

# 施加石灰降低不同母质土壤中 镉毒性机理研究\*

廖敏 黄昌勇 谢正苗

(浙江农业大学环资学院土化系, 杭州 zπxyZ)

**摘要** 研究了土壤施加石灰后对镉的形态转化和迁移的影响。结果表明,水溶态镉随石灰用量的增加而急剧减少,Φ Δ i B 时 ZA% 以上的水溶态镉进入土壤中;交换态镉在 Φ I B i B 时随石灰用量的增加而增加,Φ Δ B i B 时随石灰用量增加而急剧减少;有机结合态镉在 Φ I B i B 时随石灰用量的增加而增加,Φ Δ B i B 时随石灰用量增加而急剧减少;粘土矿物和氧化物结合态镉随石灰用量的增加而增加;残留态镉随石灰用量的增加而增加。Φ Δ i B 时镉主要以粘土矿物和氧化物结合态及残留态形式存在,Φ Δ i B 时粘土矿物和氧化物结合态及残留态的含量在旱地黄筋泥、水田黄筋泥、旱地红砂土、水田红砂土中分别高达 ZA%、EB%、ΔΔ%、BZ%, 其是导致镉毒性降低的主要原因。

**关键词** 石灰 土壤 镉 毒性 机理

施用石灰被认为是抑制镉污染土壤上植株吸收镉的有效措施<sup>θx-zκ</sup>。因为施用石灰后土壤 Φ 将明显上升,一方面可增加土壤表面可变负电荷而增加对镉离子吸附,另一方面可将 Πo<sup>y+</sup> 水解生成 Πo φ Φ<sup>+</sup> 而 Πo φ Φ<sup>+</sup> 在土壤吸附点位上亲和力和明显高于 Πo<sup>y+</sup> 同时生成碳酸镉沉淀。但是关于施用石灰后土壤中镉的形态分布未见报道,本文试图从石灰施用后土壤中镉形态分布来说明施用石灰降低镉毒性的机理。

本研究采用 A 种土壤:旱地黄筋泥、水田黄筋泥、旱地红砂土、水田红砂土,其中黄筋泥发育于 κ<sub>y</sub> 红土,红砂土发育于第三纪——白垩纪衢江红砂岩。A 个土样和基本性质(表 x) 用常规法测定。

## x i y 样品的处理

称取 xπxy 过 Γw 目筛的土样于烧杯中,在烧杯中加入一系列不同量的 wu 1 3o v θ Iξo φ Φ<sub>y</sub>, 水土比为 x:x, 室温下培养 x 周, 风干, 过 Γw 目筛备用。

## x i c 添镉培养实验

取上述过 Γw 目筛的土样,测定土壤 Φ。选取未加石灰及 Φ 为 B i B、Γ i B、Δ i B 四

## x 材料与方法

### x i a 土样

表 x 供试土壤理化性质

土 壤	颗粒 <sup>1</sup> 1 ρ 组成 v /ω ρ		Φ	φ u c u ΠΣΠ	活性 Tσ Tσ <sub>y</sub> φ <sub>z</sub>	活性 Ξ Ξ <sub>y</sub> φ <sub>z</sub>	η φ Π	交换性 Iξ	交换性 ε v		
	Δ wκy	wκay —wκy								I wκay	Φ <sub>y</sub> φ
旱地黄筋泥土	πxy	Bπw	zZκv	AiyZ	Δiy	ΔuAA	xuZ	zuAy	zκ	xBiu	ZuZ
水田黄筋泥土	Δxv	BΔxv	zΓw	AuΔy	xz iy	ZuκZ	AuΔΔ	x i ZZ	y i E	xΓw	xΓuΓ
旱地红砂土	Δxw	xEw	Zκv	AuZy	xuB	zκy	wuBΔ	wuκB	y i B	xBZ	xEuΓ
水田红砂土	ΔZw	xBw	Γw	Buκy	xuκΔ	EuEy	wuEz	wuκE	y i A	y z Γ	xx i E

