

柠檬酸对茶园紫色土微团聚体竞争吸附 Zn、Cd 影响

杨弋, 夏建国, 黄江伟, 李欣雨, 赵钦科

(四川农业大学资源学院, 成都 611130)

摘要: 采用批量培养和平衡吸附法, 选取原土及微团聚体颗粒组为对象, 研究 Zn(II)、Cd(II)单一存在、二元竞争及竞争体系中加入柠檬酸(0.1, 1, 10 mmol/L)等3种处理的等温吸附特性及影响。结果表明: (1) 以专性吸附方式为主的多层吸附随 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 强度增加逐渐饱和, 吸附能力以 <0.002 mm 最优、 $0.05 \sim 0.002$ mm 和原土次之, $0.25 \sim 0.05$ mm 和 $2 \sim 0.25$ mm 结合能力稍差, 不同条件下 Cd 较 Zn 更易积累。吸附过程为自发吸热反应, 热力学 Freundlich 方程 ($Zn: R^2 = 0.960 \sim 0.997$; $Cd: R^2 = 0.957 \sim 0.995$) 拟合结果优于 Langmuir 方程 ($Zn: R^2 = 0.952 \sim 0.995$; $Cd: R^2 = 0.913 \sim 0.991$)。最大吸附量与有机质含量具有显著相关性。(2) 单一处理 Zn、Cd 的固持效果明显, 共存处理时 Zn、Cd 竞争行为表现为彼此削弱, Zn 对 Cd 的吸附具有更强抑制作用。(3) 添加不同浓度柠檬酸后 Zn、Cd 吸附水平介于单一及共存处理之间呈动态变化 (Zn、Cd 接近), $0.1 \sim 1$ mmol/L 利于 Zn、Cd 固持, 增至 10 mmol/L 后加速淋洗, 仅 <0.002 mm 粒径富集量持续提升。表明柠檬酸作为一种调节剂, 能适度保持土壤 Zn 供给并弱化 Cd 迁移活性, 缓解茶园土壤复合污染。

关键词: 柠檬酸; 微团聚体; 竞争吸附; Zn; Cd

中图分类号: X131.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2017)03-0322-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2017.03.053

Effects of Citric Acid on Competitive Adsorption of Zn and Cd by Soil Micro-aggregates in a Tea Plantation

YANG Yi, XIA Jianguo, HUANG Jiangwei, LI Xinyu, ZHAO Qingke

(College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130)

Abstract: In order to investigate the effects of citric acid on isothermal adsorption of Zn(II) and Cd(II) under conditions of single element, coexistence of two elements, and adding citric acid into the competitive system (a form of shorthand; the first, second, and third condition) by the purple bulk soil and micro-aggregates of different particle sizes in a tea plantation. The experiment was carried out by using methods of siphon settlement and centrifugal freezing thawing. The results showed that: (1) The multilayer adsorption dominated by specific adsorption was saturated gradually with increase of the Zn^{2+} and Cd^{2+} concentration. The adsorptive amount order was <0.002 mm $>$ $0.05 \sim 0.002$ mm $>$ bulk soil. The Zn and Cd accumulating ability of the micro-aggregates of $0.25 \sim 0.05$ mm and $2 \sim 0.25$ mm particle sizes were relatively lower. Under different conditions, Cd was easier to accumulate than Zn. The adsorption of Zn and Cd on soil surface was spontaneous and exothermic. The fitting results of the Freundlich equations were better than those of the Langmuir equation. At the same time, there was a significant correlation between the maximum adsorption capacity and organic matter content. (2) Under a single processing mode, the holding effects of Zn and Cd were obvious. When Zn and Cd coexisted, their competitive behaviors weaken each other, with Zn having a stronger inhibitory effect on Cd. (3) Citric acid promoted the adsorption of Zn and Cd when the concentration was $0.1 \sim 1$ mmol/L, but accelerated leaching when the concentration was increased to 10 mmol/L. The retention of Zn and Cd by micro-aggregates (<0.002 mm) was further increased after adding citric acid at different concentrations. The results showed that citric acid could be used as a regulator to maintain the supply of Zn in the soil appropriately while weakening the migration of Cd, in order to alleviate the compound pollution in the soil in tea plantations.

Keywords: citric acid; micro-aggregate; competitive adsorption; zinc; cadmium

在我国工农业迅速发展过程中,“三废”长期过量排放直接导致重金属在土壤环境中超标,对植物生长造成多重危害^[1]。土壤中 Zn(II)、Cd(II)共存易触发联合效应改变其形态及有效性^[2-3],二者的赋存状态又受到以团聚体结构为载体的吸附行为控制^[4-5]。孟昭福等^[6]和王凯丽等^[7]研究发现土壤中因竞争性拮抗效应促使 Zn、Cd 活化能力提高且胶体有机质含量决定吸附指向性和容量。Lair 等^[8]进一步证实,多元重金属积累水平在酸性土壤中波动大并随 pH 值、组分含量及电荷量变化。相关研究多讨论土壤整体对重金属承载力提升方法或外源淋洗、钝化机制,鲜见对植物在重金属胁迫下的适应机制与土壤内部不同团粒结构相结合对多元竞争吸附构成影响的剖析。目前四川盆地茶产区增产过程中,粗放管理及不合理施肥导致多种重金属摄入量连年超标直接威胁植茶安全^[9-10]。Zn 作为营养元素可提升茶树酶活性,过量时破坏细胞组织。Cd 具有令植株叶片脱落、发育停滞等毒害作用。而根系是土壤与茶树植株的“中转站”,其根际代谢有机酸作为环境适应机制,促进植物对 Zn、P 等元素吸收的同时,通过螯合、络合及沉淀排除有害元素^[11-13]。如受 Cd、Pb 高浓度胁迫时,柠檬酸、草酸等主要有机酸的分泌在茶树根际明显增加,形成对根际土壤重金属元素形态、迁移进行局部调节的作用^[14]。本文以蒙山茶园紫色土及微团聚体

粒组为对象,定量对比研究 Zn、Cd 单一和共存的等温吸附特性及添加不同浓度柠檬酸对竞争吸附行为的影响。为丰富茶园场地重金属复合污染的调控措施提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 土样采集与微团聚体制备

