

# 镉离子在两性修饰红壤性水稻土中运移研究

杨海妮<sup>1</sup>, 邓 晶<sup>2</sup>, 孟昭福<sup>3</sup>, 杨 芳<sup>1</sup>

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学图书馆, 陕西 杨凌 712100; 3. 西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘 要:**以饱水土柱运移实验,用非反应性离子  $\text{Cl}^-$  作为对照,研究了  $\text{Cd}^{2+}$  在不同两性修饰剂修饰的红壤性水稻土土样中的运移、洗脱特征。目的通过  $\text{Cd}^{2+}$  的运移、洗脱参数及  $\text{Cd}^{2+}$  残留率的差异来评价两性修饰土对重金属污染防治的实用性。结果表明,应用平衡模型可以很好的拟合非反应性  $\text{Cl}^-$  在两性修饰红壤性水稻土中的运移,阻滞因子  $R$  值均小于 1 且呈现  $\text{CK}$  (红壤性水稻土原土)  $>$   $\text{AR}$  (十二烷基氨基酸修饰红壤性水稻土)  $>$   $\text{BS}$  (十二烷基甜菜碱修饰红壤性水稻土) 的顺序;非平衡模型能够很好地模拟  $\text{Cd}^{2+}$  在两性修饰红壤性水稻土中的穿透、洗脱曲线,单一、苯酚混合条件下  $\text{Cd}^{2+}$  运移的阻滞因子  $R$  的顺序均为  $\text{AR} > \text{BS} > \text{CK}$ ,单一条件下  $\text{Ca}^{2+}$  对  $\text{Cd}^{2+}$  洗脱的  $R$  值顺序为  $\text{AR} > \text{CK} > \text{BS}$ ;混合处理下为  $\text{AR} > \text{BS} > \text{CK}$ ,证实红壤性水稻土土样经两性修饰后确实具有增强土样持留重金属  $\text{Cd}^{2+}$  的能力和吸持的稳定性。苯酚的存在对  $\text{Cd}^{2+}$  在两性修饰土样中的运移有一定影响,同时还可增强两性修饰后土样中  $\text{Cd}^{2+}$  的稳定性。

**关键词:**两性修饰;红壤性水稻土;运移; $\text{Cd}^{2+}$

**中图分类号:**X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)04-1604-07

## Cadmium Ion Transport in Amphoteric Modified Red-earth-derived-paddy-soil

YANG Hai-ni<sup>1</sup>, DENG Jing<sup>2</sup>, MENG Zhao-fu<sup>3</sup>, YANG Fang<sup>1</sup>

(1. College of Natural Resource and Environment Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Library of Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 3. College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

**Abstract:** The organic modification is an important method to recover the soil polluted with heavy metals and organics. Compared with the non-reactive solute  $\text{Cl}^-$ , the transport and elution characteristics of reactive cadmium ion ( $\text{Cd}^{2+}$ ) in red-earth-derived-paddy-soil (RPS) modified with two amphoteric modifiers, N-dodecyl- $\beta$ -amino-propylacid (DAP) and dodecyl-dimethyl-betaine (DDB), were studied. The results showed that the equilibrium transport model can be used to simulate  $\text{Cl}^-$  transport breakthrough curve (BTC) in amphoteric modified RPS, the retardation factors  $R$  of  $\text{Cl}^-$  were smaller than 1 and were in order of  $\text{CK}$  (unmodified soil,  $R=0.5925$ )  $>$   $\text{AR}$  (soil modified with DAP,  $R=0.5049$ )  $>$   $\text{BS}$  (soil modified with DDB,  $R=0.3054$ ), indicated that  $\text{Cl}^-$  was repelled by soils due to soils' surface negative charge and its transport was affected by the changes of physical structure, surface charges and hydrophilicity-hydrophobicity of soil modified with different amphoteric modifiers; Non-equilibrium transport model was a better model to be used to simulate both the BTCs and elution curves of reactive solute  $\text{Cd}^{2+}$  in soils used, the retardation factors  $R$  of  $\text{Cd}^{2+}$  transport in both  $\text{Cd}^{2+}$  and phenol+ $\text{Cd}^{2+}$  treatments followed the order  $\text{AR}$  (10.39)  $>$   $\text{BS}$  (10.01)  $>$   $\text{CK}$  (7.778), while  $R$  of  $\text{Cd}^{2+}$  eluted by  $\text{Ca}^{2+}$  followed the order  $\text{AR}$  (14.43)  $>$   $\text{CK}$  (5.744)  $>$   $\text{BS}$  (3.21) in  $\text{Cd}^{2+}$  treatment and  $\text{AR}$  (24.14)  $>$   $\text{BS}$  (13.12)  $>$   $\text{CK}$  (5.367) in phenol+ $\text{Cd}^{2+}$  treatment. These results demonstrated that the amphoteric modification can enhance the retention ability and adsorption stability of  $\text{Cd}^{2+}$  in RPS. The major reason is the changes of surface charges of soil due to the modification of different amphoteric modifiers. Furthermore, phenol has a significant effect on  $\text{Cd}^{2+}$  transport and can reinforce adsorption stability of  $\text{Cd}^{2+}$  in amphoteric modified RPS.

