DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.11.005

雨水作用下典型土壤中 Cd 的释放及其赋存的形态变化*

李 蕊 冯 流** 杨润田

(北京化工大学环境科学与工程系,北京,100029)

摘 要 本文模拟研究了土壤中 Cd 在雨水作用下的释放过程中,土壤中总 Cd 的释放动力学及释放过程中 赋存形态的转化.结果表明,土壤中总 Cd 的解吸有快反应和慢反应两个过程,可用多项式、Frendlich 及 Elovich 方程描述,且 Elovich 方程描述效果最优;土壤中总 Cd 解吸强度随土壤 pH 值、有机质含量的下降而增 大,其中土壤 pH 值是主要影响因素;在低有机质、低 pH 值土壤中,Cd 主要以可交换态存在;高有机质、高 pH 值土壤更有利于碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态存在;可交换态 Cd 在不同 pH 土壤中均为最易解吸 形态,土壤 pH 值越高,可交换态越容易向铁锰氧化态、有机结合态转化;土壤有机质越高越不利于可交换态 的解吸,但有利于可交换态向其他形态转化.

关键词 Cd 解吸, 形态转化, pH, 有机质含量.

重金属作为一种持久性有毒污染物,可在土壤和生物体内富集,进入土壤环境后不能被生物降解, 是土壤环境中主要影响土壤质量的污染物之一^[1].因土壤中的重金属难分解、移动性差、滞留和潜伏时 间长的特征,不易被人们察觉,但当重金属污染物被重新引发和突然释放出来会造成严重的生态和环境 损害^[2],这是环境研究和保护的重点和难点.在对全国43个大中城市土壤重金属分析中,发现其中包括 北京、天津、上海等19个城市 Cd 强度污染^[3].土壤中 Cd 的解吸是 Cd 进入土壤环境以后发生的重要生 态化学过程之一,所以研究土壤中 Cd 的解吸行为,可以有效预测土壤环境中 Cd 的释放及其迁移转化 规律,为 Cd 污染土壤的防治与修复提供科学依据^[4-5].

国内外的研究表明,重金属的毒性首先取决于重金属在土壤中的赋存形态,不同形态重金属的化学活性和生物有效性均有差异^[6],可交换态重金属易被植物吸收,残渣态重金属迁移转化能力、活性和毒性都较小,不同形态的重金属在外界条件改变时可以相互转化,对土壤重金属形态分析的研究可以更直观地了解土壤重金属污染状况^[7].土壤中的金属各形态之间的转化受土壤类型、土壤有机质含量、土壤pH的影响很大^[8-11].

对于土壤中不同形态重金属的提取,目前研究者常用的多级连续提取法为 Tessier 等^[12]提出的五步 连续提取法,相比其他方法而言^[13-16], Tessier 法详细地划分了重金属元素不同形态的分布,该方法经历 了较长时间的研究与测试,同时其修正之后的方法应用范围也较广^[17].

本文研究了土壤中 Cd 在雨水作用下的释放过程,模拟了土壤中总 Cd 的释放动力学特征、释放过程中赋存形态的转化以及土壤有机质、土壤 pH 值对土壤解吸过程中总 Cd 解吸和各形态转化的影响,以探讨 Cd 的解吸机理,为治理和修复镉污染土壤提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

以北京地区分布较广的褐土作为实验研究对象,采集过程应用网格法.采取外加Cd的方式,向土壤中加入含Cd溶液,配制土壤含Cd含量为200 mg·kg⁻¹左右.我国大部分土壤的有机质含量范围为10—60g·kg⁻¹,极低的小于5g·kg⁻¹,最高约为100g·kg^{-1[18]}.我国土壤pH值的范围为4.5—8.5,极酸的小于

²⁰¹³年01月31日收稿.

^{*}国土资源部工艺性行业科研研究专项(201211039-3)资助.

^{**}通讯联系人, Tel:13001990648; E-mail:fengliu-buct@vip.sina.com

4,极碱性的大于9.由此,配制土壤有机质含量的范围为20—60g·kg⁻¹(2%—6%),pH值范围为3—8.

