

向日葵根分泌物对黄壤吸附 Cd^{2+} 行为的影响

张道勇^{1,2}, 潘响亮^{1,2}, 黄承玲³

- (1. 中国科学院新疆生态与地理研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011;
- 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;
- 3. 贵州大学林学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 从 pH 的影响、等温吸附、吸附动力学和热动力学 4 个方面研究了向日葵根分泌物对黄壤吸附 Cd^{2+} 的行为的影响。随着 pH 的升高, 黄壤对 Cd^{2+} 的吸附量都升高, 而且在 pH 为 3~8 的范围内, 根分泌物的存在都减少了黄壤对 Cd^{2+} 的吸附。不论有否根分泌物存在, Langmuir 方程和 Freundlich 方程能满意地描述黄壤对 Cd^{2+} 的等温吸附行为, 黄壤对镉的吸附动力学符合拟二级速率方程, 是一个摘减的放热的自发反应。向日葵根分泌物的存在抑制了黄壤对镉的吸附容量和吸附速率, 并一定程度上降低了吸附过程的自发性。图 4, 表 3, 参 11。

关键词: 根分泌物; 镉; 黄壤; 吸附

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1001-0068 (2009) 04-0406-04

Effects of Root Exudates from *Helianthus annuus* on Adsorption of Cd^{2+} on Yellow Earth

ZHANG Dao-yong^{1,2}, PAN Xiang-liang^{1,2}, HUANG Cheng-ling³

- (1. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumuqi 830011, China;
- 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
- 3. Forestry College of Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The effects of root exudates from *Helianthus annuus* on Cd^{2+} adsorption to yellow earth were investigated in the present study. It was found that root exudates generally inhibited adsorption of Cd^{2+} onto yellow earth. Cd^{2+} adsorption capacity increased on increasing of solution pH and the presence of root exudates reduced Cd^{2+} adsorption capacity at pH 3-8. Cd^{2+} isothermal adsorption could be well represented with both Langmuir and Freundlich equations, and the adsorption kinetics with pseudo-second order equation. Cd^{2+} adsorption capacity to yellow earth is a spontaneous exothermic reaction. The presence of root exudates reduced the adsorption capacity and adsorption rate.

Key words: root exudates; Cadmium; yellow earth; adsorption.

镉是环境中普遍存在的有毒重金属, 是植物非必需的元素, 会通过农作物进入人体从而危害人体健康。贵州省是重金属矿产资源丰富的省区, 许多地区, 尤其是矿区及周边地区, 镉等重金属污染非常严重。据全国土壤重金属调查显示, 贵州土壤中镉最大值为 7.650 mg/kg, 平均值为 0.659 mg/kg, 已明显高于无公害蔬菜及水果的产地环境中镉的含量小于 0.3 mg/kg~0.6 mg/kg 的限量值要求^[1]。

土壤中镉的吸附过程直接影响镉在土壤中的形态转化、生物有效性和归宿。根分泌物是植物根区普遍存在的有机组分, 根分泌的有机酸作为有机配位体, 既与土壤固体表面进行相互作用, 又与土壤中各种重金属离子相互作用, 从而影响土壤中重金属的吸附, 并进而影响重金属向地下水环境、河流、湖泊等水体中的可迁移性以及

对农作物的生物有效性。因此研究根分泌物对土壤吸附重金属的影响具有重要的意义。然而, 目前关于根分泌物对土壤吸附重金属的影响的研究还相对有限。研究向日葵根分泌物对贵州常见土壤类型黄壤吸附镉的影响很有必要。

1 材料与方法

1.1 土壤

实验中的土壤采自贵阳市区南明河团坡桥段的河边绿化区内, 土质为黄壤, 其基本性状见表 1。

表 1 黄壤的基本理化性质

土壤类型	采样深度 cm	pH (水浸提)	CEC cmol/kg	有机质 g/kg	CaCO ₃ g/kg	全 Cd μg/kg
黄壤	0~30	7.29	17.34	26.53	0.078	0.004

收稿日期: 2008-07-28; 修回日期: 2009-02-19.

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目; 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (KZCX2-YW-335); 国家自然科学基金项目 (40673070).