**Keywords:** amphoteric modification; red-earth-derived-paddy-soil; transport; cadmium ion

镉是环境元素中毒性较强的元素之一,土壤中镉的污染不仅影响大气和水环境,同时也影响作物的产

量和品质,并且能通过食物链严重影响人类的健康<sup>[1]</sup>,因此研究重金属镉在土壤环境中的行为已成为目前研究热点之一。

国内外许多研究者<sup>[2-5]</sup>从化学修复的角度出发,采用阳离子型表面活性剂或不同类型修饰剂混用的方法对土壤或土壤粘粒矿物进行修饰改性,修饰后土壤表面由原来的亲水性变成疏水性,对有机污染物的吸

收稿日期:2008-01-24

基金项目:国家自然科学基金项目资助(40301021);西北农林科技大学青年学术骨干支持计划

作者简介:杨海妮(1977—),女,陕西兴平人,在读硕士研究生,主要从事土壤环境化学方面的研究。

通讯作者:孟昭福 E-mail: zfmeng1996@263.net

附能力提高,增强了对有机物的固定作用。但同时有研究<sup>[6,7]</sup>表明,阳离子型表面活性剂修饰后土壤在增加吸附有机物的同时,对阳离子型重金属的吸附能力却有所下降,使得重金属离子活性增加,对地下水危害增大。鉴于阳离子型修饰土无法达到对有机物和重金属两种污染物同时治理的弊端,孟昭福<sup>[8]</sup>首次运用两性表面修饰剂对土壤进行修饰,利用两性修饰剂的双亲性质以起到对土壤中有有机物和重金属同时吸附的作用,结果表明两性修饰剂(甜菜碱型两性修饰剂)修饰后土壤对镉离子、苯酚的吸附能力均显著提高,可同时达到固定土壤中有有机物和重金属污染物的目的。

土壤溶质运移是研究溶质在土壤中迁移转化的一种重要方法。目前人们对于土壤溶质运移的研究主要是通过两类模型来描述,即基于对流弥散方程(Convection Dispersion Equation, CDE)的确定性计算方法和基于传递函数模型(Transfer Function Model)的随机计算方法。Selim 等<sup>[9]</sup>和 Filius 等<sup>[10]</sup>运用 CDE 模型对重金属 Cd 的混合排水实验进行了数值模拟,王代长等<sup>[11]</sup>研究酸性土壤中镉离子的运移规律,结果均表明 CDE 模型中的非平衡模型能够很好地描绘镉离子的穿透曲线。目前对 Cd 运移的研究主要是在原始土壤中进行,而对于修饰后土壤尤其两性修饰剂修饰后土壤中 Cd 的运移规律的研究目前尚未见报道。

本文是在前期两性修饰剂修饰土吸附、解吸实验研究<sup>[8,12]</sup>的基础上,研究重金属 Cd<sup>2+</sup>在单一及与有机物苯酚混合处理下,在不同类型两性修饰红壤性水稻土中的运移和洗脱规律,评价不同类型两性修饰对重金属 Cd<sup>2+</sup>在红壤性水稻土中运移的影响,为两性修饰红壤性水稻土在土壤环境污染修复中的应用提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 两性修饰土制备

供试两性表面修饰剂为十二烷基甜菜碱(BS-12)(等电点为 pH=5.1~6.1),N-十二烷基氨基酸(AR-12)(等电点为 pH=4.0)<sup>[13]</sup>。

供试基本土样为红壤性水稻土,华南农业大学提供,采于广州市郊的稻田,采样深度为 0~20 cm。土样风干,过 1 mm 尼龙筛。土样 pH 为 5.95,CEC 为 92 mmol·kg<sup>-1</sup>,OM 为 26.36 g·kg<sup>-1</sup>,游离氧化铁为 13.5 g·kg<sup>-1</sup>。

修饰土样按土样 CEC 分别以湿法制备<sup>[8]</sup>。两性修饰土样的修饰比例均设为 100%(按土样 CEC)。为简

便起见,未修饰红壤性水稻土土样以 CK 表示,AS-12、BS-12 修饰红壤性水稻土土样分别以 AS 和 BS 表示。3 种供试土样的基本性质见表 1。

土样 pH 值以玻璃电极法测定(土水比为 1:2),密度用比重瓶法测定<sup>[14]</sup>。土壤孔隙度为填装后土柱中土壤的孔隙度,计算公式为土壤孔隙度=1-土柱容重/土样密度,本实验各土柱的容重相同,均为 1.23 g·cm<sup>-3</sup>。

表 1 土样的基本性质

Table 1 Basic parameters of the soils used

| 土壤                     | 土壤 | pH   | 密度/g·cm <sup>-3</sup> | 土壤孔隙度 |
|------------------------|----|------|-----------------------|-------|
| 红壤性水稻土原土(CK)           |    | 5.95 | 2.61                  | 0.53  |
| 100%BS-12 修饰红壤性水稻土(BS) |    | 6.61 | 3.56                  | 0.65  |
| 100%AS-12 修饰红壤性水稻土(AR) |    | 6.19 | 2.48                  | 0.50  |

### 1.2 实验装置及土柱填装

运移实验采用饱水土柱,实验中运移液压头均为 127 cm。

土柱为 PVC 塑料管制成的长 10 cm、直径 3 cm 的透明管。每只土柱均在下端正中央开一圆形出水孔。土柱中土样高度为 5.0 cm,土柱体积为 35.325 cm<sup>3</sup>。装土时,先在管中的最底层放置两张 200 目孔径尼龙网,装 1.5 cm 高的粗石英砂,再加 2.0 cm 高的细石英砂,土柱平均分 5 次进行装土,每次装 1.0 cm 高度左右,然后将土样推压平整,尽可能保证各试验土柱相同,并接近于天然土壤状态。上端装法同下端,石英砂用量减半,最后用带玻璃管的橡胶塞塞紧即可。上下两端的石英砂起反滤层作用,有利于运移液均匀流动,并可防止土壤颗粒漏出或随出流液流出而损失。