蒙山地处龙门—邛崃山脉东缘,位于四川雅安名山县西北,有“仙茶故乡”美誉。供试酸性紫色土于 2016 年 5 月采自蒙山,布设 5 个样点按“S”形采集 0—20 cm 表层土去杂质混匀置于 0~4 ℃冷藏箱,以湿筛分离法提取 2~0.25 mm 后,以虹吸沉降法提取 0.25~0.05 mm;剩余部分利用离心冻融法进行低速离心分离为土(0.05~0.002 mm)、液(<0.002 mm)2 部分,放入冰柜冻融风干。供试金属离子为 Zn²⁺、Cd²⁺,来自试剂 ZnCl₂、CdCl₂,背景电解质为 NaCl,供试有机酸为 C₆H₈O₇·H₂O。

1.2 土壤理化性质测定

基本性质指标测定^[15]:pH 值采用电位计法测定;有机质采用重铬酸钾容量法测定;CEC 采用醋酸铵法测定;游离氧化铁采用连二亚硫酸钠—柠檬酸钠—重碳酸钠提取法测定;全锌、镉采用 HCl—HNO₃—HClO₄ 消煮、原子吸收分光光度计测定;有效锌采用 DTPA 浸提、原子吸收分光光度计法测定。测定结果见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

土壤粒径	pH 值	有机质/ (g·kg ⁻¹)	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	游离氧化铁/ (g·kg ⁻¹)	全锌/ (mg·kg ⁻¹)	全镉/ (mg·kg ⁻¹)	有效锌/ (mg·kg ⁻¹)	微团聚体 含量/%
原土	4.47	18.19	12.52	20.62	60.83	0.38	0.97	
2~0.25 mm	4.68	16.34	9.13	17.01	50.23	0.07	0.89	44.89
0.25~0.05 mm	4.79	10.87	6.90	6.53	45.71	0.19	0.91	28.95
0.05~0.002 mm	4.82	22.26	19.97	22.85	55.65	0.30	0.97	16.22
<0.002 mm	4.90	28.78	19.64	24.66	60.11	0.28	1.14	9.94

1.3 试验方法

1.3.1 单一、共存、共存时添加柠檬酸处理下 Zn、Cd 等温吸附试验 称取 1.00 g 原土及微团聚体组(2~0.25,0.25~0.05,0.05~0.002,<0.002 mm)若干份置于称重后的 100 mL 聚丙烯离心管中。单一处理 Zn、Cd 吸附试验(试验 1):加入 0.01 mol/L NaCl 为背景电解质的 ZnCl₂、CdCl₂ 溶液 10 mL,Zn、Cd 浓度均为 1,5,10,20,50,100,150,200 mg/L;共存处理 Zn、Cd 吸附试验(试验 2):分别固定 Zn、Cd 二者其一为高、低 2 种浓度作为竞争性阳离子,设置不同浓度后者为待吸附阳离子。于离心管中加入含有 ZnCl₂ 和 CdCl₂ 的混合溶液 10 mL,设置溶液中固定浓度竞争性阳离子为 100 mg/L(高)和 20 mg/L(低),不同浓度待吸附 Zn²⁺、Cd²⁺ 分别为 5,10,20,30,50,80,100 mg/L 和 10,20,50,80,100,120,150 mg/L;共存

添加柠檬酸处理下 Zn、Cd 吸附试验(试验 3):将不同浓度柠檬酸 5 mL 与总量为 5 mL 含有 ZnCl₂、CdCl₂ 溶液混合,10 mL 混合溶液中固定的竞争性阳离子浓度均设置为 100 mg/L,不同浓度待吸附浓度设置与试验 2 一致。柠檬酸浓度设置为 0.1(低),1(中),10(高) mmol/L;3 组试验 pH 值均调至中性(6.5),以 180 r/min 恒温(25 ℃)振荡 24 h,以 4 000 r/min 离心 10 min,取上清液过滤,用原子吸收分光光度计测定 Zn、Cd 浓度,以差减法计算 Zn、Cd 吸附量与平衡液浓度作等温曲线,并做好空白。

1.3.2 试验数据处理 运用 Langmiur 和 Freundlich 方程对等温吸附状况进行回归分析;运用线性相关分析最大吸附量与基本性质关系;运用标准吸附热、标准熵和吉布斯自由能等热力学参数对比研究等温吸附能量变化情况。数据处理采用 Origin 9.0、

SPSS 22.0 软件,图表制作采用 Excel 2010 软件。

公式(1)中标准吸附热、标准熵、利用已知 $\ln C_e$ 和 $\frac{1}{T}$ 的线性关系以确定,公式(2)中吉布斯自由能直接计算,公式(3)、公式(4)中利用不同平衡浓度及吸附量的线性关系计算 Q_m 、 n 、 K_L 、 K_F 。

$$\ln C_e = (\ln Q_e - \frac{\Delta S^0}{R}) + \frac{\Delta H^0}{RT}$$

(1)

$$\Delta G^0 = \frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{R}$$

(2)

式中: C_e 为平衡浓度(mg/L); T 为绝对温度($T+273.15$,℃); Q_e 为吸附量(mg/kg); ΔH^0 为标准吸附热(kJ/mol); ΔS^0 为标准熵(J/(mol·K)); R 为气体摩尔常为 8.314; ΔG^0 为吉布斯自由能(kJ/mol)。

Freundlich 方程:

$$\ln Q_e = \frac{\ln C_e}{n} + \ln K_F$$

(3)

Langmiur 方程:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

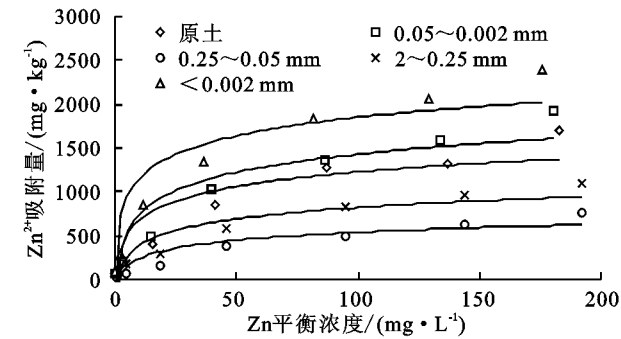
(4)

