

镉在土壤上的吸附和解吸特性研究*

邵孝侯 胡霄堂 秦怀英

(河海大学土壤室) (南京农业大学农业环保室)

摘 要

本文研究了土壤对镉的吸附及其解吸特性,结果表明:红壤、黄棕壤、黄红壤吸附镉的等温线符合Langmuir方程,吸附常数 K 为:黄红壤>黄棕壤>红壤,与土壤基本性质(pH 、有机质和固定型铁、锰含量)呈正相关;土壤吸附镉的 $MgCl_2$ 解吸率为:红壤(50.7—91.9%)>黄棕壤(72.2—80.8%)>黄红壤(63.4—65.5%)>黄潮土(39.0—46.5%), $Cu(OAc)_2$ 为:黄潮土(30.0—40.0%)>黄红壤(11.7—22.2%)>黄棕壤(6.9—12.6%)>红壤(2.1—8.0%)。土壤对镉的吸附以离子交换为主,兼有络合或沉淀,如果添加石灰、树脂及葡萄糖,会显著影响土壤对Cd的吸附和解吸状况。

镉对所有活的生物体几乎都有毒性,且对生物体不具备有用的功能。虽然土壤中Cd的背景值较低,然而由于污水灌溉、工业三废排放、施用污泥和磷肥等,使Cd对土壤的污染问题变得日益突出。从土壤系统以外输入的Cd在土壤中处于吸附和解吸的动态平衡中,Cd在土壤上的吸附和解吸控制了Cd从地表迁移及其在生物链中的传递^[1],所以,研究土壤对Cd的吸附和解吸特性具有重要意义,本文就此项研究的初步结果总结如下。

材 料 与 方 法

1. 供试土壤

供试土壤采用第四纪红色粘土发育的红壤(江西进贤), Q_3 下蜀黄土发育的黄棕壤(江苏南京),长江冲积物上发育的黄红壤(江苏高淳)和黄泛区冲积物上发育的黄潮土(江苏铜山)。表1所示为供试土壤的基本理化性质。

2. 试验方法

2.1 Cd的吸附等温线测定

本文采用一次平衡法(25℃恒温振荡2h)进行Cd的吸附试验。用0.1mol/l $NaNO_3$ 作支持电解质,系列溶液中Cd的浓度范围为0.2—5mg/l,土/液=1:10,土壤Cd的吸附量根据投加的Cd和平衡液中Cd的浓度差减求获。

2.2 Cd的解吸测定

将上述研究吸附等温线所用吸附Cd后的土壤,经离心,水洗,然后加mol/l $MgCl_2$ (pH7)溶液25ml,振荡2h,再离心,测定解吸液中的Cd量。这种解吸镉称为离子交换

* 国家自然科学基金资助项目。

表 1 供试土壤的理化性质
Table 1 Some physico-chemical properties of test soils

性 质 \ 土 壤	红 壤	黄 棕 壤	黄 红 壤	黄 潮 土
pH	4.01	5.33	6.14	7.82
有机质(%)	0.76	1.65	1.94	0.88
无定型铁(mg/kg)	1389	1804	2370	1637
无定型锰(mg/kg)	122	295	874	413
游离铁(%)	3.40	1.54	1.84	1.31
游离锰(mg/kg)	276	392	932	473
CaCO ₃ (%)	—	—	—	14.73
物理性粘粒(%)	77.0	53.4	92.5	92.9

结合态镉。留下土样再用去离子水水洗，继用 0.125mol/l Cu(OAc)₂(pH5.6)25ml，振荡 3h 后，离心，测定 Cu(OAc)₂ 解吸的 Cd 量，这种镉称为络合态镉。

2.3 土壤 Cd 的吸附、解吸影响因子试验

在 0.8, 2mg/l Cd 浓度下，分别投加 0.10g 的 CaCO₃(A.R)、苯乙烯型阳离子交换树脂和葡萄糖，研究红壤对 Cd 的吸附及解吸状况，方法同前文所述。