### 1.3 实验步骤及测定方法

本实验共设 6 个处理:红壤性水稻土原土(编号:A,B);100%BS-12 修饰土(编号:C,D);100%AR-12 修饰土(编号:E,F),每个处理重复 2 次。

实验首先用 0.005 mol·L<sup>-1</sup> 的 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 自下而上反向穿过所有土柱,排出土柱内的气泡,当土柱端口的溶液均匀流出且没有 Cl<sup>-</sup>(保证输入非反应性溶液前土柱内土样无 Cl<sup>-</sup>)时,换用非反应性溶液,即用 [0.025 mol·L<sup>-1</sup>CaCl<sub>2</sub>+0.005 mol·L<sup>-1</sup>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 自上而下正向穿过所有土柱,等时间间隔取样,测定出口 Cl<sup>-</sup>含量。当土柱出流液的 Cl<sup>-</sup>浓度与入流的 Cl<sup>-</sup>浓度相同时,换用反应性溶液,即 100 μg·mL<sup>-1</sup>Cd<sup>2+</sup>+0.005 mol·L<sup>-1</sup>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液分别穿过土柱 A、C、E,100 μg·mL<sup>-1</sup>Cd<sup>2+</sup>+100 μg·mL<sup>-1</sup>苯酚+0.005 mol·L<sup>-1</sup>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液

分别穿过土柱 B、D、F,同时测定出口  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。当  $\text{Cd}^{2+}$  浓度达到入流浓度并保持不变即完全穿透时换用  $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  作为运移液穿过所有土柱,洗脱土柱中的  $\text{Cd}^{2+}$ ,当土柱出口  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度为 0 时,本次实验结束,可得不同处理的穿透曲线(BTC)。

$\text{Cl}^-$ 测定采用硝酸银滴定法(摩尔法), $\text{Cd}^{2+}$ 的测定采用火焰原子吸收分光光度计(HITACHI Z-5000 型),塞曼效应校正背景吸收,以插入标准法进行分析质量控制。

#### 1.4 数据处理

本实验以对流-弥散方程(CDE)作为研究  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 在土柱中的运移模型,其控制方程的数学表达式为:

$$R\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}-v\frac{\partial C}{\partial t}$$

式中: $X$ 、 $t$ 分别为运移的距离(cm)和时间(h); $R$ 为阻滞因子; $C$ 为液相溶质浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ); $D$ 为扩散-弥散系数( $\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ); $v$ 是平均孔隙水流速( $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ ), $v=q/\varepsilon$ , $q$ 为单位时间通过单位面积的溶液量, $\varepsilon$ 为土壤孔隙度。

应用 CXTFIT2.1 软件<sup>[15]</sup>对实验所得穿透曲线进行拟合来反求运移参数:扩散-弥散系数  $D$  和阻滞因

子  $R$ ,通过比较参数之间的差异来比较  $\text{Cd}^{2+}$ 在修饰土样之间及原土中运移特征的差异。

运用 CurveExpert 1.3 软件求取  $\text{Cd}^{2+}$ 穿透、洗脱的曲线方程,通过对方程的积分求取吸附在土柱中的  $\text{Cd}^{2+}$ 的物质的量,同时可求出运用  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  洗脱掉的  $\text{Cd}^{2+}$ 的物质的量,二者之差为最终留在土柱中的  $\text{Cd}^{2+}$ 的物质的量,这种处理可以反映土样对  $\text{Cd}^{2+}$ 的吸持能力的稳定性,为选择最佳修饰剂提供依据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cl}^-$ 在供试土样中的穿透曲线(BTC)及拟合结果

$\text{Cl}^-$ 穿透曲线见图 1。固定溶液孔隙流速  $v$ (实验测定值),用 CXTFIT2.1 平衡模型(EM)拟合  $\text{Cl}^-$ 运移参数见表 2。

从图 1 可见, $\text{Cl}^-$ 在 BS 中的穿透曲线与  $\text{Cl}^-$ 在 CK、AR 中比较要明显偏左, $\text{Cl}^-$ 在 CK、BS、AR 土样中完全穿透时流出的孔隙体积数分别为 6.36、2.90、5.69,可见  $\text{Cl}^-$ 在 BS 中易于穿透,而  $\text{Cl}^-$ 在 AR 和 CK 土样的穿透曲线比较接近。

