

颜廷玉, 马秀兰, 顾芳宁, 等. Cd在吉林省3种典型土壤上的吸附及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 827-834.

YAN Ting-yu, MA Xiu-lan, GU Fang-ning, et al. Cd adsorption factors in three typical soils in Jilin Province and its influencing factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4): 827-834.

Cd在吉林省3种典型土壤上的吸附及其影响因素研究

颜廷玉¹, 马秀兰^{1,2*}, 顾芳宁¹, 张婧¹, 王玉军^{1*}, 韩兴¹, 冯君¹

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2. 天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300011)

摘要: 为了解Cd在不同土壤类型中的吸附特性, 通过批量平衡吸附试验, 探究了重金属Cd在吉林省盐碱土、黑土和白浆土3种典型土壤中的吸附行为及不同影响因素对Cd吸附特性的影响。结果表明: Cd在3种土壤中的吸附过程用Langmuir模型拟合最优, 且对Cd的最大吸附量顺序为盐碱土>黑土>白浆土; 与准一级动力学方程相比, 准二级动力学方程对3种土壤吸附Cd的拟合效果更好, 说明3种土壤对Cd的吸附过程是多重吸附共同作用的结果; Cd在3种土壤中的吸附均为自发、吸热和无序反应; 在试验pH范围内(3.0~11.0), 3种土壤对Cd的吸附量呈现先增加后趋于平衡的趋势; Al^{3+} 和 Ca^{2+} 浓度的增加均使3种土壤对Cd的吸附量减少; 添加生物质炭后3种土壤对Cd的吸附量增加。

关键词: Cd; 吸附; pH; Al^{3+} 浓度; Ca^{2+} 浓度; 生物质炭

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)04-0827-08 doi:10.11654/jaes.2018-0847

Cd adsorption factors in three typical soils in Jilin Province and its influencing factors

YAN Ting-yu¹, MA Xiu-lan^{1,2*}, GU Fang-ning¹, ZHANG Jing¹, WANG Yu-jun^{1*}, HAN Xing¹, FENG Jun¹

(1. College of Resources and Environment Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product, Tianjin 300011, China)

Abstract: In order to determine the adsorption characteristics of Cd and the various influencing factors in different soils, mass equilibrium adsorption experiments were conducted in saline-alkali soil, black soil, and planosol. The results indicated that the Langmuir model explained adsorption in the three types of soils. Maximum Cd adsorption occurred in saline-alkali soil, followed by black soil then planosol. The pseudo-second-order kinetic equation had a better fitting effect than the pseudo-first-order kinetic equation for Cd adsorption in the three soils. Cd adsorption in the soils was spontaneous, endothermic, and random. Within a pH range of 3.0~11.0, Cd adsorption in the three soils first increased then became more stable. By increasing the concentration of Al^{3+} and Ca^{2+} , Cd adsorption decreased in the soils whereas adding biomass charcoal increased Cd adsorption. These results can be used to understand the adsorption behavior of Cd in different soils and provide a theoretical basis for Cd-contaminated soil remediation.

Keywords: Cd; adsorption; pH; Al^{3+} concentration; Ca^{2+} concentration; biochar

随着农业生产的快速发展, 各种重金属会通过化肥施用、污水灌溉和地表径流等多种途径进入农田土壤, 且在土壤中具有持久性, 并会通过食物链逐级传递方式危害人体健康^[1]。重金属Cd是植物和人体生

长发育的非必需元素^[2], 是毒性最强的重金属元素之一, Cd与人体内的特定蛋白质及各种酶发生强烈反应使其失去活性, 并在人体某些器官中积蓄, 造成慢性中毒^[3-4]。Cd为吉林省中北部地区农田表层土壤中

收稿日期: 2018-07-01 录用日期: 2018-09-18

作者简介: 颜廷玉(1995—), 女, 黑龙江佳木斯人, 硕士研究生, 主要从事农业面源污染研究。E-mail: 2412943983@qq.com

*通信作者: 马秀兰 E-mail: 1974malan@163.com; 王玉军 E-mail: jln dwangyujun@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0501201); 吉林省自然科学基金项目(20180101086JC); 吉林省科技发展计划项目(20170204002SF)

Project supported: The National Key Research and Development Projects (2016YFC0501201); The Natural Science Foundation of Jilin Province (20180101086JC); The Technological Development Project of Jilin Province (20170204002SF)

的主要污染因子,许多地区土壤Cd含量远超区域背景值水平,如公主岭、德惠和扶余等地区^[5]。

吉林省是我国重要的商品粮生产基地,盐碱土、黑土和白浆土均为其主要土壤类型。其中盐碱土主要分布于松嫩平原西部,由于地形和气候等原因致使其土壤可溶性盐类不断浓缩积累,土壤pH值高,阳离子交换量大,有机质含量少^[6]。白浆土是吉林省面积第三大土壤,主要分布在东部山区及半山区,该土壤pH值大多偏低,土质黏重,黑土层较薄,白浆层明显,肥力较低^[7]。黑土区主要分布在松嫩平原中部和北部,土壤属中性或微酸性,具有黑色而深厚的土层,土壤有机质累积量较高,养分含量丰富^[8]。

