

磷酸盐对水稻土团聚体不同类型重金属镉、铬(VI)吸附的影响

许海波, 赵道远, 刘培亚, 李玉姣, 董长勋*

南京农业大学理学院, 江苏 南京 210095

摘要: 利用低能量超声波分散、虹吸法沉降分离的方法分离不同粒径的水稻土团聚体颗粒, 采用恒温振荡法研究不同浓度磷酸盐预处理的团聚体对 Cd^{2+} 、 Cr(VI) 平衡吸附以及吸附动力学的影响。结果表明, 砂粒级、粗粉砂级、粉砂级和粘粒级对 P 吸附量分别小于 50、46、50 和 97 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cd^{2+} 吸附量低于未处理土样, P 吸附量大于该数值, Cd^{2+} 吸附量高于未处理土样, 团聚体吸附磷酸盐对 Cd^{2+} 吸附量的影响, 表现为低 P 吸附量抑制 Cd^{2+} 的吸附, 高 P 吸附量促进 Cd^{2+} 的吸附, 即随 P 吸附量增加 Cd^{2+} 的吸附量呈波谷形变化; 而团聚体吸附磷酸盐后对 Cr(VI) 的吸附则表现明显的抑制作用。磷酸盐预处理的团聚体对 Cd^{2+} 、 Cr(VI) 吸附量大小顺序均为粘粒级 > 砂粒级 > 粗粉砂级 > 粉砂级, 与有机质和游离氧化铁的含量顺序一致。团聚体对 Cd^{2+} 的吸附过程分为快、慢两个阶段, 快吸附阶段用一级动力学方程拟合最佳, 而慢吸附时段用扩散方程和 Elovich 方程拟合最佳, 表明吸附过程由不同的吸附因素控制。团聚体吸附磷酸盐后对 Cd^{2+} 的吸附动力学常数增大。团聚体对 Cr(VI) 的吸附过程无明显快、慢阶段, 对 Cr(VI) 吸附的整个过程用双常数速率方程和 Elovich 方程进行描述最佳, 团聚体吸附磷酸盐后对 Cr(VI) 的吸附动力学常数减小。磷酸盐对土壤中重金属吸附的影响与金属离子类型以及磷吸附量有关, 所以采用磷肥等含磷物质修复重金属污染土壤要注意金属离子的类型和磷肥的施用量。

关键词: 团聚体; 镉; 铬(VI); 吸附; 动力学

中图分类号: S153

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2013) 05-0857-06

引用格式: 许海波, 赵道远, 刘培亚, 赵婕, 董长勋. 磷酸盐对水稻土团聚体不同类型重金属镉、铬(VI)吸附的影响[J]. 生态环境学报, 2013, 22(5): 857-862.

XU Haibo, ZHAO Daoyuan, LIU Peiya, LI Yujiao, DONG Changxun. Effect of phosphate on the kinetic of the adsorption of different types of heavy metal: cadmium and chromium by aggregates in paddy soil [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(5): 857-862.

污水、污泥和肥料的农业应用, 以及金属工业废物处理使重金属富集在土壤中^[1]。重金属元素进入土壤环境后很难降解, 容易存留于表层土壤而被农作物吸收, 并通过食物链对人体及生态环境造成危害^[2]。土壤胶体表面的吸附解吸反应决定了重金属在土壤中的移动性、毒性和生物有效性^[3]。磷是土壤中很重要的营养元素。我国目前施用的化肥中, 磷肥约占 20%, 磷肥的大量使用造成土壤和湖泊等磷富营养化, 对重金属的次级吸附与解吸以及某些微量元素的供应产生了影响^[4]。磷肥对土壤重金属吸附的影响存在不同观点: 一部分人认为, 施入磷肥后, 增加了重金属的次级吸附量^[5]。其原因在于土壤吸附磷酸根后, 土壤表面的负电荷量增加, 表面正电位降低, 这种变化有利于带正电荷的金属离子的静电吸附, 然而, 对于金属阴离子如铬(VI)则会产生不同的影响。另外一部分人却认为, 磷肥的施入, 可活化

土壤重金属^[6]。因为磷肥可带入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子, 从而与重金属离子发生竞争吸附作用, 抑制土壤对重金属的吸附^[7]。目前, 磷酸根对金属阳离子吸附解吸影响的研究比较广泛, 但对于金属阴离子影响的研究较少, 为进一步揭示在磷酸盐共存条件下对重金属离子的吸附机制及移动性的影响问题, 本文以太湖地区典型土壤-黄泥土(水稻土)团聚体为对象, 选用 Cd、Cr(VI) 2 种典型重金属离子, 比较研究磷酸盐对土壤中金属阳离子和阴离子的吸附特性, 对控制和修复重金属污染土壤具有重要指导意义。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为太湖地区水稻土(黄泥土), 采于江苏省吴江市金家坝镇, 样品取自 0~15 cm 耕层。土壤采集后置于冷藏箱保存。土壤团聚体颗粒分离依据 Stemmer 等方法^[8], 分离出砂粒级

