

熟污泥改性黄土对镉的吸附解吸特征^①

陈 竞, 武文飞, 赵一莎, 南忠仁*, 王胜利, 王厚成

(兰州大学资源环境学院, 兰州 730000)

摘要: 使用序批实验方法, 研究熟污泥改性黄土对镉(Cd)的吸附解吸特征。结果表明: Cd 初始添加浓度大于 20 mg/L, 供试改性黄土对 Cd 的吸附等温线发生显著变化; Freundlich 型吸附等温式是描述供试改性黄土对 Cd 吸附过程的最佳模型。各土样对 Cd 的解吸量与吸附量的关系可以用幂函数很好地描述。随着土样中熟污泥含量的增加, Cd 的吸附固定作用增强。有机质成分是影响供试土样 Cd 固定能力最大的因素。

关键词: 熟污泥; 黄土; 镉; 吸附; 解吸

中图分类号: X131.3

黄土是一种风成沉积土, 分布广泛, 大部分分布在北半球的中纬度($32^{\circ}\sim62^{\circ}$)干旱半干旱地带^[1]。黄土高原是我国水土流失最为严重的地区, 主要是因为黄土缺乏地表植被的保护^[2]。当前黄土高原地区进行的植被恢复, 缺乏科学的规划来指导实践, 存在很大的无序性和盲目性^[3]。在土壤贫瘠的黄土高原, 土壤养分是制约植被生长和土地生产力的重要因素^[4]。研究发现, 堆肥处理可钝化城市污泥中重金属的有效性, 降低其土地利用中重金属的污染风险^[5]。堆肥后的污泥相关产品可以增加土壤有机质、改善土壤物理性质、提高土壤保水能力和土壤团粒结构稳定性, 是一种良好的土壤结构改良剂^[6]。由此, 利用污泥对黄土改性是以期可达到改善黄土肥力的有力措施。但是, 污泥农用也存在一定的环境风险, 主要由于污泥中含有多种重金属, 在污泥改良的土样中种植的植物的重金属含量也会相应提高, 这将会对生态安全和人类健康造成严重威胁^[7]。因此, 研究污泥改性黄土对重金属的吸附与解吸特征, 有助于了解重金属的迁移转化, 为黄土的改性以及土壤的修复提供科学依据。目前, 一些对干旱区灰钙土、绿洲灌漠土等土壤植物系统重金属的迁移转化研究已取得较多成果^[8-11], 但利用熟污泥改性黄土的研究则未见报道。本研究即拟通过吸附-解吸实验, 探求兰州市七里河区污水处理厂的城市污泥熟化后与黄土均匀混合的土壤样品对

Cd 的吸附-解吸特征以及其对 Cd 的缓冲固定能力, 以了解熟污泥改性黄土对 Cd 的容纳能力, 为改良干旱黄土耕作区及污泥资源化土地利用提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

黄土样品采自兰州市榆中县郊区, 采样深度为 10~50 cm。土样呈碱性, 有机质含量较低。黄土样品经自然风干, 将其中植物残体剔除, 磨碎过 2 mm 尼龙筛后储存备用。污泥取自兰州市七里河污水处理厂, 该厂主要处理兰州市城市生活污水和降雨污水。熟污泥样品制备: 将采集的污泥与粉碎后的玉米秸秆以 8:1 的质量比混合均匀, 好氧堆肥 15 天后取出, 自然风干, 磨碎过 2 mm 尼龙筛后储存备用。在黄土样品中施加不同量的熟污泥并搅拌均匀, 使得熟污泥质量分数分别为 0、10%、20%、30%、40%、100%, 并记为 T0、T10、T20、T30、T40、T100 土样。供试土样的主要理化性质见表 1。

1.2 试验方法

等温吸附试验: 以 0.01 mol/L NaNO₃ 为支持电解质, 分别配制浓度为 1、5、10、20、50、100 mg/L 的 Cd 溶液, 并用 NaOH 或 HNO₃ 调节 pH 至 5.0。分别称取 1.000 0 g(精确至±0.000 5 g)供试土样置

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC 51178209、NSFC 91025015)和兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(lzujbky-2014-279)资助。

* 通讯作者(nanzhongren@lzu.edu.cn)