一般来说,土壤类型、有机质、pH等的不同,均会导致土壤对Cd吸附量的不同,其中pH为吸附的主要因素之一。目前,关于Cd的吸附多局限于一些地区的典型土壤,如常娟等^[9]研究了Cd在江西省2种典型水稻土中的吸附-解吸行为,朱丹尼^[10]研究了Cd²⁺在西南岩溶区土壤吸附-解吸过程,但以pH为主要考量因素,了解Cd在不同pH类型土壤中的吸附行为却鲜有报道。另外,很多地方Al和Cd污染重叠发生^[11],Ca²⁺为土壤主要的盐基饱和离子之一^[12],生物质炭常用来对土壤进行改良^[13],三者的存在均会影响Cd的吸附量,但研究三者对吸附过程的影响也很少见报道。

因此,本文以吉林省典型的盐碱土、黑土和白浆土为供试土壤,研究Cd在3种土壤中的吸附特性以及不同pH值和Al³⁺、Ca²⁺、生物质炭含量对Cd吸附行为的影响,以期充分认识吉林省不同性质土壤对Cd的吸附能力差异,寻求有效控制土壤Cd环境行为的方法,为吉林省Cd污染土壤修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试样品

供试盐碱土、黑土和白浆土分别采自吉林省安广县、公主岭市和永吉县的表层(0~20 cm)土壤,去除土壤中的砂砾、根系植物、秸秆等杂物,风干过100目筛,

保存于广口瓶中。供试土壤基本理化性质见表1。

供试玉米秸秆生物质炭,以过20目筛的玉米秸秆为原料,于马弗炉(450 °C, 2 h)热解后过100目筛,得到原始玉米秸秆生物质炭(以下简称生物质炭)。

1.2 试验设计

1.2.1 吸附动力学试验

称取供试土壤样品(0.500 0±0.000 5) g于离心管中,加入25 mL以0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景溶液的浓度为20 mg·L⁻¹的Cd溶液,分别振荡1、5、10、20、30、60、120、240、360、480、600、1440 min后取样,10 000 r·min⁻¹高速台式离心机(TDL-40B)离心10 min,过滤,用原子吸收分光光度计(TAS-990)测定上清液中Cd的浓度,确定吸附平衡时间。

1.2.2 吸附等温线试验

称取供试土壤样品(0.500 0±0.000 5) g于离心管中,加入25 mL以0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景溶液的浓度为10、20、30、50、100、150、200、300 mg·L⁻¹的Cd溶液,于25 °C恒温下振荡24 h(吸附动力学试验证实24 h已达到吸附饱和),其余试验步骤同1.2.1,确定吸附等温线。

1.2.3 吸附热力学试验

吸附热力学试验温度分别设置为15、25、35 °C的恒温振荡,其余试验步骤同1.2.2。

1.2.4 不同影响因素对Cd吸附行为的影响

(1) 背景溶液不同pH值对Cd吸附的影响

取供试土壤样品(0.500 0±0.000 5) g于离心管中,加入25 mL以0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景溶液的浓度为20 mg·L⁻¹的Cd溶液,并用1 mol·L⁻¹ HCl和NaOH溶液调节背景溶液pH至3.0、5.0、7.0、9.0、11.0,其余试验步骤同1.2.2。

(2) 背景溶液不同Al³⁺浓度对Cd吸附的影响

取供试土壤样品(0.500 0±0.000 5) g于离心管中,使Al³⁺(AlCl₃配制)浓度分别为0.01、0.05、0.10、0.15、0.20 mol·L⁻¹,加入25 mL浓度为20 mg·L⁻¹的含不同浓度Al³⁺的Cd溶液,其余试验步骤同1.2.2。

(3) 背景溶液不同Ca²⁺浓度对Cd吸附的影响

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the tested soil

土壤 Soil	pH	有机质 Organic matter/g·kg ⁻¹	CEC/ cmol·kg ⁻¹	Cd背景值 Cd background value/ mg·kg ⁻¹	颗粒组成 Particle composition/%		
					黏粒 Clay	粉粒 Silt	砂粒 Sand
盐碱土 Saline-alkali soil	9.7	12.80	13.60	0.06	35.8	32.1	32.1
黑土 Black soil	7.1	32.81	22.27	0.12	38.7	35.4	25.9
白浆土 Planosol	4.5	14.84	22.42	0.10	25.9	39.7	34.4

取供试土壤样品(0.500 0±0.000 5) g于离心管中,使Ca²⁺(CaCl₂配制)浓度分别为0.01、0.05、0.10、0.15、0.20 mol·L⁻¹,加入25 mL浓度为20 mg·L⁻¹的含不同浓度Ca²⁺的Cd溶液,其余试验步骤同1.2.2。

(4) 生物质炭对Cd吸附的影响

取供试土壤样品(0.500 0±0.000 5) g于离心管中,添加0.5%、1%、3%、5%和10%的生物质炭,加入25 mL以0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景溶液的浓度为20 mg·L⁻¹的Cd溶液,其余试验步骤同1.2.2。

1.3 数据分析方法

所有试验均设置3次重复。所得数据采用Excel 2010和Origin 8.5软件进行计算与作图。

1.3.1 溶液的吸附量

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

式中: q_t 为Cd的吸附量,mg·g⁻¹; C_0 为初始的Cd浓度,mg·L⁻¹; C_t 为测得上清液中的Cd浓度,mg·L⁻¹; V 为Cd溶液体积,mL; m 为土或土加生物质炭的质量,g。

