

影响土壤镉吸持和解吸的因子

Toader Lazăr

(罗马尼亚Nicolae Balcescu农业研究所)

邵孝侯

(渤海大学)

邢光熹

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

研究了土壤的pH、离子浓度(0.01mol/L、0.05mol/L、0.1mol/L)、阴(阳)离子种类(NO_3^- 、 Cl^- 、 OAc^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^- 及Zn和Pb)及石灰和葡萄糖对土壤镉吸持及其解吸的影响。

镉(Cd)是一种危险的环境污染物质,表层土壤中含有高浓度的Cd会导致其在植物体内累积而对人畜产生危害。虽然Cd的土壤污染引起了人们的高度重视,然而由于污水灌溉、采矿和工业三废排放,施用污泥和磷肥,农业土壤Cd的污染日趋突出。研究表明,从土壤系统以外输入的Cd在土壤中处于吸持和解吸的动态平衡中,Cd在土壤中的吸持和解吸制约了Cd从地表迁移及其在食物链中的传递^[1, 2]。研究控制土壤对Cd的吸持和解吸行为的物理化学因子对开展Cd污染土壤的治理具有重大的理论和实践意义。国内外不少学者就土壤对Cd的吸持特性及其植物有效性作了较多的研究,但对控制土壤Cd吸持—解吸平衡的环境因子报道不多。本文讨论了中国几种主要类型土壤对Cd的吸持和解吸行为及其影响土壤对Cd的吸持和解吸的物理化学因子,以进一步揭示土壤吸Cd能力的差异,并为治理Cd污染提供科学依据。

一、材 料 和 方 法

(一)供试土壤

共采集了8种主要土壤,包括酸性土壤、中性土壤和石灰性土壤三大类型。表1列举了供试土壤的母质及其理化性质。

(二)试验方法

表1 供 试 土 壤 的 理 化 性 状

土 壤	母 质	土层深度 (cm)	pH (CaCl ₂)	pH (H ₂ O)	CEC (cmol/kg)	有机质 (g/kg)	CaCO ₃ (g/kg)	无定型氧化锰 (mg/kg)	无定型氧化铁 (mg/kg)	晶型氧化铁 (mg/kg)	物理性粘粒 (g/kg)
红 壤	第四纪红色粘土	0—30	4.02	5.08	9.05	11.3	—	33.4	1905	12000	589
赤红壤	花岗岩	0—14	4.39	5.76	7.47	31.3	—	18.2	1310	14320	319
黄棕壤	下蜀黄土	4—10	5.94	6.27	16.56	34.7	Tr	218.2	3280	9750	379
水稻土	黄土残积物	0—20	5.04	6.64	21.02	30.5	—	68.4	5980	6690	625
灰色森林土	玄武岩	5—20	5.37	5.92	35.78	101.3	—	214	3170	7370	416
黑钙土	洪积物	0—12	6.10	6.57	24.20	55.1	Tr	95.3	1770	4860	367
潮 土	黄河冲积物	0—19	7.84	8.11	10.67	5.8	144.9	129	1425	8175	289
黑垆土	黄 土	0—20	7.75	7.81	8.74	12.8	73.3	105	1680	5120	299

注: CaCl₂浸提的pH, 其土:水=1:10, CaCl₂浓度为0.01mol/L。

1. Cd 的吸持试验。试验采用一次平衡法(25℃恒温振荡 2 小时)进行 Cd 的吸持试验。用 0.01mol/L NaNO₃作支持电解质, 原土溶液中 Cd 的浓度为 0.5、2mg/L, 土:液 = 1:10, 土壤 Cd 的吸持量根据添加的 Cd 和平衡液中的 Cd 浓度差减求获。

2. Cd 的解吸试验。将上述研究吸持试验所用吸持 Cd 后的土样, 经离心, 水洗, 然后加 mol/L Mg(NO₃)₂ (pH7.00)溶液 10ml, 振荡 2 小时, 再离心, 测定解吸清液中的 Cd 量(即离子交换结合态 Cd); 将剩下的土样残渣再用去离子水洗涤后, 加入 0.125mol/L Cu(OAc)₂ (pH5.6) 25ml, 振荡 4 小时, 离心, 测定 Cu(OAc)₂ 解吸的 Cd 量(即络合态 Cd)^[3]。吸持总 Cd 量减去离子交换态 Cd 和络合态 Cd 则为残渣态 Cd。对于部分土样, 我们仅将它们区分离子交换态 Cd 和非交换态 Cd。

