

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2012.04.005

镉在次级河流底泥中吸附-解吸特性及其风险评估

雷 蕾¹ 陈玉成^{1,2} 杨志敏^{2,3} 李雪玲³

(1. 西南大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715 ;
2. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716 ; 3. 重庆市农业资源环境重点实验室, 重庆 400716)

摘要 :采用吸附-解吸试验研究河流底泥对 Cd^{2+} 的吸附解吸特征,评估 Cd^{2+} 在底泥中的迁移性及其环境风险。结果表明:河流底泥对 Cd^{2+} 的吸附质量比随 Cd^{2+} 平衡质量浓度的增高而增大, Cd^{2+} 平衡质量浓度为 $23.09 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时,底泥的最大吸附质量比为 $1655.575 \mu\text{g}/\text{g}$,吸附率随 Cd^{2+} 平衡质量浓度的增大而减小。底泥对 Cd^{2+} 的吸附可以分为 30 min 前的快速吸附和 60 min 后的慢速吸附阶段。底泥对 Cd^{2+} 的解吸质量比随吸附质量比的增高而增大,解吸率保持在 1.51% ~ 4.96% 之间。保留因子 R' 对 Cd^{2+} 平衡质量浓度的变化较敏感,随着 Cd^{2+} 平衡质量浓度上升而下降。大溪河水体中 Cd^{2+} 的实际分配系数 K_d 和保留因子 R' 分别为 $1766.15 \text{ L}/\text{kg}$ 、 $99968.76 \text{ L}/\text{kg}$,表明 Cd^{2+} 在环境中迁移的风险较低。

关键词 :Cd ;底泥 ;吸附-解吸 ;保留因子 ;风险评估

中图分类号 :X522 文献标识码 :A 文章编号 :1004-6933(2012)04-0024-04

Adsorption-desorption behaviors and risk assessment of cadmium in branch river sediments

LEI Lei¹, CHEN Yu-cheng^{1,2}, YANG Zhi-min^{2,3}, LI Xue-ling³

(1. Key Laboratory of Eco-Environments in Three Gorges Reservoir Region (Ministry of Education), Southwest University, Chongqing 400715, China ;

2. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China ;

3. Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment in Chongqing, Chongqing 400716, China)

Abstract :The adsorption-desorption behaviors of Cd^{2+} in branch river sediments were studied using the adsorption-desorption test, and the transport characteristics and environmental risk of Cd^{2+} were assessed. The results show that the adsorption capacity of the sediments for Cd^{2+} increased, while the adsorption rate decreased, with the increase of the equilibrium concentration of Cd^{2+} . The maximum adsorption capacity was $1655.575 \mu\text{g}/\text{g}$ when the equilibrium concentration was $23.09 \mu\text{g}/\text{mL}$. The adsorbing process had two stages: the fast adsorption that occurred in the first 30 minutes, and slow adsorption that occurred after 60 minutes. The desorption capacity of the sediments for Cd^{2+} increased with the increase of the adsorption capacity, and the desorption rate ranged from 1.51% to 4.96%. The retention factor was sensitive to the equilibrium concentration of Cd^{2+} , and it decreased with the increase of the equilibrium concentration. The practical distribution coefficient (K_d) and retention factor (R') of Cd^{2+} in the Daxi River were $1766.15 \text{ L}/\text{kg}$ and $99968.76 \text{ L}/\text{kg}$, respectively, indicating a low transport risk of Cd^{2+} .

Key words :cadmium ; sediment ; adsorption-desorption ; retention factor ; risk assessment

镉(Cd)作为重金属污染主要元素之一,在环境中的存在状态一直是人们关注的重点和热点。

Cd^{2+} 在固液两相中的分配状况在一定程度上决定了 Cd^{2+} 在底泥中的移动性和生物有效性,是评估

基金项目 :国家水体污染控制与治理重大科技专项(2008ZX07104-002-07B)

作者简介 :雷蕾(1988—)女,硕士研究生,研究方向为水污染控制。E-mail :leileinh@126.com

通讯作者 :陈玉成,教授。E-mail :chenyucheng@swu.edu.cn

Cd^{2+} 在底泥中的迁移性及其环境风险的有效手段。研究 Cd^{2+} 与次级河流底泥的作用机制,对阐明 Cd^{2+} 在底泥与水体中的迁移转化、环境风险等有着重要现实意义。笔者通过吸附-解吸试验,重点研究河流底泥对 Cd^{2+} 的吸附-解吸特征及 Cd^{2+} 在河流底泥系统固相-液相之间的分配状况,并在此基础上引入保留因子,评估 Cd^{2+} 的环境迁移风险。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