基金项目: 江苏省科技支撑项目 (BE2013711); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (KYZ201323)

作者简介: 许海波(1989 年生), 男, 硕士研究生, 主要从事土壤与环境化学研究。E-mail: 2011111010@njau.edu.cn

*通信作者: 董长勋(1966 年生), 女, 副教授, 博士, 主要从事土壤与环境化学研究。E-mail: dongcx@njau.edu.cn

收稿日期: 2012-12-30

(2.00~0.20 mm)、粗粉砂级(0.20~0.02 mm)、粉砂级(0.020~0.002 mm)、粘粒级(<0.002 mm)土壤团聚体颗粒,然后轻轻捻碎过0.250 mm筛,混匀备用。

1.2 试验方法

1.2.1 土壤微团聚体基本性质测定

土壤 pH 用 pH 计测定,有机质用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化法(外加热法)测定,游离氧化铁、铝用 DCB 法测定,非晶质氧化铁、铝用草酸铵法测定,阳离子交换量(CEC)用 NH_4OAc 交换法测定^[9]。

1.2.2 P 对团聚体 Cd^{2+} 、 $Cr(VI)$ 吸附的影响

(1) P 预处理。称取若干份团聚体样品 1.000 g 于 50 mL 塑料离心管中,分别加入系列质量浓度的 P 溶液(KH_2PO_4) (含 P 0、2.5、5、10、20、40、60、80 $mg \cdot L^{-1}$) 20 mL,固液比为 1:20,以 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ KCl 溶液作为支持电解质。P 溶液用 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 至 5.50 ± 0.02 。离心管置于恒温振荡机内,25 $^{\circ}C$ 、200 $r \cdot min^{-1}$ 振荡 2 h,恒温静止 22 h,并间歇振荡。然后以 5 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心 10 min,倾出上清液,用钼锑抗比色法^[9]测定 P 溶液的平衡浓度和初始浓度,用差减法计算吸附量。离心后的土样用 95%乙醇洗涤 3 次以除去残留的磷,自然风干。

(2) Cd^{2+} 、 $Cr(VI)$ 的平衡吸附。上述处理样品分别加入质量浓度为 $40 mg \cdot L^{-1}$ Cd^{2+} ($CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$) 溶液或 $Cr(VI)$ 溶液($K_2Cr_2O_7$) 20 mL,以 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ KCl 溶液作为支持电解质,同上述方法振荡、离心,测定 Cd^{2+} 和 $Cr(VI)$ 溶液的平衡浓度和初始浓度,用差减法计算吸附量。 Cd^{2+} 浓度用原子吸收分光光度计法测定, $Cr(VI)$ 浓度用二苯碳酰二肼比色法^[10]测定,以上试验做 3 次重复。

1.2.3 Cd^{2+} 、 $Cr(VI)$ 的吸附动力学实验

团聚体 P 处理方法同 1.2.2 节, Cd^{2+} 吸附实验的 P 处理浓度为 200 $mg \cdot L^{-1}$,动力学实验采用恒温振荡法。向 10 个 50 mL 塑料离心管中分别加入 20 mL $40 mg \cdot L^{-1}$ Cd^{2+} 溶液,置于恒温振荡机,控温(25 ± 1) $^{\circ}C$,调速 200 $r \cdot min^{-1}$,预热 20 min 后待溶液温度恒定,分别依次加入 1.000 g P 处理团聚

体土样于溶液中,开始计时。逐个在不同时间用注射器抽取悬液 2.0 mL 左右(每次取样尽量使悬液的土液比与反应器中一致),用 0.45 μm 一次性过滤器过滤,抽滤时间不超过 10 s。 $Cr(VI)$ 吸附动力学试验, $Cr(VI)$ 溶液初始浓度为 40 $mg \cdot L^{-1}$,方法同上。未处理团聚体按上述方法,重复吸附动力学实验。用差减法计算吸附量。每组试验做 2 次重复。

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐对团聚体 Cd^{2+} 、 $Cr(VI)$ 吸附的影响