式中: Q_e 为平衡液吸附量(mg/kg); C_e 为平衡液浓度(mg/L); Q_m 为最大吸附量(mg/kg); n 、 K_L 、 K_F 均为所在方程常数。

2 结果与分析

2.1 原土及微团聚体等温单一吸附 Zn、Cd 特性

由图 1 可知,原土及不同粒径微团聚体随离子浓度增加吸附量上升,Zn、Cd 最大吸附量分别为 868.78~



2 024.02 mg/kg 和 770.43~2 390.63 mg/kg。按对 Zn、Cd 吸附能力划分,排序均依<0.002 mm、0.05~0.002 mm 和原土顺序递减,Zn、Cd 分别以 0.25~0.05 mm 和 2~0.25 mm 粒径最小,随 Zn、Cd 浓度增加吸附方式由增量大、增速快结合度不足的非专性吸附为主,逐渐过渡为过程缓慢稳定性好的专性吸附为主^[16],粒径间吸附差异不断加剧。这与颗粒比表面积和组分结合点位不同有关^[8]。由表 1 可知,<0.002 mm 粒径比表面最大,粘粒与溶解性有机质充分粘结富集性好。0.25~0.05 mm 和 2~0.25 mm 团聚体粒径大、比表面小可附着点位少导致吸附受限。原土与 0.05~0.002 mm 粒径的有机质、游离氧化铁含量接近令二者的专性吸附过程类似。同时,水合半径 Zn^{2+} (0.430 nm)> Cd^{2+} (0.426 nm)使得 Zn 的固持水平总体弱于 Cd^[17]。影响根际土壤中 Zn 对茶树营养供给持续性,土壤中 Cd 残留不易清除,可与其他元素发生协同效应增强交换性,由根系进入茶树植株形成周期性毒害。本研究中,2 种小粒径 Zn、Cd 容量及稳定性均优于大粒径。但 0.05~0.002 mm 和<0.002 mm 粒径仅为 26.16%。相关报道指出,茶园土壤随植茶年限增加表层颗粒会逐渐向大团粒结构演变^[18]。当区域土壤 pH 值长期处于酸性条件下,恒负电荷与可变负电荷减少,将改变 Zn、Cd 结合形态促进迁移,而大团粒结构增加造成土壤整体缓冲性能明显弱于同类型消落带土壤^[19]。因此,随植茶年份增加,Zn、Cd 污染构成对茶树发育的威胁也在增加。

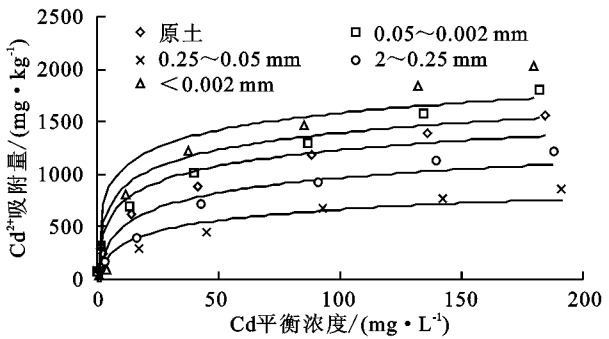


图 1 原土及不同粒径微团聚体 Zn、Cd 的等温吸附

表 2 单一处理 Zn、Cd 吸附过程拟合

等温 吸附方程	参数	原 土		0.05~0.002 mm		0.25~0.05 mm		2~0.25 mm		<0.002 mm	
		Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd
Langmuir 方程	Q_m	1719.8	2130.4	1921.7	2382.4	1099.2	1183.7	1499.5	1436.5	2114.6	2645.2
	K_F	0.032	0.016	0.034	0.018	0.017	0.008	0.021	0.015	0.043	0.032
	R^2	0.973	0.962	0.974	0.989	0.991	0.991	0.991	0.982	0.980	0.983
Freundlich 方程	$1/n$	0.390	0.485	0.374	0.490	0.482	0.600	0.456	0.484	0.355	0.399
	K_L	206.8	132.6	253.3	150.0	70.6	32.7	116.5	87.8	320.1	305.9
	R^2	0.997	0.982	0.997	0.990	0.993	0.993	0.992	0.991	0.994	0.995

注: R^2 均为极显著水平($p<0.01$)。表 3、表 6 相同。

运用 Langmiur、Freundlich 热力学方程对单一处理下 Zn、Cd 的等温吸附进行拟合,结果显示 2 种方程均能

对吸附过程进行较好拟合,Langmiur 方程 Zn: $R^2=0.973\sim0.991$,Cd: $R^2=0.962\sim0.991$;Freundlich 方

程:Zn: $R^2=0.992\sim0.997$,Cd: $R^2=0.982\sim0.995$ 。总体拟合度 Zn 优于 Cd,Freundlich 方程较 Langmiur 方程更适合描述单一状态下 Zn、Cd 被吸附状况。结合两者等温吸附曲线呈分段增加现象,说明原土及微团聚体对 Zn、Cd 的吸附形式为以专性吸附为主的多层吸附。

2.2 共存处理下,原土及微团聚体等温吸附 Zn、Cd 特性

2.2.1 Zn、Cd 共存处理下原土及微团聚体等温吸附 Zn 特性 固定 Cd^{2+} 为高(100 mg/L)、低(20 mg/L)2 种浓度作为竞争性阳离子,以不同浓度 Zn^{2+} 为待吸附阳离子。原土及微团聚体粒组对 Zn 的等温吸附结果显示,原土及微团聚体对 Zn 最大吸附量受低 Cd 干扰不同程度下降但总体降幅不大。而高 Cd 较低 Cd 共存时同比降幅: $<0.002\text{ mm}(16.33\%)>2\sim0.25\text{ mm}(12.53\%)>0.05\sim0.002\text{ mm}(12.21\%)>0.25\sim0.05\text{ mm}(11.71\%)>$ 原土(9.30%)。受高 Cd 干扰,2 种大

