黄腐酸吸附土壤 Cr^{6+} 的模型研究

朱启红，夏红霞

（重庆文理学院，重庆 永川，402168）

摘　要：在单因素实验的基础上，针对黄腐酸(FA)吸附土壤中的 Cr^{6+} 的研究，采用了二次回归正交旋转组合设计对其实验条件进行了优化，并建立了土壤 Cr^{6+} 潜在去除率(y)与 FA 浓度(x_1)、溶液 pH 值(x_2)、反应时间(x_3)和反应温度(x_4)这 4 个因素间的正交回归模型。从模型推知，当在 FA 浓度为 2.11 g/L，溶液 pH 值为 5.65，反应时间为 8.8 h 和反应温度为 23.8 ℃时，土壤 Cr^{6+} 潜在去除率最大，达78.27%，验证结果表明，实验结果与模型结果较为吻合。

关键词：Cr^{6+}；黄腐酸(FA)；潜在去除率；正交旋转组合设计

文献标识码：A　　**文章编号**：1000-288X(2011)02-0133-05　　**中图分类号**：X53

Adsorption Model of Soil Cr^{6+} by Fulvic Acid

ZHU Qi-hong, XIA Hong-xia

(*Chongqing University of Arts and Sciences*, *Yongchuan*, *Chongqing* 402168, *China*)

Abstract: Based on single factor experiments, the adsorption of Cr^{6+} on fulvic acid (FA) from the soil was optimized by a combination design of quadratic regression and orthogonal rotation. The quadratic orthogonal regression model of potential removal rate of Cr^{6+} (y) as function of four variables including FA density (x_1), pH(x_2), reaction time(x_3) and reaction temperature(x_4) was established. As implied by the model, the rate(y) reaches its peak of 78.27% with FA density of 2.11 g/L, pH value of 5.65, reaction time of 8.8 h and reaction temperature of 23.8 ℃. This model prediction was also consistently confirmed by experiment results.

Keywords: Cr^{6+}; fulvic acid(FA); potential removal rate; orthogonal rotation combination design

铬(Cr)是环境污染中的五毒之一[1]，在环境中主要以 3 价 Cr^{3+} 和 6 价 Cr^{6+} 形式存在[2]。Cr^{3+} 易被土壤吸附固定，因而毒性较小；Cr^{6+} 则毒性强，对植物易造成明显的毒害作用[3]，并且易在人体内蓄积，当在人体内部积累到一定量时便会致病，甚至引发癌症[4]。因此，土壤重金属 Cr^{6+} 污染治理已刻不容缓。黄腐酸(FA)，又名富里酸[5]，是自然界中广泛存在的一种可变电荷有机胶体[6]，其分子量较小，功能团紧密，有较强的生理活性，能与环境中的金属离子发生络合作用，从而对重金属元素在环境中的迁移、转化及其生物有效性起着十分重要的调控作用。近年来，许多学者开展了河、湖、煤炭中腐殖质及其中黄腐酸与各种金属如 Cu^{2+}，Hg^{2+}，Fe^{2+} 等相互作用的研究[7-8]，但未曾见到有关利用黄腐酸吸附土壤 Cr^{6+} 模型研究的相关报道。

本研究以黄腐酸为对象，研究黄腐酸吸附土壤 Cr^{6+} 的可行性，旨在为黄腐酸吸附土壤中 Cr^{6+} 提供理论依据，减少 Cr^{6+} 对生物的毒害。二次正交旋转组合设计是正交回归试验设计的一种[9]，它既能分析各处理因子的影响，又能建立定量的数学模型，属更高级的试验设计技术[10]，可有效地克服二次回归正交设计的无旋转性，具有能根据预测值直接寻求最优区域的优点[11]。本研究在单因素实验的基础上，采用二次回归正交旋转设计优化实验条件，得到最佳实验条件，从而使土壤 Cr^{6+} 潜在去除率显著提高。