作者简介: 陈竞(1990—), 女, 浙江义乌人, 硕士研究生, 研究方向为重金属污染过程与生态修复。E-mail: chen_j08@lzu.edu.cn

表 1 供试土样主要理化性质
Table 1 Physical-chemical characteristics of tested soils

土样编号	pH	电导率(μS/cm)	有机质(g/kg)	Cd(mg/kg)
T0	8.63	443	19.27	0.12
T10	8.25	1 132	25.93	0.37
T20	7.99	1 649	46.59	0.55
T30	7.89	2 374	64.02	0.64
T40	7.81	2 765	67.38	0.81
T100	7.28	>3 999	81.62	1.85

于 6 只 100 ml 聚乙烯离心管中，加入 50.00 ml 上述不同浓度的 Cd 溶液，振荡 24 h(25 °C, 200 r/min)，离心 10 min(4 000 r/min)，用定量滤纸过滤上清液，测定其 Cd 浓度。

等温解吸试验：将上述等温吸附试验离心后的供试样品加入 50 ml 0.2 mol/L NH₄Ac，振荡 24 h(25 °C, 200 r/min)，离心 10 min(4 000 r/min)，用定量滤纸过滤上清液并测定其 Cd 浓度。

以上试验均重复 3 次。

1.3 分析测试

土壤理化指标的分析采用土壤农化常规分析方法^[12]。Cd 含量用原子吸收光谱仪(Thermo Fisher, SOLAAR M6)测定。试验所用试剂均为优级纯，所用器皿在使用前均用 10% 硝酸浸泡 24 h 后依次用自来水和去离子水洗涤至净。

1.4 数据处理

实验所得数据全部采用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 19.0 进行分析、作图等。

2 结果与讨论

2.1 供试土样对 Cd 的吸附特性

随着 Cd 的平衡浓度的增加，各土样的吸附等温线呈现出相似的变化趋势，对 Cd 的吸附量均随着平衡溶液中 Cd 浓度的增加而增加，但增加速率渐趋缓慢。当 Cd 的初始添加浓度为 1~20 mg/L 时，

各土样对 Cd 的吸附等温线接近重合，并随着平衡浓度的增加呈直线上升的趋势；Cd 的初始添加浓度为 20~100 mg/L 时，各土样对 Cd 的吸附等温线分散开来，并随着平衡浓度的增加变得增长变慢，最终趋近于直线。同时发现，T0 土样的吸附等温线位于大部分土样等温线的下方，这说明纯黄土(T0 土样)对 Cd 的吸附量要小于大部分添加了熟污泥的土样的吸附量。熟污泥的添加可以增强黄土对 Cd 的吸附能力。

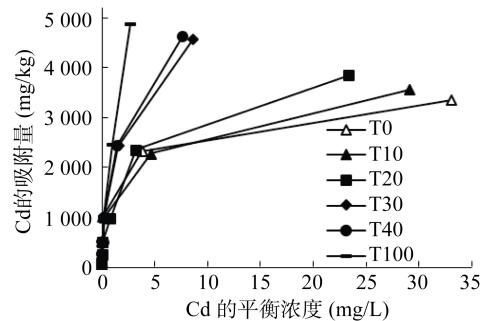


图 1 供试土样对 Cd 的吸附等温线
Fig. 1 Adsorption isotherms of Cd in soil samples

为了更好地描述各土样对 Cd 的吸附过程，得到其对 Cd 吸附量和 Cd 平衡浓度之间的关系，本研究建立了吸附等温线方程。选用 Freundlich 型和 Langmuir 型吸附等温线方程对观测数据进行拟合^[13]，有关常数列于表 2。从相关系数来看，除了 T10 与

表 2 供试土样对 Cd 吸附的 Freundlich 和 Langmuir 方程参数
Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich models for Cd in soil samples

土样	Freundlich 型($\lg Q = \lg K_1 + (1/n)\lg C$)				Langmuir 型($C/Q = C/Q_m + K_2/Q_m$)			
	K_1	$1/n$	r	N	Q_m	K_2	r	N
T0	1 178.42	0.407 8	0.871	18	-769.23	-0.154	0.851	18
T10	968.05	0.506	0.908	18	-833.33	-0.333	0.952	18
T20	1 001.84	0.540 3	0.943	18	-1 428.57	-0.571	0.958	18
T30	1 659.97	0.625 8	0.905	18	-1 428.57	-0.571	0.802	18
T40	1 728.22	0.643 9	0.944	18	-2 473.59	-0.286	0.879	18
T100	2 849.71	0.695 5	0.952	18	-909.01	-0.182	0.925	18