从图 1 同时可以看出, $\text{Cl}^-$ 拟合曲线与实测曲线

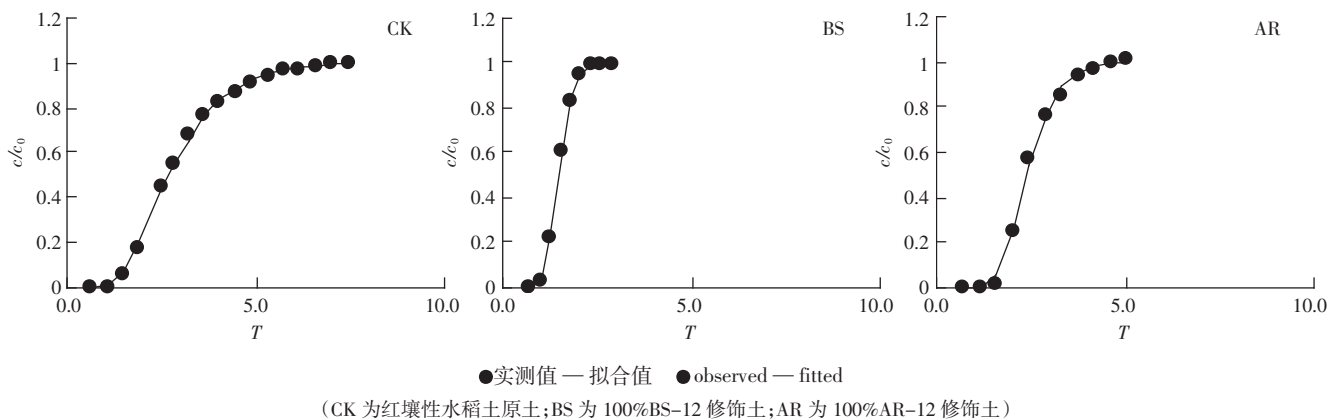


图 1  $\text{Cl}^-$ 穿透曲线(BTCs)

Figure 1 The breakthrough curves of  $\text{Cl}^-$

表 2 固定  $v$  值,用 EM 拟合  $\text{Cl}^-$ BTC 的  $D$  值和  $R$  值

Table 2 Transport parameters  $D$  and  $R$  for  $\text{Cl}^-$  BTCs fitted by EM model with  $v$  fixed

| 土样              | 土柱 | $v/\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ | $D/\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ | $R$                  | $T_{0.5}$         | $r^2$                 | SSQ     |
|-----------------|----|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|---------|
| 红壤性水稻土原土        | A  | 2.89 <sup>A</sup>               | 19.21 <sup>A</sup>                | 0.592 5 <sup>A</sup> | 2.85 <sup>A</sup> | 0.993 6 <sup>**</sup> | 0.013 0 |
| (CK)            | B  |                                 |                                   |                      |                   | 0.998 7 <sup>**</sup> | 0.003 0 |
| 100%BS-12 修饰红壤性 | C  | 0.35 <sup>B</sup>               | 0.32 <sup>B</sup>                 | 0.305 4 <sup>C</sup> | 1.45 <sup>C</sup> | 0.999 0 <sup>**</sup> | 0.000 8 |
| 水稻土(BS)         | D  |                                 |                                   |                      |                   | 0.999 2 <sup>**</sup> | 0.001 2 |
| 100%AR-12 修饰红壤性 | E  | 0.53 <sup>B</sup>               | 1.21 <sup>B</sup>                 | 0.504 9 <sup>B</sup> | 2.35 <sup>B</sup> | 0.996 2 <sup>**</sup> | 0.006 8 |
| 水稻土(AR)         | F  |                                 |                                   |                      |                   | 0.996 6 <sup>**</sup> | 0.006 2 |

注:表中同一列不同字母表示差异显著, $P<0.05$ ; \*\* 表示极显著相关, $P<0.01$ 。以下各表同。



吻合良好,表 2 中的决定系数  $r^2$  均接近于 1,均为极显著相关,拟合剩余平方和  $SSQ$  都很小,说明 CXTFIT2.1 的拟合结果是可靠的。平衡模型能很好地描述  $Cl^-$  在红壤性水稻土及其两性修饰土中的运移。

平均孔隙流速  $v$  与扩散-弥散系数  $D$  值在土壤溶质运移实验中常用来表征土壤物理结构<sup>[16]</sup>。对  $Cl^-$  运移的  $v$  和  $D$  进行相关分析,结果表明, $r^2$  为 1.000,达极显著水平, $v$  与  $D$  为良好的正相关关系,表现出二者变化的一致性。方差分析结果显示修饰后土壤的  $v$  和  $D$  值在 BS 和 AR 两修饰土样之间差异不显著,但是修饰土样与红壤性水稻土原土之间却差异显著,大小顺序为  $CK>AR>BS$ ,红壤性水稻土修饰后的扩散弥散系数和孔隙流速较之于原土均显著减小,说明与原土相比修饰土的结构发生了显著性的变化。表 1 显示,土柱的孔隙度变化顺序为  $BS>CK\approx AR$ ,与  $v$  和  $D$  值的变化顺序相反,因此造成上述  $v$  和  $D$  大小顺序的原因显然是修饰造成土壤团粒结构的变化导致的。有研究表明<sup>[17]</sup>  $D$  值较大的土壤孔隙弯曲度较大,红壤性水稻土原土的表面结构比较复杂,形状不规则,颗粒的切割阻挡作用明显,使流线相对于平均流速方向易于产生起伏,溶质的对流运动增大,同时表面结构复杂可能使流体质点的实际运动出现局部的优势流现象,因此红壤性水稻土原土的  $v$ 、 $D$  值偏大;修饰红壤性水稻土土样由于修饰比例采用 100%CEC,土壤颗粒表面被修饰剂所覆盖,土壤表面均一性和分散性较好,不易产生溶液的优势流,因而溶质的对流运动减小, $v$  和  $D$  值偏小。