第一作者简介: 张道勇 (1970-), 女, 湖北人, 副研究员, 从事受污染环境生物修复技术领域的研究工作.

1.2 根分泌物

将在市场上购买的向日葵种子播种于花盆中, 用珍珠岩为培养基质。将花盆放于人工气候箱中培养。温度设为 20℃, 光照时间设为 14 h, 湿度为 80%。充分供给种子发芽的水分。将长出真叶的向日葵幼苗用清水洗净根表面的珍珠岩, 再用去离子水冲洗根部 3 次。然后将根部完整、大小一致的幼苗每 100 株放入装有 2L 0.01mM 的 CaCl₂ 溶液的容器中。将容器置于光照环境中 6 h, 用充气泵向溶液中通气。6 h 后将已含有根分泌物的溶液通过 0.45μm 的滤膜抽滤后放入 4℃ 的冰箱冷藏保存。

1.3 吸附实验

等温吸附实验采用批量吸附实验: 分别称取 0.2g 黄壤置于 50 mL 离心管中, 加入一系列不同浓度的含 Cd²⁺ 的 0.005 mol/L NaNO₃ (作为支持电解质) 溶液 10mL, Cd²⁺ 浓度为 25mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L, 然后加入 10mL 已提取的根分泌物, 调节初始 pH 为 5.5。将离心管放入恒温气浴振荡箱中 5℃、10℃、15℃、25℃ 下分别振荡 4 h, 平衡后离心, 测定上清液中 Cd²⁺ 含量。

pH 对黄壤吸附 Cd²⁺ 的影响: 在同一个 Cd²⁺ 浓度下作 pH 的影响实验。Cd²⁺ 为 50mg/L, pH 分别调节为 3、4、5、6、7、8。将离心管放入恒温气浴振荡箱中 25℃ 下振荡 4 h, 测定平衡后的 pH, 离心, 测定上清液中的 Cd²⁺ 含量。

吸附动力学实验: 分别称取 1g 黄壤置于 250mL 锥形瓶, 加入 Cd²⁺ 为 50mg/L 的 0.005mol/L NaNO₃ 溶液 50mL, 加入 50mL 向日葵根分泌物, 调节 pH 为 5.5, 将锥形瓶放入振荡器中 25℃ 下振荡, 在 1min、5 min、10 min、15 min、30 min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min、210 min、240 min 取样 2 mL, 离心后测上清液中 Cd²⁺ 含量。

所有吸附实验另外以去离子水代替根分泌物作对照实验。

1.4 分析方法

土壤 pH 用 PHS-25B 型数字酸度计测定; 土壤 CEC 按照鲍士旦 (2000) 主编的《土壤农化分析》中的方法测定^[2]; 土壤有机质用重铬酸钾容量法 (稀释热法) 测定; 土壤中 CaCO₃ 测定采用中和滴定法测定; 溶液中 Cd²⁺ 浓度用 PE5100PC 原子吸收光谱仪测定; 根分泌物浓度用 TOC 仪测定。

1.5 数据分析

1.5.1 等温吸附。可以用多种吸附模型来描述固-液界面的吸附行为, 其中 Langmuir 模型和 Freundlich

模型是最常用的。Langmuir 模型是理论模型, 它假设吸附剂的表面是均匀的, 只有一类结合位点, 所吸附每个离子只占据一个吸附位点, 吸附剂对离子的吸附是单层吸附; Freundlich 模型是个经验模型, 它假设吸附剂表面存在多层结构, 不能预测表面是否吸附饱和。分别采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程对实验数据进行拟合。

Langmuir 方程: $C_e/Q_e = C_e/Q_m + Q_m/b$ (1)
 Q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_e 为 Cd 平衡浓度, mg/L; Q_m 为最大吸附量, mg/g; b 为吸附剂对于吸附质的亲和力, 也称吸附能或吸附强度, 可反映吸附过程吸附热大小。

Freundlich 方程: $\lg Q_e = \lg C_e/n + \lg K$ (2)
 Q_e 为平衡吸附量, mg/g; C_e 为 Cd 平衡浓度, mg/L; $1/n$ 为吸附指数, $1/n$ 在 0.1~0.5 之间表示吸附易进行, $1/n > 2$ 表示吸附难进行, 即 $1/n$ 越小, 表示吸附越易进行; K 为吸附系数。