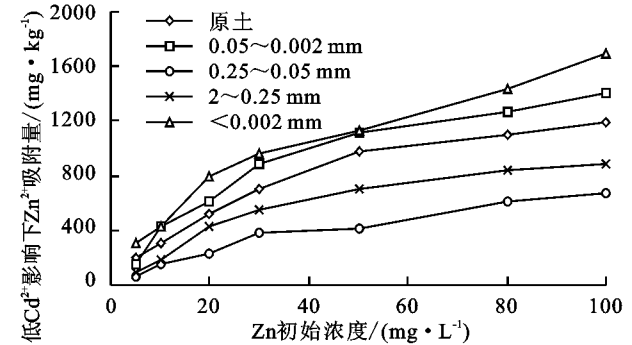


图 2 高、低 Cd 浓度影响下原土及微团聚体对 Zn 竞争吸附影响

2.2.2 共存处理下,原土及微团聚体等温吸附 Cd 特性 Cd 的等温吸附结果显示,原土及微团聚体在 Cd 与高、低 Zn 共存时最大吸附量同比下降 65.30~359.72 mg/kg。Cd 与高 Zn 共存时同比单一状况最大吸附量降幅达到 11.40%~41.24%。2 组对比降幅最大分别为 $<0.002\text{ mm}$ 和 $0.05\sim0.002\text{ mm}$ 粒径。随 Zn 浓度增加,2 种大粒径之间及原土和 $0.05\sim0.002\text{ mm}$ 粒径间的吸附差异逐渐减小。Zn、Cd 均达到最大浓度对整体吸附 Zn 能力的抑制作用最强烈(图 3)。由于土壤对 Zn 的亲和力优于 Cd,且两者进入土体后前者以稳定的铁锰

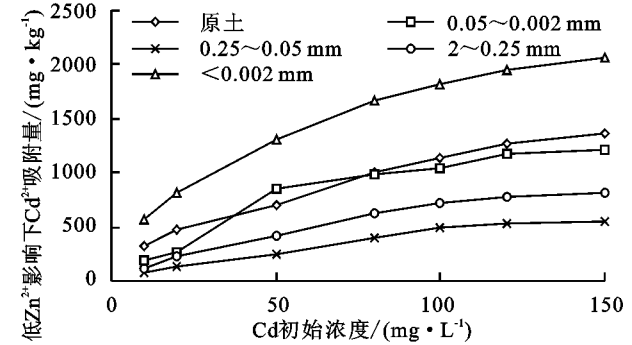
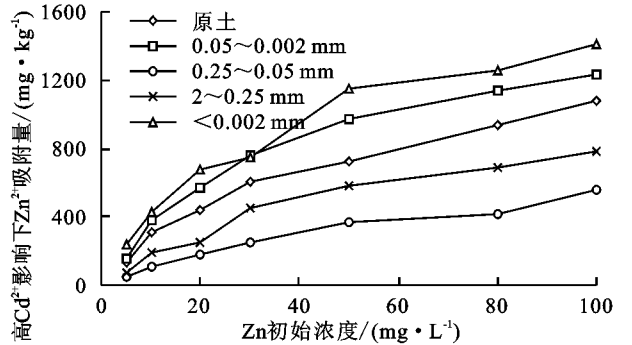


图 3 高、低 Zn 浓度影响下原土及微团聚体对 Cd 竞争吸附影响

粒径在 Zn 处于低浓度时增速放缓,2 种小粒径对不同浓度 Zn 的吸附均受到明显抑制,且吸附饱和平衡点随之前移(图 2)。孟昭福等^[20]研究表明,共存体系中阳离子吸附弱化程度与竞争性离子浓度比及土壤本底容量有关。高 Cd 条件下受质量作用定律影响,又因小粒径富集能力强且 Zn、Cd 介质点位部分重叠, Cd^{2+} 通过竞争效应占据大量吸附位导致小粒径对 Zn 的固持量下降。冯璞阳等^[21]和宫春艳等^[22]研究表明,Cd 导致物理吸附松散附着物(非专性吸附附着物)与背景电解质 Na^+ 产生多元交互作用并转化为游离态、而后与 Cl^- 络合产生沉淀物,是导致高 Cd 干扰下,大、小粒径微团聚体对低浓度 Zn 的固持增速均呈下降趋势的原因。说明区域 Cd 的过量摄入将进一步加剧低 Zn 土壤中 Zn 元素的流失,影响根系对茶树的营养供给,降低应对生物毒害作用的能力。



结合态和后者则以活跃的游离态为主^[23],加之胶体络合 Zn 能构成紧密的圈内配位体,而被固定的 Cd 交换性较好、易溶解^[3]。是 Cd 的迁移活性随 Zn^{2+} 强度增加而提升的重要原因。结合共存处理下,土壤对 Zn 的吸附特性可知,区域土壤中 Zn、Cd 间存在明显相互影响的拮抗效应。而 Zn 的竞争能力强于 Cd,导致土壤整体对 Cd 的固持大幅下降间接激化 Cd 的释放潜力和毒害作用。表明竞争体系下,区域土壤中 Zn、Cd 的迁移状态更加复杂,可能对茶树发育造成营养供给缺失或 Zn、Cd 双重毒害的影响。

