

用连续提取法研究土壤 对镉和锌的吸持特性

邵孝侯

侯文华

(河海大学土壤室)

(南京大学化学系)

邢光熹

(南京土壤所土壤圈物质循环开放研究实验室)

摘 要

本文选用3种性质不同的土壤,分别添加不同系列标准浓度的Cd和Zn进行恒温培养,并用连续提取法研究土壤中Cd和Zn的吸持机理。结果表明,3种土壤对Cd和Zn的等温吸附线均符合直线方程。红壤、水稻土中Cd和Zn主要以离子交换吸附为主,而潮土Cd和Zn的吸持机理则主要是化学沉淀。土壤中的氧化锰组分对Cd和Zn有一定的专性吸附,另有少量的Cd和Zn被土壤有机质螯合或络合,而氧化铁对Cd和Zn吸持贡献很小,但土壤中的粘土矿物亦固定一部分Cd和Zn。

出于对环境污染问题的日益关注,国内外不少研究者就土壤对重金属的吸持及其反应本质作了大量的研究。用连续提取法或形态分级,测定土壤中重金属的化学结合态,不仅对预测农业或污染土壤中重金属的生物有效性,动态以及转化等有意义,而且对揭示土壤中重金属的吸持机理也将有所帮助。然而有关后者的研究,国内外报道较少。本文试图把吸附试验和形态分级结合起来,研究不同土壤对Cd和Zn的吸附特征,以揭示吸持态Cd和Zn化学本质。

一、材料与方 法

(一)供试土壤

本试验选用3种不同类型的土壤,其理化性质和矿物组成差异较大,它们的部分理化性质列于表1。

表1 供试土壤的化学性质

土壤	采集地点	母 质	pH	有机质 (gkg ⁻¹)	CEC (Cmol/kg)	CaCO ₃ (gkg ⁻¹)	全铁 (gkg ⁻¹)	全锰 mg/kg	主要 粘土矿物
红 壤	江西鄱潭	第四纪红色粘土	5.08	5.8	9.05	—	41.6	241	高岭蒙皂石
水稻土	江苏吴县	湖 积 物	6.64	30.5	18.42	—	34.9	710	水化云母蒙皂石,无定形氧化硅
潮 土	河南封丘	黄河冲积物	8.38	11.3	6.74	73.1	35.8	472	蒙皂石,绿泥石

(二)吸附试验

采用一次平衡法(25℃恒温振荡2小时,再恒温放置约20小时)进行Cd和Zn的吸附试验。用0.01mol/LNaNO₃作为支持电解质,标准系列溶液中Cd的浓度范围为0.2—20μg/ml,Zn为2—200μg/ml液/土为10/1(2.50g土加25mlCd或Zn的系列标准液,标准液的pH均调节

至(7.00),然后离心,测定离心清液中 Cd 或 Zn 的浓度, Cd 及 Zn 的吸附量根据添加的 Cd 或 Zn 与平衡溶液中 Cd 或 Zn 的浓度差减求得。

(三) Cd 和 Zn 的形态分级

根据侯文华和邢光熹提出的方法将土壤金属元素的形态分为:交换态(Ex);碳酸盐结合态(CARB);氧化锰结合态(MnOx);有机结合态(OM);无定型氧化铁结合态(ASOx);晶形氧化铁结合态(CSOx)和残渣态(RES)。表2列出了区分重金属形态的浸提剂及实验条件。在本试验中,将上述研究等温吸附线所用的吸Cd或Zn的土壤,用去离子水洗涤离心弃去清液,然后按照表2所列实验条件对土样进行Cd或Zn的连续提取,计算Cd和Zn的形态分配。

表2 土壤镉锌连续分级法所用浸提剂及实验条件

形态	浸提剂	土(g)/液(ml)比	实验条件
1. 交换态(Ex)	1mol/L Mg(NO ₃) ₂ (pH7)	2.5/10	振荡 2 小时
2. 碳酸盐结合态(CARB)	1mol/L NH ₄ OAC(pH5)	2.5/25	振荡 6 小时
3. 氧化锰结合态(MnOx)	0.1mol/L NH ₂ OH·HCl(pH2)	2.5/25	振荡 1 小时
4. 有机态(OM)	30% H ₂ O ₂ (2 × 15ml) 1mol/L NH ₄ OAC(pH5)	2.5/25	85℃水浴 1 小时, 间歇搅拌至蒸干, 然后加NH ₄ OAC, 振荡 2 小时
5. 无定型氧化铁结合态(ASOx)	0.2mol/L (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ — 0.2mol/L H ₂ C ₂ O ₄ (pH3)	2.5/50	暗处振荡 4 小时
6. 晶型氧化铁结合态(CSOx)	溶液 5 + 0.1mVc	2.5/50	沸水浴浸提半小时间歇振荡
7. 残渣态(RES)	HF—HClO ₄ 消化		

(四) Cd和Zn的分析测定

所有浸提液或平衡液中的Cd或Zn用直流氦等离子焰发射光谱法(DCP)测定。

二、结果和讨论

(一)土壤对Cd和Zn的吸附特性

研究者们常用 Langmuir 和 Freundlich 方程对等温吸附平衡状态进行定量描述,也有用直线方程描述土壤对重金属的吸附特征的。本文使用了 Langmuir 方程和直线方程来拟合试