1　材料与方法

1.1　供试材料

供试土壤取自重庆市永川区黄瓜山茶叶基地地表 0—15 cm 土层，其基本理化性质为：pH 值 4.6，总氟含量 554.67 mg/kg，有机质含量 4.25%，CEC 为 20.32 cmol/kg，Cr^{6+} 含量为 50.3 mg/kg。土壤经风干磨细过 2 mm 筛，添加浓度为 20.00 mg/L 的 K_2CrO_4 溶液 20.00 ml，充分混合后老化 5 周，做为

收稿日期：2010-03-29　　修回日期：2010-05-10
资助项目：重庆市教委资助项目“三峡库区泥沙絮凝的分形凝聚研究”(KJ091210)
作者简介：朱启红(1978—)，男(汉族)，重庆市人，硕士，讲师，主要从事农业资源环境方面的教学和研究工作。E-mail：zhuqh05@163.com。

模拟 Cr^{6+} 污染的土壤。黄腐酸购自上海某生物科技有限公司。

1.2 实验方法

称取一定量已处理的土壤置于 250 ml 三角瓶中，加入适量的 FA 溶液，调节实验条件，在恒温水浴振荡器中振荡一定时间后静置、过滤，用原子吸收分光光度法测定滤液中的 Cr^{6+}，通过计算即可得出 FA 对土壤 Cr^{6+} 的潜在去除率。

1.2.1 单因素实验设计 实验中主要分析 FA 浓度，pH 值，反应温度和反应时间等因素对试验结果的影响。实验设计如表 1—2 所示。每一实验均重复 3 次，取其平均值。

表 1 单因素实验设计

影响因素	水平				
FA 浓度/(g·L^{-1})	0.91	1.82	2.73	3.64	4.55
pH 值	3	5	7	9	11
反应时间/h	2	4	6	8	10
反应温度/℃	15	20	25	30	35

1.2.2 二次回归正交旋转组合设计 针对传统单因素实验设计具有的明显不足，在此基础上采用二次回归正交旋转组合 4(1/2)设计对 FA 吸附土壤中 Cr^{6+} 的主要影响因素进行了优化。实验设计时取 FA 浓度(x_1)、溶液 pH 值(x_2)、反应时间(x_3)和反应温度(x_4)作为 4 个分析因素，每个因素选取 5 个水平(详见表 2)。

表 2 正交实验因素水平编码

变量名称	水平				
	1.682	1	0	−1	−1.682
FA 浓度/(g·L^{-1})	4.26	3.64	2.73	1.82	1.20
pH 值	8.40	7.00	5.00	3.00	1.60
反应时间/h	11.04	10.00	8.00	6.00	4.60
反应温度/℃	33.04	30.00	25.00	20.00	16.60

1.3 测定项目与方法

土壤中 Cr^{6+} 采用原子吸收分光光度法测定，pH 值采用电极法测定，有机质(OM)含量采用重铬酸钾容量法测定，阳离子交换量(CEC)采用 NH_4OAc 交换法测定。实验数据采用 DPS 统计软件分析。

2 FA 吸附土壤 Cr^{6+} 机理

黄腐酸是腐殖酸中的一种，是自然界中广泛存在的一种有机大分子物质[12]。其分子量和结构目前尚未确定，但从实验中得知黄腐酸分子中含有较多的活性官能团——总酸基、羧基等基团，除了可进行离子互换反应外，还可与部分具有空轨道的金属离子形成配位键[8,13-15]，故对环境中金属离子具有强烈结合能力，从而对重金属元素在环境中的迁移、转化和生物有效性起着十分重要的调控作用[16]。