注： Q 为供试土样对 Cd 的吸附量(mg/kg)； Q_m 为最大吸附量(mg/kg)； C 为平衡溶液中的 Cd 浓度(mg/L)； n 、 K_1 和 K_2 为吸附常数； r 为相关系数； N 为样本个数。

T20 土样, 其余土样对 Cd 的吸附过程利用 Freundlich 型吸附等温线方程拟合较 Langmuir 型为佳。但是, Langmuir 型方程计算得出的最大吸附量为负值, 这与实验情境下对 Cd 吸附的描述实际情况不符, 表明 Langmuir 型吸附等温线方程并不适合实验条件下描述 Cd 在试供土样中的等温吸附行为。陈苏等^[14]的研究结果也表明, 由 Langmuir 型吸附等温线方程模拟根际和非根际土壤对 Cd 的吸附计算得出的结果与实际情况不符合。因此, Freundlich 型吸附等温线方程是描述试供土样对 Cd 的吸附过程的最佳模型。

2.2 供试土样对 Cd 的解吸特性

本研究选用 NH₄Ac 作解吸剂。各土样 Cd 的解吸量与吸附量之间的关系见图 2。

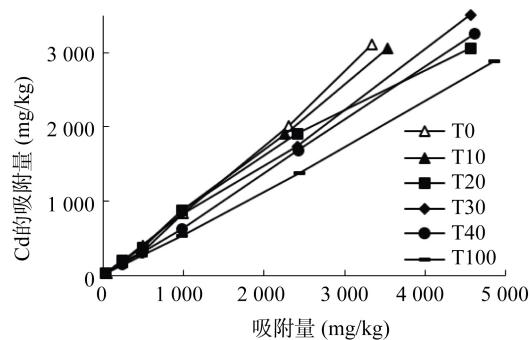


图 2 供试土样 Cd 的解吸量与吸附量的关系
Fig. 2 Relationship between adsorption and desorption of Cd in soil samples

表 3 供试土样 Cd 解吸量与吸附量关系的模拟方程

Table 3 Simulation equations of relationship between desorption and adsorption of Cd in soil samples

土样	拟合方程	R ²	N	P
T0	$Y = 0.6231X^{1.0439}$	0.9997	18	<0.001
T10	$Y = 0.5120X^{1.0637}$	0.9998	18	<0.001
T20	$Y = 0.6543X^{1.0167}$	0.9998	18	<0.001
T30	$Y = 0.4054X^{1.0721}$	0.9994	18	<0.001
T40	$Y = 0.3857X^{1.0727}$	0.9999	18	<0.001
T100	$Y = 0.3760X^{1.0525}$	0.9999	18	<0.001

注: Y 为 Cd 的解吸量(mg/kg); X 为解吸前 Cd 的吸附量(mg/kg); R² 为决定系数; N 为样本个数; P 为显著性水平。

3 讨论

本研究供试熟污泥改性黄土对 Cd 的吸附量差异较大, 但其对 Cd 的吸附量均随着平衡溶液中 Cd 浓度的增加而增加, 而增加速率渐趋缓慢。这可能是因为 Cd 在各土样上存在多个吸附位点, 且吸附位点逐步被饱和^[15]。供试熟污泥改性黄土对 Cd 的吸附等温线在 Cd 的初始添加浓度大于 20 mg/L 后, 吸附量差距变大, 主要是由于在低浓度的条件下, 土样

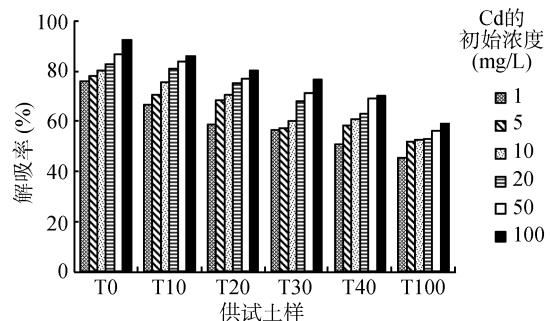


图 3 供试土样对 Cd 的解吸率
Fig. 3 Desorption rates of Cd in soil samples

总体而言, 随着 Cd 初始浓度的升高, 各土样 Cd 解吸量均持续增加, 解吸率持续增大, 但增加的速率整体上是在下降。从图 2 可以看出, 各土样 Cd 的解吸量随着污泥中 Cd 吸附量的增加而增加。T0 土样曲线位于最上方, T100 土样曲线位于最下方, 说明纯黄土(T0 土样)的解吸量是所有土样中最高的, 纯污泥的解吸量是最小的。同时, 从图 3 可以看出, 同一初始浓度下的解吸率随着土样中熟污泥含量的增加而呈降低趋势, 因此, 熟污泥含量越高的土样解吸能力越弱。