底泥样品采自重庆市大溪河九龙坡段。将底泥样品晾干、去杂、磨细、过 40 目筛,采用原子吸收分光光度计测算出底泥中 Cd^{2+} 的质量比为 0.287 mg/kg。利用质量浓度为 0.01 mol/L 的 NaNO_3 溶液作为支持电解质,对不同浓度的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液进行模拟试验。

1.2 试验方法

1.2.1 等温吸附试验

采用一次平衡法进行试验。取 1.00 g 底泥于一系列离心管中,并依次加入 50 mL 含 Cd^{2+} 和 NaNO_3 的混合溶液,其中 Cd^{2+} 的质量浓度分别为 0、0.01、0.025、0.05、0.1、0.2、0.3、0.5 mmol/L, NaNO_3 质量浓度均为 0.01 mol/L,充分摇匀,在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下恒温震荡 24 h 后 4000 r/min 离心 10 min,过滤待测。

1.2.2 等温解吸试验

弃去等温吸附实验后离心管中上清液,用去离子水清洗底泥后,加入 50 mL 质量浓度为 0.01 mol/L 的 NaNO_3 溶液作为解吸剂,充分摇匀,在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下恒温振荡 24 h,离心,过滤待测。

1.2.3 吸附动力学试验

分别取 1.00 g 底泥样品于一系列离心管中,加入 50 mL Cd^{2+} (质量浓度为 0.3 mmol/L) 和 NaNO_3 (质量浓度为 0.01 mol/L) 的混合溶液,充分摇匀,在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下恒温振荡,分别于 5、10、30、60、120、240、480、720、1440 min 时取样,离心,过滤待测。

1.2.4 解吸动力学试验

分别取 1.00 g 底泥样品于一系列离心管中,加入 50 mL Cd^{2+} (质量浓度为 0.3 mmol/L) 和 NaNO_3 (质量浓度为 0.01 mol/L) 的混合溶液,恒温振荡 24 h 后,离心,弃去上清液。再分别加入 50 mL 质量浓度为 0.01 mol/L 的 NaNO_3 溶液,分别振荡 5、10、30、60、120、240、480、720 和 1440 min 时取样,离心,过滤待测。

1.3 分析方法与数据处理

以上试验均重复 2 次,取实验结果的均值。 Cd^{2+} 的质量浓度用原子吸收分光光度计进行测定,数据的计算与处理用 Microsoft Excel 进行。

Cd^{2+} 吸附质量比的计算公式为

$$Q = (\rho_0 - \rho)V/M \quad (1)$$

式中: Q 为达到吸附平衡时底泥对 Cd^{2+} 的吸附质量比, $\mu\text{g/g}$; ρ 为 Cd^{2+} 的平衡质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; ρ_0 为溶液中 Cd^{2+} 的初始质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; V 为溶液的体积, mL; M 为参与反应的底泥质量, g。

2 结果与分析

2.1 底泥对 Cd^{2+} 的等温吸附-解吸曲线

试验结果表明,河流底泥对 Cd^{2+} 平衡质量浓度在 0.031 ~ 3.25 $\mu\text{g/mL}$ 时的吸附率可达 90% 以上,吸附质量比随 Cd^{2+} 质量浓度的增高而增大,吸附率却趋减,由 97.3% 逐渐递减到 90.9%; Cd^{2+} 的平衡质量浓度为 23.09 $\mu\text{g/mL}$ 时,吸附率仅有 58.9%。影响底泥吸附 Cd^{2+} 的因子很多^[1],影响程度也随底泥类型而异,如活性铁、铝、锰会与 Cd 离子竞争交换位点,从而减少底泥对 Cd^{2+} 的吸附质量比;而黏粒、活性硅、pH 值、土壤阳离子交换量 CEC 等则与 Cd^{2+} 的吸附呈正相关关系。由供试验的底泥对 Cd^{2+} 的吸附等温线可知(图 1), Cd^{2+} 在供试验底泥中的吸附等温线均呈 L 型,随着 Cd^{2+} 平衡质量浓度的增加,吸附质量比也增加。这是因为当 Cd^{2+} 平衡质量浓度增大时, Cd^{2+} 与底泥表面碰撞的机会增多,造成底泥对 Cd^{2+} 的吸附质量比增大。但当 Cd^{2+} 平衡质量浓度增大到一定值时,吸附质量比不再增加,而是趋于平衡。由等温吸附曲线可知, Cd^{2+} 平衡质量浓度为 23.09 $\mu\text{g/mL}$ 时,吸附达到动态平衡。