3 结果与分析

3.1 单因素实验

3.1.1 FA 浓度对 Cr^{6+} 去除率的影响 由实验可知，加入黄腐酸后土壤 Cr^{6+} 的去除率明显提高，由此说明黄腐酸对土壤中的 Cr^{6+} 具有较强的吸附能力，能将 Cr^{6+} 与土壤进行分离。由图 1 可见，FA 浓度过高或过低，都对土壤 Cr^{6+} 的去除不利。在 FA 投加量为 0.91～2.73 g/L 范围内，土壤 Cr^{6+} 的潜在去除率随 FA 浓度的增加而增加。这是因为在 FA 低投加量时，黄腐酸不易发生聚集[17]，FA 与 Cr^{6+} 生成的 FA—Cr 络合物浓度过小，絮凝不充分，故土壤 Cr^{6+} 潜在去除率较低。随着 FA 浓度的增加，FA 与 Cr^{6+} 的络合能力增强，从而提高了对土壤 Cr^{6+} 的去除效果。当 FA 浓度为 2.73 g/L 时，Cr^{6+} 潜在去除率达到最大，说明此时黄腐酸对 Cr^{6+} 的吸附达到平衡。在 FA 投加量为 2.73～4.54 g/L范围内，Cr^{6+} 潜在去除率随 FA 浓度的增加而略有降低，这与翟莹雪等人[17]的研究结果一致。这是由于黄腐酸浓度越大，单位黄腐酸与 Cr^{6+} 离子结合的机会就越少，即 FA 过量而 Cr^{6+} 的量不足，从而导至絮凝不充分。因此，当 FA 浓度大于吸附平衡的投加量时，土壤 Cr^{6+} 潜在去除率就会降低。

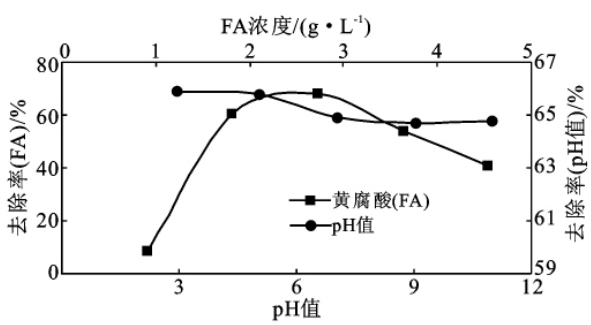


图 1 FA 浓度和 pH 值对去除率的影响

3.1.2 pH 值对 Cr^{6+} 去除率的影响 董春妮等[18-21]的研究发现，随 pH 值的增大，黄腐酸对金属离子的吸附力逐步增大，当达到某一极值后吸附率增加不明显但也不会下降；而本实验中随着 pH 值增大土壤 Cr^{6+} 潜在去除率却逐渐降低。这可能是因为在酸性条件下，黄腐酸表面吸附了更多的 H^+ 离子，使 H^+ 占据了重金属离子的吸附位，表面负电荷减少，极大降低了黄腐酸与土壤 Cr^{6+} 的结合能力；而 pH 值增大

导致水解作用的产生——Cr^{6+} 与 OH^- 络合,从而降低了 Cr^{6+} 的浓度,使吸附向减弱的方向发展。但考虑到实际情况,土壤在 pH 值为 3 的酸度下,植物是不可能存活的,所以选 pH 值为 5 做最佳实验条件(图 1)。

3.1.3　FA 震荡时间对 Cr^{6+} 去除率的影响　由图 2 可知,FA 对土壤 Cr^{6+} 的去除率随时间的增大而增大,在吸附时间大于 8 h 以后,吸附量基本稳定,即达到吸附平衡。在吸附初期,随着吸附时间的增长,FA 对 Cr^{6+} 的吸附速度大,这是由于 Cr^{6+} 的吸附主要发生在 FA 的分子表面和孔内表面;而在吸附后期,吸附受扩散控制,则主要发生在深孔内界面,故吸附速度减缓。但也有研究[11]发现时间越长效果越好。这是由于 FA 与水形成亲液胶体,分子中有羧基、酚羟基等亲水基团,从而使 FA 分子稳定分散于水中[22]。因此,FA 与 Cr^{6+} 离子在短时间内不能完全络合;而当时间较长时,胶体内部的亲水基团可通过逐渐平衡而达到完全络合,故处理效果越好。但考虑到成本效率关系,选择振荡时间 8 h 为最佳反应时间。