土样中重金属的解吸过程与吸附行为密切相关, 为了定量地了解各土样对重金属解吸量与解吸前吸附量的关系, 对各土样的 Cd 解吸量和吸附量进行不同函数类型拟合和筛选(表 3), 结果表明幂函数是描述各土样 Cd 解吸量与吸附量关系的最佳函数($P < 0.001$)。

的吸附点位较多, 大部分的 Cd 被吸附, 这时土样对 Cd 的吸附量主要与加入的 Cd 初始浓度有关, 与土样本身的物理化学性质关系不大, 此时的吸附以专性吸附为主^[16], 随着初始加入浓度的增大, 专性吸附位点逐渐被饱和, 非专性吸附增加, 不同土样的非专性吸附位点差别显著, 导致吸附量差距较大^[17]。

利用 Freundlich 型和 Langmuir 型吸附等温线方程对测试数据进行拟合, 发现 Freundlich 型吸附等温线方程拟合较 Langmuir 型为佳, 这与宋正国等^[18]在

不同比例钾钙锌共存条件下对土壤 Cd 吸附特征用 Freundlich 吸附等温方程拟合效果最佳的研究结果类似。许多学者认为 , 溶质和吸附剂表面脱落溶剂分子的数量与吸附束缚力的强弱有关 , $1/n$ 值可以作为吸附亲和力的指标^[19]。因此 , Freundlich 方程中的 $1/n$ 值越大 , 则表示土壤对重金属离子吸附作用的亲和力强度越大^[20]。而 K_1 值可大致反映土壤对重金属吸附进行的程度^[21] , 即 K_1 值越大 , 表示吸附进行的程度越大。表 1 表明 , 纯黄土的 $1/n$ 值最小 , 而 K_1 值处于中间水平 , 这说明纯黄土较其他土样对 Cd 的亲和力弱 , 但对 Cd 吸附进行的程度却处于一般水平 , 因此 , 各土样对 Cd 亲和力和对 Cd 吸附进行的程度之间并非是简单的正相关关系。随着熟污泥含量的增加 , $1/n$ 值呈现递增趋势 , 说明熟污泥的添加 , 可以增强土样对 Cd 的吸附能力。原因可能是由于熟污泥的添加 , 土样中有机质含量升高 , 土样对 Cd 的吸附以有机胶体吸附为主 , Cd 主要通过氢键或静电力与有机胶体结合。

土壤表面 Cd 的解吸具有重要的生态学意义和环境学意义 , 因为解吸量可以表征在一定条件下对地下水、土壤生物、以及植物吸收 Cd 的潜在风险程度^[22]。很多研究表明 , NH_4Ac 较之 NaNO_3 或 CaCl_2 解吸重金属的量和植物吸收重金属的量有更好的相关性^[23] , 因而本研究选用 NH_4Ac 作为解吸剂。从图 2 可以看出 , 各土样对 Cd 的解吸量随着土样中 Cd 吸附量的增加而增加。各土样对 Cd 解吸量和吸附量关系的最佳函数为向上弯曲的幂函数 , 说明在低吸附量区域 , Cd 可能占据着高能量吸附点位 , 并且以专性吸附为主 , NH_4Ac 很难将其置换下来。当达到一定饱和度后 , 专性吸附点位逐渐减少 , 以非专性吸附为主 , 因此被土样吸附的重金属稳定性降低 , 易于解吸 , 解吸量也随之增加。

各土样的解吸率随着 Cd 初始浓度的升高而均持续增大 , 但增加的速率整体呈下降趋势。纯黄土吸附的 Cd 大部分被解吸 , 而熟污泥改性黄土只有一半的 Cd 被解吸 , 未解吸的 Cd 可能和污泥上的高能位结合而不被解吸 , 这部分 Cd 对植物可能没有生物有效性。随着土样中熟污泥含量的升高 , 解吸率不断降低 , 这可能是由于供试土样的 pH 、电导率、有机质等性质的差异 , 熟污泥含量越高的土样 , 有机质含量越高 , 电导率越大 , 但 pH 越低。土样中有机质含量越高 , 吸附易形成土壤有机质-金属络合物 , 稳定性高 , 不易被解吸。王胜利等^[24] 对高有机质和碳酸盐含量的灌漠土上的 Cu 的研究亦发现 Cu 的解吸率低于红壤。