2.1.1 磷酸盐对团聚体 Cd^{2+} 吸附的影响

团聚体颗粒以 0~80 $mg \cdot L^{-1}$ P 溶液处理后,对 Cd^{2+} 的吸附曲线具有相同的趋势(如图 1),即团聚体对 Cd^{2+} 的吸附量随 P 吸附量增加呈波谷形变化。由图 1 可知,砂粒级、粗粉砂级、粉砂级和粘粒级在外加 P 溶液浓度分别小于 10、10、5.0、5.0 $mg \cdot L^{-1}$ 时(P 吸附量分别小于 50、46、50 和

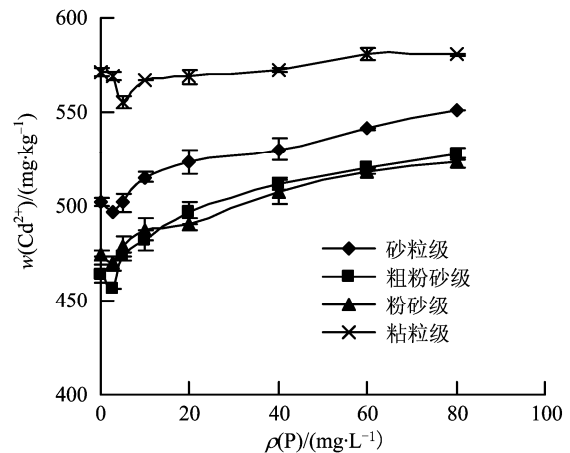


图 1 磷酸盐的吸附量对团聚体 Cd^{2+} 吸附的影响

Fig.1 Effect of phosphate on the adsorption of Cd^{2+} by aggregates

97 $mg \cdot kg^{-1}$), Cd^{2+} 吸附量低于对照;而后随 P 吸附量增加, Cd^{2+} 吸附量呈逐渐增加趋势,说明团聚体吸附少量的 P,对 Cd^{2+} 吸附产生抑制作用,P 吸附量增加至某一数值时,才发生促进作用。以往的类似研究设置外加 P 的浓度较本实验设计的浓度大,结果多表现为土壤吸附 P 后增加土壤表面负电荷而增加金属阳离子的吸附量^[5]。土壤吸附少量的 P,对某些重金属吸附也会产生抑制作

表 1 团聚体颗粒的基本性质
Table 1 Basic properties of aggregates

土样	pH (水/土 1:5)	w(有机质)/ ($g \cdot kg^{-1}$)	w(游离氧化铝)/ ($g \cdot kg^{-1}$)	w(游离氧化铁)/ ($g \cdot kg^{-1}$)	w(非晶质氧化铝)/ ($g \cdot kg^{-1}$)	w(非晶质氧化铁)/ ($g \cdot kg^{-1}$)	b(CEC) / ($cmol \cdot kg^{-1}$)
砂粒级	5.80±0.01	36.3±0.18	4.37±0.08	29.0±3.08	1.83±0.39	8.83±0.26	21.4±2.22
粗粉砂级	6.05±0.02	25.7±0.41	2.07±0.29	14.3±0.10	1.31±0.91	5.49±0.16	16.7±2.24
粉砂级	5.81±0.02	28.6±0.05	3.70±0.35	19.2±0.02	1.85±0.15	6.83±0.72	15.4±3.11
粘粒级	6.02±0.01	46.9±0.08	5.31±0.22	32.0±0.41	2.58±0.39	10.3±0.05	47.3±2.14

用, 宫春艳^[11]的研究表明, 不同磷吸附量对红壤和褐土 Cd^{2+} 的吸附结果为低磷抑制、高磷促进的作用, 对 Cd^{2+} 吸附产生抑制作用。在本试验条件下, P 的抑制或促进作用, 粗粉砂级最为敏感。在外加磷浓度相同时, 团聚体对 Cd^{2+} 吸附量的大小顺序为粘粒级>砂粒级>粉砂级>粗粉砂级。粘粒级对 Cd^{2+} 吸附量显著大于其他粒级。