不同有机质含量土壤制备:由于鸡粪中含有丰富的营养,是农业中常用的对水稻等非常好的绿色有 机肥^[19],它含有粗蛋白 18.7%、脂肪 2.5%、灰分 13%、碳水化合物 11%、纤维 7%、含氮 2.34%、磷 2.32%、钾 0.83%.实验过程中使用的鸡粪土是在中国农业科学院购买,是鸡粪经过有效堆肥后的有机 肥料.采用鸡粪土提高土壤有机质,有效避免了利用无机肥易带入其他化学物影响实验结果的问题,同 时更贴近实际农业种植时对土壤的增肥措施.具体过程如下,向原土中混入鸡粪土,按照 7:2、3:2、2:1、 1:1 比例混合配制成 A₁—A₄的土壤,加水均匀搅拌,老化 30 d,自然风干.期间每隔 2—3 d 进行翻土搅 拌,使其均匀混合,稳定完全后研磨,过10 目筛,重新测定土壤的有机质含量.

不同 pH 值土壤制备:用 0.1 mol·L⁻¹NaOH 溶液和 HNO₃溶液调节原土 pH,配制 B₁—B₆土壤,加水 均匀搅拌,老化 30 d,自然风干.期间每隔 2—3 d 进行翻土搅拌,使其均匀混合,稳定完全后研磨,过 10 目筛,重新测定土壤 pH 值.

处理之后的供试土壤基本理化性质见表1.

Table 1 Physico-chemical properties of tested soil							
土壤	有机质含量/ %	土壤中总 Cd 含量/ (mg·kg ⁻¹)	рН	土壤	有机质含量/%	土壤中总 Cd 含量/ (mg·kg ⁻¹)	pН
A ₁	2.67	187.7	7.95	B ₁	3.90	228.4	2.67
A_2	3.48	178.1	7.95	B_2	3.90	233.2	3.66
A_3	3.90	182.9	8.00	B ₃	3.90	223.2	4.23
A_4	5.79	175.1	7.95	B_4	3.90	251.3	6.51
				B_5	3.90	288.0	7.40
				B ₆	3.90	264.0	8.20

表1 供试土壤基本理化性质

1.2 解吸液的配制

模拟自然雨水,利用 KNO₃、K₂SO₄、NH₄Cl、CaCl₂配制其中 SO₄²⁻:NO₃⁻=3:1,SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Ca²⁺ 离子浓度分别为 53.75、13.87、34.93、38.34 μmol·L⁻¹.利用 HNO₃、H₂SO₄的混合溶液调节溶液 pH = 5.6.

1.3 实验方法

(1)解吸动力学实验

称取外加 Cd 土壤 5.00 g 土样于 50mL 锥形瓶,取 2 个平行样,按照土液比 1:3 加入解吸溶液 15 mL,在 25 ℃下恒温振荡.分别于 15 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h、24 h 和 36 h 时取出, 在 8000 r・min⁻¹下离心过滤 10 min.取上清液测定 Cd 浓度.根据初始浓度与平衡浓度之差计算吸附量.

(2)不同因素影响解吸过程的实验

土壤有机质的影响:对不同有机质含量土壤 A₁—A₄进行解吸动力学实验,对解吸前后土壤进行形态分析.

土壤 pH 的影响:对不同 pH 土壤 B1-B6进行解吸动力学实验,对解吸前后土壤进行形态分析.

1.4 土壤中镉形态提取与分析

解吸过程土壤中各形态 Cd 采用修正的 Tessier 五步法^[15]进行提取.

各形态 Cd 及总 Cd 的测量采用 AA-6300 型原子吸收分光光度仪(日本岛津公司),火焰原子吸收光谱法,以标准曲线法进行测定.测试条件见表 2.

Table 2 Measurement condition of atomic absorption spectrometer									
而日	波长/	狭缝宽/	占灯支式	灯电流/	燃烧高/	做战备审	龙松米 刑	燃气流/	助燃气流/
项目 nm	nm	nm	点灯刀式	mA	mm	%% 用度	八阳天空	$(L \cdot min^{-1})$	$(L \cdot min^{-1})$
镉	228.8	0.7	BGD-D2	8	7	0	$\operatorname{Air}-\operatorname{C}_2\operatorname{H}_2$	1.8	1.5

表2 原子吸收仪测定条件

2 结果与讨论

2.1 土壤中总 Cd 的解吸规律

(1)解吸动力学

图 1 分别是 pH = 4.23、7.95, 有机质含量为 3.90%, 5.79% 土壤的解吸动力学图, 采用常见的动力 学方程对总 Cd 解吸数据进行拟合, 表 3 为曲线的相关方程及相关系数(*R*²).

