

±娄土对外源铜缓冲动力学模型研究

陈会明¹ 马耀华² 和文祥² 冯耀祖² 周芳庆²

(1 西北农业大学基础科学系, 2 西北农业大学资源与环境科学系, 陕西杨凌 712100)

摘 要 为了研究污灌土壤对外源铜的缓冲动力学规律, 连续添加外源铜于±娄土中, 在不同时间测定并求得缓冲量与缓冲速率, 运用 SYSTAT 分析统计处理, 结果显示: 在低剂量外源铜作用下, 随时间变化, 缓冲速率基本上保持恒定; 而在较高剂量外源铜作用下, 缓冲速率随时间延长而减小。一元线性方程、抛物线方程及非线性阻尼振动方程对描述土壤缓冲速率及缓冲量动力学具有适应性; 非线性阻尼振动方程适于表征高剂量外源铜作用下土壤缓冲速率动态及波动变化规律; 土壤缓冲动力学方程与铜源强度、土壤类型及时间有关。

关键词 ±娄土, 外源铜, 缓冲动力学, 广义缓冲性, 缓冲量, 缓冲速率, 动力学方程

分类号 S153.4

土壤对污染物的广义缓冲性概念^[1]由华路首先提出, 该概念的内涵是土壤对污染元素的缓冲作用包括吸附、络合、沉淀和氧化还原等。华路等随后于 1996 年研究得到了土壤对无机外源砷的缓冲动力学方程为非线性阻尼振动方程^[2]。为了模拟研究西安市污灌区土壤的重金属缓冲动力学状况, 本研究借鉴了华路的研究方法, 向陕西省主要土壤之一±娄土中连续添加外源铜, 以确定±娄土对外源铜的缓冲动力学模型, 从宏观上把握±娄土对外源铜的缓冲动力学规律, 为环境监测提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试土壤为陕西省的主要农业土壤±娄土(关中), 采样深度 0~20 cm, 土样于阴凉处晾干, 用玻璃瓶研细, 通过 1 mm 尼龙筛, 装瓶贴标签备用。

1.2 分析方法

1.2.1 土壤理化性质的测定 pH 采用 Beckman Φ 61 pH 计测定^[3]; 有机质(OM)用重铬酸钾容量法^[4]测定; 阳离子代换量(CEC)用 $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 交换法^[5]测定; 土壤颗粒组成分析用吸管法^[6]; 土壤碳酸钙含量测定用中和滴定法^[7]。其测定结果见表 1。

表 1 ±娄土主要理化性质

pH	有机质/(g·kg ⁻¹)	阳离子代换量/ (cmol·kg ⁻¹)	颗粒组成/(g·kg ⁻¹)		CaCO ₃ 含量/ (g·kg ⁻¹)
			< 0.001 mm	< 0.01 mm	
8.0	11.4	17.28	221	488	50.4

1.2.2 土壤缓冲量及缓冲速率的测定 取供试土样 5.00 g 于 50 mL 离心管中, 分别按 10, 50, 100, 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 4 个剂量水平加入外源铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶液, 重复 3 次, 水土比 5 : 1, 常温下振荡均匀后静置 24 h 离心分离, 取上清液用原子吸收分光光度计测定其铜含量, 计算单位土壤的缓冲量、缓冲速率。残留土样继续加入外源铜, 同样离心分离测定, 直至第 15 天。土壤缓冲量和缓冲速率计算方法同文献[2]中外源砷的计算。

1.3 缓冲动力学拟合方程

1.3.1 非线性阻尼振动方程 方法同文献[8]。

1.3.2 一元线性回归方程 $BV = a + bt$, 式中 BV 为缓冲速率($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); t 为时间(d); a, b 为常数, 其中 b 为方程斜率。

运用 SYSTAT 分析统计软件, 做一元线性回归分析, 可得 a, b 及 P 值, 其中 P 用以反映方程的显著性水平。 $P < 0.01$, 方程极显著; $P < 0.05$, 方程显著。

1.3.3 抛物线方程 $B = a + bt + ct^2$, 式中 B 为缓冲量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); t 为时间(d); a, b, c 为常数。

用 SYSTAT 软件, 做非线性统计处理, 可得常数 a, b, c 的值及反映方程拟合程度的复相关系数 R 值。

2 结果与讨论

2.1 土壤缓冲速率动力学

2.1.1 实验结果 从 4 个剂量水平下土壤对铜的缓冲速率与时间关系曲线(图 1) 可看出, 在高剂量水平下, 随时间增加土壤对铜的缓冲速率呈逐渐减小趋势。说明在添加初期, 因土壤处于自然背景水平(未受外源铜污染), 有较多的“缓冲位”, 故缓冲速率呈现最大值, 随缓冲位逐渐被占据, 缓冲速率逐渐降低。而在低剂量水平下, 因土壤缓冲容量一直处于不饱和状态, 故缓冲速率变动不大。