表征溶质在介质中运移的另一个重要参数为阻滞因子  $R$ , $R$  可以用来反映溶质与土壤介质之间的反应性特征<sup>[16]</sup>。表 2 数据显示  $Cl^-$  运移的  $R$  值顺序为  $CK>AR>BS$ ,均小于 1,且差异显著。 $R$  小于 1 说明土样对  $Cl^-$  运移有排斥力,且  $R$  值越小,排斥力越大<sup>[18]</sup>。红壤性水稻土为可变电荷土壤, $Cl^-$  在土样中运移时会受到土样中正电荷的吸引力和负电荷的排斥力,以及土样亲水性和疏水性引发的对  $Cl^-$  吸引力的变化,当总排斥力大于总吸引力时, $Cl^-$  加速运移,反之则阻滞  $Cl^-$  运移。从本实验的结果可以看出,在 3 种土壤中  $Cl^-$  运移时受到的排斥力均大于吸引力,对于未修饰 CK 土样来说,显然这种排斥力主要来源于土壤表面的净负电荷,而土样修饰后对  $Cl^-$  的排斥明显增强,这是由于修饰剂的结构性质所造成的。一方面两性修饰剂在 pH 高于自身等电点的溶液中带负电,在 pH 低于自身等电点的溶液中带正电,在等电点附近为电中

性<sup>[13]</sup>。从表 1 中土壤 pH 值和二种修饰剂的等电点可以看出,修饰剂 BS-12 和 AR-12 均以阴离子形式存在,这样表面修饰剂通过疏水键形式结合在土壤表面上会造成土壤负电荷量的增加;另一方面,表面修饰剂均带有十二碳链烷基的疏水基,所以当修饰剂 BS-12 和 AR-12 通过电荷引力形式结合在土壤表面时,其疏水碳链会造成修饰土样疏水性的增加。由于负电性和疏水性的双重作用,修饰土样对于亲水性  $Cl^-$  运移的排斥力较之于 CK 土样增加较大。

对  $Cl^-$  的最终运移结果,本实验用  $T_{0.5}$  ( $Cl^-$  出流浓度达到入流浓度一半时流过土柱的孔隙体积数,即相对时间)来表征。从表 2 结果可见  $T_{0.5}$  的顺序为  $CK>AR>BS$ ,而且  $T_{0.5}$  与  $R$  之间为极显著正相关, $r^2$  为 0.998<sup>\*\*</sup>。该结果说明, $R$  值越大, $Cl^-$  在运移过程受到的排斥力越小,阻滞力越强,因此  $T_{0.5}$  越大,穿透所用时间越长。可见  $Cl^-$  在红壤性水稻土及其两性修饰土中的运移主要是受土壤表面化学性质的影响。

## 2.2 $Cd^{2+}$ 在不同修饰剂修饰红壤性水稻土中的穿透曲线

$Cd^{2+}$  穿透曲线见图 2。运用 CXTFIT2.1 软件的非平衡模型对  $Cd^{2+}$  的穿透曲线拟合的结果见表 3。图 2 为相同修饰比例不同修饰剂修饰红壤性水稻土中  $Cd^{2+}$  的穿透、洗脱曲线,峰值前为穿透部分,峰值后为置换洗脱部分。从图 2 中可以看出在  $Cd^{2+}$  单一及与苯酚混合处理下,修饰红壤性水稻土的  $Cd^{2+}$  流出曲线均比红壤性水稻土原土滞后,在与苯酚混合处理中,AR 土样中  $Cd^{2+}$  最大峰要明显偏右,说明修饰后红壤性水稻土对  $Cd^{2+}$  有一定的阻滞作用。

表 3 显示,无论是  $Cd^{2+}$  单一处理还是  $Cd^{2+}$  与苯酚混合处理, $Cd^{2+}$  运移的平均孔隙流速  $v$  均比  $Cl^-$  大,同时  $Cd^{2+}$  的  $v$  值符合  $CK>AR>BS$  的大小顺序,与  $Cl^-$  的大小顺序一致,说明反应性溶质  $Cd^{2+}$  运移时土壤结构变化不大。引起  $Cd^{2+}$  运移的平均孔隙流速增大的原因可能是由于离子强度增大,土壤胶体发生絮凝作用使土壤颗粒变大,导致孔隙体积增大,从而导致土壤水溶液流速增大。

反应性溶质运移时  $R$  值越大,说明介质对溶质的阻滞力越强,越不易穿透<sup>[16]</sup>。比较表 2、表 3 可见, $Cd^{2+}$  的  $R$  值均大于  $Cl^-$  的  $R$  值,且远远大于 1,证实 3 种土壤对  $Cd^{2+}$  的阻滞作用是十分明显的。比较  $Cd^{2+}$  的运移参数  $R$  值,无论单一体系还是与苯酚混合处理,其大小顺序均为  $AR>BS>CK$ ,且差异显著,证实两性修饰剂修饰红壤性水稻土对于  $Cd^{2+}$  运移的阻滞能力