3. 物理化学因子对 Cd 吸持和解吸影响的试验。选用红壤、水稻土及潮土, 分别加入 0.5mg/L 的 Cd, 研究改变平衡液 pH、离子浓度、阴离子 (NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, OAc⁻, H₂PO₄⁻) 及添加石灰、葡萄糖对 Cd 吸持及其解吸变化的影响。方法同前述。试验中均用直流氦等离子火焰光谱法 (DCP) 测定 Cd 含量。

二、结果和讨论

(一) 土壤性质对 Cd 吸持和解吸行为的影响

表 2 为 8 种土壤对 Cd 的吸持和解吸实验结果。从表 2 可以看出, Cd 进入土壤, 除红壤外(吸持率为 58.2~60.3%), 绝大部分 Cd(96.4~99.9%) 可被土壤吸持, 但其总的吸持量和土壤的某一理化性质相关不甚明显, 这是因为虽然土壤 pH、有机质、CEC、CaCO₃、粘粒含量和无定型氧化物等都在一定程度上影响土壤对 Cd 的吸持, 然而土壤是一个复杂的多组分体系, 各种理化性质是相互依存, 相互影响, 并共同地、综合地产生效应的, 但不同负荷下, 同一土壤对 Cd 的吸持率相差很小, 说明土壤对 Cd 的吸持容量是颇大的。

从表 2 还可以看出, 不同负荷下, 交换态、络合态和残渣态 Cd 占土壤吸持量的百分含量同一土壤较为接近, 但土壤间差异较大。其中交换态 Cd 所占比率的顺序为红壤(84.2%) > 水稻土(37.2%) > 赤红壤(25.7%) > 黄棕壤(13.2%) > 灰色森林土(6.2%) > 黑钙土(6.1%) > 潮土(2.2%) > 黑垆土(1.6%), 即中酸性土壤 > 石灰性土壤, 说明含 CaCO₃ 的土壤, 其交换态 Cd 所占比率较小。将交换态 Cd (%) (y_1) 与 pH (x) 作相关分析, 则相关方程为 $y_1 = 107.9 - 14.8x_1$ (0.01mol/L CaCl₂ 浸提 pH), 相关系数 $r = -0.75^*$ ($n = 8$); $y_1 = 145.1 - 18.9x_2$ (H₂O 浸提 pH), 相关系数 $r = -0.69^*$ ($n = 8$)。表明 pH 和交换态 Cd (%) 呈显著负相关, 土壤 pH 愈高, 交换态 Cd 所占的比率愈小。土壤络合态 Cd (%) 则为潮土(64.2%) > 黑垆土(60.2%) > 灰色森林土(59.0%) > 黄棕壤(58.1%) > 黑钙土(57.6%) > 砖红壤(41.6%) > 水稻土(31.7%) > 红壤(9.7%), 大致呈石灰性土壤 > 非石灰性土壤的规律。相关分析表明, 络合态 Cd (%) (y_2) 与土壤有机质和 CaCO₃ 含量 (x_3) 呈显著正相关, 其相关方程为 $y_2 = 29.4 + 2.93x_3$ ($r = 0.72^*$, $n = 8$), 说明有机质和 CaCO₃ 控制了络合态 Cd 的分配比率。络合态 Cd (%) (y_2) 和土壤 pH (x_2) 则呈正相关, 其相关方程为 $y_2 = 12.6x_2 - 33.4$ ($r = 0.72^*$, $n = 8$), 即土壤 pH 越高, 络合态 Cd 所占比率越大。看来, 交换态 Cd 和络合态 Cd 是互为消长的。另外, 络合态 Cd (%) (y_2) 和土壤中无定型氧化锰含量 (x_4) 亦有一定的正相关, $y_2 = 0.17x_4 + 29.3$ ($r = 0.66$, $n = 8$)⁷ 表明 Cu(OAc)₂ 亦能提取出部分被无定型氧化锰吸持的 Cd。从能反映土壤吸持 Cd 交换位和络合位分配的 Mg(NO₃)₂ 解吸的 Cd 与 Cu(OAc)₂ 解吸的 Cd 的比值^[3]来看, 对同一土壤