所有试验的 Cd 采用原子吸收分光光度法测定。

结 果 和 讨 论

1. 土壤对 Cd 的吸附特性

Langmuir 方程式在土壤吸附特性的研究中，应用较为广泛。与 Freundlich 方程比较，Langmuir 等温吸附模式本身有其坚实的理论基础。Langmuir 方程的直线形式为 $\frac{1}{G} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bK} \cdot \frac{1}{C}$ ，式中 G 为单位土壤的吸附量， C 为平衡液浓度， b 为最大吸附量， K 是与吸附表面吸附强度有关的常数，表征土壤对吸附离子的键合强度。表 2 为实验数据用 Langmuir, Freundlich 方程拟合的有关参数及相关系数。从表 2 可以看出，红壤、黄棕壤、黄红壤对 Cd 的吸附均符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程，土壤对 Cd 的吸附能力为黄红壤 > 黄棕壤 > 红壤，Langmuir 方程中的吸附常数 K 和土壤性质有一定的相关性：pH 0.96，有机质 0.90，无定型铁 0.998，无定型锰 0.96，游离锰 0.98，即土壤对 Cd 的吸附随 pH 升高，有机质、无定型铁、锰含量增多而增强，这个结果和不少研究者的报道较为吻合^[1-4]。黄潮土对 Cd 的吸附有其特殊性，在投加系列浓度下，Cd 被全部吸持，这可能是在此 pH 条件下，Cd 和黄潮土中的 CaCO₃ 组分反应生成 CdCO₃ 沉淀之故。Soon^[5] 报道在 pH > 7.6 时，石灰性土壤所生成的 CdCO₃ 控制溶液中的 Cd²⁺ 浓度，从 CdCO₃ 的溶度积也可佐证以上假说。

2. 土壤 Cd 的解吸特性

土壤 Cd 的解吸具有重要的生态意义，因为解吸量的多少意味着在一定条件下对地下

表 2 土壤Cd吸附方程的参数及相关系数
Table 2 The Parameter and fitting coefficients of
adsorption equations for Cd in soils

土 壤	Freundlich 方程 相 关 系 数 r	Langmuir 方 程	
		吸附常数 K	相 关 系 数 r
红 壤	0.9945	0.218	0.9998
黄 棕 壤	0.9998	4.708	0.9980
黄 红 壤	0.9600	12.5	0.9187

水、土壤生物以及作物吸收Cd的潜在影响, 1mol/l MgCl_2 (pH7) 解吸的Cd被认为是粘土矿物、铁锰氧化物、有机质等土壤主要组分吸附的Cd中可以被阳离子交换的部分, 这部分Cd离子处于固液界面双电层的扩散层中, 活性较高, 该提取剂已广泛用于土壤重金属形态的研究^[6]. 0.125mol/l $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (pH5.6) 解吸的是以络合态吸附的Cd, 对于石灰性土壤, 在此pH条件下可能有部分碳酸钙结合态Cd溶解出来, 这部分Cd活性相对较低. 用 MgCl_2 解吸的Cd与 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 解吸的Cd的比值反映土壤吸附Cd交换位和络合位的分配^[7]. 表3为土壤Cd解吸试验的结果.

表 3 土壤Cd解吸试验结果
Table 3 Results of desorption experiments for Cd in soils

土壤及项目 投Cd量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	红 壤				黄 棕 壤			
	总吸附 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	交换态 (%)[1]	络合态 (%)[2]	$\frac{[1]}{[2]}$	总吸附 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	交换态 (%)[1]	络合态 (%)[2]	$\frac{[1]}{[2]}$
0.2	0.37	91.9	8.0	11.5	1.99	77.4	12.6	6.1
0.8	1.72	84.3	6.7	12.6	7.82	80.8	11.0	7.3
1.0	2.16	84.2	6.5	13.0	9.76	76.7	10.4	7.4
2.0	4.92	74.0	3.4	21.8	19.6	76.7	7.5	10.2
4.0	14.3	51.8	2.1	24.7	39.7	72.4	7.0	10.3
5.0	18.2	50.7	2.3	22.0	47.5	72.2	6.9	10.5