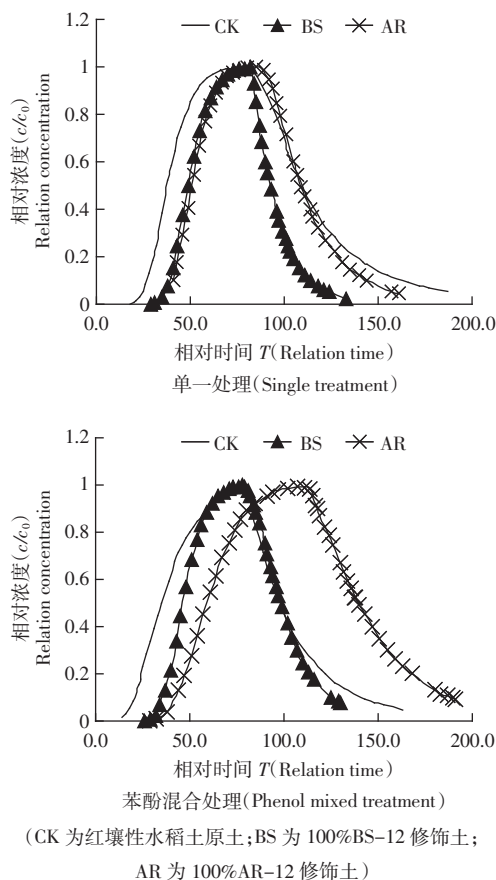


图 2 相同修饰比例不同修饰剂修饰红壤性水稻土  $\text{Cd}^{2+}$  穿透、洗脱曲线

Figure 2 The breakthrough and elution curves of  $\text{Cd}^{2+}$

表 3 固定  $v$  和  $D$  值,用 NEM 拟合  $\text{Cd}^{2+}$  的 BTC 参数  $R$

Table 3 Transport parameters for  $\text{Cd}^{2+}$  BTCs fitted by NEM model with fixed  $D$  and  $v$

| 土样        | 土柱 | $v/\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$ | $R$                 | $T_{0.5}$          | $r^2$                 | $SSQ$   |
|-----------|----|---------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|---------|
| 红壤性水稻土    | A  | 4.26                            | 7.778 <sup>D</sup>  | 37.5 <sup>EF</sup> | 0.984 2 <sup>**</sup> | 0.065 3 |
| 原土(CK)    | B  | 4.72                            | 7.396 <sup>D</sup>  | 35.5 <sup>F</sup>  | 0.931 6 <sup>**</sup> | 0.222 5 |
| 100%BS-12 | C  | 1.00                            | 10.01 <sup>BC</sup> | 49.50 <sup>B</sup> | 0.985 9 <sup>**</sup> | 0.038 0 |
| 修饰土(BS)   | D  | 1.00                            | 9.401 <sup>C</sup>  | 47.00 <sup>C</sup> | 0.972 5 <sup>**</sup> | 0.076 1 |
| 100%AR-12 | E  | 1.24                            | 10.39 <sup>B</sup>  | 51.5 <sup>B</sup>  | 0.990 7 <sup>**</sup> | 0.014 2 |
| 修饰土(AR)   | F  | 1.38                            | 11.90 <sup>A</sup>  | 59.0 <sup>A</sup>  | 0.876 7 <sup>**</sup> | 0.341 6 |

均显著增强。2.1 分析表明,表面修饰剂通过疏水键形式结合在土壤表面上会造成土壤负电荷量的增加,AR 土样的 pH 与 AR-12 修饰剂等电点之差为 2.19,BS 土样的 pH 与 BS-12 修饰剂等电点之差为 0.6,可见 AR-12 修饰后红壤性水稻土表面负电荷的增加量比 BS 土样表面负电荷的增加量要大,因此 AR 土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的电性吸引力要大于 BS。我们前期的研究结果表明,CK 土样、AR 土样、BS 土样的表面可变负电

荷分别为 30.26、54.74、48.72  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,证实了两性修饰土样表面电荷的变化并支持上述结果;另一方面,从 2.1 分析可知修饰后土样的疏水性增加,对亲水性  $\text{Cd}^{2+}$  产生排斥力,但这种排斥力显然要比电性吸引力小得多,因此修饰后红壤性水稻土对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸引力增强, $\text{Cd}^{2+}$  在修饰土壤中运移时会受到明显的阻滞作用。

比较  $\text{Cd}^{2+}$  单一处理及与苯酚混合处理可知,混合处理下 CK 土样和 BS 土样的  $R$  值均略小于单一处理的  $R$  值,但差异不显著,苯酚对  $\text{Cd}^{2+}$  在 CK 和 BS 中的运移没有明显影响;AR 土样的  $R$  值在  $\text{Cd}^{2+}$  与苯酚混合处理下显著大于  $\text{Cd}^{2+}$  单一处理,说明苯酚的存在使 AR 土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的阻滞作用增强。CK 土壤对有机物苯酚的吸附可使土壤表面的有机质增加,土壤表面的疏水性增强,增大了土壤对亲水  $\text{Cd}^{2+}$  的斥力,因此 CK 中复合处理的  $R$  值略小于单一处理;而修饰土样中苯酚对于  $\text{Cd}^{2+}$  运移的影响主要是由于修饰剂分子结构的作用。在修饰土样中,一方面,苯酚可以吸附在修饰土样表面修饰剂疏水碳链形成的有机相中,使得修饰土样的疏水性有所增大,另一方面,AR-12 修饰剂的氮原子周围有两个氢原子,苯酚易于和 AR-12 修饰剂的氮原子通过氢键发生结合,这样就使得通过氢键结合到土壤表面上的苯酚屏蔽了氮原子的正电荷,减小了正电荷对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附的阻力,而 BS-12 修饰剂分子中的氮周围是甲基,苯酚不能和 BS-12 修饰剂的氮原子通过氢键发生结合,上述两方面的原因使得 AR 土样对  $\text{Cd}^{2+}$  的阻滞能力增强,而 BS 土样则略有减弱。上述结果也说明,在两性修饰土样中,土壤表面的疏水性对  $\text{Cd}^{2+}$  的影响要远远小于表面电荷的影响。

无论是单一还是混合处理, $T_{0.5}$  的顺序都为  $\text{AR}>\text{BS}>\text{CK}$ ,与  $R$  成显著正相关,该结果与上述结果相互印证。

