DOI:10.13758/j.cnki.tr.2000.02.008

太湖流域典型水稻土对镉吸持特征的初步研究①

章钢娅　骆永明
（中国科学院南京土壤研究所　南京　210008）

摘　要　研究了太湖流域两种典型水稻土黄泥土和板浆白土对镉的吸附和解吸及其 pH 的影响。发现黄泥土吸附百分数较板浆白土大，而解吸百分数较小，镉吸附前后两个土壤的 pH 值均有明显差异。

关键词　太湖；水稻土；镉；吸附；pH

环境中的镉不是植物生长的必需元素，是一种潜在性有毒的重金属元素。它可在比与锌、铜等重金属元素更低的浓度时对植物生长产生毒害作用，有时作物并未受到影响，但已造成农产品成倍地超过卫生指标[1~3]。农田土壤－植物生态系统遭受镉污染而危及食物链安全和人体健康早有报道[4~7]，随着污水灌溉、污泥农用及大气沉降等数量增加和面积扩大，镉等重金属引起的农业土壤污染问题势必更加突出，治理、修复镉污染的农田生态环境已是一个全球关注的问题[7]。

镉从污染土壤介质向植物转移，一方面与植物本身的特性有关，另一方面还取决于其在土壤中的有效性。土壤中镉的有效性由镉的吸附与解吸等土壤过程所控制。因而，这种过程在国内外都受到重视而被广泛研究[7~11]。然而目前对水稻土镉的吸附－解吸作用了解不多。水稻土是在植稻或以种稻为主的耕作制下经长期人为活动影响使土壤发生深刻变化而形成的一种独特土壤类型，其性质有别旱地土壤[12]。我国的水稻土已成为重要的粮食生产基地和土壤资源。位于长江三角洲经济快速发展地区的太湖流域是我国主要的水稻生产基地之一。随着该地区工业化、城镇化和农业集约化的高速发展，含镉 三废’等污染物已直接或间接地进入水稻土环境，活性较大的外源镉在土壤中低剂量缓慢积累，不仅会使土壤质量下降，而且会威胁食物链安全。这种风险在酸雨频发的太湖流域将日趋增大。因而，有必要在低镉浓度范围内、酸度条件下开展该地区水稻土镉的吸附和解吸特征的研究，以深入了解水稻土镉的环境移动性和生物有效性，为防止土壤污染或修复污染土壤提供科学依据，这在科学上和生产上都有重要意义。

本文初步研究了太湖流域两种典型水稻土黄泥土和板浆白土对镉的吸附和解吸及 pH 的影响。

1　材料和方法

供试的二种水稻土分别采自长江三角洲地区江苏省太湖流域溧阳新昌的板浆白土和常

① 中国科学院院长特别基金，国家自然科学重点基金（49831070 和 49871042），江苏省青年科技基金（BQ9805），中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室基金和土壤与环境联合开放研究实验室基金项目资助。

熟谢桥的黄泥土的耕层(0～20 cm),前者为酸性粉砂质粘壤土,后者为微碱性粉砂质壤土,其基本性质列于表 1。在 1∶40 的 0.001mol/L $NaClO_4$ 溶液中的镉含量,黄泥土为 0.084 mg/kg,板浆白土为 0.108mg/kg。

表 1 供试土壤的基本性质

土壤名称	采土地点	粘粒 (%)	pH(土:液=1∶5)		有机质 (g/kg)	全 N (g/kg)	游离 Fe_2O_3 (g/kg)	代换量 ($mmol_c$(+)/kg)
			水	1MKCl				
板浆白土	溧阳新昌	23.7	5.7	4.5	17.1	1.02	18.9	176.3
黄泥土	常熟谢桥	9.3	7.6	6.8	27.4	2.01	14.2	205.9

