Soil cohesion as affected by freeziong. water content, time and tillage [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 52: 770-776.
- [12] 党秀丽.冻融过程对土壤中重金属镉形态及其迁移转化影响的研究[D].沈阳:沈阳农业大学,2008.
DANG Xiu-li. Study of cadmium transference and transformation mechanism in soil under freeze-thawing cycles[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2008.
- [13] 王洋,刘景双,等.土壤pH值对冻融黑土重金属Cd赋存形态的影响[J].农业环境科学学报,2008,27(2):574-578.
WANG Yang, LIU Jing-shuang, et al. Effects of pH on the fraction transformation of Cd in phaeozem soil at the condition of freeze/thaw cycles [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27 (2): 574-578.
- [14] Taskin O, Ferhan F. Effect of freezing and thawing processes on soil aggregate stability[J]. *Catena*, 2003, 52: 1-8.
- [15] Lehrsch G A. Freeze-thaw cycles increase near-surface aggregate stability[J]. *Journal of Soil Science*, 1998, 163: 63-70.
- [16] 张增强,张一平,等.镉在土壤中吸持等温线及模拟研究[J].西北农业大学学报,2000,28(5):88-94.
ZHANG Zeng-qiang, ZHANG Yi-ping, et al. Soil cadmium retention isotherms and simulation research[J]. *Acta Univ Agric Boreali-occidentalis*, 2000, 28(5): 88-94.
- [17] 张增强,张一平,等.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.
ZHANG Zeng-qiang, ZHANG Yi-ping, et al. Study on the characteristics of kinetic of cadmium retention on soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(3): 370-375.