2.1.2 缓冲速率动力学方程的拟合 对缓冲速率与时间关系曲线(图 1), 用线性方程 $BV = a + bt$ 拟合实验数据, 得表 2 结果。

拟合结果比较满意, 因为 4 组拟合中, 有 3 组 $P < 0.01$, 达极显著水平。该拟合方程中的 $b(\frac{dV}{dt})$ 值是一个很重要的参数, 它表征缓冲速率随时间的变化率。表 3 显示 b 多为负值, 说明该土壤在大多数外源铜剂量水平下, 缓冲速率随时间变化率而减小。这是由于随“缓冲位”逐渐被占据, 可用来缓冲外源铜的“空白缓冲位”逐渐减少的缘故。

由图 1 还可看出, 土壤在较高剂量外源铜作用下, 其散点出现了波动状态, 故采用非

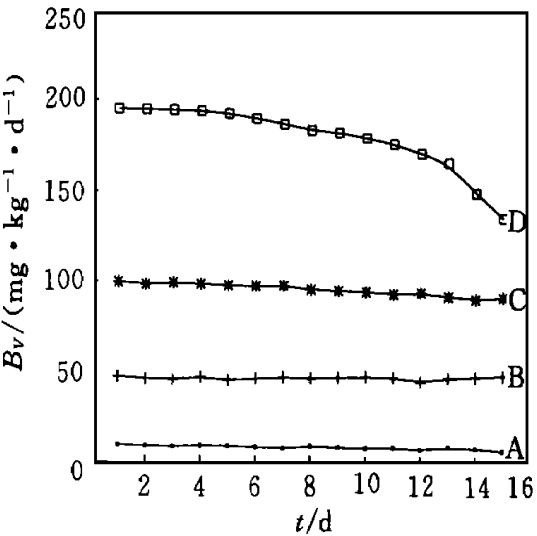


图 1 土壤对铜的缓冲速率与时间的关系
A, B, C, D 分别表示铜剂量水平
为 10, 50, 100 和 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

线性阻尼振动方程: $BV = a + bt + b_0e^{b_1t}\sin(\omega + \varphi)$ 拟合, 得表 3.

表 2 缓冲速率动力学一元线性方程拟合结果

缓冲速率	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>P</i>	缓冲速率	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>P</i>
<i>BV</i> ₁	9. 813	- 0. 103	0. 007* *	<i>BV</i> ₃	100. 884	- 0. 612	0. 000* *
<i>BV</i> ₂	46. 359	0. 092	0. 090	<i>BV</i> ₄	208. 170	- 3. 563	0. 000* *

注: * * 极显著水平; * 显著水平。

表 3 缓冲速率动力学非线性阻尼振动方程拟合结果

缓冲速率	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i> ₀	<i>b</i> ₁	ω	φ	<i>R</i>
<i>BV</i> ₁	9. 792	- 0. 098	- 0. 230	0. 081	1. 464	- 2. 025	0. 725
<i>BV</i> ₂	46. 592	0. 050	- 0. 051	0. 236	1. 326	- 20. 743	0. 534
<i>BV</i> ₃	99. 346	- 0. 256	- 0. 282	0. 198	0. 255	- 1. 466	0. 960
<i>BV</i> ₄	198. 240	- 1. 328	0. 083	0. 448	0. 000	3. 823	0. 993

拟合结果中低剂量水平的 *R* 值较小, 而高剂量水平的 *R* 值较大, 佐证了阻尼振动方程更有利于反映高剂量外源铜作用下, 缓冲速率与时间之间的关系。

表 3 除一项特例外, 与一元线性回归方程类同, *b* 基本为负值, 亦证实土壤对外源铜的缓冲速率随时间增加逐渐减小, 并亦出现较高剂量水平(100, 200 mg · kg⁻¹) 下, *b* 的绝对值相对较大。而较低剂量水平(10, 50 mg · kg⁻¹), *b* 的绝对值相对较小的变化规律。

ω 表示缓冲恢复周期之大小, ω 越小, 表示恢复周期越大, 即在该剂量水平下, 该土壤缓冲能力的恢复逐渐被破坏。而 ω 越大, 则恢复周期越小。

2. 2 土壤缓冲量动力学

2. 2. 1 实验结果分析 从 4 个剂量水平下土壤对铜的缓冲量与时间的关系曲线(图 2) 可以看出, 在较低剂量水平, 土壤对铜缓冲量与时间关系呈直线增加趋势, 这是因为在低剂量水平时, 土壤一直处于缓冲未饱和状态, 有足够的缓冲位点来接受外源铜, 故随时间变化, 缓冲量线性增大。而高剂量水平下, 缓冲位点很快趋于饱和, 这就必然导致缓冲量与时间之间成了非线性关系, 并出现波动状态。

2. 2. 2 土壤缓冲量动力学方程拟合 由图 2 可以看出, 土壤对铜的缓冲量的动态变化的确存在一定规律性, 但要定量描述, 还需要建立数学方程。由于缓冲速率用一元线性方程拟合结果令人满意, 那么理论上对缓冲速率一元线性方程进行积分所得的缓冲量抛物线方程也应该拟合效果良好。据此用 $B = a + bt + ct^2$ 抛物线方程拟合实验数据, 得表 4.