土壤样品自然风干后,过 2mm 筛。取 0.5 克过筛土壤,加入 20 毫升 0.001mol/L $NaClO_4$ 支持电解质溶液,用 $HClO_4$ 或 NaOH 多次调土壤悬液至所需 pH,保持二日不变。然后加一定量的 $CdCl_2$ 溶液。在往复振荡机上振荡两小时(预备实验表明在所用浓度范围内 2 小时均可达到平衡)后,静置 24 小时,然后测定平衡液中的 pH 值。离心分离,过滤。测定清液中镉的含量。测定量与加入量的差值即为土壤对镉的吸附量。留下的土壤用 1mol/L NH_4OAc(pH 7.0)进行解吸,添加该溶液 20 毫升,振荡 2 小时,测定平衡液中的 pH 后进行离心分离和过滤,再测定上清液中镉的含量。该量减去土壤残留液的镉含量即为镉的解吸量。溶液中镉的浓度用电感藕合等离子光谱－质谱仪(ICP－MS)测定。

2 结果与讨论

2.1 镉的吸附和解吸

从镉加入量与镉吸附(解吸)量的关系(图 1)可以看出,在模拟土壤溶液电解质浓度的 0.001mol/L $NaClO_4$ 溶液中,水稻土(黄泥土和浆板白土)对镉的吸附量随镉加入量的增加而增加。黄泥土吸附镉的能力较板浆白土强,这可能与黄泥土原土的 pH 值和阳离子代换量较高(表 1)有关。

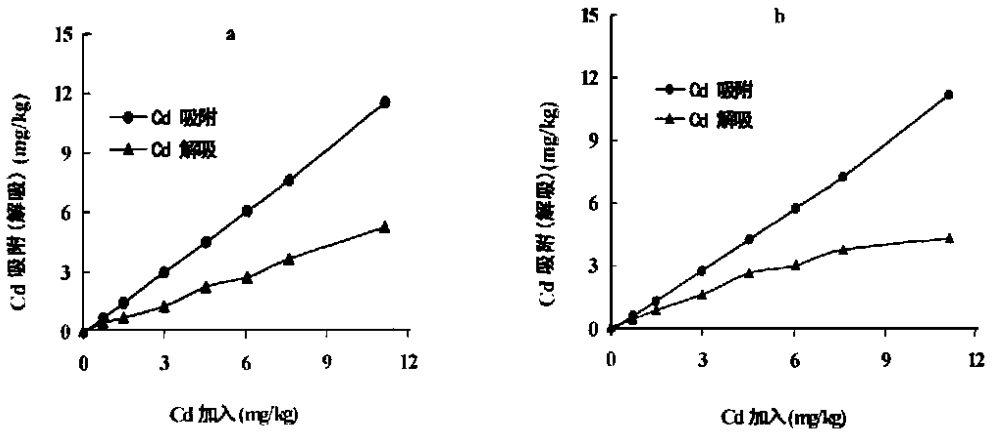

图 1 镉加入量与镉吸附(解吸)量的关系(黄泥土－a,板浆白土－b)

土壤吸附态镉的生物有效性与其结合方式有关。一般认为,可交换态镉是对植物生长和吸收最敏感的[5]。这部分镉通常是通过静电引力吸附于土壤粘粒、水合氧化物和有机颗粒的可交换性负电荷点上。本实验试图通过用 1mol/L NH_4OAc (pH 7.0)解吸这部分镉,

以指示土壤吸附态镉的有效性。由图 1 可见, 在镉加入量相同的条件下, 除加入量为 11.2mg/kg 者外, 高 pH 黄泥土的解吸量均小于板浆白土, 在相同吸附量(图 2)时, 结果类同。与低 pH 的板浆白土相比, 高 pH 的黄泥土可吸附较多的镉, 且吸附强度较大, 因而镉有效性可能较低。

2.1　pH 影响

以上试验表明, 土壤 pH 是影响镉吸附与镉解吸进而控制其移动性和有效性的重要因子。为了探讨土壤酸度变化对土壤镉吸附和解吸的影响, 我们测定了电解质为 0.001mol/L $NaClO_4$ 时不同 pH 条件下镉的吸附量和解吸量。从图 3 可以看出, 镉的加入量分别 3.81 和 7.61mg/kg 时, 微碱性黄泥土对镉的吸附量在测定 pH 范围内都在加入量的 92%以上, 受酸度变化影响较小。这种土壤对镉的解吸量较低, 均在 47 ~ 60%之间。在 pH 6 以上解吸量明显下降, 此时镉可能多吸附在高能位的表面吸附点上, 难以交换释放, 有效性低。与黄泥土不同, 酸性板浆白土对镉的吸附量和解吸量受 pH 影响较大(图 4), 并且吸附曲线和解吸曲线随 pH 值变化的趋势相同, 大体上呈抛物线状递增。介质 pH 低时吸附量和解吸量都较小, 在 pH 4 附近时吸附量为 78%, 解吸量为 58%, 当 pH 上升到 7.3 附近时, 分别增大到 96%和 76%左右。但是在 pH5.5 以上吸附量和解吸量变化不大, 板浆白土吸附的镉的 2/3 以上可被交换释放, 镉的有效性可能较高。

