农业环境科学学报 2011,30(6):1103-1107

Journal of Agro-Environment Science

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 °C and 30 °C, 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 freez-ing/thawing treatment; The cadmium adsorption isotherms for the experimented soil was preferably stimulated by Henry modal ($Y=a+k\lg C$) and Temkin equation($\lg Y=\lg k+1/a\lg C$), 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+Bexp(-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

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 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

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 50g 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 Cd²⁺ 浓度梯度(Cd(NO₃)₂ 初始浓度分别为含纯 Cd²⁺ 5、10、 20、30、50 mg·L⁻¹)的 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液 20 mL, 在往返式振荡机上(180 次·min⁻¹)振荡 2 h 后,放入恒 温箱(25±1)℃中培养 22 h,然后以 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min 取上清液用原子吸收分光光度法测定 Cd²⁺含 量(C_1)。用差减法计算土壤 Cd²⁺吸附量。

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 mg·L⁻¹ 的 Cd(NO₃)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 ,Cd²⁺来源于 CdCl₂,本试验的冻融时间为 12 h-12 h,Cd²⁺来源于 Cd(NO₃)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,水分含量较 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

歺

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soils										
U	方 扣 侯/a,]; a ⁻¹	阳卤乙六垎昌/əməl.ləə ⁻¹	镉背景值/mg·kg ⁻¹ —	机械组成/%						
pm	白かい 灰/g・kg	阳丙丁又決重/cmorkg		$0.02{\sim}2~\mathrm{mm}$	$0.002{\sim}0.02~\mathrm{mm}$	<0.002 mm				
6.4	15.5	12.4	0.1	42.0	28.0	30.0				



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¹⁰。Henry 模型中 k₄(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 ka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 ka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咐曲线具 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^[17],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 土壤等温吸附万程及相关参数	
-------------------	--

含水量	处理	Henry 模型 Y=a+k _d C			Temkin 方程 Y=a+klg C			Freundlich 方程 lg $Y=$ lg $k+1/a$ lg C		
		$k_{ m d}$	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

Table 2 Regressed isothermal adsorption equations and their correlation coefficients

注: Y 为土壤的镉离子的吸附量(mg·L⁻¹) C 为平衡液中镉离子的浓度(mg·L⁻¹) * μ 为常数 * , 为与吸附结合能相关的常数(mg·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 lnS=A+Bln t			Elov	ich 方程 S=A+	-Bln t	型曲线方程 S=1/[A+Bexp(-t)]		
	A	В	r	A	В	r	A	В	r
FO	2.180 0	0.076 7	0.704 0*	154.36	27.537	0.697 9*	5.35*10-3	2.66*10-3	0.846 7**
F3	2.357 8	0.121 3	0.944 6**	233.95	68.408	0.939 9**	3.28*10-3	2.41*10-3	0.935 5**
F6	2.612 3	0.012 5	0.864 8**	412.62	58.650	0.876 5**	2.14*10-3	6.12*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 phaiozem[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 phaiozem 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-thaving cycles

on the form transformation of cadmium in soil[J]. *Chinese Journal of Soil* Science, 2008, 39(4) \$26–830.

- [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 phaiozem 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]. *A cta Univ A gric Boreali–occiden–talis*, 2000, 28(5) \$8–94.

[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.