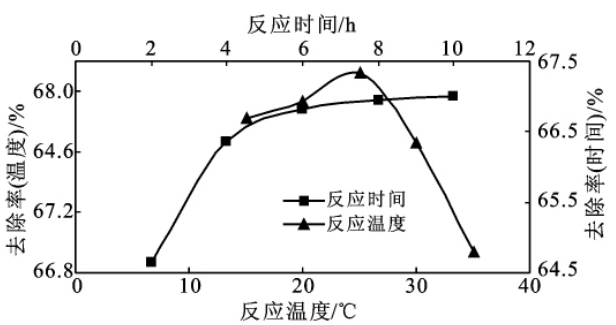


图 2　反应时间和反应温度对去除率的影响

3.1.4　反应温度对 Cr^{6+} 去除率的影响　由图 2 可知,反应温度由 15 ℃上升到 25 ℃,土壤 Cr^{6+} 潜在去除率有所增加,但增加的幅度不大,这说明 FA 对土壤 Cr^{6+} 的吸附量受环境温度的影响不显著。当温度升高时,土壤 Cr^{6+} 的扩散速度提高,其活度也相应增大,土壤 Cr^{6+} 较易进入 FA 的表面结构中,增加 FA 与 Cr^{6+} 的结合几率。温度由 25 ℃上升到 35 ℃时,土壤 Cr^{6+} 潜在去除率却有所降低,这可能是因为温度过高,黄腐酸的热稳定性变差,在高温下脱羧、脱羟基、裂解等,致使其变性,失去原有的活性,故黄腐酸对土壤 Cr^{6+} 的络合能力降低,反应减慢。

3.2　正交旋转回归法确定最佳实验条件

3.2.1　数学模型　采用 DPS 数据处理系统用二次回归正交旋转组合实验统计方法对实验数据进行拟合,得到的回归方程如下:

$$y=65.787\ 99-5.966\ 05x_1+1.825\ 87x_2+2.662\ 05x_3+0.958\ 09x_4-6.297\ 39x_1^2-1.579\ 22x_2^2-1.573\ 91x_3^2-4.469\ 51x_4^2-0.746\ 25x_1x_2+1.210\ 00x_1x_3+2.830\ 00x_1x_4+2.830\ 00x_2x_3+1.210\ 00x_2x_4-0.746\ 25x_3x_4 \quad (1)$$

3.2.2　二次回归模型的显著性检验　为检验回归方程的有效性,按 F_1 = 失拟均方/误差均方,F_2 = 回归均方/剩余均方,F_3 = 回归均方/误差均方的程序进行检验。由表 3 可知:失拟项 $F_{0.01}(2,6)=10.9>F_1=7.93>F_{0.05}(2,6)=5.14$,达到了 0.05 水平上的显著,但在 $\alpha=0.01$ 水平不显著,有可能存在失拟因子对实验结果产生影响,这种失拟可能来自因子间的互相作用。F_2 在 0.01 水平上极显著〔$(F_{0.01}(14,8)=5.56<F_2=6.36$〕,这表明方程与实验数据的配合是可行的,可用来建立其模型。并且通过对 F_3 的检验,$F_3=17.36>F_{0.01}=7.60(14,6)$达到极显著水平,故认为仅就各实验因子而言,方程回归结果是可靠的。