从图 1 可以看出,虽然土壤的物理性质不同,但解吸动力学规律相同,两种土壤解吸动力学拟合方程曲线效果均很明显,可以看出总 Cd 的解吸有快反应和慢反应两个过程.由表 3 比较看出,多项式方程 拟合的相关系数(*R*²)低于 0.90,相关系数并不高;双常数、Elovich 方程相关系数(*R*²)均为 0.90 以上,其中,pH = 4.23 土壤中双常数、Elovich 方程拟合曲线重合;综合两种土壤的 6 个方程看出,Elovich 方程 描述总 Cd 的解吸率效果是最优的,相关系数(*R*²)达到 0.94 以上,能够更好地描述慢反应扩散机制,说明解吸过程是非均相扩散过程.由图 1 看出在 pH = 4.23 酸性土壤中,土壤中的总 Cd 在解吸 4 h 时达到 解吸平衡;而由图 1 表明在 pH = 7.95 碱性土壤中,解吸过程达到平衡时间较长,需要 8 h.



图1 土壤中 Cd 解吸动力学

Fig. 1 Kinetics of Cd desorption in soil

表 3	Cd 的解吸动力学方程及相关系数

Fable 3	Desorption	kinetics	equation	and	correlation	coefficient	of	C	d

方程类型	pH=4.23 有机质含量3.9	00%土壤	pH = 7.95 有机质含量 5.79% 土壤		
	相关方程	相关系数 R ²	相关方程	相关系数 R ²	
多项式方程	$y = -0.0133x^2 + 0.7028x + 148.8$	0.8688	$y = -0.\ 006x^2 + 0.\ 2826x + 3.\ 4896$	0.7820	
双常数方程	$y = 149.79x^{0.0137}$	0.9422	$y = 3.7033x^{0.1778}$	0.9109	
Elovich 方程	$y = 2.0865 \ln x + 149.81$	0.9422	$y = 0.7644 \ln x + 3.8553$	0. 9449	

(2) 土壤 pH 和有机质对总 Cd 解吸的影响

由图 2 所示,伴随土壤有机质含量的提高,土壤中总 Cd 的解吸率会降低.当土壤有机质含量为 1.35% —3.475% 时,土壤的解吸率为 6.05% —7.33%,土壤有机质含量高于 3.475% 时,解吸率下降明 显,土壤有机质达到 5.785% (接近肥沃土壤)时,解吸仅为 2.95%.土壤有机质含量越高,土壤中的重金 属 Cd 越难解吸.结合解吸动力学图分析,土壤有机质的提高仅影响土壤中总 Cd 的解吸率,但解吸动力 学规律—致.

由图 2 看出, 土壤 pH 越低, 越有利于土壤中总 Cd 的解吸. 土壤 pH 值为 2.67—4.23 时, 土壤中总 Cd 解吸率都在 70%—80%, 整体解吸率都较高; 当 pH 值从 4.23 升到 6.51 时, 土壤中总 Cd 的解吸率 从 68.8% 大幅度降至 7.9%, 解吸程度下降明显. 结合解吸动力学图分析, 土壤的 pH 不仅影响土壤中总 Cd 的解吸率, 而且影响解吸达到平衡的时间, 在 pH 较低的酸性土壤中, 解吸 4 h 时已经达到解吸平衡

状态;而 pH 较高的碱性土壤中,解吸 8 h 才达到平衡. 说明土壤 pH 越低,土壤中总 Cd 解吸越快.





2.2 土壤中 Cd 形态分布及解吸过程中的变化

(1)解吸前后不同 pH 土壤中 Cd 形态分布及其变化

由图 3 看出,解吸前,随着土壤 pH 增加,土壤中可交换态分布比例从 85% 降低至 59%;碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态比例分别从 10.29%、2.4%、0.22% 增加至 32.1%、8.75%、1.1%.说明,pH 较低的土壤中可交换态 Cd 为主要存在形态,碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态 Cd 更易在 pH 较高的土壤中存在;对比解吸前后,在土壤的 pH 值低于 3.66 时,土壤中各形态均按照分布比例解吸;当土壤 pH 值高于 4.23 时,土壤中主要解吸形态为可交换态,而碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态解吸 后分布比例提高,说明部分可交换态向其他形态转化.