1.5.2 吸附热动力学。热动力学参数可用来判断吸附过程是自发的还是非自发的、是吸热的还是放热的。应用 Langmuir 方程参数和吉布斯方程研究了根分泌物对黄壤吸附 Cd²⁺ 的热动力学的影响。因为 Langmuir 方程中的 b 可以反映吸附热的大小, 所以可以通过吉布斯方程来表示温度对吸附能 b 的影响。吉布斯方程:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

由 (1) 和 (2) 得

$$\ln b = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (5)$$

ΔG° 为吸附的标准自由能改变量, kJ/mol; ΔH° 为标准吸附热, KJ/mol; ΔS° 为吸附的标准熵变值, J/K; R 为气体摩尔常数, J/mol·K, 为 8.314 J/mol·K; T 为绝对温度, K; b 为平衡吸附常数。 $\Delta H^\circ > 0$, 表示吸附的热效应为吸热反应。 $\Delta S^\circ > 0$ 表示吸附过程中熵增。 $\Delta G^\circ < 0$, 说明吸附过程为自发反应。 $|\Delta G^\circ|$ 、 Q_m 、 b 有相同的变化趋势, 即表观自由能负值越大, 说明 Cd²⁺ 与土壤或矿物结合的强度 b 越大, 反应越易进行; 同时 Q_m 越大。反之亦然。

1.5.3 吸附动力学。吸附动力学可以用来描述重金属离子在土壤表面的吸附速率。在许多情况, 二次速率方程可以满意地描述吸附动力学。因此应用拟二级速率方程对黄壤吸附 Cd²⁺ 的动力学数据进行拟合。

$$t/Q_t = 1/KQ_e^2 + t/Q_e \quad (6)$$

t 为取样的时间, min; Q_t 为 t 时的吸附量, mg/g; Q_e 为平衡吸附量, mg/g; K 为速率常数。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 条件下向日葵根分泌物对黄壤吸附 Cd^{2+} 的影响

在 pH 为 3~8 的范围内, 不论是否存在根分泌物, 黄壤的镉吸附量随 pH 的升高而升高, 但是根分泌物的存在都减少了黄壤对 Cd^{2+} 的吸附 (图 1), 减少的幅度为 15%~30%。pH 对重金属形态转化影响的机理与镉形态有关, 化学形态不同机理也不相同。体系 pH 的升高, 土壤中的黏土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加, 因而对重金属离子的吸附力加强, 致使溶液中重金属离子的浓度降低。另外, pH 的升高会导致 $Cd(OH)_2$ 沉淀的机会增大, 致使其在溶液中的浓度降低。

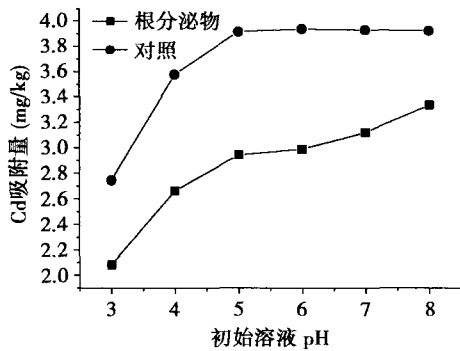


图 1 不同 pH 下黄壤对镉吸附量的变化

2.2 向日葵根分泌物对黄壤吸附 Cd^{2+} 动力学的影响

图 2 表明向日葵根分泌物的存在明显影响黄壤

对 Cd^{2+} 的吸附动力学。应用二级速率可以满意地描述黄壤吸附 Cd^{2+} 动力学 ($R^2 > 0.990$, $P < 0.001$)。根分泌物的存在, 明显抑制了黄壤对 Cd^{2+} 的吸附速率。没有根分泌物存在时, 黄壤对 Cd^{2+} 的吸附速率常数是 0.472, 当存在根分泌物时, 其吸附速率常数下降到 0.039。最终黄壤对 Cd^{2+} 平衡吸附量从 2.91mg/g 下降到 2.85mg/g。