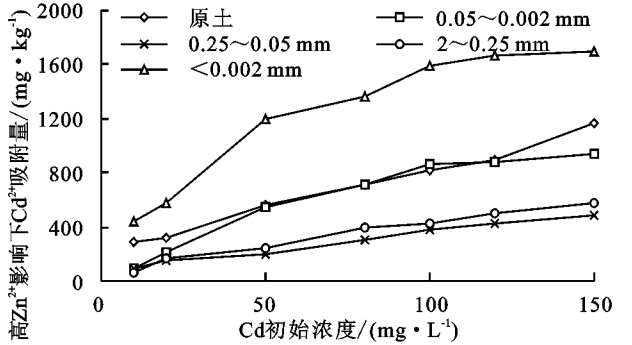


图 3 高、低 Zn 浓度影响下原土及微团聚体对 Cd 竞争吸附影响

表 3 共存处理 Zn、Cd 吸附过程拟合

等温 吸附方程	参数	原土		0.05~0.002 mm		0.25~0.05 mm		2~0.25 mm		<0.002 mm	
		Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd
Langmuir 方程	Q_m	1427.5	1737.3	1528.2	1620.8	964.0	1047.7	1182.8	1216.1	1711.3	2126.3
	K_F	0.029	0.011	0.044	0.011	0.012	0.006	0.021	0.006	0.047	0.032
	R^2	0.980	0.913	0.995	0.986	0.956	0.974	0.983	0.984	0.975	0.982
	$1/n$	0.521	0.562	0.457	0.631	0.667	0.663	0.583	0.696	0.443	0.497
Freundlich 方程	K_L	103.8	67.4	165.5	44.8	25.8	18.0	57.7	18.1	201.3	226.2
	R^2	0.987	0.965	0.967	0.957	0.972	0.980	0.965	0.989	0.972	0.963

共存处理下,高浓度竞争性阳离子(Zn:100 mg/L,Cd:150 mg/L)干扰引起原有吸附机制发生局部改变造成 Zn、Cd 拟合度不同程度下降,Langmuir、Freundlich 方程中 Q_m 与 n 分别代表土壤对阳离子的潜在吸附量和结合度, $1/n$ 越接近于 1 时结合度越弱, Q_m 排序与原土及微团聚体的吸附能力排序一致, $1/n$ 与之刚好相反。相对于单一条件下 Q_m 和 n 均出现不同程度下降(表 3),表明与单一状态相比,共存时 Cd 在土壤中的潜在滞留与积累量依然高于 Zn,但 Cd^{2+} 的结合度并不如 Zn^{2+} 使其被固持后易发生迁移,活化程度更高^[23]。

2.3 柠檬酸对不同粒径土壤等温竞争吸附 Zn、Cd 特性影响

2.3.1 柠檬酸作用下共存体系中不同粒径土壤等温吸附 Zn、Cd 特性 Zn、Cd 共存在 0.1(低),1(中),10(高) mmol/L 柠檬酸影响下的吸附过程结果表明,除 2~0.25 mm 粒径外,1 mmol/L 内随浓度升高 Zn 吸附量均小幅上涨。至 10 mmol/L 后水平出现分化。对微量(5 mg/L)Zn 积累过程,原土、<0.002 mm、0.25~0.05 mm 持续增大、2~0.25 mm 继续减小、0.05~0.002 mm 呈先增大后减小的“峰形”曲线变化。Zn 为 100 mg/L 时,总体吸附顺序完全随粒径减小而增大,原土及 0.25~0.05 mm 粒径吸附过程呈非单一增减走势。不同浓度柠檬酸作用下,Cd 吸附量具有随粒径减小而增大趋势,原土及微团聚体对 Cd(10 mg/L)的最小吸附量在柠檬酸催化下均处于增加状态。原土及 2 种大粒径的 Cd^{2+} (150 mg/L)最大吸附量表现为先增加后减少的“峰形”趋势。2 种小粒径随柠檬酸浓度增加而大幅上涨。高浓度柠檬酸令原土及大、小粒径之间 Cd 吸附能力差异在共存体系下扩大(表 4、表 5)。

由于柠檬酸是富含多种含氧功能团的三元活性有机酸,低浓度时可直接与胶体少量形成键桥扩充吸附位,络合游离态阳离子附着在表面。但浓度过高时固—液体系中残留柠檬酸能令土壤对阳离子产生负吸附在溶液中络合形成沉淀物^[24]。共存体系下 Zn、Cd 间还具有拮抗效应,中、低浓度柠檬酸弱化该效应促进吸附,高浓度柠檬酸则该增强效应加速阳离子解吸。不同粒径承载力不同,因此出现随柠檬酸浓度增加吸附量不断下降或呈“峰形”变化现象。<0.002

mm 由于吸附能及结合度较强,对 Zn、Cd 及柠檬酸的承载能力都明显优于大粒径,能将柠檬酸和 Zn、Cd 牢固吸附后形成 S(吸附位)—M(金属离子)—L(有机基团)配合物并不易解络^[25],因此能够随柠檬酸浓度增加对 Zn、Cd 的吸附水平持续提升。

2.3.2 不同浓度柠檬酸对 Zn、Cd 吸附特性影响 Zn 为 5 mg/L 和 100 mg/L,Cd 为 10 mg/L 和 150 mg/L 时,柠檬酸作用下两者最小、最大吸附量分别为 Zn: 116.60~336.62 mg/L,709.91~1 984.85 mg/L;Cd: 133.49~445.38 mg/L,781.39~1 914.22 mg/L。结果表明,Zn、Cd 在单一及共存条件下,原土及微团聚体对 Cd 的总体吸附量高于 Zn。而加入柠檬酸后,由于 Zn 在竞争体系中的浓度均低于 Cd,因此 Cd 的总体吸附水平低于 Zn。表明柠檬酸局部改变 Zn、Cd 竞争吸附机制和拮抗效应,造成微团聚体结合功能呈弹性变化并加剧彼此分异^[26]。同时,土壤(除 2~0.25 mm)对 Zn、Cd 的吸附能力在柠檬酸处于 0.1~1 mmol/L 浓度内递增,随浓度继续升高出现对 2 种小粒径微团聚体积累增强、对大粒径促进局部释放的双重作用,表明高浓度柠檬酸具有淋洗功能可对过量 Zn、Cd 加以清除,降低土壤复合污染风险。中、低浓度可以促进土壤对 Zn 的固持,保证茶树微量元素供给的持续有效性。根据研究区土壤团粒结构的分布及含量加以调控,具备一定土壤治理与修复效果。