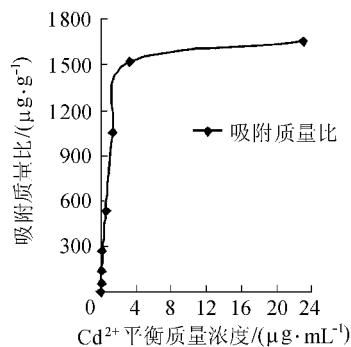


图 1 底泥中 Cd^{2+} 的等温吸附曲线

底泥对 Cd^{2+} 的等温吸附特征可通过 Langmuir 及 Freundlich 方程进一步描述:

$$Q = 1666.667\rho/(\rho + 0.833) \quad R^2 = 0.995 \quad (2)$$

$$Q = 573.324\rho^{0.537} \quad R^2 = 0.979 \quad (3)$$

可以看出,上述两个方程的相关系数达到了极显著水平。

由 Langmuir 方程计算得到的理论最大吸附质量比为 1666.667 $\mu\text{g/g}$,而本次试验中当 Cd^{2+} 平衡质量浓度为 23.09 $\mu\text{g/mL}$ 时,吸附质量比为 1655.575 $\mu\text{g/g}$,在该方程拟合的最大吸附质量比范围内。吸附强度

因子 $K = 1.2$, 为正值, 说明吸附反应在常温下能自发进行^[21]。

底泥对 Cd^{2+} 的解吸质量比随吸附质量比的增高而增大(图 2), 但解吸率较低, 在 1.51% ~ 4.96% 之间, 这与李鱼等^[3]、杨欣等^[4]的研究结果相符, 说明 Cd^{2+} 被底泥吸附后不易进行脱附, 即底泥对 Cd^{2+} 有很好的吸持作用, 从而避免了 Cd^{2+} 向河流体系中迁移。

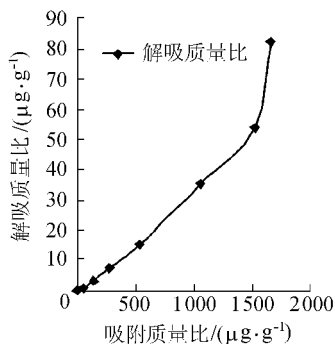


图 2 底泥中 Cd^{2+} 的吸附质量比与解吸质量比关系

底泥对重金属离子的吸附可分为非专性吸附和专性吸附^[1]。专性吸附指底泥颗粒与金属离子通过水合作用及共价键和氢键作用形成螯合物, 不易被解吸。大多数重金属离子属于专性吸附。试验结果表明, 吸附态 Cd^{2+} 的解吸率平均值为 3.03%, 解吸率比较低, 这表明底泥吸附 Cd^{2+} 以专性吸附为主。

底泥表面的吸附点位可分为结合能高的点位与结合能低的点位^[1]。初始质量浓度较低时, 重金属首先被吸附在结合能高的点位上; 随着质量浓度的升高, 低结合能点位也开始吸附重金属离子。一般说来, 通过静电作用而被吸附的重金属离子结合能较低, 而通过专性吸附机制被吸附的重金属离子结合能较高。由此可知, Cd^{2+} 平衡质量浓度较低时, 底泥对 Cd^{2+} 的吸附以专性吸附为主, 随着 Cd^{2+} 平衡质量浓度的增加, 静电吸附程度也逐渐增加, 因此解吸率会随着 Cd^{2+} 平衡质量浓度的增加而增大。

2.2 底泥对 Cd^{2+} 的吸附-解吸动力学

底泥对 Cd^{2+} 的吸附可以分为 30 min 前的快速率吸附和 60 min 后的慢速率吸附, 94.9% 的 Cd^{2+} 在 10 min 内被吸附(图 3), 这与廖敏等^[5]的试验结果即 90% 左右的 Cd^{2+} 在 20 min 内被吸附相吻合。随着时间延长, 吸附速率趋于平缓, 120 min 后吸附质量比基本保持不变, 吸附过程达到平衡, 此时吸附率约为 95.4%。Lim 等^[6]发现, Cd 在底泥中随着时间迁移由松结合态向紧结合态转变, 表明随着 Cd 与底泥接触时间的增加, 非专性吸附的 Cd 有向专性吸附转变的趋势。Tiller 等^[7]认为吸附到底泥非交换位点上的 Zn^{2+} 会阻碍溶液中的 Zn^{2+} 吸附到可交换位点上。可以认为 Cd^{2+} 也存在这种情况, 即, 在吸附初期, 底泥表面饱和度小, 有许多吸附位点可以吸附溶