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期 xZZΔ —uZ —uB

个处理进行镉培养实验。

称取上述四个处理的土样 $xv$ 于 $x\alpha\omega$  1  $\partial$  塑料离心管中,加入镉浓度为 $xv$  1  $v$   $v$   $\omega$  的硝酸镉溶液,水土比为 $xv$ : $x$ ,室温下培养 $x$ 周。

**2.1.4 镉形态分组及提取**

将镉形态区分为可溶态、交换态、有机结合态、粘土矿物和氧化物结合态以及残留态。提取方法如下<sup>[1-7]</sup>。

水溶态 $H$ 将培养后的土壤离心过滤,获取清液。再将 $x\alpha\omega$  1  $\partial$   $\Omega$  加到残留物中,于水土比 $B$ : $x$ ,振荡 $xv$  1  $\chi^2$ ,离心过滤,获取清液,重复一次,将所获清液混合一起。

交换态 $H$ 将 $x\alpha$  1  $\partial$   $\Omega$  溶液加到上述残留物中,水土比为 $x\Delta$ : $x$ ,振荡 $x\Delta\phi$ ,离心过滤获取清液。

有机结合态 $H$ 在上述残留物中,加入 $\Phi$   $E$  1  $B$  的 $B\alpha$  %的 $\partial\xi$   $\Pi$   $\phi$ ,水土比为 $y$ : $x$ ,于 $Z\omega$  C的水浴中反应 $xB$  1  $\chi^2$ ,离心过滤获取清液,重复两次以上,将所获清液混在一起。

粘土矿物和氧化物结合态 $H$ 在上述残留物中加入 $x\alpha$  1  $\partial$   $\Omega$  的草酸铵, $x\alpha$  1  $\partial$   $\Omega$  的草酸 $s\alpha\omega$  1  $\partial$   $\Omega$  抗坏血酸 $\Phi \approx p$ ,水土比为 $A\omega$ : $x$ ,于暗室中振荡 $A\phi$ ,离心过滤获取清液。

残留态 $H$ 将上述残留物用去离子水洗几遍,烘干。加入 $z$  1  $\partial$  浓 $\Phi$   $\partial$   $\phi_z$  和 $x\alpha$  1  $\partial$  浓 $\Phi$   $\Pi$   $\phi_A$ ,加热至干。再加 $B$  1  $\partial$  浓 $\Phi$   $T$  和 $x\alpha$  1  $\partial$  浓 $\Phi$   $\Pi$   $\phi_A$ ,加热至干,重复一次,再加入 $B$  1  $\partial$   $\Gamma$  1  $\partial$   $\Phi$   $\Pi$  和 $B$  1  $\partial$  去离子水,加热 $x\omega$