由于熟污泥含量越高的土样对 Cd 的吸附能力越大 , Cd 的解吸能力越弱 , 那么 , 随着熟污泥含量越高土样对 Cd 的吸附固定作用就越强。对比 6 种供试土样的理化性质 , 本研究发现各土样对固定作用影响最大的是有机质含量。施入土壤中的有机质能够在土壤微生物的作用下形成土壤腐殖质 , 它们和土壤中的黏土矿物、氧化物等无机颗粒相结合形成有机胶体和有机-无机复合胶体 , 由此增加了土壤的表面积和表面活性 , 使得土壤对重金属的吸附能力随有机质的增加而增加^[25]。但是 , 固定作用与 pH 呈现显著负相关关系 , 这说明随着各土样 pH 的降低 , 各土样对 Cd 的吸附固定能力逐渐增强。一般认为 , 土壤体系中重金属吸附量与 pH 为正相关关系^[26]。本研究结果与之相反 , 这可能是由于虽然各土样的 pH 降低 , 但是各土样的有机质含量上升 ; 并且有机质对吸附固定作用的贡献大于 pH 的贡献。因此 , 各土样的固定作用随着熟污泥含量升高仍然呈上升趋势。土壤电导率反映了土壤中盐分的情况^[27]。本研究发现固定作用与土壤电导率呈显著正相关。这说明 , 土样中盐分的增加有助于增强土样对 Cd 的固定能力。而土壤电导率与有机质含量二者的关系密切 , 并呈显著正相关。可能是土样中熟污泥含量的增加导致了土壤的电导率增加。因此 , 随着各土样中熟污泥含量的增加 , 有机质对各土样固定 Cd 的能力的促进作用远远大于 pH 对各土样固定 Cd 的削弱作用 , 并且有机质成为对供试土样固定 Cd 的能力贡献最大的土壤成分。总之 , 利用熟污泥改性黄土不仅可以增加黄土中有机质和植物营养元素的含量 , 还可以增强黄土对 Cd 的固定能力和对 Cd 污染的缓冲能力 , 同时降低土壤 Cd 污染对地下水和植物造成二次危害的风险。

4 结论

- 1) 熟污泥改性黄土对 Cd 的吸附量随着 Cd 的初始浓度的增加而增加。并且 , 在初始浓度小于 20 mg/L 时 , 吸附量急剧上升 ; 在大于 20 mg/L 时 , 吸附量增加速率渐趋缓慢。Freundlich 型吸附等温式是描述供试土样对 Cd 的吸附过程的最佳模型。

- 2) 供试土样对 Cd 的解吸量随着吸附量的增加而增加。各土样 Cd 的解吸量与吸附量之间的关系可用指数函数可以很好地描述出来。同一初始浓度下各土样对 Cd 的解吸率随着土样中熟污泥含量的增加而呈降低趋势。各土样对 Cd 的解吸率随着初始浓度的增大而增大。

- 3) 随着黄土中熟污泥含量的增加 , Cd 的吸附固

定作用增强。有机质成分是对试供土样固定 Cd 能力影响最大的因素。

参考文献 :