液中的 Cd^{2+} , 因而吸附速率快, 这时吸附速率可达 $159.93 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 。此后, 底泥表面吸附位点逐渐被 Cd 离子饱和, 已被吸附在非交换位点上的 Cd 离子会阻碍溶液中的 Cd 离子迁移到交换位点上, 从而使底泥对 Cd 的吸附速率受到抑制, 到第 1440 min 时, 吸附速率仅为 $1.441 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 。

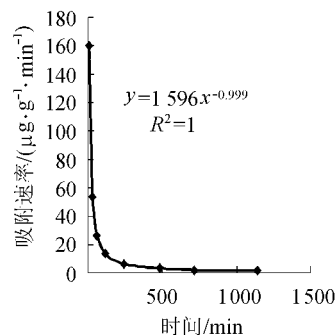


图 3 底泥中 Cd 的吸附动力学

分别用双常数速率方程和 Elovich 方程^[8]对试验结果进行拟合:

$$Q = 1595.879t^{0.001} \quad R^2 = 0.964 \quad (4)$$

$$Q = 1595.7 + 1.6547 \ln t \quad R^2 = 0.985 \quad (5)$$

式中, t 为反应时间。

可以看出, 上述两个方程的相关系数达到了极显著水平。

有研究表明, 解吸过程与 Elovich 方程拟合度较高, 说明 Cd^{2+} 在底泥中的吸附过程为非均相扩散过程^[9]。

类似地, 底泥对 Cd^{2+} 的解吸可以分为 30 min 前解吸的快速反应阶段和 60 min 后解吸的慢速反应阶段, 120 min 后解吸质量比基本保持不变, 解吸过程平衡(图 4)。解吸动力学曲线的快速阶段对应静电吸附态 Cd^{2+} 的解吸, 慢速阶段对应专性吸附态 Cd^{2+} 的解吸^[10]。解吸率在 30 min 时已达到 2.67%, 而从第 30 ~ 1440 min 间解吸的 Cd^{2+} 仅为总解吸质量比的 10.1%, 平均解吸率为 2.96%, 说明 Cd^{2+} 初始质量浓度为 $33.72 \mu\text{g}/\text{mL}$ ($0.3 \text{ mmol}/\text{L}$) 时, 底泥对 Cd^{2+} 的吸附以静电吸附为主, 底泥对 Cd^{2+} 最大解吸速率为 $4.5125 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{min})$, 最小解吸速率仅有 $0.046 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 。

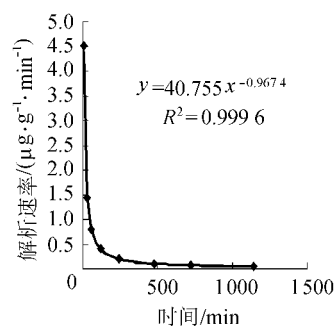


图 4 底泥中 Cd 的解吸动力学

2.3 底泥对 Cd²⁺ 吸附-解析的风险评估

为进一步考察河流底泥对不同质量浓度 Cd²⁺ 的吸附-解吸能力不同所造成的环境风险差异,引入保留因子 R' 作为评估指标^[4]。保留因子 R' 是由吸附试验获得的分配系数 K_d 与由解吸试验获得的解吸率之间的比值。 R' 值越大,污染物在底泥中的移动性及环境风险也就越小。

分配系数 K_d 表征溶质在水土系统中液相和固相的分配状况,很大程度上反映底泥表面的吸附趋势, K_d 可由底泥中 Cd 的吸附质量比与平衡液中 Cd 离子浓度相比得到。Cd²⁺ 在底泥中的分配系数随平衡浓度增大而递减(图 5),这是因为底泥表面的吸附位点逐渐被 Cd 离子饱和,吸附受阻。

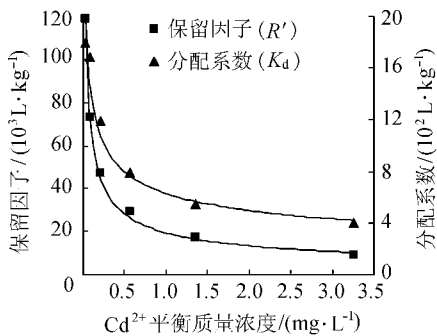


图 5 Cd 平衡质量浓度与 K_d 、 R' 之间的关系

保留因子 R' 对 Cd²⁺ 平衡质量浓度的变化较敏感,随着 Cd²⁺ 平衡质量浓度的上升而下降(图 5),说明随着污染程度的增加,Cd 在底泥中的移动性增强,环境风险增大。