土壤吸附磷后, 引起了土壤表面性质的改变, 对金属离子吸附产生的影响是竞争效应、桥键合效应、电性效应等综合作用的结果^[1]。在溶液中外加 P 浓度较低时, P 基本被土壤表面吸附, 占据了部分 Cd^{2+} 的吸附位点, P 的这种竞争吸附使 Cd^{2+} 吸附量降低。宗良刚^[12]指出, 支持电解质中相对较高浓度的 K^+ , 会竞争土壤上的负电荷吸附点位, 使低磷时镉离子的吸附量降低。随着 P 浓度增加, 土壤表面吸附 PO_4^{3-} 后表面的负电荷量增加, 有利于带正电荷的 Cd^{2+} 非专性吸附, 同时表面净电荷的增加也使 Cd^{2+} 不断以静电吸附方式被土壤吸附^[13]; 另一方面, PO_4^{3-} 在土壤表面和 Cd^{2+} 之间起桥键作用, 产生 S-L- M^{n+} 形式的吸附 (S 是土壤表面, L 为专性吸附的 PO_4^{3-} , M^{n+} 是金属离子), 从而产生了更强的专性吸附位点, 增加了对 Cd^{2+} 的吸附^[14]。董长勋^[15]研究 P 对团聚体 Cu^{2+} 吸附影响的研究得到类似的研究结果。

2.1.2 磷酸盐对团聚体 Cr(VI) 吸附的影响

团聚体颗粒以 $0\sim 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ P 溶液处理后, 对 Cr(VI) 的吸附呈快速下降趋势(如图 2)。在外加 P 溶液浓度小于 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 (粘粒级、砂粒级、粉砂级和粗粉砂级 P 吸附量分别小于 289 、 290 、 367 和 $134 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Cr(VI) 吸附量随着外加 P 溶液浓度的增加从 86 、 72 、 55 和 $48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 快速下降至 49 、 35 、 13 和 $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而后趋于平缓, 达到最小吸附量 37 、 23 、 16 和 $11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由图 2 可

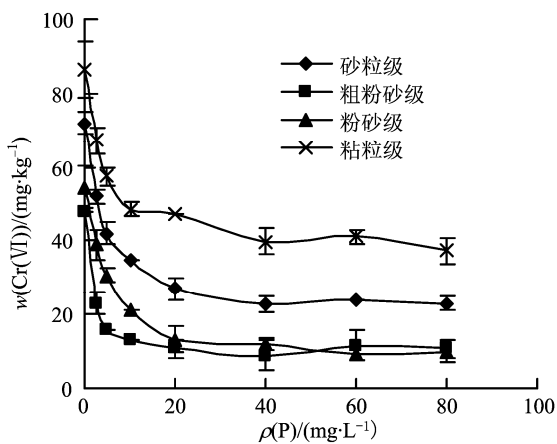


图2 磷酸盐吸附量对团聚体 Cr(VI) 吸附的影响

Fig.2 Effect of phosphate on the adsorption of Cr(VI) by aggregates

知, 磷酸盐对团聚体吸附 Cr(VI) 有明显的抑制作用, 磷酸根是典型专性吸附阴离子, 在土壤表面与 Cr(VI) 具有很强的竞争吸附能力^[16], 溶液中 Cr(VI) 以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在, 加入磷酸根后, 产生了竞争效应。这与 James 和 Bartlett^[17] 的研究结果一致, 他们指出 Cr(VI) 吸附机制与磷酸根极为相似, 磷酸盐可以解吸土壤中 75%~100% 吸附的 Cr(VI), 提出用 KH_2PO_4 抑制土壤对 Cr(VI) 的吸附作用来区分还原和吸附反应。Eary 和 Rai^[18] 等也指出 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaH_2PO_4 可以有效的抑制从土壤矿物表面吸附的 Cr(VI) 交换到溶液中。

2.2 磷酸盐对 Cd^{2+} 、Cr(VI) 吸附动力学的影响

2.2.1 磷酸盐对团聚体 Cd^{2+} 吸附动力学的影响

在 P 处理和未处理 2 种条件下, 团聚体 Cd^{2+} 吸附动力学曲线如图 3、4 所示。图 3、4 表明, 吸附开始阶段, Cd^{2+} 吸附量迅速增加, 且在 30 min 后, Cd^{2+} 吸附量呈缓慢增加趋势。在不同时间点, P 处理比未处理 Cd^{2+} 吸附量明显增加, 即磷酸盐