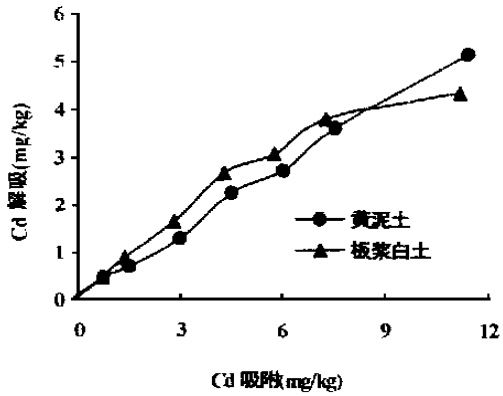

图 2　两种水稻土的镉吸附(解吸)曲线

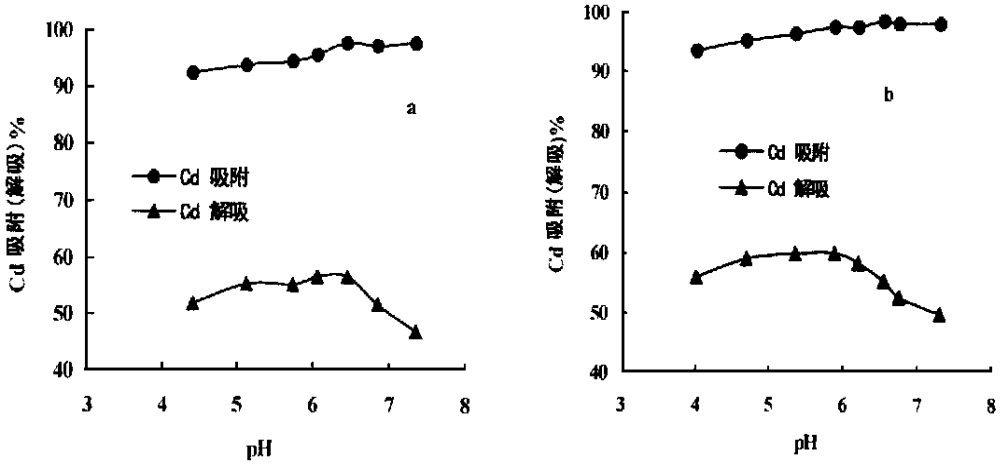

图 3　黄泥土 pH 对镉吸附量和解吸量的影响(镉加入量 a: 3.81mg/kg; b: 7.61mg/kg)

试验还发现, 土壤吸附镉前后其溶液 pH 有差异(图 5)。其差值随初始溶液 pH 值而异。黄泥土吸附镉后平衡液 pH 值都比吸附前的高。板浆白土, 除初始 pH 值 7 以上的溶液外, 吸附镉后平衡液 pH 值也都比吸附前的高。两种土壤吸附镉前后 pH 值的差值随 pH 的升高而缩小。黄泥土的 pH 差值比板浆白土的大, 在 pH 4 左右时, 前者为 1.8 个单位, 后者为 0.8 个单位; pH7.3 时, 前者为 0.2 个单位, 后者为－0.2 个单位。