表3 土壤 Cd、Zn 吸持等温线

土壤	Langmuir 方程				直线方程	
	SCmax	$\frac{1}{s} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bk} \frac{1}{C_{eq}}$ k(mg/kg)	b(μg/g±)	r	kd	S = Kd·C _{eq} + C r
Cd						
红壤	128.8	0.0829	361	0.998	18.1	0.992
Ca饱和红壤	—	—	—	—	—	—
水稻土	171.2	41.4	18.9	0.952	58.6	0.973
Ca饱和水稻土	190.7	50.3	25.9	0.976	204.8	0.990
潮土	198.6	14.7	117.4	0.868	1509.3	0.993
Ca饱和潮土	198.4	40.1	51.1	0.990	2247.5	0.999
Zn						
红壤	630.2	0.0313	11.4	0.999	4.15	0.919
Ca饱和红壤	640	0.224	319	0.991	4.19	0.916
水稻土	1368	0.728	19.6	0.887	20.26	0.887
Ca饱和水稻土	1380	1.414	339	0.952	20.42	0.946
潮土	1941.4	70.2	559	0.945	298.4	0.951
Ca饱和潮土	1938.1	5.84	490	0.940	288.9	0.975

验结果(表3)。从表3可以看出,3种土壤对Cd和Zn的吸持符合Langmuir和直线方程,相关系数达极显著水平。

然而Langmuir吸附方程所计算出的最大吸持量小于实验中高浓度时土壤对Cd或Zn的吸持量,理论和实际不能吻合,所以用Langmuir方程来揭示吸持特征是不合适的,其原因可能是本吸持试验重金属浓度范围较大,难于用单个Langmuir方程加以概括。林玉锁和薛家骅指出,用多个Langmuir方程拟合浓度范围较大时的吸持特性较为理想。而直线方程则较好地揭示了土壤对Cd和Zn的吸持特征。研究表明,土壤对Cd和Zn的吸持能力(潮土>水稻土>红壤)和土壤pH呈明显正相关;就Kd来说,3种土壤对Cd的亲合力均大于Zn。土壤经Ca饱和后,对Cd的吸持能力显著提高,但对Zn的吸持能力变化不大。

(二)土壤吸持的Cd和Zn的形态分配及吸持机理

研究重金属的形态对了解土壤中重金属的动态转化及吸持机理具有重要意义。对吸持态Cd和Zn的形态分级研究结果表明,土壤中某一形态的Cd和Zn量与土壤对Cd或Zn的吸持量呈显著线性相关,据此获得吸持态重金属各形态的分配系数,表4为实验结果。

表4 土壤吸持的Cd和Zn的形态分配系数(%)

金属形态	红壤		水稻土		潮土	
	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn
交换态	81.7	82.6	59.6	72.9	8.0	2.3
碳酸盐结合态	0	0	0	0	80.8	73.6
氧化锰结合态	6.9	7.7	22.3	6.1	6.2	5.9
有机结合态	2.2	3.8	9.1	9.1	2.5	3.0
无定形氧化铁结合态	0	0.4	0	1.1	1.9	4.1
晶形氧化铁结合态	0	0.9	0	0.7	0	1.5
残渣态	9.1	4.6	9.0	10.0	0	9.5

从表4可以看出,红壤、水稻土吸持的Cd和Zn主要以交换态存在,而潮土所吸持的Cd和Zn极大部分在碳酸盐结合态中,交换态的比率很小。以上结果表明,离子交换吸附是红壤、水稻土吸持Cd、Zn最重要的机制,而潮土对Cd和Zn的吸持机理主要是化学沉淀,这可能是潮土为石灰性土壤pH较高,Cd、Zn和土壤中的CaCO₃组分反应生成CdCO₃及ZnCO₃沉淀之故。据Soon报道,在pH>7.6时,石灰性土壤所生成的CdCO₃,ZnCO₃控制溶液中的Cd²⁺、Zn²⁺浓度,从CdCO₃、ZnCO₂的溶度积也可佐证以上假说。

除上述机理以外,土壤中的氧化锰组分对Cd和Zn有一定量的专性吸附,其中以水稻土对Cd的吸持最为明显,占总吸持量的22.3%,然而土壤中的氧化铁组分对Cd和Zn的吸持贡献很小,Cd元素尤其如此,这是很有意义的,因为土壤氧化锰含量远不及氧化铁多,从这个角度来讲,氧化锰对重金属Cd和Zn有极强的吸持能力。Flazrd等也得到类似结果。土壤中的有机质可以螯合或络合一部分Cd和Zn,其中以水稻土最为突出,这可能因为水稻土有机质含量较高。至于少部分Cd和Zn存在于残渣态中,表明土壤中的粘土矿物也参与了对Cd和Zn的固定。

分析土壤性质与土壤对Cd和Zn吸持特性的关系,表明土壤某些性质与土壤重金属的吸持特性及形态分配存在一定的相关性。土壤交换态Cd和Zn的绝对量和土壤阳离子交换量呈明显正相关,即水稻土>红壤>潮土;土壤交换态Cd和Zn的分配系数与土壤pH呈显著负相关,即有红壤>水稻土>潮土。关于土壤中氧化锰、有机质、氧化铁、粘土矿物等对重金属吸持特性的影响比较复杂,有待于进一步研究。(参考文献12篇略)