土壤及项目 投Cd量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	黄 红 壤				黄 潮 土			
	总吸附 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	交换态 (%)[1]	络合态 (%)[2]	$\frac{[1]}{[2]}$	总吸附 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	交换态 (%)[1]	络合态 (%)[2]	$\frac{[1]}{[2]}$
0.2	2.03	65.5	22.2	3.0	2.09	44.1	32.0	1.4
0.8	8.27	65.5	19.0	3.4	8.37	45.8	38.0	1.2
1.0	10.3	63.8	18.6	3.4	10.5	46.5	36.6	1.3
2.0	20.7	63.7	13.4	4.8	21.1	46.3	40.0	1.2
4.0	42.5	64.2	11.7	5.5	43.5	40.9	32.1	1.3
5.0	51.1	64.5	11.7	5.5	52.5	39.0	30.0	1.3

从表3可以看出, 低吸附量下 MgCl_2 的解吸率(交换态Cd%)为红壤>黄棕壤>黄红壤>黄潮土, 即随着土壤pH的升高, MgCl_2 解吸率递减; 然而在高吸附量时, 红壤 MgCl_2 的解吸率减低, 这可能与红壤较高的游离态铁有关. $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 的解吸率(络合态

Cd%) 则为黄潮土>黄红壤>黄棕壤>红壤, 与土壤pH呈正相关。除红壤外, 土壤 MgCl_2 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 的解吸率与土壤Cd的吸附量大小关系不大, 即解吸率不随土壤Cd的吸附量而变化。 MgCl_2 与 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 解吸量的比值为红壤>黄棕壤>黄红壤>黄潮土。土壤对Cd的吸附除了主要是通过离子交换吸附外, 其中还有相当部分是通过络合或沉淀而吸附, 不同土壤这二部分的比率是不同的。同时, 土壤离子交换Cd与络合Cd的比率随Cd吸附量的增大而升高, 表明随着吸附的增加, 离子交换吸附比络合吸附更为重要。

3. 添加石灰、树脂、葡萄糖对Cd吸附和解吸的影响

施用石灰提高了土壤pH, Cd的吸附增强, 另外还可使Cd离子生成 CdCO_3 沉淀; 添加有机物或树脂促进土壤对Cd的吸附和提高自净能力。表4为实验结果。

表 4 添加石灰、树脂、葡萄糖对红壤Cd吸附和解吸的影响

Table 4 Effects of adding CaCO_3 , resin and glucose on adsorption and desorption of Cd in red soil

处 理	添加0.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cd				添加2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cd			
	平衡液 pH	吸附率 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	MgCl_2 解 吸率(%)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 解吸率(%)	平衡液 pH	吸附量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	MgCl_2 解吸率(%)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 解吸率(%)
对照	3.94	1.72	84.3	6.7	4.16	4.92	74.0	3.4
加 CaCO_3	8.14	8.37	52.7	23.0	8.14	21.1	49.4	26.0
加树脂	4.51	5.25	50.7	5.0	4.45	12.8	45.9	2.5
加葡萄糖	4.01	1.17	90.1	—	4.01	3.41	69.4	—