表 3　实验结果方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	比值 F	p 值
x_1	486.098	1	486.098	21.906	0.001 6
x_2	45.529	1	45.529	2.053	0.189 9
x_3	96.779	1	96.779	4.361	0.070 2
x_4	12.536	1	12.536	0.565	0.473 8
x_2^2	619.754	1	619.754	27.929	0.000 7
x_2^2	35.492	1	35.493	1.599	0.241 6
x_3^2	35.239	1	35.239	1.588	0.243 1
x_4^2	308.294	1	308.294	13.893	0.005 8
x_1x_2	8.910	1	8.910	0.402	0.544 0
x_1x_3	23.426	1	23.426	1.056	0.334 3
x_1x_4	128.142	1	128.142	5.775	0.043 0
x_2x_3	128.142	1	128.142	5.775	0.043 0
x_2x_4	23.426	1	23.426	1.056	0.334 3
x_3x_4	8.910	1	8.910	0.405	0.544 0
回归	1 974.431	14	141.031	$F_2=6.356$	0.001 4
剩余	177.522	8	22.190		
失拟	128.803	2	64.401	$F_1=7.931$	0.012 6
误差	48.719	6	8.120		
总和	2 151.954	22			

注:* 表示在 0.05 水平显著,** 表示在 0.01 水平显著。

3.2.3　重建二次回归模型　根据表 3,在 $\alpha=0.10$ 显著水平上剔除不显著项后,简化后的回归方程为:

$$y=65.787\ 99-5.966\ 05x_1+2.662\ 05x_3-6.297\ 39x_1^2-4.469\ 51x_4^2+2.830\ 00x_1x_4+2.830\ 00x_2x_3 \quad (2)$$

土壤中 Cr^{6+} 的去除率与 FA 的 pH 值、FA 的浓度、反应温度以及反应时间的相关系数 R^2 = 回归平方和/总平方和 = 0.917 5,表明该数学模型 4 个因素对产量的影响占 91.75%,而其它因素的影响和误差占 8.25%。

3.2.4 效应分析

(1) 主要因素效应分析

用"降维法"将任意 3 个因素固定在零水平,得到另一个因素与去除率的效应方程为:

$$y=65.787\ 99-5.966\ 05x_1-6.297\ 39x_1^2 \quad (3)$$

$$y=65.787\ 99+1.825\ 87x_2-1.579\ 22x_2^2 \quad (4)$$

$$y=65.787\ 99+2.662\ 05x_3-1.573\ 91x_3^2 \quad (5)$$

$$y=65.787\ 99+0.958\ 09x_4-4.469\ 51x_4^2 \quad (6)$$

根据回归系数(绝对值)可知 4 个因素对土壤中 Cr^{6+} 的去除率的影响顺序为:FA 浓度(x_1)≥反应温度(x_4)≥pH 值(x_2)≥反应时间(x_3)。

由主效方程可作出各因素与得率的关系图(图 3)。由图 3 可知,在 $-1.682\leqslant x_i\leqslant 1.682$ 的范围内,pH 值(x_2)、反应时间(x_3)与土壤中 Cr^{6+} 去除率的关系接近线性,表明该因素影响显著,增加反应温度利于土壤中 Cr^{6+} 的去除;FA 浓度(x_1)、反应温度(x_4)对土壤中应 Cr^{6+} 去除率影响呈开口向下的抛物线关系,表明上述因素对土壤 Cr^{6+} 的去除存在一个合理范围:在低水平到 0 水平时,土壤中 Cr^{6+} 的去除率上升,超过 0 水平后,土壤中 Cr^{6+} 的去除率显著下降。

3.2.5 实验因子间互作效应分析 从回归系数的显著性检验结果可以看出,FA 浓度(x_1)、pH 值(x_2)、反应时间(x_3)和反应温度(x_4)的互作效应对土壤中 Cr^{6+} 的去除影响明显,FA 浓度与溶液 pH 值之间存在协同作用,反应时间与反应温度之间也存在协同作用,其它因素之间也是存在协同作用。