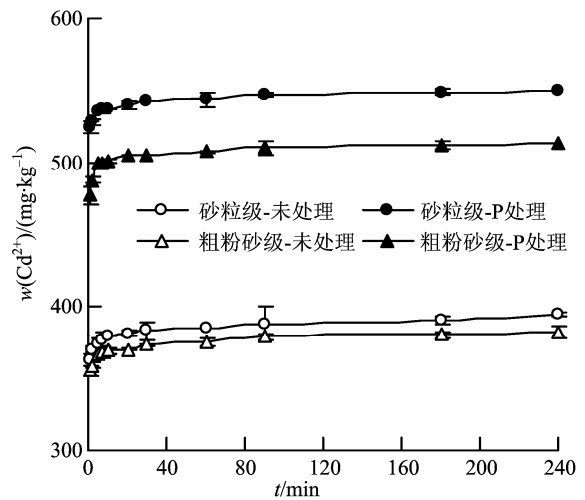


图3 团聚体对 Cd^{2+} 吸附动力学曲线

Fig.3 Kinetic curves of adsorption Cd^{2+} by aggregates

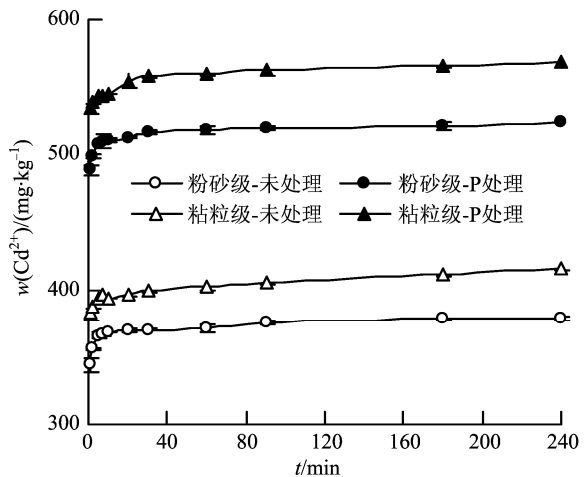


图4 团聚体对 Cd^{2+} 吸附动力学曲线

Fig.4 Kinetic curves of adsorption Cd^{2+} by aggregates

促进了团聚体 Cd²⁺吸附, 与平衡吸附结果一致。

采用常见的动力学方程对土壤 Cd²⁺吸附动力学曲线进行拟合, 发现用一级动力学方程、扩散方程和 Elovich 方程 3 个模型进行分段模拟比较适宜。未处理和 P 处理的, 在快吸附时段内用一级动力学方程拟合最佳, 而慢吸附时段是扩散方程和 Elovich 方程拟合最佳, 相关性达显著水平, 拟合结果见表 2。

不能用一个方程模拟整个 Cd²⁺吸附过程, 说明该过程受多种因素制约, 土壤表面具有不同能量的吸附位点, Cd²⁺与土壤表面具有不同的吸附形态。分段拟合结果如表 2, 在快吸附阶段用一级动力学方程可以很好地拟合, 反应团聚体对 Cd²⁺的吸附由土壤表面性质或土壤溶液中 Cd²⁺浓度一种因素控制。一级动力学方程中 *k* 值表示表观吸附速率常数, 未处理和 P 处理的团聚体在快吸附阶段的吸附速率常数 *k* 呈现粘粒级>砂粒级>粉砂级>粗粉砂级, 团聚体经 P 处理后吸附速率常数大于未处理, 这是因为磷酸盐处理后, 土壤表面增加了更多的吸附位点。

2.2.2 磷酸盐对团聚体 Cr(VI)吸附动力学的影响

在 P 处理和未处理 2 种条件下, 团聚体 Cr(VI)吸附动力学曲线如图 5、6。图 5、6 表明, 吸附开始阶段 Cr(VI)吸附量迅速增加, 30 min 后, Cr(VI)吸附量呈缓慢增加趋势。且在不同时间点, 团聚体未处理比 P 处理 Cr(VI)吸附量显著增加, 即 P 抑制了团聚体对 Cr(VI)吸附。