1.3.2 吸附动力学方程

$$\text{准一级动力学方程: } q_t = Q_{e,1}(1 - e^{-k_1 t})$$

$$\text{准二级动力学方程: } q_t = \frac{Q_{e,2}^2 k_2 t}{1 + Q_{e,2} k_2 t} \text{ (非线性形式)}$$

$$\text{Elovich 方程: } q_t = a + b \ln t$$

式中: q_t 为 t 时刻Cd的吸附量,mg·g⁻¹;准一级动力学方程中 $Q_{e,1}$ 和 k_1 分别代表Cd的吸附平衡量(mg·g⁻¹)和吸附速率常数(g·mg⁻¹·min⁻¹);准二级动力学方程中 $Q_{e,2}$ 和 k_2 分别代表Cd的吸附平衡量(mg·g⁻¹)和吸附速率常数(g·mg⁻¹·min⁻¹)。Elovich方程中 a 为与最大吸附量相关的吸附常数; b 为吸附速率系数,是反应速率随时间延长时下降快慢的量度。

1.3.3 等温吸附方程

$$\text{Langmuir 方程: } q_e = \frac{K_L q_m C_t}{1 + K_L C_t} \text{ (非线性形式)}$$

$$\text{Freundlich 方程: } q_e = K_F C_t^{1/n} \text{ (非线性形式)}$$

式中: q_e 为Cd的平衡吸附量,mg·g⁻¹; q_m 和 K_L 是Langmuir模型参数,分别代表Cd的最大吸附量(mg·g⁻¹)和吸附能量(L·mg⁻¹); K_F 和 n 是Freundlich模型参数,分别代表Cd的吸附容量[mg·g⁻¹·(mg·L⁻¹)^{-1/n}]和吸附强度。

1.3.4 吸附热力学参数计算

$$K_d = \frac{(C_0 - C_t)V}{C_t m}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

式中: ΔG° 是标准自由能变,kJ·mol⁻¹; ΔH° 是标准焓变,kJ·mol⁻¹; ΔS° 是标准熵变,J·mol⁻¹·K⁻¹; K_d 是热力学平衡常数,mL·g⁻¹; R 是理想气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; T 是反应温度,K。 ΔH° 和 ΔS° 值分别为ln K_d - T^{-1} 关系图中的斜率和截距。

2 结果与讨论

2.1 Cd在土壤中的吸附动力学

Cd初始浓度为20 mg·L⁻¹时,盐碱土、黑土和白浆土对Cd的吸附量随时间变化如图1所示。从图1中可见,Cd在3种土壤中的吸附过程均可分为快速吸附阶段、慢速吸附阶段和平衡吸附阶段。在0~120 min内,即快速反应阶段,盐碱土、黑土和白浆土的吸附量分别达到705.5、624.6 mg·kg⁻¹和486.5 mg·kg⁻¹,占总吸附量的89.76%、86.15%和85.05%。120~600 min为慢速吸附阶段,土壤对Cd的吸附量变化趋于平缓,3种土壤的吸附速率为盐碱土>黑土>白浆土,这与王金贵^[14]的研究相似。在600 min后,即达到吸附平衡阶段,随着时间的增加,3种土壤对Cd的吸附量基本稳定,此时盐碱土、黑土和白浆土的吸附量分别达到786.0、725.0 mg·kg⁻¹和572.0 mg·kg⁻¹。这是因为在吸附初期,土壤表面的吸附位点较多,吸附速率较快。当土壤表面吸附位点达到饱和时,Cd被吸附到土壤内部点位,吸附速率减慢,最后趋于平衡,这与黄界颖等^[15]的研究结果一致,均呈现先快后慢的趋势。

盐碱土、黑土和白浆土对Cd的吸附动力学采用准一级动力学方程、准二级动力学方程和Elovich方程进行拟合,拟合结果见表2。从表2中可见,准一级动力学方程的拟合效果最差,相关系数 r 值最小。

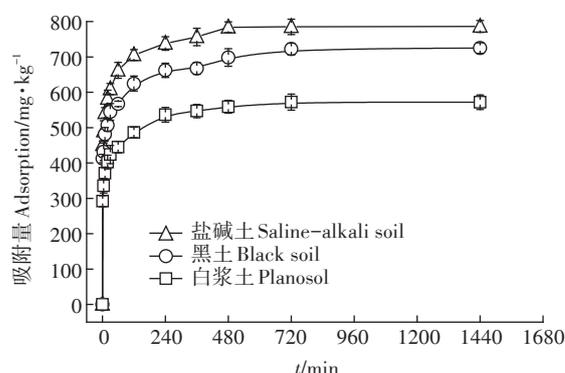


图1 Cd在盐碱土、黑土和白浆土中的吸附动力学曲线
Figure 1 Kinetics adsorption of Cd on saline-alkali soil, black soil and planosol

表2 盐碱土、黑土和白浆土中的吸附动力学拟合参数

Table 2 Kinetic parameters for adsorption on saline-alkali soil, black soil and planosol

土壤 Soil	准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic equation			准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic equation			Elovich		
	$Q_{e,1}$	k_1	r	$Q_{e,2}$	k_2	r	a	b	r
盐碱土 Saline-alkali soil	657.683	123.200	0.830**	711.848	0.001	0.933**	431.442	53.672	0.996**
黑土 Black soil	586.925	110.309	0.819**	634.747	0.001	0.916**	376.581	49.901	0.996**
白浆土 Planosol	461.946	86.915	0.833**	513.287	0.001	0.924**	277.009	43.873	0.997**

注:**表示极显著相关($P < 0.01$)。下同。

Note:**indicate statistical significance at $P < 0.01$. The same below.