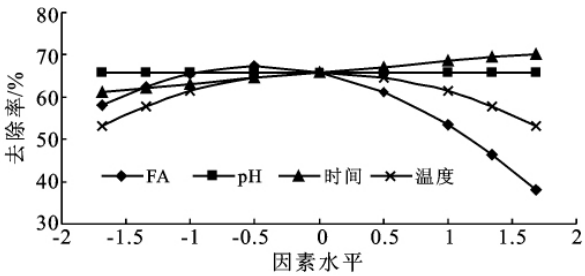


图 3 实验因子的主效应分析

3.2.6 实验条件优化 根据已建立的数学模型在 $-1.682\leqslant x_i\leqslant 1.682(i=1,2,3,4)$ 范围内,每个因素取 5 个水平(±1.682,±1 和 0),对 $5^4=625$ 个方案进行统计寻优,在实验范围内可得黄腐酸对土壤 Cr^{6+} 的去除率最高值为 72.27%,此时各因素取值为:$x_1=0$,$x_2=1.682$,$x_3=1.682$,$x_4=0$。现以二次回归正交组合设计实验的均值 57.52%为临界值,求得土壤 Cr^{6+} 去除率大于临界值的方案共 202,各变量取值的频率分布见表 4。

表 4 优化实验方案中 x_i 取值频率分布

因素水平	x_1		x_2		x_3		x_4	
	次数	频率	次数	频率	次数	频率	次数	频率
1.682	41	0.203 0	37	0.183 2	21	0.104 0	25	0.123 8
1	78	0.386 1	43	0.212 9	28	0.138 6	60	0.297 0
0	73	0.361 4	39	0.193 1	45	0.222 8	68	0.336 6
−1	10	0.049 5	40	0.198 0	49	0.242 6	42	0.207 9
−1.682	0	0.000 0	43	0.212 9	59	0.292 1	7	0.034 7
X	−0.678 0		0.035 0		0.420 0		−0.2390	
S_T	0.052 0		0.087 0		0.081 0		0.067 0	
95%的置信区间	(−0.780,−0.576)		(−0.135,0.206)		(0.262,0.579)		(−0.370,−0.108)	

由表 4 可以看出,当 $x_1=-0.780\sim-0.576$,$x_2=-0.135\sim0.206$,$x_3=0.262\sim0.579$,$x_4=-0.370\sim-0.108$ 时,相应的实验实际值为:FA 浓度 2.020 2~2.205 8 g/L,溶液 pH 值 4.73~6.59,反应时间 8.524~9.158 h 和反应温度 23.15~24.46 ℃。

取优化后实验条件的平均值方案,$x_1=2.11$,$x_2=5.65$,$x_3=8.8$,$x_4=23.8$,即最优实验条件为:FA 浓度为 2.11 g/L,溶液 pH 值 5.65,反应时间为 8.8 h 和反应温度 23.8 ℃。在此条件下,根据数学模型推知黄腐酸对土壤 Cr^{6+} 的去除率可达 78.27%,为了确认这一实验结果,按得出的条件重复 3 次验证实验,结果表明,Cr^{6+} 的去除率都在 78.1%以上,进一步证实了分析的可靠性。

4 结 论

(1) 单因素实验表明,FA 可用于去除土壤中的 Cr^{6+},FA 浓度、溶液 pH 值、反应时间、反应温度等因素对土壤 Cr^{6+} 的去除有一定的影响。在 FA 浓度为 2.73 g/L,溶液 pH 值 5,反应时间为 8 h 和反应温度 25 ℃时,土壤 Cr^{6+} 的去除率达到最佳(68.2%)。

(2) 在单因素实验基础上,运用正交旋转组合设计的理论与方法,通过 DPS 数据处理数据确定了最佳实验条件:FA 浓度为 2.11 g/L,溶液 pH 值 5.65,

反应时间为 8.8 h 和反应温度 23.8 ℃，在此条件下土壤 Cr^{6+} 去除率达 78.27%。

(3) 在模型得出的最佳实验条件下，通过实验验证得出土壤 Cr^{6+} 去除率为 78.1%，与模型最佳值基本一致，说明此模型是可靠的。

[参 考 文 献]

[1] 尹晋，马小东，孙红文. 电动修复不同形态铬污染土壤的研究[J]. 环境工程学报，2008，5(2)：684-689.