加入柠檬酸后(10 mmol/L),Zn、Cd 的拟合度持续下降。说明加入柠檬酸后共存体系下 Zn、Cd 的吸附过程更加复杂。Langmuir 和 Freundlich 方程中的反映 K_F 和 K_L 的吸附选择性和亲和力。2 种参数值基本按土壤及微团聚体的吸附顺序递减且除<0.002 mm 外 Zn 均远高于 Cd,表明土壤对 Zn 的吸附指向性强于 Cd,可能因土壤有机质及游离氧化铁等组分当中的 Zn 的专性吸附点位多于 Cd,加入柠檬酸后差距进一步扩大。同时,在单一、共存及加入柠檬酸 3 种条件下,<0.002 mm 粒径的各项拟合参数几乎为极值(表 6),表明该粒径对 Zn、Cd 的富集能力极佳,对 2 种重金属具有很强的承载力和吸持稳定性并有效锁持在土壤结构中,大大降低其进入茶树根系可能性。而此现象除与自身比表面大的优势外,还与有机质、游离氧化铁和 CEC 等组分含量有关^[10]。

表 4 共存处理加入不同浓度柠檬酸 Cd 干扰 Zn 最小、最大吸附量

土壤粒径	Cd 干扰 Zn 最小吸附量/(mg·kg ⁻¹)			Cd 干扰下 Zn 最大吸附量/(mg·kg ⁻¹)		
	0.1 mmol/L	1 mmol/L	10 mmol/L	0.1 mmol/L	1 mmol/L	10 mmol/L
	柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸
原土	106.54	146.35	188.68↑	1111.66	1266.73	1091.31~
2~0.25 mm	116.60	94.26	75.31↓	907.70	876.54	704.00↓
0.25~0.05 mm	69.64	80.55	130.62↑	693.57	709.91	612.50~
0.05~0.002 mm	196.74	228.73	167.59~	1262.20	1343.08	1290.22~
<0.002 mm	264.34	308.47	336.22↑	1508.65	1714.57	1984.85↑

注:↑,↓,~分别代表 0.1,1,10 mol/L 柠檬酸作用下,吸附量递增、递减、无增后减峰形变化趋势。下同。

表 5 共存处理加入不同浓度柠檬酸 Zn 干扰下 Cd 最小、最大吸附量

土壤粒径	Cd 干扰 Zn 最小吸附量/(mg·kg ⁻¹)			Cd 干扰下 Zn 最大吸附量/(mg·kg ⁻¹)		
	0.1 mmol/L	1 mmol/L	10 mmol/L	0.1 mmol/L	1 mmol/L	10 mmol/L
	柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸	柠檬酸
原土	197.10	249.76	277.53↑	1181.46	1325.50	1261.26~
2~0.25 mm	93.20	104.64	133.49↑	702.79	813.75	609.00~
0.25~0.05 mm	82.60	110.29	195.74↑	622.00	781.39	768.87~
0.05~0.002 mm	138.07	205.31	280.02↑	978.75	1130.46	1271.49↑
<0.002 mm	372.49	425.38	445.38↑	1634.00	1829.13	1914.22↑

表 6 共存处理加入柠檬酸 Zn、Cd 吸附过程拟合结果

等温 吸附方程	参数	原土		0.05~0.002 mm		0.25~0.05 mm		2~0.25 mm		<0.002 mm	
		Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd
Langmuir 方程	Q_m	1414.9	1910.8	1689.7	1821.6	812.7	1072.1	1013.1	885.0	2609.3	2746.7
	K_F	0.029	0.013	0.035	0.016	0.033	0.016	0.026	0.015	0.048	0.050
	R^2	0.964	0.978	0.986	0.980	0.985	0.932	0.954	0.959	0.952	0.978
	$1/n$	0.506	0.568	0.477	0.535	0.572	0.519	0.547	0.544	0.457	0.445
Freundlich 方程	K_L	109.7	87.5	164.5	93.6	75.4	58.6	62.7	43.9	209.4	328.1
	R^2	0.996	0.981	0.974	0.992	0.977	0.972	0.960	0.979	0.989	0.970

2.4 不同条件下原土等温吸附 Zn、Cd 热力学参数及与基本组分关系

2.4.1 原土及微团聚体等温吸附 Zn、Cd 热力学参数 吸附热(ΔH°)、吉布斯自由能参数(ΔG°)及标准熵(ΔS°)是和判断等温吸附过程发生及能量转化的重要参考,基于 Zn、Cd 不同条件下吸附水平结果对比,选择相对稳定的原土及<0.002 mm 粒径研究。结果表明, ΔH° 和 $\Delta S^\circ>0$, $\Delta G^\circ<0$ (图 4),不同条件下 Zn、Cd 等温吸附均为自发吸热过程。该过程可加快胶体负电荷与 Zn、Cd 间交换频率。一方面,随吸附体系由单一向复杂转化,2 种粒径的 Zn、Cd 的 ΔG° 、

ΔH° 大致呈递增而 ΔS° 呈递减趋势。表明多元竞争体系下吸附行为能量反应在不断增加,但土壤胶体表面的反应生成物减少承载力下降。阳离子间的点位竞争及柠檬酸自身络合作用促使溶液中 Zn、Cd 浓度增加。进而与土壤结合离子反应生成物急剧减少^[27],该变化体现能量在不同处理下的转移状况对吸附效果具有一定指向性。另一方面,Zn 的 ΔS° 值整体大于 Cd,<0.002 mm 粒径 ΔS° 值整体大幅高于原土。表明在吸附行为中 Zn 更具吸附亲和力容易被优先吸附,而<0.002 mm 对阳离子结合稳定性更强。