由图 4A 可以看出,可交换态 Cd 在不同 pH 土壤中均为最易解吸形态. 土壤 pH 越低,可交换态 Cd 越容易解吸. 土壤 pH 值低于 4.23 时,可交换态在解吸 4 h 时达到解吸平衡;土壤 pH 值高于 6.51 后,解 吸8 h时解吸达到平衡,与土壤中总 Cd 解吸规律吻合. 由图 4B 看出,当土壤 pH 值低于 4.23 时,碳酸盐 结合态 Cd 解吸,解吸程度受土壤 pH 的影响不大. 当土壤的 pH 值高于 6.51 时,解吸过程中,土壤中的 碳酸盐结合态先增加,说明在解吸液作用下,偏碱性的土壤中部分可交换态会向碳酸盐结合态转化;在 解吸 8—36 h 过程中,碳酸盐结合态会下降,说明此时碳酸盐结合态出现解吸,同时达到解吸平衡状态. 由图 4C、4D 看出,铁锰氧化态、有机结合态的变化规律相似. 在土壤 pH = 2.67、3.66 时,土壤中的铁锰 氧化态、有机结合态有解吸现象;当 pH = 4.23 时,铁锰氧化态、有机结合态基本保持不变,并没有明显 的解吸现象. 当土壤 pH 值高于 4.23 时,土壤中的铁锰氧化态、有机结合态出现增多的现象,说明土壤中



的部分可交换态向铁锰氧化态、有机结合态转化,土壤 pH 越高转化程度越高.

图 4 不同 pH 土壤解吸过程各形态 Cd 变化 Fig. 4 Variation of Cd fractionations during desorption process in soils of different pH values

(2)解吸前后不同有机质含量土壤中 Cd 形态分布及其变化

由图 5 看出,解吸前,随着土壤有机质含量的增加,土壤中可交换态分布比例从 66.3% 降低至 51%.碳酸盐结合态、有机结合态分布比例分别从 23.7%、8.8%增加至 37.3%、10.3%.土壤中可交换 态分布比例略有降低;碳酸盐结合态、有机结合态分布比例有所增加,铁锰氧化态基本没有变化,说明, 碳酸盐结合态、有机结合态 Cd 更易在有机质含量较高的土壤中存在.对比解吸前后,土壤有机质含量越高,土壤中可交换态解吸前后比例降低越明显,在高有机质土壤中,可交换态为主要解吸形态;碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态,按分布比例解吸,且土壤有机质越高,这几种形态解吸越难.





Fig. 5 Fractionation of Cd in soils with different contents of organic matters

由图 6A 可以看出,可交换态 Cd 在不同有机质含量土壤中都会解吸. 土壤有机质含量越低,可交换态 Cd 越容易解吸. 由图 6B 可以看出,当土壤中有机质含量低于 3.90% 时,土壤中的碳酸盐结合态 Cd

解吸,解吸过程较不稳定.当土壤有机质含量为5.785%时,土壤中的碳酸盐结合态开始保持平稳之后 会上升,说明可交换态转化为碳酸盐结合态.由于土壤中铁锰氧化态、有机结合态 Cd 的变化主要是受土 壤 pH 的影响,不同有机质含量土壤中这两种形态随时间的变化规律,与图 4C、4D 中有机质含量为 3.90%、pH = 8.2 的土壤中铁锰氧化态、有机结合态 Cd 解吸曲线相吻合,所以不再另作图说明.而从看 出,这两种形态随解吸时间增加而增加,说明部分可交换态转化为铁锰氧化态、有机结合态.转化率伴随 土壤有机质含量增加略有升高,但变化并不明显.



图6 不同有机质土壤解吸过程各形态 Cd 变化

Fig. 6 Variation of Cd frotionations during desorption process in soils with different contents of organic matters

3 结论

在模拟雨水作用下,对不同 pH 值、不同有机质含量重金属 Cd 污染土壤进行了解吸实验,结果表明:

(1)土壤中总 Cd 解吸规律:Elovich 方程描述 Cd 的解吸动力学方程效果是最优的,相关系数(R²) 达到 0.94 以上,能够准确描述解吸反应的慢反应和快反应两个阶段.土壤有机质含量、pH 与土壤中总 Cd 解吸率成负相关;土壤 pH 还影响达到解吸平衡的时间,酸性土壤解吸达平衡时间短于碱性土壤.