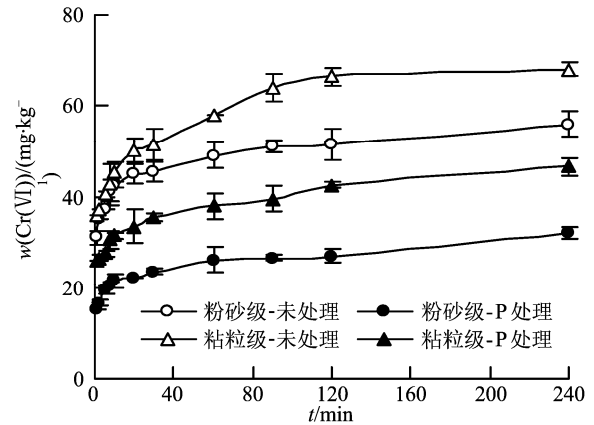


图 5 团聚体对 Cr(VI)吸附动力学曲线

Fig. 5 Kinetic curves of adsorption Cr(VI) by aggregates

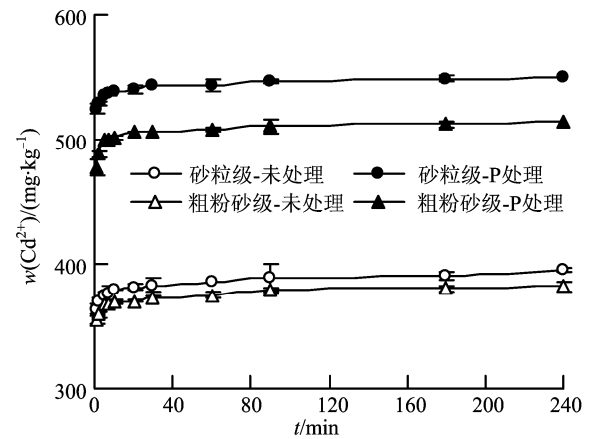


图 6 团聚体对 Cr(VI)吸附动力学曲线

Fig. 6 Kinetic curves of adsorption Cr(VI) by aggregates

表 2 团聚体对 Cd²⁺吸附动力学拟合参数

Table 2 Kinetics parameters of Cd²⁺ adsorption by aggregates

土样	样本数		一级动力学方程 $\ln(1-q/q_{\max}) = -kt$			扩散方程 $q = a + bt^{1/2}$			Elovich 方程 $q = a + bln t$		
			<i>q</i> _{max}	<i>k</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
未处理	砂粒级	快	383.2	3.365 0	0.906 7*	356.6	7.044	0.967 7**	363.1	6.571	0.998 6**
		慢		0.184 3	0.497 9*	374.3	1.520	0.993 5**	364.2	5.648	0.968 6**
	粗粉砂级	快	370.3	2.982 0	0.982 6**	349.5	6.650	0.907 8*	355.4	6.322	0.972 9**
		慢		0.182 2	0.676 6*	365.2	1.309	0.955 7**	354.2	5.424	0.993 2*
	粉砂级	快	371.4	3.035 0	0.994 4**	334.9	7.146	0.872 0*	345.0	6.699	0.951 3**
		慢		0.198 4	0.473 0*	364.4	1.120	0.984 2**	357.8	4.006	0.963 8**
粘粒级	快	401.2	3.494 0	0.979 6**	377.8	7.169	0.914 0*	383.4	6.855	0.817 7*	
	慢		0.170 0	0.508 2*	387.2	2.075	0.994 5**	370.9	8.302	0.963 9**	
P 处理	砂粒级	快	542.3	3.801 0	0.979 6**	519.8	6.169	0.914 0*	525.4	5.855	0.976 3**
		慢		0.212 9	0.673 8*	536.4	1.051	0.955 8**	528.1	4.222	0.990 9**
	粗粉砂级	快	506.2	3.043 0	0.987 4**	468.0	11.66	0.895 9*	478.3	11.120	0.966 1**
		慢		0.218 2	0.464 2*	500.2	1.070	0.999 5**	491.6	4.320	0.986 0**
	粉砂级	快	515.5	3.265 0	0.985 6**	479.0	10.94	0.900 6*	488.7	10.420	0.968 8**
		慢		0.206 4	0.712 4*	509.5	1.100	0.934 5*	500.3	4.520	0.955 0**
	粘粒级	快	555.4	4.048 0	0.967 8**	530.2	4.966	0.933 6*	534.7	4.687	0.986 3**
		慢		0.198 7	0.598 9*	543.4	2.010	0.871 3*	530.0	7.594	0.952 6**

a, *b* 为常数, *R*² 为决定系数, *t* 为时间, *q* 为在 *t* 时的吸附量(单位为 mg·kg⁻¹), *q*_{max} 为最大吸附量(单位为 mg·kg⁻¹), *k* 为表观吸附速率常数, **表示 *p*<0.01, *表示 *p*<0.05

表3 团聚体颗粒组对 Cr(VI)吸附动力学拟合参数
Table 3 Kinetics parameters of Cr(VI) adsorption by aggregates