1  $\chi^2$ ,离心过滤,用去离子水调滤液至 $x\omega$  1  $\partial$ 。

**2.1.5 镉的测定**

用日立 $xEx$ — $Ex$ 原子吸收分光光度计直接测定清液中镉的浓度。

**2.2 结果**

图 $x-B$ 是施用不同量石灰后,镉的形态分布结果。由图 $x$ 可知水溶态的镉随着石灰用量的增加而迅速减少。当 $\Phi$ 为 $\Delta$  1  $B$ 时,几乎全部水溶态镉进入土壤中, $A$ 个土样均达到 $Z$  A %以上。由图 $y$ 可看出, $\Phi$ 在 $B$  1  $B$ 以下时,土壤中交换态镉量,随着石灰用量的增大而增大;在 $\Phi$ 约 $B\alpha\omega$ 处交换态镉量达到最大,旱地黄筋泥为 $\Gamma\omega$ %,水田黄筋泥为 $\Delta\omega$ %;旱地红砂土为 $\Gamma E$ %,水田红砂土为 $\Delta B$ %。当继续增施石灰,土壤中交换态镉量急剧减少,以至在 $\Phi$   $\Delta$  1  $B$ 时, $A$ 个土样中交换态镉很少,旱地黄筋泥为 $\omega$ %,水田黄筋泥为 $B$ %;旱地红砂土为 $\Gamma$ %,水田红砂土为 $yZ$ %。由图 $z$ 可看出,土壤中的有机结合态镉在 $\Phi$ 小于 $B$  1  $B$ 时,随着石灰用量的增加而增加;在 $\Phi$   $B$  1  $B$ 时达到最大,旱地黄筋泥为 $x$   $A$   $u$   $B$  % $s$ 水田黄筋泥为 $x$   $y$  %,随石灰用量的继续增加,逐渐减少。当 $\Phi$ 至 $\Delta$  1  $B$ 时,有机结合态镉量比较少,旱地黄筋泥为 $\omega$ %,水田黄筋泥为 $z$  %;旱地红砂土为 $B$ %,水田红砂土为 $A$  %。由图 $A$ 可知,土壤中粘土矿物和氧化物结合态镉的量随石灰用量的增加而增加, $\Phi$   $I$   $B$  1  $B$ 时,镉的量比较少,随石灰的继续添加,镉量迅速增加; $\Phi$   $\Delta$  1  $B$ 时 $s$ 达到较

$s_x$ —旱地黄筋泥  $s_y$ —水田黄筋泥

$s_z$ —旱地红砂土  $s_A$ —水田红砂土,下同。

图 $x$  石灰对水溶态镉的影响

图 $y$  石灰对交换态镉的影响

图z 石灰对有机态镉的影响

图A 石灰对粘土矿物氧化物结合态镉的影响

大值，旱地黄筋泥为  $xw\%$ ，水田黄筋泥为  $y\Gamma\%$ ；旱地红砂土为  $y\Gamma\%$ ，水田红砂土为  $yy\%$ 。由图B 可知，土壤中残留态镉量随石灰施用量的增加而迅速增加， $\Phi B$  以下没有残留态镉，当  $\Phi$  升至  $\Delta iB$  时，土壤中残留态镉占相当比例，旱地黄筋泥为  $EA\%$ ，水田黄筋泥为  $BZ\%$ ；旱地红砂土为  $Bx\%$ ，水田红砂土为  $z\Delta\%$ 。上述结果可看出， $\Phi \Delta \Delta iB$  时，镉主要以氧化物与粘土矿物结合态及残留态存在。

### z 讨 论

石灰是碱性物质，在调节土壤  $\Phi$  的同时，必和土壤中物质发生各种反应。在较低石灰水平下，土壤中有有机质上的主要官能团羟基和羧基与  $\phi \Phi^-$  反应促使其带负电荷，同时粘土矿物表面羟基与  $\phi \Phi^-$  发生反应，使表面羟基带负电荷，因此，土壤表面可变电荷增加，从而降低了土壤中镉的专性吸附的比例，导致在  $\Phi$  小于  $B iB$  时，土壤有机结合态镉逐渐增加，交换态镉的比例较大。在这一过程中， $\phi \Phi^-$  与  $\Pi \phi_y$  反应生成  $\Pi \phi_{z^y-}$ ，而碳酸

图B 石灰对残留态镉的影响

根可与镉离子生成难溶的碳酸镉，且随  $\Phi$  升高难溶性碳酸镉量增加。这与碳酸镉是天然水体中镉迁移的主要途径一致<sup>[2,5,6]</sup>。另外， $\Phi$  大于  $B iB$  时，粘土矿物和氧化物与镉形成的络合物及碳酸镉可能比有机质形成的络合物稳定，在高  $\Phi$  值  $\Phi \Delta iB$  时主要以残留态和粘土矿物与氧化物结合态镉形式存在，因此施加石灰后镉形态分布变化证明了石灰可用来改良镉土。