### 2.3 $\text{Cd}^{2+}$ 在两性修饰红壤性水稻土中的洗脱特征

$\text{Cd}^{2+}$  在土柱中的洗脱曲线见图 2。对  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液解吸(洗脱)土柱中  $\text{Cd}^{2+}$  的曲线拟合结果以及  $\text{Cd}^{2+}$  穿透、洗脱过程的饱和吸附量及最终土柱中  $\text{Cd}^{2+}$  的残留量(残留率)结果见表 4。

表 4 中数据显示,无论是  $\text{Cd}^{2+}$  单一还是与苯酚混合处理,不同土壤的洗脱阻滞因子  $R$  值均差异显著,单一处理下  $R$  的顺序为  $\text{AR}>\text{CK}>\text{BS}$ ;混合处理下  $R$  顺序为  $\text{AR}>\text{BS}>\text{CK}$ 。 $R$  值越大说明  $\text{Ca}^{2+}$  对  $\text{Cd}^{2+}$  的洗脱越难,结合表 4 显示的洗脱后土柱中  $\text{Cd}^{2+}$  残留率顺序可以看出,除 BS 单一处理外, $\text{Cd}^{2+}$  在土柱中的残留率

表 4 固定  $v$  和  $D$  值用 NEM 拟合洗脱  $\text{Cd}^{2+}$  的  $R$  值、 $\text{Cd}^{2+}$  穿透、洗脱过程的物质的量Table 4 Transport parameter  $R$  for  $\text{Cd}^{2+}$  elution BTCs fitted by NEM model with  $v$  and  $D$  fixed & the total amount of  $\text{Cd}$  ions in transport and elution

| 土样        | 土柱 | $R$                | $r^2$                 | SSQ     | 饱和吸附量/mmole           | 洗脱量/mmole            | 单位吸附量/mmole·kg <sup>-1</sup> | 残留率/%              |
|-----------|----|--------------------|-----------------------|---------|-----------------------|----------------------|------------------------------|--------------------|
| 红壤性水稻土    | A  | 5.744 <sup>E</sup> | 0.647 8 <sup>**</sup> | 0.265 6 | 0.454 5 <sup>F</sup>  | 0.397 5 <sup>D</sup> | 1.294 0 <sup>F</sup>         | 12.52 <sup>F</sup> |
| 原土(CK)    | B  | 5.367 <sup>E</sup> | 0.925 5 <sup>**</sup> | 0.127 6 | 0.539 5 <sup>E</sup>  | 0.440 2 <sup>C</sup> | 2.256 2 <sup>E</sup>         | 18.41 <sup>E</sup> |
| 100%BS-12 | C  | 3.21 <sup>D</sup>  | 0.954 9 <sup>**</sup> | 0.071 8 | 0.637 9 <sup>BC</sup> | 0.232 7 <sup>E</sup> | 9.195 8 <sup>A</sup>         | 63.43 <sup>A</sup> |
| 修饰土(BS)   | D  | 13.12 <sup>C</sup> | 0.995 1 <sup>**</sup> | 0.012 1 | 0.615 9 <sup>CD</sup> | 0.476 4 <sup>B</sup> | 3.157 5 <sup>D</sup>         | 22.55 <sup>D</sup> |
| 100%AR-12 | E  | 14.43 <sup>B</sup> | 0.996 9 <sup>**</sup> | 0.006 9 | 0.679 9 <sup>B</sup>  | 0.486 3 <sup>B</sup> | 4.401 4 <sup>C</sup>         | 28.49 <sup>C</sup> |
| 修饰土(AR)   | F  | 24.14 <sup>A</sup> | 0.992 7 <sup>**</sup> | 0.017 7 | 0.873 1 <sup>A</sup>  | 0.559 2 <sup>A</sup> | 7.133 1 <sup>B</sup>         | 35.94 <sup>B</sup> |

顺序与解吸  $R$  值顺序一致,进一步证实了这一结论。综合表 4 吸附、洗脱结果可见,单位土壤中  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量顺序为  $\text{BS} > \text{AR} > \text{CK}$  (单一处理)、 $\text{AR} > \text{BS} > \text{CK}$  (混合处理),单一  $\text{Cd}^{2+}$  处理 BS 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量可以达到原土的 7.11 倍,AR 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量为原土的 3.40 倍;混合处理中 BS 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量为原土的 2.44 倍,AR 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量为原土的 3.16 倍,证实红壤性水稻土土样经两性修饰后确实具有增强土样滞留重金属  $\text{Cd}^{2+}$  的能力,同时也证明两性修饰土样吸附  $\text{Cd}^{2+}$  具有比未修饰红壤性水稻土土样更好的稳定性。

比较单一处理和混合处理(表 4),除 CK 土样差异不显著外,苯酚和  $\text{Cd}^{2+}$  混合处理中  $\text{Ca}^{2+}$  洗脱  $\text{Cd}^{2+}$  的阻滞因子  $R$  值均比单一处理时的要大,且差异显著,证实两性修饰红壤性水稻土土样中苯酚对  $\text{Cd}^{2+}$  在土样中的洗脱有一定的抑制作用。这是由于土样对苯酚的吸附使得土样表面有机质增加,土壤表面疏水性进一步增强,增大了对亲水性  $\text{Ca}^{2+}$  的斥力,使得  $\text{Ca}^{2+}$  不易接近土壤表面,与土壤吸附的  $\text{Cd}^{2+}$  的交换性洗脱难度增大。未修饰红壤性水稻土中苯酚共存对  $\text{Cd}^{2+}$  洗脱影响较小可能是由于未修饰红壤性水稻土表面吸附的苯酚量小的缘故。