[2] 杨德，吕金印，程永安，等. 铬在南瓜中的亚细胞分布及对某些酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报，2007，26(4)：1352-1355.

[3] 黄辉，童雷，苗芃，等. 铬污染地区芦苇(*Phragmites australis* L.)生理特征分析[J]. 农业环境科学学报，2007，26(4)：1273-1276.

[4] 郑爱珍. 重金属 Cr^{6+} 污染对辣椒幼苗生理生化特性的影响[J]. 农业环境科学学报，2007，26(4)：1343-1346.

[5] 吴宏海，卢燕莉，杜娟，等. 红壤中矿物表面对腐殖质吸附萘的影响[J]. 岩石矿物学杂志，2007，26(6)：539-545.

[6] 周少丽，贺燕. 黄腐酸对铁吸附行为的研究[J]. 沈阳理工大学学报，2007，26(6)：70-73.

[7] 朱丽珺，张金池，宰德欣，等. 腐殖质对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 南京林业大学学报：自然科学版，2007，31(4)：73-77.

[8] 余贵芬，青长乐，牟树森，等. 汞在腐殖酸上的吸附与解吸特征[J]. 环境科学学报，2001，21(5)：601-606.

[9] 张晓娜，周素梅，王世平. 二次回归正交旋转组合设计对麦麸中阿拉伯木聚糖酶解工艺的优化[J]. 食品科学，2008，29(1)：141-145.

[10] 唐启义，冯光明. 实用统计分析及其计算机处理平台[M]. 北京：中国农业出版社，1997：77-91.

[11] 徐位力，罗焕亮，范恩友，等. 二次正交旋转组合设计对马占相思组培增殖培养基的优化[J]. 广西植物，2002，22(6)：517-520.

[12] 周少丽，贺燕. 黄腐酸对铁吸附行为的研究[J]. 沈阳理工大学学报，2007，26(6)：71-74.

[13] 田丹碧，田定一. 黄腐酸的萃取和性质研究[J]. 资源开发与市场，2007，23(10)：872-874.

[14] 王晶，张旭东，李彬，等. 腐殖酸对土壤中 Cd 形态的影响及利用研究[J]. 土壤通报，2002，33(3)：185-187.

[15] 董文明，杜金洲，陶祖贻，等. 巩县风化煤黄腐酸与 Co(Ⅱ)的配合物稳定常数的测定[J]. 核化学和放射化学，2000，22(1)：8-12.

[16] Alvarez-Puebla R A，Valenzuela-Calahorro C，Garrido J J，et al. Theoretical study on fulvic acid structure，conformation and aggregation：A molecular modelling approach[J]. Science of the Total Environment，2007，4：39-47.

[17] 翟莹雪，魏世强. 土壤富里酸对镉的吸附特征与影响因素的研究[J]. 农业环境科学学报，2006，25(5)：1208-1211.

[18] 李波，魏世强，青长乐. 腐殖酸对土壤吸持汞的影响研究[J]. 环境科学与技术，2004，27(2)：16-18.

[19] 吴宝华. 硫酸铝絮凝黄腐酸条件的研究[J]. 化学工程师，2004(7)：54-55.

[20] 董春妮，陈阵宁. 铝离子对黄腐酸絮凝效果[J]. 腐植酸，2004(6)：28-31.

[21] 周少丽，贺燕. 黄腐酸对铁吸附行为的研究[J]. 沈阳理工大学学报，2007，26(6)：39-46.

[22] 吴宝华，丁为民. 硫酸铝絮凝排除生化黄腐酸中有机杂质效果的研究[J]. 黑龙江省教育学报，2002(6)：26-28.