Elovich 方程的相关系数 r 值最大,但拟合平衡吸附量与试验值 (786.0 、 725.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 572.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 相差较大。准二级动力学方程能更好地描述盐碱土、黑土和白浆土对 Cd 吸附特性,其相关系数 r 值分别为 0.933 、 0.916 和 0.924 ,同时拟合的平衡吸附量 (711.848 、 634.747 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 513.287 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与试验值更接近,因为准二级动力学方程通常被用于描述化学吸附过程,所以推断 Cd 在 3 种土壤中的吸附以化学吸附为主^[16-17],这与徐楠楠^[18]的研究一致。

2.2 Cd 在土壤中的吸附等温行为

盐碱土、黑土和白浆土对 Cd 的吸附等温线如图 2 所示。从图 2 中可见,随着 Cd 浓度的增加,3 种土壤对 Cd 吸附量的大小为盐碱土 > 黑土 > 白浆土,达到吸附平衡时,Cd 的饱和吸附量分别为盐碱土 $8\ 300.0$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、黑土 $7\ 305.0$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、白浆土 $3\ 164.0$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,盐碱土和黑土的饱和吸附量较为接近,而白浆土远低于二者。这可能与盐碱土的高 pH 值 ($\text{pH}=9.7$) 和黑土的高有机质含量 (32.81 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 有关,pH 值和有机质的增加均能增大 Cd 的饱和吸附量^[19]。pH 值越高,土壤的表面负电荷越多,其吸附重金属离子的能力也越强。土壤有机质的增加能增加土壤的功能团

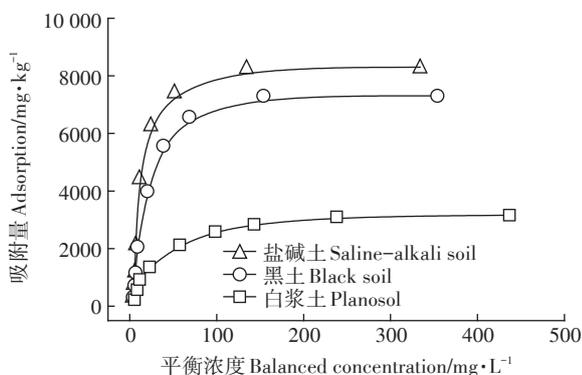


图2 Cd在盐碱土、黑土和白浆土中的吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherms of Cd on saline-alkali soil, black soil and planosol

数量和土壤的 CEC 值,它通过离子交换、表面配位和表面沉淀 3 种方式增加土壤对重金属的吸附能力^[19]。当平衡溶液中 Cd 的浓度低于 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,等温曲线的斜率较大,即 3 种土壤对 Cd 的吸附量随 Cd 浓度的增加而快速增大;当 Cd 平衡浓度为 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,盐碱土、黑土和白浆土吸附量分别达到 $2\ 159.5$ 、 $2\ 064.5$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1\ 364.0$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;当 Cd 平衡浓度大于 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,等温曲线的斜率逐渐减小,即 Cd 的吸附量变化幅度减小,直至最后达到吸附饱和。这可能是因为低吸附量区域以专性吸附为主,大部分 Cd 可能被高能量点位所吸附,吸附速度较快,达到一定饱和度后,专性吸附点位逐渐减小,Cd 从专性吸附变为以非专性吸附为主,吸附速度较慢^[20]。

盐碱土、黑土和白浆土对 Cd 的吸附等温线采用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合,拟合参数如表 3 所示。从表 3 中可见,3 种土壤对 Cd 的吸附过程用 Langmuir 方程拟合效果更好,相关系数 r 值分别为 0.963 、 0.980 和 0.995 。Langmuir 方程中的 K_L 值为吸附亲和力常数^[21], K_L 越大,吸附效果越好。Freundlich 方程中的 K_r 值代表 Cd 的吸附能力,盐碱土、黑土和白浆土中的 K_r 值分别为 $1\ 551.322$ 、 $1\ 164.735$ 和 447.245 ,即吸附能力为盐碱土 > 黑土 > 白浆土。Freundlich 方程中 n 值可以表示吸附强度^[22],3 种土壤吸附强度为盐碱土 > 黑土 > 白浆土,说明盐碱土和黑土比白浆土具有更多更复杂的能量吸附点位。

2.3 Cd 在土壤中的吸附热力学

在试验温度范围内 (15 、 25 、 35 $^{\circ}\text{C}$),盐碱土、黑土和白浆土对 Cd 的吸附热力学拟合参数如表 4 所示。从表 4 中可见,随着温度的增加,3 种土壤对 Cd 的吸附量呈逐渐增大的趋势。Langmuir 方程对 Cd 在 3 种土壤中的吸附拟合效果最好,相关系数 r 均大于 0.963 。根据 Langmuir 方程推算 15 、 25 、 35 $^{\circ}\text{C}$ 3 种土壤的最大吸附量,其中盐碱土为 $8\ 158.503$ 、 $9\ 433.568$ 、

表3 盐碱土、黑土和白浆土的吸附等温线参数

Table 3 The isotherm parameters for adsorption on saline-alkali soil, black soil and planosol

土壤 Soil	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	r	n	K_F	r
盐碱土 Saline-alkali soil	9 433.568	0.054	0.963**	3.141	1 551.322	0.847**
黑土 Black soil	8 466.331	0.038	0.980**	2.914	1 164.735	0.878**
白浆土 Planosol	3 540.960	0.026	0.995**	2.890	447.245	0.934**