为进一步了解不同 Cd²⁺ 平衡质量浓度与其分配系数 K_d 和保留因子 R' 之间的关系,并定量评估实际河流底泥中 Cd²⁺ 的迁移性及产生的环境风险,对不同 Cd²⁺ 平衡质量浓度与分配系数 K_d 和保留因子 R' 的变化进行最合适拟合,发现幂函数为最合适的拟合方程。

$$K_d = 629\rho^{-0.34} \quad R^2 = 0.981 \quad (6)$$

$$R' = 19397\rho^{-0.54} \quad R^2 = 0.993 \quad (7)$$

经检测,大溪河水体水质为劣 V 类,其中 Cd²⁺ 的实际质量浓度为 0.048 mg/L,由式(6)~(7)可知,Cd²⁺ 的实际分配系数 K_d 和保留因子 R' 分别为 1766.15 L/kg 和 99968.76 L/kg。根据 Sastre 等^[11] 的研究,当保留因子 $R' > 10^4$ 数量级时,Cd²⁺ 在底泥中的迁移风险较低;当 $10^3 < R' < 10^4$ 数量级时,Cd²⁺ 在底泥中的迁移风险为中度;而 $10^2 < R' < 10^3$ 数量级时,Cd²⁺ 在底泥中的迁移风险为高,达到 $R' < 10^2$ 数量级时,Cd²⁺ 在底泥中的迁移风险极高。由此判断,大溪河水体底泥中 Cd²⁺ 的迁移风险较低。当水体 Cd²⁺ 的实际质量浓度大于 3.41 mg/L 时,保留因子 R' 小于 10^4 数量级,此时,Cd²⁺ 在底泥中的迁移风险

为中等。若治理河水使其水质达到 V 类,即 Cd²⁺ 质量浓度控制在 0.01 mg/L 以内,则分配系数和保留因子分别为 3.01×10^3 L/kg 和 2.33×10^5 L/kg。

3 结论

河流底泥对 Cd²⁺ 吸附等温线与 Langmuir ($Q = 1666.667\rho / (\rho + 0.833)$) 及 Freundlich ($Q = 573.324\rho^{0.537}$) 方程高度拟合。本次试验的最大吸附质量比为 1655.575 μg/g,因此,在大溪河现有水体条件下,底泥是水体中 Cd²⁺ 的汇之一。

吸附动力学与双常数速率方程和 Elovich 方程较好拟合;保留因子 R' 对 Cd²⁺ 平衡质量浓度的变化较敏感,随着 Cd²⁺ 平衡质量浓度上升而下降。说明随着污染程度增加,Cd²⁺ 在底泥中移动性增强,环境风险增大。大溪河水体中 Cd²⁺ 的实际分配系数 K_d 和保留因子 R' 分别为 1766.15 L/kg,99968.76 L/kg,表明已被吸附在底泥中的 Cd²⁺ 再迁移的风险较低。

参考文献:

- [1] 杨金燕,杨肖娥,何振立,等.土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J].生态环境,2005,14(1):102-107.
- [2] 宗良纲,徐晓炎.土壤中镉的吸附解吸研究进展[J].生态环境,2003,12(3):331-335.
- [3] 李鱼,王晓丽,董德明,等.湿地土壤草根层对铅、镉吸附与解吸的动力学研究[J].湿地科学,2004,2(1):10-14.
- [4] 杨欣,陈江华,张艳玲.铅、镉在典型植烟土壤中的吸附-解吸特性及环境风险评估[J].烟草科技,2010(3):46-50.
- [5] 廖敏,谢正苗,黄昌勇.镉在土水系统中的迁移特征[J].土壤学报,1998,32(2):179-185.
- [6] LIM T T, TAY J H, TEH C I. Contamination time effect on lead and cadmium fractionation in a tropical coastal clay[J]. Environ Qual, 2002, 31: 806-812.
- [7] TILLER K G, NAYYAR V K, DAYTON P M. Specific and non-specific sorption of cadmium by soil clays as influenced by zinc and calcium[J]. Aust J Soil Res, 1979, 17: 17-28.
- [8] 陈怀满,郑春荣.中国土壤重金属污染现状与防治对策[J].AMBIO 人类环境杂志,1999,28(2):130-134.
- [9] 陈苏,孙丽娜,孙铁琦,等.不同污染负荷土壤中镉和铅的吸附-解吸行为[J].应用生态学,2007,18(8):1819-1826.
- [10] 杨亚提,张一平,张卫华.铜在土壤-溶液界面吸附-解吸特性的研究[J].西北农业学报,1998,7(4):82-85.
- [11] SASTRE J, RAURET G, VIDAL M. Sorption-desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soil[J]. Environment International, 2007, 33: 246-256.

(收稿日期 2011-06-09 编辑 彭桃英)