土样	样本数	双常数方程 $Q=kC_0t^{1/m}$			Elovich 方程 $q = a + b \ln t$			扩散方程 $q = a + b t^{1/2}$			
		k	$1/m$	R^2	a	b	R^2	a	b	R^2	
未处理	砂粒级	11	0.883 6	11.370	0.881 3*	43.53	4.864	0.852 9*	46.50	1.920	0.940 1*
	粗粉砂级	11	0.606 6	11.110	0.979 2**	38.69	4.486	0.982 2**	42.69	1553	0.865 3*
	粉砂级	11	0.647 4	9.911	0.982 4**	31.11	4.632	0.990 0**	34.92	1.661	0.868 7*
	粘粒级	11	0.899 4	7.391	0.978 6**	31.43	6.674	0.960 1**	36.54	2.457	0.920 7*
P处理	砂粒级	11	0.382 0	9.208	0.898 8*	18.35	2.838	0.893 2*	20.49	1.051	0.867 1*
	粗粉砂级	11	0.300 6	11.440	0.986 7**	21.56	2.454	0.974 0**	23.42	0.906 9	0.941 0*
	粉砂级	11	0.446 8	7.849	0.957 3**	14.46	2.833	0.967 2**	16.65	1.039	0.921 3*
	粘粒级	11	0.476 8	8.482	0.968 6**	22.98	3.869	0.938 8*	25.67	1.471	0.959 9**

a 、 b 为常数, R^2 为决定系数, t 为时间, q 为在 t 时的吸附量(单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), k 为表观吸附速率常数, C_0 为初始浓度, **表示 $p < 0.01$, *表示 $p < 0.05$

用一级动力学方程进行拟合,即使分段拟合,其相关系数 R^2 仍未达显著水平,说明团聚体对Cr(VI)的吸附不是单纯由土壤的表面性质或土壤溶液中Cr(VI)浓度因素控制。用双常数速率方程、Elovich方程对团聚体吸附Cr(VI)动力学曲线进行拟合,相关性显著,结果见表3,用上述2个方程描述团聚体对Cr(VI)的吸附过程比较理想,未处理的砂粒级用扩散方程拟合较好。Elovich方程具有较好的拟合性,即具有相对较高的拟合相关系数 R^2 值,说明吸附过程是非均相扩散过程^[9]。双常数方程即修改的Freundlich方程,吸附速率与参与吸附反应的吸附质和吸附剂性质有关。

未处理的团聚体的吸附速率常数大小顺序为粉砂级>粗粉砂级>砂粒级>粘粒级。双常数速率公式中, k 为吸附速率常数,团聚体经磷酸盐处理后, k 值显著减小。磷酸盐处理后,占据了土壤表面吸附位点,抑制了Cr(VI)的吸附,此外,表面吸附态磷酸根的存在,使土壤表面负电位升高,阻碍了负电荷的Cr(VI)向其靠近,因而也表现出吸附速率常数减小^[16]。

3 结论

(1) 磷酸盐对团聚体 Cd^{2+} 吸附的影响呈波谷形变化,表现为低P抑制,高P促进;而对团聚体Cr(VI)吸附有明显的抑制作用。团聚体对 Cd^{2+} 、Cr(VI)吸附能力大小顺序为:粘粒级>砂粒级>粗粉砂级、粉砂级,与其CEC、游离氧化铁和有机质含量大小顺序一致。

(2) 团聚体对 Cd^{2+} 的吸附过程可分为快、慢两个阶段。在快吸附时段未处理和P处理的团聚体用一级动力学方程拟合最佳;在慢吸附过程中,未处理的团聚体以扩散方程拟合最佳,P处理后的团聚体以Elovich方程拟合最佳,相关性达显著水平。

(3) 未处理和P处理的团聚体对Cr(VI)的吸附均可用双常数速率方程、Elovich方程进行

描述。

磷酸盐对土壤中重金属吸附的影响与金属离子类型以及磷吸附量有关,所以采用磷肥修复重金属污染土壤要注意金属离子的类型和磷肥的施用量。

参考文献:

- [1] LI W, ZHANG S Z, JIANG W, et al. Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite[J]. Chemosphere, 2006, 63(8): 1235-1241.
- [2] PANDE Y N, SHARMA C P. Effect of metal Co^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} on growth and metabolism of cabbage[J]. Plant Science, 2002, 163: 753-758.
- [3] McLAREN R G, BACKS C A, RATES A W, et al. Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: effect of sorption period[J]. Soil Sci Soc Am J, 1998(62): 332-337.
- [4] XU R K, ZHAO A Z, JI G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils[J]. J Colloid Interface Sci, 2003, 264: 322-326.
- [5] 罗厚庭, 董元彦, 李学垣. 可变电荷土壤吸附磷酸根后对Cu、Zn、Cd次级吸附的影响[J]. 华中农业大学学报, 1992, 11(4): 358-363.
- [6] XIE R J, MACKENZIE A F. Zinc sorption, desorption, and fraction in three autoclaved soils treated with pyrophosphate[J]. Soil Science Society of America, 1990, 54: 71-77.
- [7] 熊礼明. 施肥与植物的重金属吸收[J]. 农业环境保护, 1993, 12(5): 217-222.
- [8] STEMMER M, GERZABCKI M H, KANDELER E. Organic matter and enzyme activity in particle-size fractions of soils obtained after low-energy soil biochemistry[J]. Soil Biology Biochemistry, 1998, 30(1): 9-17.
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [10] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods[M]. 16th ed. Washington D C: [s.n.], 1985: 201-204.
- [11] 宫春艳, 吴英, 徐明岗, 等. 红壤和褐土中磷的吸附及其对镉离子吸附-解吸的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2258-2264.
- [12] 宗良纲, 徐晓炎. 水稻对土壤中镉的吸收及其调控措施[J]. 生态学杂志, 2004, 23(3): 120-123.