表4 Cd在不同温度下的吸附热力学方程

Table 4 The thermodynamic parameters for adsorption of Cd at different temperatures

土壤 Soil	温度 Temperature/°C	Langmuir			Freundlich		
		q_m	K_L	r	n	K_F	r
盐碱土 Saline-alkali soil	15	8 158.503	0.037	0.965**	2.942	1 126.735	0.856**
	25	9 433.568	0.054	0.963**	3.141	1 551.322	0.847**
	35	11 365.186	0.062	0.978**	3.131	1 920.645	0.861**
黑土 Black soil	15	7 185.332	0.033	0.963**	2.861	925.394	0.863**
	25	8 466.331	0.038	0.980**	2.914	1 164.735	0.878**
	35	10 299.948	0.046	0.989**	2.951	1 521.356	0.894**
白浆土 Planosol	15	2 533.456	0.023	0.995**	2.858	303.989	0.935**
	25	3 540.960	0.026	0.995**	2.890	447.245	0.934**
	35	4 636.875	0.041	0.995**	3.216	765.941	0.941**

11 365.186 mg·kg⁻¹,黑土为 7 185.332、8 466.331、10 299.948 mg·kg⁻¹,白浆土为 2 533.456、3 540.960、4 636.875 mg·kg⁻¹。因为Cd具有很好的水合性,当被土壤吸附时,将会失去水和外壳,此过程需要一定的能量,而脱离水分子的过程是一个吸热过程^[14]。

根据热力学平衡常数计算吸附的热力学参数如表5所示。从表5中可见,试验温度下3种土壤的 ΔG^0 均为负值,说明吸附过程是自发过程^[23],且随着温度的升高, ΔG^0 逐渐变小,说明温度越高3种土壤对Cd的吸附自发性越强^[24]。3种土壤的 ΔH^0 均为正值,表

表5 Cd在盐碱土、黑土和白浆土中的热力学参数

Table 5 The thermodynamic parameters for adsorption of Cd on saline-alkali soil, black soil and planosol

土壤 Soil	温度 Temperature/°C	$\Delta G^0/$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta H^0/$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S^0/$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
盐碱土 Saline-alkali soil	15	-21.552	8.304	0.104
	25	-23.107		
	35	-24.662		
黑土 Black soil	15	-21.243	9.119	0.105
	25	-22.824		
	35	-24.405		
白浆土 Planosol	15	-18.778	15.357	0.119
	25	-20.183		
	35	-21.954		

明Cd在3种土壤中的吸附过程均为吸热反应。 $\Delta S^0 > 0$,表明吸附过程是无序的^[25]。

2.4 背景液中pH对Cd吸附的影响

在试验pH范围(3.0~11.0)内,3种土壤对Cd的吸附如图3所示。从图3中可见,随着pH的增加3种土壤对Cd的吸附量呈现先增加后稳定的趋势,当pH为7时,吸附量最大,盐碱土、黑土、白浆土的吸附量分别为797.0、736.0、582.0 mg·kg⁻¹,当pH值大于7时,吸附量基本保持不变。这是因为,当pH较低时(pH<7),Cd受到来自H⁺的竞争吸附,吸附量较少^[26],随着

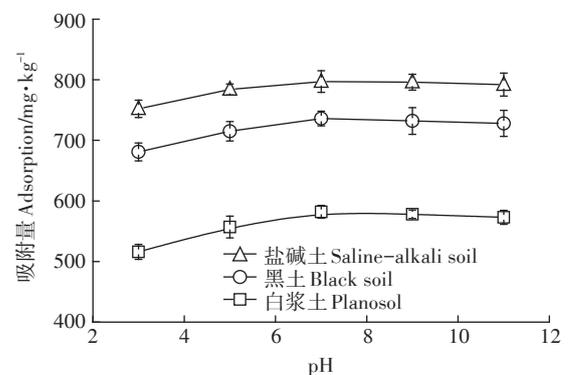


图3 pH值对盐碱土、黑土和白浆土吸附Cd的影响

Figure 3 Adsorption capacity of Cd on saline-alkali soil, black soil and planosol at different pH values

初始pH的增大,OH⁻增多,来自H⁺的竞争吸附减小,对Cd的吸附增大;当pH较高时(pH>7),土壤中存在大量的硅烷醇、无机氢氧基和有机功能团等表面功能团与边面断键的-OH功能团带负电荷,与Cd²⁺吸附形成内圈化合物,增大对Cd的吸附量^[27]。白浆土增加幅度最大,可能是因为白浆土本身为酸性,吸附量很小,pH逐渐增大后吸附量会显著增大。

2.5 背景液中Al³⁺浓度对Cd吸附的影响

在试验Al³⁺浓度范围(0.01~0.20 mol·L⁻¹)内,3种土壤对Cd的吸附如图4所示。从图4中可见,随着Al³⁺浓度的增加,3种土壤对Cd的吸附量均逐渐减小。此时,Al水解形态主要为Al³⁺、Al(OH)²⁺和Al(OH)⁺^[28],同时产生H⁺,中和土壤中OH⁻,导致pH值下降,土壤表面负电荷减少,吸附Cd能力变弱。Al³⁺半径较小,容易与带电荷的土壤胶体发生吸附行为,与Cd产生竞争吸附,导致3种土壤对Cd的吸附量均减小。当Al³⁺浓度为0.10 mol·L⁻¹时,土壤中吸附位点基本达到饱和,Al³⁺和Cd的竞争吸附逐渐达到平衡,表征为Cd在3种土壤中的吸附逐渐趋于稳定,3种土壤对Cd的吸附量几乎不再随Al³⁺浓度的增加而改变。