研究表明: 加入 CaCO_3 后, 红壤吸附反应平衡液pH由原来的3.94增加至8.14, 红壤对Cd的吸附量显著增加; 添加树脂亦增加红壤对Cd的吸附, 这是因为树脂竞争和络合吸附Cd的结果; 加入葡萄糖后, 红壤对Cd的吸附则减少, 其原因是葡萄糖溶于水, 把土壤中的一部分Cd络合进入溶液, 看来有机物可以影响土壤Cd的活性。至于施用有机物是提高还是降低土壤Cd的活性, 取决于添加有机物料的性质及其腐殖化程度。从解吸情况看, 添加 CaCO_3 和树脂后, 土壤Cd的 MgCl_2 解吸率较原土壤低, 然而施用 CaCO_3 土壤Cd的 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 解吸率较高, 说明这部分Cd可能是碳酸钙结合态Cd, 添加树脂 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 的解吸率较低, 表明树脂对Cd的固定能力较强, 有助于指导Cd污染土壤的治理。

小 结

1. 在0.2—5mg/l浓度范围内, 土壤对Cd的吸附等温线符合Langmuir方程, 其吸附常数K有黄红壤>黄棕壤>红壤, 与土壤pH、有机质及无定型铁、锰呈正相关。土壤对Cd的吸附以离子交换为主, 兼有络合或沉淀。

2. 土壤吸附Cd的 MgCl_2 解吸率为石灰性土壤(黄潮土)大于酸性、微酸性土壤(红壤、黄棕壤、黄红壤), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 的解吸率则反之, 土壤离子交换Cd与络合Cd的比值有红壤>黄棕壤>黄红壤>黄潮土, 且随土壤Cd吸附量的增大而递减。

3. 添加 CaCO_3 、树脂明显提高红壤对Cd的吸附, 而Cd的解吸率降低, 解吸的降低程度树脂大于 CaCO_3 。

参 考 文 献

- [1] 陈怀满, 1988. 土壤对镉的吸附与解吸. 土壤学报, 25 (1), 65—74
- [2] Levi-Minzi et al., 1976. Cadmium Adsorption by Soils. *J. Soil Sci.*, 27, 10—15
- [3] Singh S S, 1979. Sorption and Release of Cadmium in some Canadian Soils. *Canadian J. Soil Sci.*, 59, 119—130
- [4] Garcia-Miragaya J et al., 1978. Sorption of Trace Quantities of Cadmium by Soils with Different Chemical and Mineralogical Composition. *Water, Air and Soil Pollution*, 9, 289
- [5] Soon Y K, 1981. Solubility and Sorption of Cadmium in Soils Amended with Sewage Sludge. *J. Soil Sci.*, 32, 85—95
- [6] 许鸥泳, 张毓明, 1983. 铜、镉在颗粒物上吸附的结合态平衡模式. 环境科学学报, 3 (1), 14—24

1990年4月29日收到.

STUDY ON THE CHARACTERISTICS OF ADSORPTION AND DESORPTION OF CADMIUM IN SOILS

Shao Xiaohou
(Hehai University, Nanjing)

Hu Aitang Qin Huaiying
(Nanjing Agricultural University)

ABSTRACT

Adsorption and desorption of Cd in four kinds of soils were studied in this paper. It was found that the adsorption isotherms of Cd in red soil, yellow-brown soil, and yellow-red soil fitted the Langmuir equation. The constant K related to binding strength was in the following order, yellow-red soil > yellow-brown soil > red soil, and positively correlated with soil pH, and the contents of organic matter and amorphous Fe and Mn. The experiments also indicated that $MgCl_2$ desorption percentage of Cd in soils were 50.7—91.9%, 72.2—80.8%, 64.3—65.5% and 39.0—46.5% for red soil, yellow-brown soil, yellow-red soil, and yellow Chao soil, respectively. The $Cu(OAc)_2$ desorption rate, however, was in the inverse order, yellow Chao soil (30.0—40.0%) > yellow-red soil (11.7—22.2%) > yellow-brown soil (6.9—12.6%) > red soil (2.1—8.0%). This suggested that cation exchange played a more important role in resin and adsorbing Cd than chelation or precipitation. Adding $CaCO_3$, glucose evidently influenced adsorption and desorption of Cd in red soil.