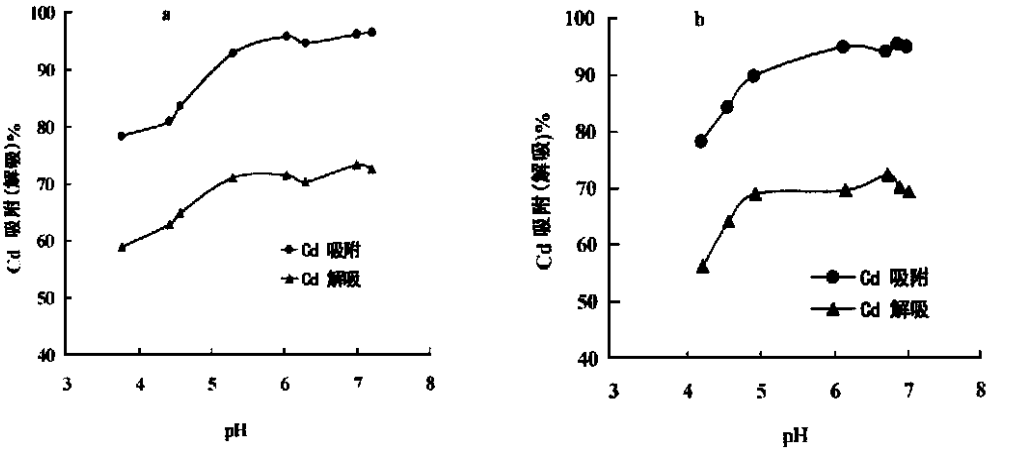

图 4 板浆白土 pH 对镉吸附量解吸量的影响(镉加入量 a: 3.81mg/ kg; b: 7.61mg/ kg)

土壤镉吸附前后土壤 pH 的变化可能与镉离子的特性、土壤表面化学性质及二者相互作用的复杂机理有关。本研究结果说明, 镉的加入会改变土壤溶液的 pH 值, 使土壤表面性质发生变化。这样, 在研究 pH 对重金属吸附影响的实验方法上, 若先加重金属离子, 后加酸或碱调节溶液的 pH 的话, 就不合适了, 因为此时调节的 pH 值已不能代表重金属在该 pH 值下发生吸附。从微观角度看, 后一时刻的吸附是在前一时刻的基础上发生的。如何使研究方法更接近这种渐变的过程, 对确切地阐明镉的吸附机理及其生物有效性有重要意义。

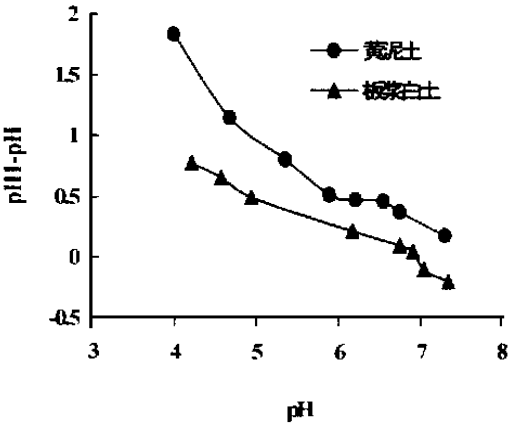

图 5 土壤镉吸附前(pH)后(pH)的变化

参 考 文 献

1 廖自基. 环境中的微量元素的污染危害与迁移转化. 科学出版社, 1989
2 董克虞等. 镉对农作物生长发育的影响与吸收积累的关系. 环境科学, 1982, 4: 33~34
3 吴燕玉等. 张士灌区镉污染及其改良途径. 环境科学学报, 1984, 4(3): 2~4
4 冯兆良. 张士灌区镉污染对居民健康现状及长期影响的研究. 中国医科大学学报, 1985, 14(4), 287
5 Kitagishi, K. Heavy metal pollution in soil of Japan. Japan Scientific Societies Press, Tokyo
6 Alloway, B. J. Heavy Metals in Soils Blackie, Glasgow and London, 1995
7 陈怀满. 土壤对镉的吸附与解吸 I. 土壤组分对镉的吸附和解吸的影响. 土壤学报, 1988, 25(1): 66~74
8 薛含斌等. 腐殖酸和粘土矿物对镉的联合吸附性能. 环境化学, 1982, 1(2): 160~167
9 汤鸿霄等. 粘土矿物吸附镉污染物的基本特征. 环境科学学报, 1981, 2: 140~155
10 邵孝候等. 镉在土壤上的吸附和解吸特性研究. 环境化学, 1991, 10(1): 76~80
11 熊礼明. 石灰对土壤吸附镉行为及有效性影响. 环境科学研究, 1994, 7(1): 35~38
12 马毅杰等. 水稻土物质变化与生态环境. 科学出版社, 1999