2.6 背景液中Ca²⁺浓度对Cd吸附的影响

在试验Ca²⁺浓度范围(0.01~0.20 mol·L⁻¹)内,3种土壤对Cd的吸附如图5所示。从图5中可见,随着Ca²⁺浓度的增加,3种土壤对Cd的吸附量逐渐减小。当Ca²⁺浓度为0.10 mol·L⁻¹时,盐碱土、黑土和白浆土对Cd的吸附量趋于平衡,分别达到409.5、360.6 mg·kg⁻¹和298.7 mg·kg⁻¹。可能是引入外源钙增加了土壤中水溶性钙的含量,Ca²⁺与Cd有竞争吸附作用,竞争土壤中黏土矿物、氧化物及有机质上的阳离子交换吸附点位^[29],当初始Ca²⁺浓度较低时,与Cd的竞争吸附

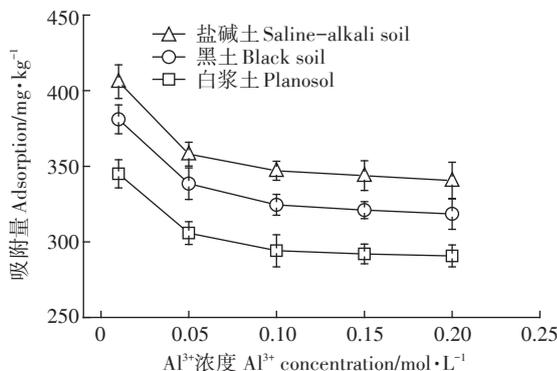


图4 Al³⁺浓度对盐碱土、黑土和白浆土吸附Cd的影响

Figure 4 Adsorption capacity of Cd on saline-alkali soil, black soil and planosol at different Al³⁺ concentration

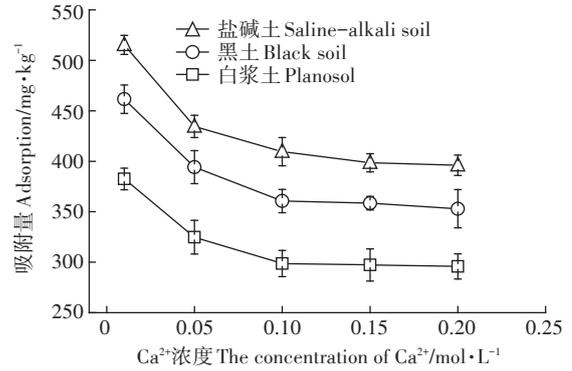


图5 Ca²⁺浓度对盐碱土、黑土和白浆土吸附Cd的影响

Figure 5 Adsorption capacity of Cd on saline-alkali soil, black soil and planosol at different Ca²⁺ concentration

较小,随着Ca²⁺浓度的不断增大,土壤中的吸附点位逐渐饱和,当Ca²⁺浓度为0.10 mol·L⁻¹时,Cd的吸附量不再减少。宋正国等^[30]也已证实,Ca²⁺、Cd共存体系下,提高溶液中Ca²⁺含量将明显降低Cd的吸附量。

2.7 添加生物质炭对Cd吸附的影响

生物质炭是生物质在缺氧或无氧条件下热解得到的一类多孔、稳定、含碳、高度芳香化的固态物质^[31],拥有丰富的官能团,具有改良土壤pH值、提高土壤养分、增强土壤肥力等作用,是近年来新的研究热点。不同生物质炭添加对土壤pH的改变和对Cd吸附量的影响,如图6和图7所示。从图6中可知,随着生物质炭的添加,土壤pH值逐渐增大,且随着生物质炭添加量的增多,土壤溶液pH值的增加量逐渐减小。

从图7中可见,随着生物质炭添加量的增加,3种土壤对Cd的吸附量逐渐增加。生物质炭具有较高的有机质含量,有机质会与Cd²⁺发生络合反应,形成稳定性强的络合物^[32]。添加生物质炭会增加土壤的有机质含量,因而3种土壤对Cd的吸附量都有所增加。

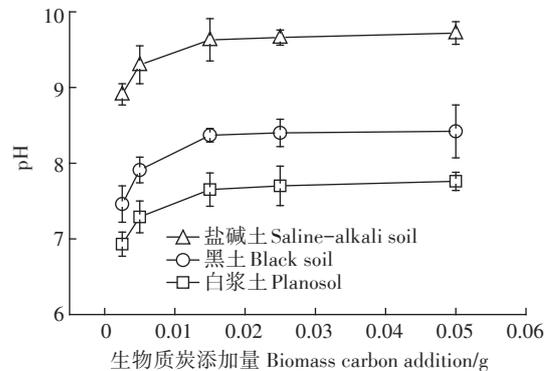


图6 生物质炭添加量与土壤pH值的关系

Figure 6 Relationship between biochar additions and pH

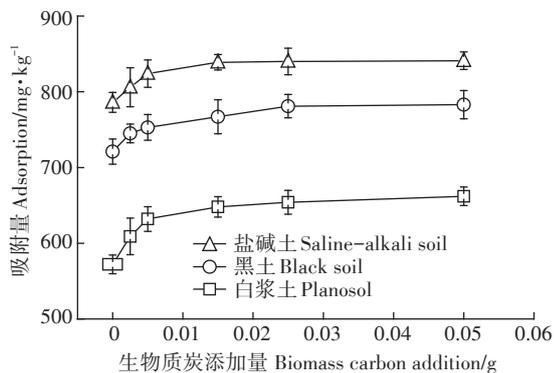


图7 生物质炭添加量对盐碱土、黑土和白浆土吸附Cd的影响

Figure 7 Adsorption capacity of Cd on saline-alkali soil, black soil and planosol at different biochar additions