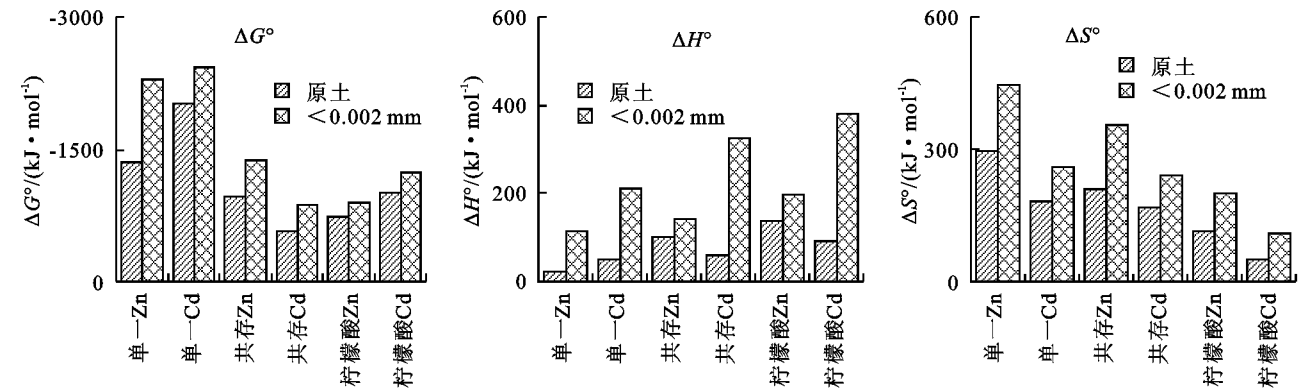


图 4 不同条件下热力学参数 ΔG° 、 ΔH° 、 ΔS° 分布

2.4.2 原土及微团聚体最大吸附量与基本性质线性回归分析 采用线性回归性分析不同粒径土壤在 Zn、Cd 单一和共存(竞争性阳离子浓度 Zn:100 mg/L;Cd:150 mg/L)及加入柠檬酸(10 mmol/L)状态下最大吸附量与有机质、游离氧化铁和 CEC 关系(3 种参数见表 1),原土及微团聚体对 Zn、Cd 最大吸附量分别为:单一 Zn 为 867.7~2 024 mg/kg,Cd 为 770.43~2 390.63 mg/kg;共存 Zn 为 558.2~1 416 mg/kg,Cd 为 491.6~1 701.1 mg/kg;加入柠檬酸 Zn 为 612.5~1 984.2 mg/kg,Cd 为 768.8~1 914.8 mg/kg。结果表明,最大吸附量与有机质、游离氧化铁、CEC 均呈正相关关系,3 个变量因子的 R^2 处于 Zn:0.891 7~0.983 5;Cd:0.556 2~0.938 6。不同条件下 Zn、Cd 最大吸附量均与有机质相关性最强、游离

氧化铁及 CEC 区别不大(表 7)。随单一到复合体系 Zn、Cd 同最大吸附量相关性成明显下降趋势。说明一方面不同粒径土壤最大吸附量均随有机质、游离氧化铁、CEC 含量增加而增加,有机质是本研究中控制土壤吸附重金属能力关键组分,可作为衡量区域土壤结构环境容量的重要参考指标。而共存体系及加入柠檬酸后,该控制功能急剧下降,与土壤物理化学吸附机制的转变以及高浓度有机酸对组分的溶解及络合有关。另一方面,不同粒径土壤本底吸附水平差异源于比表面积和组分含量及其它原因悬殊共同引起,富集并非由团粒组合及粒径单独决定。因此,控制研究区 Zn、Cd 须从提高土壤有机质及游离氧化铁等组分含量结合外源调节机制进行辅助以优化土壤对重金属的耐受性,达到降低复合污染潜在风险的目的。

表 7 Zn、Cd 最大吸附量与基本性质相关性

类型	变量	R^2 (Zn)	线性方程(Zn)	R^2 (Cd)	线性方程(Cd)
单一处理	有机质	0.9835	$y=56.279x+543.81$	0.9386	$y=93.64x+232.3$
	游离氧化铁	0.9512	$y=53.337x+693.18$	0.8453	$y=82.85x+54.81$
	CEC	0.9379	$y=71.875x+734.28$	0.8794	$y=101.5x+189.1$
共存处理	有机质	0.9295	$y=49.566x+56.707$	0.8096	$y=65.80x-296.9$
	游离氧化铁	0.8917	$y=45.262x+182.91$	0.6180	$y=53.60x-10.44$
	CEC	0.9004	$y=54.666x+267.53$	0.5848	$y=62.67x-117.9$
加入	有机质	0.9447	$y=80.930x-404.47$	0.7923	$y=63.67x-81.25$
有机酸	游离氧化铁	0.8732	$y=63.693x-11.184$	0.5562	$y=49.74x-234.9$
共存处理	CEC	0.8391	$y=85.470x-8.546$	0.7148	$y=67.77x-223.0$

3 结 论

(1) Zn、Cd 的等温吸附向小粒径微团聚体富集,以多层专性吸附为主要吸附方式并随离子浓度增加逐渐饱和,总体吸附效果 Cd 略优于 Zn。顺序为 Zn:($<0.002\text{ mm}>0.05\sim0.002\text{ mm}>\text{原土}>2\sim0.25\text{ mm}>0.25\sim0.05\text{ mm}$;Cd:($<0.002\text{ mm}>0.05\sim0.002\text{ mm}>\text{原土}>0.25\sim0.05\text{ mm}>2\sim0.25\text{ mm}$ 。等温吸附过程均为自发吸热反应。热力学方程拟合水平以 Freundlich 方程最佳。Zn、Cd 最大吸附量与有机质含量相关性最强。颗粒自身吸附行为受土壤团粒结构组合及组分分布控制。

(2) Zn、Cd 总体固持水平单一处理明显强于共存,Zn、Cd 间竞争吸附表现为:高 Cd(100 mg/L)抑制低 Zn(20 mg/L)吸附,加速土壤 Zn 流失影响有效性发挥。Zn 浓度增加迅速提升 Cd 交换移动能力,Cd 潜在活化风险加剧。

(3) 加入柠檬酸的共存处理中,除 $<0.002\text{ mm}$ 粒径对 Zn、Cd 吸附水平持续提升外。原土及其余粒径均介于单一及共存之间呈动态变化。 $0\sim0.1\text{ mmol/L}$ 强度利于增加 Zn、Cd 积累, $1\sim10\text{ mmol/L}$

强度逐渐加速 Zn、Cd 淋洗与迁移。不同浓度柠檬酸对土壤中 Zn、Cd 具有固持或释放的双重功能。可适度提高土壤对茶树微量元素供给持续性,并对 Zn、Cd 复合污染加以调控达到改善植茶土壤环境的目的。

参考文献:

[1] Molina M, Manquian-Cerda K, Escudey M. Sorption and selectivity sequences of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in single-and multi-component systems in a cultivated Chilean Mollisol[J]. Soil & Sediment Contamination, 2010, 19(4): 405-418.