表2

土壤 Cd 吸持和解吸试验结果

土 壤	添加Cd量 (mg/L)	总吸持量 ($\mu\text{g/g}$)	吸持率 (%)	交换态 Cd(%) 〔I〕	络合态 Cd(%) 〔I〕	残渣态 Cd(%)	〔I〕 〔I〕
红 壤	0.5	2.91	58.2	89.4	8.9	3.0	10.0
	2	12.06	60.3	79.1	4.4	16.4	18.0
水稻土	0.5	4.87	97.4	37.0	35.5	27.5	1.0
	2	19.29	96.4	37.4	27.9	34.6	1.3
潮 土	0.5	4.95	99.0	2.9	65.0	32.1	0.04
	2	19.92	99.6	1.4	63.3	35.2	0.02
灰色森林土	0.5	4.96	99.2	5.9	57.7	36.5	0.10
	2	19.91	99.6	6.5	60.4	33.1	0.11
砖红壤	0.5	4.92	98.4	25.2	43.1	31.7	0.58
	2	19.75	98.8	26.2	40.1	33.7	0.65
黄棕壤	0.5	4.99	99.8	13.2	54.8	32.0	0.24
	2	19.80	99.0	13.3	61.4	25.2	0.22
黑钙土	0.5	4.97	99.4	5.4	56.5	38.0	0.10
	2	19.98	99.9	6.8	58.6	34.6	0.12
黑垆土	0.5	4.99	99.8	1.4	58.7	40.0	0.02
	2	19.95	99.8	1.7	61.6	36.6	0.03

不同负荷者,其比值差异较小,但不同土壤间相差较大,其大小顺序是红壤(14.0)>水稻土(1.2)>砖红壤(0.62)>黄棕壤(0.23)>黑钙土(0.11)>灰色森林土(0.10)>潮土(0.03)>黑垆土(0.02)。即非石灰性土壤较石灰性土壤大1至2个数量级,这从另一个侧面说明石灰性土壤Cd的吸持容量较非石灰性土壤为大。

(二) pH 及添加 CaCO_3 对土壤 Cd 吸持和解吸的影响

从上面讨论可以看出,土壤pH对吸持Cd的解吸形态影响较大。现以红壤、水稻土和潮土为例,探讨一下改变土壤pH对Cd的吸持和解吸的影响。表3列出了试验结果。从表3可以看出,随着pH的升高,红壤对Cd的吸持量增高,其吸持量和pH呈显著正相关($r=0.89^*$, $n=6$)。交换态Cd(%)与pH则呈极显著负相关($r=-0.93^{**}$, $n=6$),而非交换态Cd(%)与pH为极显著正相关($r=0.93^{**}$, $n=6$)。水稻土(在江苏省吴县采集)和红壤有同样趋势,Cd吸持量和pH呈显著正相关($r=0.95^*$, $n=5$),交换态Cd(%)与pH呈负相关($r=-0.68$, $n=5$),非交换态Cd(%)与pH呈正相关($r=0.68$, $n=5$)。添加 CaCO_3 后,红壤、水稻土的pH显著升高,交换态Cd的含量明显降低,而非交换态

表3 pH及 CaCO_3 对土壤Cd吸持和解吸的影响

土 壤	处 理	平衡液 pH	吸持量 (mg/kg)	交换态 Cd(%)	非交换态 Cd(%)
红 壤	用NaOH 或 HNO_3 调节pH	4.55	2.91	89.4	10.6
		5.08	4.16	46.2	53.8
		6.26	4.74	38.6	61.4
		6.95	4.85	34.6	65.4
	7.81	4.99	5.7	94.3	
水 稻 土	添加0.05g CaCO_3	7.52	4.97	6.0	94.0
		7.52	4.97	6.0	94.0
潮 土	用NaOH 或 HNO_3 调节pH	4.97	4.89	22.0	78.0
		6.05	4.89	27.6	72.4
		7.00	4.93	28.4	71.6
		8.07	5.00	2.0	98.0
土	添加0.05g CaCO_3	7.52	4.94	3.9	96.1
		6.15	4.89	3.8	96.2
		7.14	4.89	3.1	96.9
	用NaOH 或 HNO_3 调节pH	8.26	4.95	3.3	96.6