### 3 结论

两性修饰剂修饰后的红壤性水稻土表面结构和表面性质发生显著性的变化,修饰后红壤性水稻土表面的负电性增强,对阴离子  $\text{Cl}^-$  的排斥力增强,阻滞因子减小,对阳离子  $\text{Cd}^{2+}$  运移的阻滞力增强,阻滞因子增大。两性修饰剂修饰后红壤性水稻土对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力增强, $\text{Cd}^{2+}$  在土样中的稳定性增强。苯酚不仅可以对  $\text{Cd}^{2+}$  在修饰后土样中的运移产生影响,还可增加修饰后土壤对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力。

#### 参考文献:

[1] 张会民, 吕家珑, 等. 土壤镉吸附的研究进展[J]. 中国土壤与肥料,

2006, 6: 8-12.

ZHANG Hui-min, LU Jia-long, et al. Review of studies on cadmium adsorption by soils[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2006, 6: 8-12.

[2] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山, 等. 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展[J]. 环境化学, 1997, 16(1): 1-13.

WANG Xiao-rong, WU Shun-nian, LI Wan-shan, et al. Application of organic clay to environmental protection and its research progress[J]. *Environmental Chemistry*, 1997, 16(1): 1-13.

[3] Redding A Z, Burns S E. Organoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content[J]. *J Colloid interface sci*, 2002, 250(1): 261-264.

[4] 沈学优, 卢瑛莹, 朱利中, 等. 有机膨润土吸附水中有机物的盐效应及其机理[J]. 中国环境科学, 2003, 23(1): 77-80.

SHEN Xue-you, LU Ying-ying, ZHU Li-zhong, et al. The salt effect and its mechanism of adsorbing the organism in water by organobentonite[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(1): 77-80.

[5] 朱利中, 冯少良. 混合表面活性剂对多环芳烃的增溶作用及机理[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 774-778.

ZHU Li-zhong, FENG Shao-liang. Water solubility enhancement of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed surfactant solutions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(6): 774-778.

[6] 孟昭福, 张一平, 张增强, 等. 亚表层土壤修饰改性对镉离子的吸附影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(4): 705-709.

MENG Zhao-fu, ZHANG Yi-ping, ZHANG Zeng-qiang, et al. Effects of modification of sub-top Lou soil on  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(4): 705-709.

[7] 孟昭福, 张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附和温度效应[J]. 土壤学报, 2005, 42(2): 238-246.

MENG Zhao-fu, ZHANG Yi-ping.  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption of organic modified soils and its temperature effect[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(2): 238-246.

[8] Meng Zhao-fu, Zhang Yi-ping, Wang Guo-dong. Sorption of heavy metal and organic pollutants on modified soils[J]. *Pdosphere*, 2007, 17(2): 235-245.

[9] Selim H M, Buchter B, Hinz C, et al. Modeling the transport and retention of cadmium in soils: Multireaction and multicomponent approaches [J]. *Soil Sci Soc Am*, 1992, 56: 1004-1015.

[10] Filius A, Streck T, Richter J. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: Is other msands imulatedle aching[J].

- Environ Qual*, 1998, 27:12-18.
- [11] 王代长, 蒋 新, 等. 酸性土壤中  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附和运移特性[J]. 环境化学, 2007, 26(3):307-313.
- WNAG Dai-chang, JIANG Xin, et al. Characteristics of adsorption and transport of  $\text{Cd}^{2+}$  in acidic soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(3):307-313.
- [12] 杨 芳, 孟昭福, 杨海妮, 等. 两性修饰剂修饰红壤对镉离子吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):462-466.
- YANG Fang, MENG Zhao-fu, YANG Hai-ni, et al. Cadmium adsorption characteristics in red soil modified with amphoteric modifier[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):462-466.
- [13] 王世荣, 李祥高, 刘东志, 等. 表面活性剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- WANG Shi-rong, LI Xiang-gao, LIU Dong-zhi, et al. Surfactant Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [14] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983.
- Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Soil Physical and Chemical Analyses[M]. Shanghai: Science and Technology Press in Shanghai, 1983.
- [15] Torid F J Leij, M Th van Genuchten. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments version 2.1[J]. *U S Sal Lab*, 1999, 4, Research Report No. 137.
- [16] 李韵珠, 李保国. 土壤溶质运移[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- LI Yun-zhu, LI Bao-guo. Soil Solute Transport[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [17] 朱红霞, 马立望, H M Selim. 非反应性物质在土壤中的迁移及其参数确定[J]. 土壤学报, 1998, 35(4):517-525.
- ZHU Hong-xia, MA Li-wang, H M Selim. Transport of nonreactive solute in soil and the determination of model parameters [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(4):517-525.
- [18] 王 玉, 张一平, 郑继勇. 不同实验条件对壤土  $\text{Cl}^-$  运移的影响[J]. 西北农业大学学报, 1999, 27(Suppl.):13-18.
- WANG Yu, ZHANG Yi-ping, ZHENG Ji-yong. Effects of different experimental conditions on  $\text{Cl}^-$  transport in Lou soil[J]. *Acta Univ. Agric Boreali-occidentalis*, 1999, 27(Suppl.):13-18.