其中白浆土增加幅度最大,由未添加生物质炭时的 $572.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至生物质炭添加量为 0.05 g (10%)时的 $662.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,增加了15.73%。这是因为白浆土呈酸性,添加生物质炭能显著提高溶液pH值,随着pH的升高,溶液中与Cd竞争吸附的 H^+ 含量减少,吸附点位增多,增强了对Cd的吸附^[33]。3种土壤在生物质炭添加量达到一定程度后都趋于饱和。

3 结论

(1) Cd在3种土壤上的吸附过程均呈现为先快后慢的趋势,吸附速率为盐碱土>黑土>白浆土,Cd的平衡吸附量分别为 786.0 、 725.0 、 $572.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,准二级动力学方程对其拟合效果更佳。

(2) Cd在3种土壤上的吸附能力为盐碱土>黑土>白浆土,且随着Cd浓度的增加3种土壤的吸附量均逐渐增大。3种土壤对Cd的吸附用Langmuir模型拟合效果较好,相关系数 r 值分别为0.963、0.980和0.995。

(3) Cd在3种土壤上的吸附是自发、吸热、无序的反应。

(4) 在pH为3.0~11.0范围之间,当pH为7.0时,3种土壤对Cd的吸附效果最佳;在供试 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 浓度范围内,随着二者添加量的增大,Cd的吸附量均有所下降;随着生物质炭添加量的增大,3种土壤对Cd的吸附量均增加,其中白浆土对Cd的吸附量增加幅度最明显。

参考文献:

[1] 宋文恩,陈世宝,唐杰伟.稻田生态系统中镉污染及环境风险管理[J].农业环境科学学报,2014,33(9):1669-1678.
SONG Wen-en, CHEN Shi-bao, TANG Jie-wei. Cadmium pollution

and its environmental risk management in rice ecosystem[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(9): 1669-1678.

[2] Sun Y, Zhou Q, Diao C. Effects of cadmium and arsenic on growth and metal accumulation of Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(5): 1103-1110.

[3] Ke S, Cheng X Y, Zhang N, et al. Cadmium contamination of rice from various polluted areas of China and its potential risks to human health [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2015, 187(7): 408.

[4] 孙冬梅. 浅谈食品中重金属的危害及应对措施[J]. 食品安全导刊, 2015(15): 37.
SUN Dong-mei. Talking about the harm of heavy metals in food and the countermeasures[J]. *China Food Safety Magazine*, 2015(15): 37.

[5] 徐林林, 张立中. 吉林北部地区农田土壤重金属分布及来源解析[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(6): 27-30.
XU Lin-lin, ZHANG Li-zhong. The distribution and sources of heavy metals in farmland soil of the north-central area of Jilin Province[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2015, 34(6): 27-30.

[6] 刘博洋. 吉林省西部盐碱土不同利用方式对土壤化学性质的影响[D]. 长春: 吉林农业大学, 2016.
LIU Bo-yang. The influences of the different ways of land use on saline alkali soil chemical properties in the west of Jilin Province[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2016.

[7] 王帅, 王楠, 张晋京, 等. 白浆土 NH_4^+ 吸附特征的影响因素[J]. 中国土壤与肥料, 2015(2): 22-28.
WANG Shuai, WANG Nan, ZHANG Jin-jing, et al. Influencing factors of NH_4^+ adsorption characteristics of albic soil[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2015(2): 22-28.

[8] 李会彬, 李东坡, 武志杰, 等. 不同开垦年限白浆土磷素吸附特征[J]. 水土保持学报, 2013, 27(3): 218-223.
LI Hui-bin, LI Dong-po, WU Zhi-jie, et al. The phosphorus adsorption characteristics of albic soil under different cultivation years[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(3): 218-223.

[9] 常娟, 白玲, 冷婧, 等. 江西省典型水稻土对镉的吸附解吸特性研究[J]. 土壤通报, 2016, 47(4): 986-991.
CHANG Juan, BAI Ling, LENG Jing, et al. Studies on the adsorption and desorption of cadmium in typical paddy soil in Jiangxi Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(4): 986-991.

[10] 朱丹尼. 岩溶区典型石灰性土壤对 Cd^{2+} 的吸附解吸特性[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
ZHU Dan-ni. Adsorption and desorption characteristics of cadmium in calcareous soils on karst area[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2016.

[11] 王丽红, 孙飞, 陈春梅, 等. 酸化土壤铝和镉对水稻幼苗根系生长的复合影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(12): 2511-2512.
WANG Li-hong, SUN Fei, CHEN Chun-mei, et al. Combined effects of aluminum and cadmium in acidified soil on root growth in rice seedlings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(12): 2511-2512.

[12] 刘秀梅, 王录, 王华田, 等. 磁化微咸水灌溉对土壤交换性盐基离子组成的影响[J]. 水土保持学报, 2016, 30(2): 266-271.
LIU Xiu-mei, WANG Lu, WANG Hua-tian, et al. Effects of magnetic branckish water irrigation on composition of soil exchangeable base ions[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2016, 30(2): 266-271.