表4 离子浓度及阴离子种类对土壤Cd吸持和解吸的影响

土壤	添加离子及浓度 (mol/L)	平衡液 pH	吸持量 (mg/kg)	交换态 Cd (%)	非交换态 Cd (%)
红壤	0.01, NaNO ₃	5.08	4.16	46.2	53.8
	0.05, NaNO ₃	5.76	3.24	26.8	73.2
	0.1, NaNO ₃	5.64	2.89	34.7	65.3
	0.01, NaCl	5.21	3.59	48.2	51.8
	0.067, Na ₂ SO ₄	6.12	4.63	36.6	63.4
	0.01, NaOAc	5.77	4.67	45.2	54.8
	0.01, NaH ₂ PO ₄	6.57	4.95	57.6	42.4
水稻土	0.01, NaNO ₃	6.05	4.89	27.5	72.5
	0.05, NaNO ₃	6.07	4.75	20.4	79.6
	0.1, NaNO ₃	5.75	4.42	22.9	77.1
	0.01, NaCl	5.93	4.64	31.2	68.8
	0.067, Na ₂ SO ₄	6.11	4.93	32.6	67.4
	0.01, NaOAc	6.08	5.00	22.8	77.2
	0.01, NaH ₂ PO ₄	6.78	4.89	15.1	84.9
潮土	0.01, NaNO ₂	7.83	5.00	1.6	98.4
	0.05, NaNO ₃	8.50	4.97	3.1	96.9
	0.1, NaNO ₃	8.47	4.94	2.4	97.6
	0.01, NaCl	7.78	4.98	2.1	97.9
	0.067, Na ₂ SO ₄	7.80	4.99	1.5	98.5
	0.01, NaOAc	7.86	4.98	2.3	97.6
	0.01, NaH ₂ PO ₄	7.22	4.93	3.8	96.2

表4列出了离子浓度、阴离子种类对土壤Cd吸持和解吸的影响。结果表明,随着离子浓度的增大,红壤、水稻土和潮土三大类型土壤对Cd的吸持量都有所减少。在相同离子强度下,阴离子种类对土壤Cd的吸持和解吸行为因土而异。就红壤而言,阴离子对Cd的吸持量的影响,以H₂PO₄⁻>OAc⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻;水稻土为OAc⁻>SO₄²⁻>H₂PO₄⁻>NO₃⁻>Cl⁻;阴离子对潮土Cd的吸持量影响则很小,这可能是由于CO₃²⁻控制了潮土对Cd的吸持[2, 4]。阴离子对Cd的吸持影响主要是因为土壤复合胶体表面能同时对阴离子进行专性吸持。对于SO₄²⁻, OAc⁻, H₂PO₄⁻而言,土壤可以对它们进行专性吸持, Cl⁻亦可部分被土壤专性吸持[5]。土壤对阴离子的专性吸持可导致土壤胶体所带净负电荷的增加和溶液pH的升高[5, 6],从而加强了土壤对Cd的吸持。Stollenwerk和Grove(1985)[6]从结构化学角度证实了四面体结构的SO₄²⁻, H₂PO₄⁻和OAc⁻比平面结构的NO₃⁻和球形的Cl⁻更有利于为土壤吸持。阴离子对交换态Cd(%)的影响也随土而异,在红壤中,它们的顺序是H₂PO₄⁻>Cl⁻>NO₃⁻>OAc⁻>SO₄²⁻;而水稻土为SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃⁻<OAc⁻>H₂PO₄⁻,石灰性潮土则是H₂PO₄⁻>OAc⁻>Cl⁻>NO₃⁻>SO₄²⁻。产生这种差异的原因有待于进一步研究。

(四)重金属阳离子对土壤Cd吸持和解吸的影响

一般认为,重金属之间存在竞争吸持[7]。我们在Zn和Pb远大于Cd浓度的条件下研究Zn和Pb对土壤Cd吸持和解吸的影响,表5的结果表明,Zn有抑制红壤吸持Cd的能力,而Pb则有促进红壤吸持Cd的作用。对于水稻土和潮土来说,添加Zn和Pb对它们吸