### 参 考 文 献

x 熊礼明 u 石灰对土壤吸附行为及有效性影响 u 环境科学研究 xZZA Δ xp HB-zE

y X1 96ξ Ω u Φσξ<sup>0.3</sup> 1 σξ<sup>0.4300σ<sup>1.7</sup></sup> χ<sup>2</sup> 1ξρ<sup>0.73</sup>χ<sup>7</sup> uX<sup>2</sup> H Ωξξ<sup>0.5</sup>υχ φ Ω θξξ<sup>1</sup> ξ<sup>2</sup> σ Xs σρ u Φσξ<sup>0.3</sup> 1 σξ<sup>0.4300σ<sup>1.7</sup></sup> χ<sup>2</sup> 73χ<sup>7</sup> 3τ Ξ<sup>1</sup> ξ<sup>2</sup> s πξσ<sup>2.8</sup>ξ<sup>7</sup>ξ<sup>τ</sup> 73 πξσ<sup>7</sup>ξ<sup>τ</sup> φ<sup>0</sup>σ<sup>7</sup> s xZE x

z Πφξ<sup>3</sup> ε u ε σξ<sup>0.786σ<sup>1.7</sup></sup> χ<sup>2</sup> 0ξτσ<sup>4.0</sup>ξ<sup>2.87</sup> s X<sup>2</sup> H Ωξξ<sup>0.5</sup>υχ φχ Ω s ξξ<sup>1</sup> ξ<sup>2</sup> σ Xs σρ u Φσξ<sup>0.3</sup> ε σξ<sup>0.4300σ<sup>1.7</sup></sup> χ<sup>2</sup> 73χ<sup>7</sup> 3τ Ξ<sup>1</sup> ξ<sup>2</sup> u Ξ<sup>1</sup> ξ<sup>2</sup> s πξσ<sup>2.8</sup>ξ<sup>7</sup>ξ<sup>τ</sup> s 3 πξσ<sup>7</sup>ξ<sup>τ</sup> φ<sup>0</sup>σ<sup>7</sup> s xZE x

A 陈学诚,董文庚,郎志敏等 u 提取程序应用于土壤镉形态研究的可靠性 u 环境科学 xZZx xp y o Γp H B-yE

B 韩凤祥,胡霁堂,秦怀英 u 不同土壤环境中镉的形态分配及活性研究 u 环境化学 xZZxp xp HAZ-Bz

Γ ε ξ<sup>2</sup> s s σξ<sup>0</sup> u α φσ χ<sup>2</sup> τ<sup>0.9</sup>σ<sup>2</sup>πσ<sup>3</sup>τ 4 Φ<sup>3.2</sup> s φσ τ<sup>3.6</sup>1 7 3τ πξρ<sup>1</sup>χ<sup>1</sup> 1 χ<sup>2</sup> τ<sup>3.9</sup> 1 σ<sup>7.8</sup> E<sup>0.786</sup>ξ<sup>0.5</sup>ξ<sup>2</sup> 73χ<sup>7</sup> u E<sup>0.78</sup> Ψρσ<sup>1</sup> s xZZx Qx H B B

Δ 田宝珍 u 镉在天然水体中的环境化学行为 u 环境科学丛刊 xZEz B H x-IB

E ∂χ<sup>2</sup> ρ<sup>1</sup>ξ<sup>3</sup> δ ∂ u Πφσ<sup>1</sup> χ<sup>2</sup>ξ<sup>0</sup> σ<sup>3</sup>χ<sup>0</sup>ξ<sup>2</sup> 73χ<sup>7</sup> Ξ<sup>0.2</sup> δ χ<sup>0.3</sup> ξ<sup>2</sup> ρ<sup>3.2</sup> 7 ∂σ<sup>1</sup> ξ<sup>3.6</sup>ω s xZZz

### 作者简介

廖 敏, yΔ 岁, 现为浙江农业大学环资学院土化系土壤专业博士生, 研究方向为土壤环境化学, 已发表和录用待刊论文数篇。