- [13] Peng X, Ye L L, Wang C H, et al. Temperature and duration dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an ultisol in southern China[J]. *Soil and Tillage Research*, 2011, 112(12):159-166.
- [14] 王金贵. 我国典型农田土壤中重金属镉的吸附-解吸特征研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2012.
WANG Jin-gui. Adsorption-desorption characteristics of cadmium in typical agricultural soils in China[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2012.
- [15] 黄界颖, 任震威, 徐晓春, 等. 秸秆还田对土壤Cd(II)吸附-解吸的影响[J]. 水土保持通报, 2016, 36(2):129-135.
HUANG Jie-ying, WU Zhen-wei, XU Xiao-chun, et al. Effects of straw returning on adsorption-desorption characteristics of Cd(II) in soils[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2016, 36(2):129-135.
- [16] 王彤彤, 马江波, 曲东, 等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. 环境科学, 2017, 38(5):2161-2171.
WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, et al. Characteristics and mechanism of copper adsorption from aqueous solutions on biochar produced from sawdust and apple branch[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5):2161-2171.
- [17] Rao K S, Anand S, Venkateswarlu P. Adsorption of cadmium(II) ions from aqueous solution by *Tectona grandis* L. F. (teak leaves powder)[J]. *Bio Resources*, 2010, 5(1):438-454.
- [18] 徐楠楠. 生物炭对Cd污染土壤钝化修复效应研究[D]. 长春:吉林大学, 2014.
XU Nan-nan. The effects of biochar on immobilization remediation of soil contaminated by cadmium[D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [19] 王金贵, 吕家珑, 曹莹菲. 镉和铅在2种典型土壤中的吸附及其与温度的关系[J]. 水土保持学报, 2011, 25(6):254-259.
WANG Jin-gui, LÜ Jia-long, CAO Ying-fei, et al. Adsorption of cadmium and lead in two typical soils as affected by temperature[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(6):254-259.
- [20] 胡宁静, 骆永明, 宋静. 长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及其与有机质、pH和温度的关系[J]. 土壤学报, 2007, 44(3):437-443.
HU Ning-jing, LUO Yong-ming, SONG Jing, et al. Influence of soil organic matter, pH and temperature on Cd sorption by four soils Yangtze River delta[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(3):437-443.
- [21] 江承香, 夏建国, 贺文林, 等. 磷(P)对老冲积黄壤微团聚体表面砷[As(V)]吸附-解吸的研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(3):966-973.
JIANG Cheng-xiang, XIA Jian-guo, HE Wen-lin, et al. Effect of P on adsorption and desorption characteristics of As(V) on microaggregates from old alluvial yellow soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(3):966-973.
- [22] 任力洁, 马秀兰, 边炜涛, 等. 湖库底泥对重金属Pb吸附特性的研究[J]. 水土保持学报, 2016, 30(5):255-260.
REN Li-jie, MA Xiu-lan, BIAN Wei-tao, et al. The adsorption characteristic research of Pb in reservoir sediment[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2016, 30(5):255-260.
- [23] 蒋田雨, 姜军, 徐仁扣, 等. 稻草生物质炭对3种可变电荷土壤吸附Cd(II)的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6):1111-1117.
JIANG Tian-yu, JIANG Jun, XU Ren-kou, et al. Effect of biochar from rice straw on adsorption of Cd(II) by variable charge soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6):1111-1117.
- [24] Adhikari T, Singh M V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India[J]. *Geoderma*, 2003, 114(1/2):81-92.
- [25] 朱银涛, 李业东, 王明玉, 等. 玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1):179-185.
ZHU Yin-tao, LI Ye-dong, WANG Ming-yu, et al. Adsorption characteristics of biochar prepared by corn stalk alkalization on zinc[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):179-185.
- [26] Rao R A K, Kashifuddin M. Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: Comparison with other natural clays[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 37(1):183-185.
- [27] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2004, 277(1):1-18.
- [28] 段珺雅. 铝分析方法的优化及其在白浆土中吸附解吸特性的研究[D]. 长春:吉林农业大学, 2016.
DUAN Jun-ya. Optimization of aluminum analysis method and adsorption-desorption characteristics of aluminum in Planosol soil[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2016.
- [29] Mustafa G, Singh B, Kookana R S. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: Effects of pH and index cations[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(10):1325-1333.
- [30] 宋正国, 徐明岗, 李菊梅, 等. 钙对土壤镉有效性的影响及其机理[J]. 应用生态学报, 2009, 20(7):1705-1710.
SONG Zheng-guo, XU Ming-gang, LI Ju-mei, et al. Effects of calcium on cadmium bioavailability in lateritic red soil and related mechanisms[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(7):1705-1710.
- [31] 徐继敏, 张平, 廖柏寒, 等. 生物质炭对湘南矿区轻度Pb污染土壤性质及Pb的累积转运影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2):259-267.
XU Ji-min, ZHANG Ping, LIAO Bo-han, et al. Effects of biochar on the properties of soil lightly contaminated with lead in southern Hunan and bioaccumulation and translocation of lead in rice plants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2):259-267.
- [32] 陈建清, 郭栋, 陈德, 等. 生物质炭、有机肥和钙镁磷肥对三七(*Panax Notoginseng*)Cd含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(10):1909-1916.
CHEN Jian-qing, GUO Dong, CHEN De, et al. Influences of biochar, calcium magnesium phosphate and manure on Cd accumulation in *Panax Notoginseng*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(10):1909-1916.
- [33] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11):2277-2283.
LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmium(II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277-2283.