表5 阳离子对土壤Cd吸持和解吸的影响

土壤	添加离子及浓度 (mg/L)	吸持Cd (mg/kg)	交换态 Cd (%)	络合态 Cd (%)	残余态 Cd (%)
红壤	未添加	2.91	89.4	8.9	3.0
	10, Zn	2.67	87.6	8.4	4.0
	10, Pb	3.18	85.5	4.9	9.6
水稻土	未添加	4.87	37.0	35.5	27.5
	10, Zn	4.87	40.0	42.1	17.9
	10, Pb	4.88	37.3	38.9	23.4
潮土	未添加	4.95	2.9	65.0	32.1
	10, Zn	4.99	4.0	71.3	24.6
	10, Pb	4.94	3.3	72.6	24.1

Cd的含量则显著增加,表明施用石灰可以降低污染土壤Cd的活性。石灰性潮土降低pH后,Cd吸持量亦有一定程度的减少,交换态Cd(%)所占的比重亦有相当的升高,但变化幅度不及红壤和水稻土明显。以上结果表明,pH可以明显改变土壤尤其是酸性土壤对Cd的吸持和解吸行为,这对指导酸性土壤Cd污染的治理有重要的理论和实践意义。

(三)离子浓度及阴离子对土壤Cd吸持和解吸的影响

持 Cd 无多大影响。从表 5 还可以看出,红壤添加 Zn 和 Pb 后,交换态和络合态 Cd(%) 均有所减少,而残渣态 Cd(%) 则增加。水稻土和潮土在加 Zn 后,交换态及络合态 Cd(%) 均有所增加,而残渣态 Cd(%) 则降低;加入 Pb 后,交换态及络合态 Cd(%) 均有不同程度地增加,而残渣态 Cd(%) 下降。可见,重金属对土壤 Cd 的解吸行为的影响比较复杂,其原因还待进一步探讨。

参 考 文 献

- [1] 陈怀满,土壤对 Cd 的吸附和解吸,土壤学报,25(1):65-74,1988。
- [2] 邵孝侯等,Cd 在土壤上的吸附和解吸特性研究,环境化学,10(1):76-82,1991。
- [3] S.S.Singh, Canadian J. Soil Sci, 59:119-130, 1979。
- [4] Y.K. Soon, J. Soil Sci, 32:85-95, 1981。
- [5] 熊毅等编著,土壤胶体(第二册),科学出版社,1985。
- [6] 熊毅等编著,土壤胶体(第三册),科学出版社,1986。
- [7] P. Willian et al, SSSAJ, 47:1109-1115, 1983。

(上接第 132 页)题,再次,随着垃圾肥用量增加,增大了 Cd 污染的可能性。所以,对于由肥料引入土壤的 Cd,仍应予以应有的重视。

参 考 文 献

- [1] Baechle, H. T., Proc. of the Fertilizer Society. No. 226. 1984.
- [2] Page, A. L. et al., Residue Review. 48: 1-44. 1973.
- [3] 中国大百科全书,环境科学卷,117页,中国大百科全书出版社,北京,1983。
- [4] 陈家梅,董克虞,北京地区主要农业土壤,粮食中镉的背景值研究,环境科学,第 4 期,35~39页,1984。
- [5] Phosphorus and Potassium, No. 162. p. 23. The British Sulphur Corp. Ltd., London. 1989.
- [6] Phosphorus and Potassium, No. 120. 36-37. The British Sulphur Corp. Ltd., London, 1982.
- [7] Jarvis, S. C. et al., Plant and Soil. 49: 333-342. 1978.
- [8] Reddy, C. N. et al., J. Environ. Qual. 6: 259-262. 1977.
- [9] Eriksson, J. E., Water, Air and Soil Pollution. 40: 359-373. 1988.
- [10] Jana, S. and A. Bhattacharjee, Water, Air and Soil Pollut. 42: 303-310. 1988.
- [11] Page, A. L. et al., in: Effect of Heavy Metal Pollution in Plants (ed. by N. W. Lepp). Vol. 1: 77-109. 1981.
- [12] Mortvedt, J. J. et al., Trans. 13th Cong. ISSS. III: 870. 1986.
- [13] Tiller K. G., Trans. 13th Cong. ISSS. I:129. 1986.
- [14] Mortvedt, J. J., J. Environ. Qual. 16: 137-142. 1987.