(2)土壤中不同形态 Cd 的分析:可交换态为土壤中的主要存在形态,且为最易解吸形态;碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态更易存在于高有机质、高 pH 值土壤;当土壤 pH 值高于 4.23 时,可交换态、碳酸盐结合态为主要解吸形态,部分可交换态向铁锰氧化态、有机结合态转化;土壤有机质越高越不利于可交换态的解吸,但有利于可交换态向其他形态转化.

参考文献

- [1] 史贵涛,陈振楼,李海雯,等.城市土壤重金属污染研究现状与趋势[J].环境监测管理与技术,2006,18(6):9-12
- [2] 陈明,冯流,JYvon. 缓变型地球化学灾害:概念、模型及案例研究[J]. 地球科学,2005,35(I):261-266
- [3] 王莹,陈玉成,李章平.我国城市土壤重金属的污染格局分析[J].环境化学,2012,31(6):763-770
- [4] Scheidegger A M, Sparks D L. A critical assessment of sorption desortion mechanisms at the soil mineral/water interface [J]. Soil Science, 1996, 161(12):813-821
- [5] Yu S, He Z L, Huang C Y, et al. Adsorption-desorption behavior of copper at contaminated levels in red soils from China [J]. Journal of Environmental Quality, 2002,31:1130-1134
- [6] Mireles A, Solis C, Andrade E, et al. Heavy metal accumulation in plants and soil irrigated with waste water from mexico city[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B:Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004, 219-220(6): 187-190
- [7] 刘春阳,张宇峰,腾洁.土壤中重金属污染的研究进展[J].污染防治技术,2006,19(4):42-46
- [8] 余贵芬,蒋新,吴泓涛,等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐植酸的影响[J]. 环境科学,2002,23(5):109-112
- [9] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances [J].
 Water research, 2003, 37(7): 1619-1627
- [10] 焦文涛,蒋新,余贵芬,等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 环境化学,2005,24(5):345-549
- [11] 徐龙君,袁智.外源镉污染及水溶性有机质对土壤中 Cd 形态的影响研究[J].土壤通报,2009,4(6):1442-1445

- [12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the specification of particulate trace metals [J]. Anal Chem,
- 1979, (51): 844-850
 [13] Usero J, Gamerom, Morillo J. Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments [J]. Environ Int, 1998, 24(4): 487-496
- [14] Margui E, Salvadó V, Queralt I, et al. Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate metal mobility in mining wastes[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 524(1): 151-159
- [15] Poulton S W, Canfield D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates [J]. Chemical Geology, 2005, 214(3): 209-221
- [16] 邱敏娴,胡恭任,于瑞莲,等.泉州湾洛阳江河口潮滩表层沉积物中重金属赋存形态分析[J].环境化学,2013,32(2):212-218
- [17] 冯素萍,刘慎坦,杜伟,等.利用 BCR 改进法和 Tessier 修正法提取不同类型土壤中 Cu、Zn、Fe、Mn 的对比研究[J].分析测试学报, 2009,3(28):297-300
- [18] 全国土壤普查办公室.中国土壤[M].中国农业出版社,1998:875-876
- [19] 段小艳,赖细巧. 增施鸡粪对水稻产量与土壤肥力的影响[J]. 北京农业,2011,24:36-37

Cd release and transformation in polluted soils

LI Rui FENG Liu* YANG Runtian

(Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China)

ABSTRACT

Batch experiments were performed to investigate the desorption kinetics and species transformation of Cd in the soil under rain. The results showed that Cd desorption could be described by Parabolic, Frendlich and Elovich equation. Elovich equation is the best fitted equation which indicates that Cd desorption could be divided into a fast reaction and a slow reaction. The release of Cd increased significantly with decreasing pH value and organic matter content of soil. Besides, the soil pH value is the main influence factor. Exchangeable Cd is the main species in low organic matter, low pH value soil. Carbonate, Mn oxide-occluded and organically bound forms are more prone to high organic matter and high pH value soil. Exchangeable Cd is the easiest to desorb in different pH soil. It is easier for the exchangeable Cd to transform into Mn oxide-occluded and organically bound Cd in High pH soils. High organic content of soil prevents desorption of exchangeable Cd, but is beneficial to its transformation into other forms.

Keywords: release of Cd, form transformation, pH, organic matter.