- [1] 张宗祜. 中国黄土[M]. 石家庄: 河北教育出版社, 2003
- [2] Wang YQ, Shao Ma, Liu ZP. Large-scale spatial variability of dried soil layers and related factors across the entire Loess Plateau of China[J]. Geoderma, 2010, 159(1/2): 99–108
- [3] 邵明安. 黄土高原水蚀风蚀交错带小流域植被恢复的水土环境效应研究[D]. 北京: 中国科学院, 2009
- [4] 曾觉廷. 区域土壤[M]. 重庆: 西南农业大学出版社, 1980: 75–80
- [5] 高定, 郑国砥, 陈同斌, 刘斌, 岳波, 杜伟. 堆肥处理对排水污泥中重金属的钝化作用[J]. 中国给水排水, 2007, 23(4): 7–10
- [6] 赵莉, 李艳霞, 陈同斌, 刘树庆. 城市污泥堆肥在冷季型草皮专用复合肥生产中的应用[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(5): 501–503
- [7] 陈同斌, 黄启飞, 高定, 郑玉琪, 吴吉夫. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J]. 环境科学学报, 2003, 23(5): 561–569
- [8] 王胜利, 武文飞, 南忠仁, 廖琴, 周婷, 刘姣, 晋王强, 赵翠翠, 王兵. 绿洲区土壤镍的吸附解吸特性[J]. 干旱区研究, 2010, 27(6): 825–831
- [9] 王胜利, 南忠仁, 赵转军, 胡小娜, 黄璜, 晋王强, 赵翠翠, 刘姣, 范登耀. 干旱区绿洲灌漠土和灰钙土 Cu, Ni 的吸附解吸特征[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2009, 45(5): 23–27
- [10] 陈同斌, 陈志军. 水溶性有机质对土壤中 Cd 吸附的影响[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2): 183–186
- [11] 余国营, 吴燕玉. 土壤环境中重金属元素的相互作用及其对吸附特性的影响[J]. 环境化学, 1997, 16(2): 30–46
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000
- [13] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 121–122
- [14] 陈苏, 孙铁珩, 孙丽娜, 晁雷, 杨春璐. Cd²⁺, Pb²⁺在根际和非根际土壤中的吸附-解吸行为[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 843–851
- [15] Liao M. Effects of organic acids on adsorption of cadmium onto kaolinite, goethite, and bayerite[J]. Pedosphere, 2006, 16(2): 185–191
- [16] 史明, 胡林潮, 黄兆琴, 代静玉. 热辐射影响下土壤对铜离子的吸附性能[J]. 江苏农业科学, 2011, 39(4): 475–477
- [17] 林玉锁. Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程应用于土壤吸附锌的比较[J]. 土壤, 1994, 26(5): 269–272
- [18] 宋正国, 徐明岗, 刘平, 孙楠, 丁永祯, 唐世荣. 不同比例钾钙锌共存对土壤镉吸附的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1284–1290
- [19] 张增强, 张一平, 朱兆华. 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
- [20] 林玉锁, 薛家骅. 由 Freundlich 方程探讨锌在石灰性土壤中的吸附机制和迁移规律[J]. 土壤学报, 1991, 28(4): 390–395
- [21] 隋红建. 土壤离子吸持机理模型及其应用[J]. 土壤学进展, 1995, 23(1): 27–31
- [22] 乔冬梅, 齐学斌, 庞鸿宾, 樊涛, 赵志娟, 樊向阳, 李平. 不同 pH 值条件下重金属 Pb²⁺的吸附解吸研究[J]. 土壤通报, 2011, 42(1): 39–42
- [23] 胡小娜, 南忠仁, 王胜利, 黄璜, 胡志远. 干旱区绿洲灌漠土 Cu, Zn 和 Pb 的吸附解吸特征[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2183–2188
- [24] 王胜利, 周婷, 南忠仁, 廖琴, 武文飞, 刘姣, 晋王强, 赵翠翠, 王斌. 干旱区绿洲灌漠土对铜的吸附解吸特性研究[J]. 土壤, 2011, 43(1): 81–88
- [25] 李玉萍. 徐州和苏州土壤中铅铜锌镉的吸附解吸特性研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2007
- [26] 王胜利. 干旱区绿洲灌漠土重金属吸附-解吸机理及其应用研究[D]. 甘肃兰州: 兰州大学, 2008
- [27] 吴月茹, 王维真, 王海兵, 张智慧. 采用新电导率指标分析土壤盐分变化规律[J]. 土壤学报, 2011, 48(4): 869–973

Sorption and Desorption of Cadmium in Loess Improved by Composted Sludge

CHEN Jing, WU Wen-fei, ZHAO Yi-sha, NAN Zhong-ren*, WANG Sheng-li, WANG Hou-cheng

(College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Laboratory batch experiments were conducted to study the sorption and desorption of cadmium (Cd) in loess improved by composted sludge. The results showed that there was significant difference in change rules of adsorption isotherm before and after 20 mg/L of the initial Cd concentration. Cd absorption behavior could be described by Freundlich equation and relation between adsorption and desorption of Cd could be described by exponential function. Stable adsorption capacity increased with the concentration of composted sludge in soil samples increased. The organic matter in soil samples has the greatest contribution to the stable ability of Cd.

Key words: Composted sludge; Loess; Cadmium; Sorption; Desorption