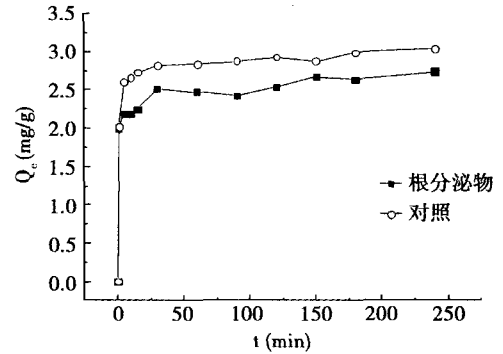
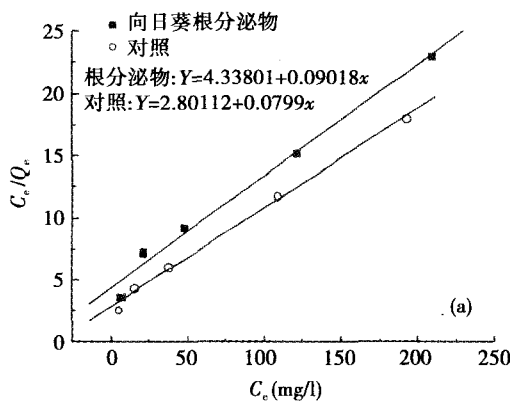


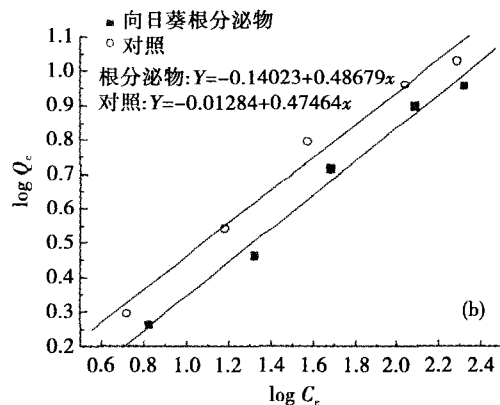
图 2 黄壤对镉的吸附动力学

2.3 向日葵根分泌物对黄壤等温吸附 Cd^{2+} 的影响

图 3 表明 Langmuir 方程和 Freundlich 方程都可以用来描述黄壤对 Cd^{2+} 的等温吸附行为 ($R^2 > 0.990$, $P < 0.001$)。表 2 列出了黄壤在有根分泌物存在时其吸附 Cd^{2+} 的等温吸附参数。无根分泌物存在时 b 值大于根分泌物存在时的, 可见根分泌物的存在削弱了黄壤对 Cd^{2+} 的吸附强度, 吸附容量从 12.5mg/g 下降到了 11.1mg/g。从 Freundlich 方程拟合的来看, 对照组的 $1/n$ 小于有根分泌物存在的, 而对照组的吸附系数 k 大于根分泌物存在时的, 说明根分泌物的存在使黄壤易吸附 Cd^{2+} 的难度增加。



(a) Langmuir 方程拟合



(b) Freundlich 方程拟合

图 3 根分泌物对黄壤等温吸附镉的影响

表 2 黄壤等温吸附方程拟合曲线参数和相关系数

方程	Langmuir			Freundlich		
	Q _m	b	r	1/n	k	r
根分泌物	11.11	2.56	0.993	0.487	0.724	0.993
对照	12.5	4.46	0.998	0.474	0.97	0.991

注：* P_{0.001} = 0.951, n = 5。

上面的结果可看出，土壤中加入根分泌物后，降低了对镉的吸附，这个结论与前人的一研究结果一致^[3-6]，其原因被认为是根分泌物中的有机酸抑制了土壤对重金属的吸附。这种吸附机制有：①有机配体与重金属离子竞争吸附点位；②有机配体与