- [13] 周涛发, 陶春军, 李湘凌. 磷酸根对水稻土中重金属镉汞铅吸附特性的影响研究[J]. 资源调查与环境, 2009, 30(2): 130-138.
- [14] 邹献中. 可变电荷土壤和恒电荷土壤对铜离子吸附特征的研究[D]. 南京:中国科学院土壤研究所, 1999:58-59.
- [15] 董长勋, 王芳. 磷酸盐对水稻土铜吸附与解吸的影响[J]. 黑龙江大学自然科学学报. 2006, 23(6): 842-846.
- [16] 杨杰文, 陈爱珠, 钟来元. 砖红壤对Cr(VI)吸附-解吸反应动力学研究[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 200-204.
- [17] JAMES B R, BARTLETT R J. Behaviour of chromlum in soils : V : fate organically complexed Cr(III) added to soil[J]. Environmental Quality, 1983, 12(2): 169-172.
- [18] EARY L E, RAI D. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions[J]. Soil Science Society of America, 1991, 55: 676-683.
- [19] 许超, 夏北城, 林颖. 柠檬酸对中低污染土壤中重金属的淋洗动力学[J]. 生态环境学报, 2009, 18(2): 507-510.

Effect of phosphate on the kinetic of the adsorption of different types of heavy metal: cadmium and chromium by aggregates in paddy soil

XU Haibo, ZHAO Daoyuan, LIU Peiya, ZHAO Jie, DONG Changxun*

College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China

Abstract: The different particle size fractions of paddy soil were separated using the low-energy ultrasonic dispersion and siphon sedimentation methods, and the effects of different phosphate concentrations on the characteristics of the adsorption and the adsorption kinetics of cadmium and chromium⁴⁺ by aggregates in paddy soil were studied by the constant temperature oscillation method. The results show that the adsorption amount of Cd²⁺ is lower than that of the untreated soil when the adsorption capacities of phosphate by the sand, coarse silt, silt and clay are less than 50, 46, 50 and 97 mg·kg⁻¹, respectively, and the adsorption amount of Cd²⁺ is more than that of the untreated soil when the adsorption amounts of phosphate are more than the above values, respectively, indicating that the low adsorption of phosphate inhibits the adsorption of Cd²⁺, while the high adsorption of phosphate favors the adsorption of Cd²⁺. With the increase of phosphate adsorption, the adsorption of Cd²⁺ changes in a trough shape variation. However, the aggregates inhibit the adsorption of Cr(VI) significantly after the adsorption of phosphate. The adsorption amounts of Cd²⁺ and Cr(VI) by the aggregates pretreated by phosphate are in the order: cosmid > sand > coarse silt > silt, which is the same as the order of the concentrations of organic matter and free iron oxide. The adsorption process of Cd²⁺ by the aggregates is divided into two stages, which are the fast period and the slow period. In the fast adsorption period, the adsorption is fitted best by first-order kinetic equation, while in the slow period, it is fitted best by the diffusion equation and the Elovich equation, suggesting that the adsorption process is controlled by the different adsorption factors, and the adsorption kinetic constant of Cd²⁺ increases when the aggregates adsorb phosphate. The adsorption process of Cr(VI) by the aggregates does not have the fast and slow periods, and the adsorption of Cr(VI) by the aggregates can be best described by the double constant rate equation and the Elovich equation, and the adsorption kinetic constant of Cr(VI) decreases after the aggregates adsorb phosphate. The effect of phosphate on the adsorption of heavy metals in the soil was related to the types of metal ions as well as the adsorption amount of phosphate. Therefore, the types of metal ions and application amount of phosphate fertilizer should be paid attention to during the restoration of the heavy metal contaminated soil using the phosphate fertilizer.

Key words: aggregates; cadmium; chromium (Cr(VI)); adsorption; kinetic