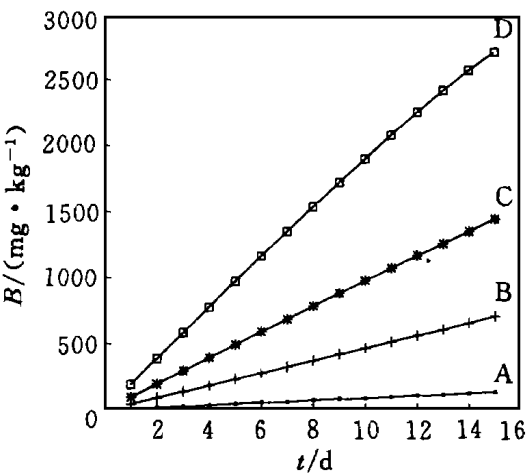


图 2 土壤对铜的缓冲量与时间的关系
A, B, C, D 分别为 10, 50, 100, 200 mg · kg⁻¹ 的铜剂量水平

从表 4 可以看出, 土壤用抛物线方程拟合程度很好, 其 R 值均大于 0.95. 抛物线方程中 a 为常数项, b 为一次项系数, c 为二次项系数。因为 $b > c$, 故该动力学方程的决定项应是一次项。 b 值均为正, 说明土壤缓冲量随时间变化率呈增大趋势。对于土壤大体是剂量水平越高, c 越小, 说明剂量水平越高, 土壤缓冲能力受破坏程度也越大。

表 5 缓冲量动力学抛物线方程拟合结果

拟合方程	a	b	c	R
B_1	0.264	9.617	- 0.040	1.000
B_2	0.912	46.257	0.049	1.000
B_3	- 2.503	101.167	- 0.333	1.000
B_4	- 23.320	209.296	- 1.781	1.000

综上所述, 这几种方程的拟合结果均较好, 其中非线性阻尼振动方程能更好反映高剂量外源铜作用下缓冲速率随时间波动变化的状态, 即能较好适应 $BV-T$ 曲线散点波动状况。

缓冲规律不同, 是由于缓冲动力不同所致。土壤中各缓冲因子及其间的协同程度决定着缓冲动力变化, 进而决定着缓冲速率、缓冲量的变化趋势。土壤对铜的缓冲动力由吸附、离子交换、络合、溶解沉淀、氧化-还原作用及各种能场作用和其他因素复合构成, 由于不同阶段主导因素不同构成缓冲动力的特殊性, 从而决定了土壤对铜的缓冲性变化。

3 结 论

- 1) 土壤缓冲动力学方程与铜源源强有关。
- 2) 土壤对外源铜缓冲有确定动力学方程。在确切知道外源铜剂量水平时, 可选择相应方程, 来预测预报土壤铜污染状况, 为环境监测工作提供帮助。

参 考 文 献

1 华 路. 广义土壤缓冲性研究. 农业工程学报, 1992, 8(增刊): 4~13

2 华 路, 张国祥, 杨居荣, 等. 土壤对无机外源砷的缓冲动力学研究. 土壤学报, 1996, 33(4): 337~343

3 于天仁编著. 土壤的电化学性质及研究法(修订本). 北京: 科学出版社, 1976. 386~392

4 Kalembsa S J, Jenkinson D S. A Comparative study of titrimetric and gravi-metric methods for the determination of organic carbon in soil. J Sci Food Agric, 1973, 24(9): 1085~1095

5 彼坚布尔斯基 A B 著. 农业化学分析. 陈家坊译. 北京: 科学出版社, 1955. 184~186

6 中科院南京土壤研究所物理研究室编. 土壤物理性质测定法. 北京: 科学出版社, 1978

7 中国土壤学会土壤农化分析专业委员会编. 土壤常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1965

8 赵玉霞, 杨居荣, 王红瑞, 等. 土壤对砷的缓冲动力作用的统计分析. 土壤, 1996(2): 72~75

Buffering Dynamic Model of Lou Soil under the Effect of External Copper Source

Chen Huiming¹ Ma Yaohua² He Wenxiang² Fen Yaozu² Zhou fangqing²

(1 Department of Basic Sciences 2 Department of Natural Resources and Environment

Protection, Northwest Agricultural University, Yangling, Shaanxi Province 712100)

Abstract Copper solution was added into Lou soil successively in this paper in order to find the buffering dynamic law of soil polluted by heavy metal. Buffering rates and values were determined and calculated at different time. They were treated by using SYSTAT statistic software. The results were as follows: Buffering rate remains a constant value with time lasting on the whole under the effect of lower external copper source, but decreases with time under that of higher external copper source. Linear equation with one unknown, parabolic equation and nonlinear damped vibration equation well fit to describe the dynamics of Lou soil buffering rate or value. The study testified that nonlinear damped vibration equation well fits to reveal the laws of dynamic and vibration state of Lou soil buffering rate. The paper showed that Lou soil buffering dynamic equations have relationships with the copper source, soil type and time.

Key words lou soil, external copper source, buffering dynamics, soil buffering characteristics, buffering value, buffering rate, dynamic equation