重金属离子发生配合反应形成水溶性配合物，提高了重金属离子的移动性；③有机配体与重金属形成配合物的化合价低于原有金属离子的化合价，甚至带有负电荷，从而减少了带负电的吸附载体对重金属离子的吸附。④有机配体的存在抑制了重金属离子的水解，减少了重金属离子水解成羟基金属离子而被吸附的数量^[7-8]。然而，也有一些相反的报道，即有机酸的增加有助于提高土壤对镉的吸附^[9]，可见，根分泌物的加入是促进还是抑制土壤及矿物对镉的吸附很大程度上受所选植物的种类、土壤的类型、重金属离子的种类和浓度以及相互作用的环境条件的影响^[10-13]。

表 3 黄壤对镉的吸附容量和热力学特征参数 (1)

温度	5℃		10℃		15℃		25℃	
	Q _m (mg/g)	b	Q _m (mg/g)	b	Q _m (mg/g)	b	Q _m (mg/g)	b
根分泌物	9.26	1.83	9.09	1.51	8.33	1.14	8.06	0.98
对照	10	2.12	9.43	1.84	9.09	1.84	8.47	0.98

2.4 向日葵根分泌物对黄壤吸附 Cd²⁺ 的热力学的影响

不同温度条件下向日葵根分泌物对黄壤吸附 Cd²⁺ 的影响可由 Langmuir 方程拟合，得到最大平衡吸附量 Q_m 和平衡吸附系数 b (表 3)，若不考虑温度对 ΔH° 和 ΔS° 的影响，则 ln b 与 1/T 近似线性关系。将 ln b 与 1/T 作图得图 4，r_{对照} = 0.999，r_{根分泌物} = 0.967，P < 0.01，呈非常显著相关。通过 Gibbs 公式计算出 ΔG°、ΔH° 和 ΔS° 从而了解黄壤对 Cd²⁺ 吸附的机理。

从表 3 看出，随着温度的升高，黄壤对 Cd²⁺ 的最大平衡吸附量减小，平衡吸附系数降低。同一

个温度下，Q_{m(对照)} > Q_{m(根分泌物)}，b_{对照} > b_{根分泌物}，说明向日葵根分泌物削弱黄壤对镉的吸附。图 4 (a) 可以看出，在没有根分泌物存在时，ΔG° < 0，说明黄壤对镉的吸附是自发生反应；|ΔG°| 随温度的升高而减小，说明温度越高，反应越难进行。当存在根分泌物时，所有的 ΔG° 都比对照值更偏向正，而且吸附温度为 25℃ 时，ΔG° > 0，说明根分泌物的存在使吸附反应的自发生程度降低。不论有否根分泌物存在，ΔH° < 0，ΔS° < 0，表示黄壤对 Cd²⁺ 是一个熵减的放热反应，所以温度升高，对 Cd²⁺ 的吸附量反而减少。根据表，用 ΔH° 的数值，可以估计出这种吸附反应主要依靠的键力