[2] Moreira C S, Alleoni L R F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems[J]. Scientia Agricola, 2010, 67(3): 301-307.

[3] 王吉秀,祖艳群,李元. 镉锌交互作用及生态学效应研究进展[J]. 农业环境科学学报,2010,29(增刊 1):256-260.

[4] Péreznovó C, Fernándezcalviño D, Bermúdezcouso A, et al. Phosphorus effect on Zn adsorption-desorption kinetics in acid soils[J]. Chemosphere, 2011, 83(7): 1028-1034.

[5] 孟庆欢,梁成华,谢飞,等. 土壤微团聚体对镉吸附—解吸特性影响[J]. 水土保持学报,2013,27(6):231-236.

[6] 孟昭福,万丹,邓晶,等. Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 复合条件下 Cd^{2+} 在陕西 5 种土壤中的吸附[J]. 农业环境科学学报,2011,

- 30(1):71-77.
- [7] 王凯丽,徐绍辉,杨永亮,等.胶体存在时不同质地土壤对锌镉的吸附试验研究[J].土壤,2011,43(2):239-246.
- [8] Lair G J, Gerzabek M H, Haberhauer G, et al. Response of the sorption behavior of Cu, Cd, and Zn to different soil management[J]. Journal of Plant Nutrition & Soil Science, 2006, 169(1): 60-68.
- [9] 赵宽,周葆华,马万征,等.不同环境胁迫对根系分泌有机酸的影响研究进展[J].土壤,2016,48(2):235-240.
- [10] 易桂花,彭培好,倪师军.蒙顶山茶区土壤重金属环境质量及土壤 pH 值现状评价[J].地球与环境,2009,37(4):430-435.
- [11] Rehman H U, Aziz T, Farooq M, et al. Zinc nutrition in rice production systems: a review[J]. Plant and Soil, 2012, 361(1): 203-226.
- [12] 刘娣,刘爱红,王金花,等.缺锌苹果树有机酸与锌吸收分配的关系[J].中国农业科学,2010,43(16):3381-3391.
- [13] Bais H P, Weir T L, Perry L G, et al. The role of root exudates in rhizosphere interactions with plants and other organisms[J]. Plant Biology, 2006, 57(57): 233-66.
- [14] 林海涛,史衍玺.铅、镉胁迫对茶树根系分泌有机酸的影响[J].山东农业科学,2005(2):32-34.
- [15] 张甘霖.土壤调查实验室分析方法[M].北京:科学出版社,2012.
- [16] 朱波,汪涛,王艳强,等.锌、镉在紫色土中的竞争吸附[J].中国环境科学,2006,26(增刊1):73-77.
- [17] Fernández C D, Pérez N C, Bermúdez C A, et al. Batch and stirred flow reactor experiments on Zn sorption in Acid soils: Cu competition [J]. Geoderma, 2010, 159(3/4): 417-424.
- [18] 王晟强,郑子成,李廷轩.四川茶园土壤微团聚体组成及其分形特征[J].林业科学,2014,50(9):10-17.
- [19] 朱强,王素梅,胡红青,等.三峡库区消落带土壤对 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的吸附特征[J].环境化学,2013,32(8): 1456-1462.
- [20] 孟昭福,满楠,邓晶,等.几种土壤在单一 Zn 及 Cd、Cu 共存条件下对 Zn 的吸附[J].土壤通报,2012,43(2): 379-385.
- [21] 冯璞阳,刘娟娟,梁东丽,等.单一和复合溶液中 Cu^{2+} 对 3 种土壤 SeO_3^{2-} 吸附的影响[J].环境科学学报, 2015,35(8):2563-2572.
- [22] 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一解吸的影响[J].农业环境科学学报, 2008,27(6):2258-2264.
- [23] 王崇臣,刘阳春,王鹏,等.通惠河某段沉积物污染特征研究与评价[J].环境科学与技术,2011,34(7):186-190.
- [24] 林青,徐绍辉.土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展[J].土壤,2008,40(5):706-711.
- [25] 刘永红,马舒威,岳霞丽,等.土壤环境中的小分子有机酸及其环境效应[J].华中农业大学学报,2014,33(2): 133-138.
- [26] 许丹丹,许中坚,邱喜阳,等.重金属污染土壤的柠檬酸一皂素联合修复研究[J].水土保持学报,2013,27(6): 57-61.
- [27] 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.
- (上接第 321 页)
- [13] Vermang J, Demeyer V, Cornelis W M, et al. Aggregate stability and erosion response to antecedent water content of a loess soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73(3): 718-726.
- [14] 齐娜.重庆缙云山典型林地土壤抗剪特性及其影响因素研究[D].北京:北京林业大学,2010:1-92.
- [15] Bissonnais Y L, Arrouays D. Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility:I. Theory and methodology[J]. European Journal of Soil Science, 1996, 47(4): 425-437.
- [16] 王彬.土壤可蚀性动态变化机制与土壤可蚀性估算模型[D].陕西 杨凌:西北农林科技大学,2013:1-157.
- [17] 谢贤健,张继.巨桉人工林下土壤团聚体稳定性及分形特征[J].水土保持学报,2012,26(6):175-179.
- [18] Legout C, Leguedois S, Le B Y. Aggregate breakdown dynamics under rainfall compared with aggregate stability measurements[J]. European Journal of Soil Science, 2005, 56(2): 225-238.
- [19] 曾全超,董扬红,李鑫,等.基于 Le Bissonnais 法对黄土高原森林植被带土壤团聚体及土壤可蚀性特征研究[J].中国生态农业学报,2014,22(9):1093-1101.
- [20] 马仁明.降雨条件下鄂南几个红壤团聚体破碎特征及坡面侵蚀响应研究[D].武汉:华中农业大学,2015:1-143.
- [21] 郭伟,史志华,陈利顶,等.红壤表土团聚体粒径对坡面侵蚀过程的影响[J].生态学报,2007,27(6):2516-2522.
- [22] 郑莹莹.干湿交替对土壤氮素转化及生物学特性的影响[D].上海:东华大学,2013:1-76.