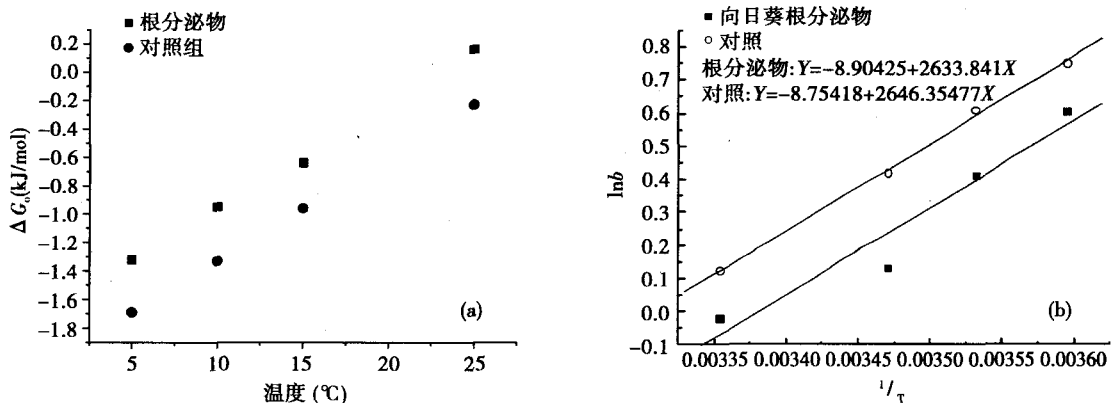


图 4 (a) 不同温度下针铁矿吸附 Cd²⁺ 的自由能；(b) ln b 与 1/T 的线性关系

- 2001 (18): 4-9.
- [7] 矫江, 祖世亨. 黑龙江省主要气象灾害对粮食产量的影响及减灾对策 [J]. 自然灾害学报, 1994, 3 (3): 79-84.
- [8] 鞠笑生, 杨贤为, 陈丽娟, 等. 我国单站旱涝指标确定和区域旱涝级别划分的研究 [J]. 应用气象学报, 1997, 8 (1): 27-32.
- [9] 叶瑾琳, 王绍武. 近百年全球降水变化 [A]. 85-913 项目课题论文编委会. 气候变化规律及其数值模拟研究论文 [C]. 北京: 气象出版社, 1996.
- [10] 王韶华, 王丹, 刘祥臻. 三江平原水旱灾害分析及综合治理 [J]. 北京工业大学学报, 2003, 29 (4): 457-461.
- [11] QUQN Bin, ZHU He-jian, CHEN Song-lin, et al. Land Suitability Assessment and Land Use Change in Fujian Province, China [J]. *Pedosphere*, 2007, 17 (4): 493-504.
- [12] 陈健飞, 刘卫民. FUZZY 综合评判在土地适宜性评价中的应用 [J]. 资源科学, 1999, 21 (4): 71-74.
- [13] 朱青, 李如海, 王黎明, 等. 江苏省沿江地区农用地资源质量评价研究 [J]. 长江流域资源与环境, 2005, 14 (2): 188-192.
- [14] 刘忠秀, 谢爱良. 区域多目标土地适宜性评价研究——以临沂市为例 [J]. 水土保持研究, 2007, 14 (4): 123-128.
- [15] 徐建华. 现代地理学中的数学方法 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004, 224-230.
- [16] 孙霞, 文启凯, 尹林克, 等. 层次分析法在塔里木河下游退耕适宜性评价中的应用 [J]. 干旱区资源与环境, 2004, 18 (6): 72-75.
- [17] 伍世代. GIS 支持的福清市多目标土地适宜性评价 [J]. 福建师范大学学报, 2000, 16 (3): 87-96.
- [18] 刘红玉, 吕宪国. 三江平原湿地景观生态制图分类系统研究 [J]. 地理科学, 1999, 19 (5): 432-436.

(上接第 409 页)

类型。根分泌物处理的黄壤的 ΔH° 为 -21.9 kJ/mol, 对照处理的黄壤的 ΔH° 为 -22 kJ/mol, 可以推断其对 Cd^{2+} 的主要吸附机理可能是氢键力和偶极间力。

参考文献:

- [1] 张莉, 周康. 贵州省土壤重金属污染现状与对策 [J]. 贵州农业科学, 2005, 33 (5): 114-115.
- [2] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [3] Elliott H A, C M Denny. Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands [J]. *J. Environ. Qual*, 1982, 11: 658-662.
- [4] Cubin K G, J J steet. Adsorption of cadmium on soil constituents in the presence of complexity ligands [J]. *Environ. Qual*, 1981, 10: 225-228.
- [5] Marschner H. Mineral nutrition of higher plants [M]. London: Academic Press, 1995.
- [6] McBride M B. Reactions controlling heavy metal solubility in soil, *Advance in soil* [J]. *Advance Sci*, 1989, 10: 1-56.
- [7] 刘华良. 有机酸对土壤吸附重金属铜镉的影响 [D]. 武汉: 华中农业大学, 1999.
- [8] 高彦征. 湖北省几种土壤中重金属 Cd (Cu) 的形态与解吸 [D]. 武汉: 华中农业大学, 1999.
- [9] 张桂银. 有机酸对土壤与矿物吸附—解吸镉的影响机制 [D]. 武汉: 华中农业大学, 1998.
- [10] 周代华. 铁铝氧化物表面重金属铜离子的吸附—解吸机理—兼论天然有机配体的影响 [D]. 武汉: 华中农业大学, 1996.
- [11] Harter R D R, R Naidu. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils [J]. *Adv. Agron*, 1995, 55: 219-264.