

外源水溶性 Cd 在棕壤中的迁移和形态转化

王 旭, 颜 丽, 张 宇, 朱 宁, 关连珠

(沈阳农业大学土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110161)

摘 要:采用实验室土柱法研究了外源水溶性 Cd 在棕壤中的迁移和形态转化。结果表明,在非饱和水分条件下,外源水溶性 Cd 进入棕壤 90 d 后并未向 15~30 cm 土层迁移,而是集中在 0~15 cm 层次;外源水溶性 Cd 进入棕壤(0~15 cm)30 d 后水溶态 Cd 迅速向其他形态转化,其形态分布主要以交换态(65.57%)为主,其次为残渣态(24.92%)、碳酸盐结合态(6.23%)、铁锰氧化物态(2.46%)、水溶态(0.82%),有机结合态未检出。在其后的 60 d 里,外源 Cd 各形态的百分比随时间变化的幅度较小,其中交换态分别占总量的 60.59%和 67.03%,说明外源 Cd 进入棕壤 90 d 后绝大部分还未转化为相对稳定的形态,对土壤-植物系统的污染存在着潜在的危害。棕壤(0~15 cm)对外源水溶性 Cd 的吸附主要通过离子交换和络合(或螯合)作用。

关键词:水溶性镉; 棕壤; 迁移; 形态转化

中图分类号:X132 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)03-0456-04

Transportation and Form Transformation of Water Soluble Cadmium in Brown Earth

WANG Xu, YAN Li, ZHANG Yu, ZHU Ning, GUAN Lian-zhu

(College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract:Transportation and form transformation of water-soluble cadmium in brown earth was simulated by virtue of laboratory soil column test. Exotic Cd added into soil concentrated mostly on the stratum at depth 0~15 cm and had not migrated on the stratum at unsaturated condition at depth 15~30 cm after ninety days. The result showed that water-soluble cadmium added to soil were rapidly transformed to other forms, namely, the exotic Cd mainly existed in exchangeable fraction (65.57%, secondly existed in residual fraction (24.92%), carbonate fraction (6.23%), Fe/Mn oxide bounded fraction (2.46%), water fraction (0.82%), organic bound fraction (undetermined) at depth 0~15 cm after thirty days. In following sixty days, the percentage of exotic Cd fraction varied little with time. The quantities of exchangeable fraction were 60.59% and 67.03%, respectively, so that showed exotic Cd had not changed into more stable fractions after ninety days which had potential harm for soil-plant system. The absorption mechanism on Cd of brown soil mainly existed in ion exchange and complexation (chelation).

Keywords:water-soluble cadmium; brown earth; transportation; form transformation

近年来,随着工业三废排放和污水污泥农用的增多,土壤 Cd 污染问题日益严重^[1,2],而土壤过量的 Cd 会对作物产生毒害,尤其是在可食部分的残留将会通过食物链危害人类健康。同时,人们也清楚地认识到,Cd 对作物的危害和在作物中的含量,并不取决于他们在土壤中的含量,而是主要取决于他们在土壤中的存在形态^[3-6]。因此,了解 Cd 在土壤中的形态分布和转化,阐明 Cd 在土壤中迁移转化规律,无论在理论

上还是实际上都有重要的意义。目前关于 Cd 的研究多集中在不同根际环境、pH、有机质、复合污染条件下 Cd 形态分布及影响因素方面^[7-10],但关于外源镉进入土壤后其迁移和形态随时间的变化的研究则较少。

本研究将 Cd 的水溶性盐溶液施加于棕壤中,作为土壤的重金属污染源。采用 Tessier 连续提取法提取和测定土壤中各形态 Cd 含量,以探讨外源 Cd 在土壤中的迁移和形态转化,为污染土壤的生态环境风险评价及治理修复提供理论数据。

收稿日期:2004-09-08

作者简介:王 旭(1978—),女,内蒙古赤峰人,硕士在读,主要从事农业环境保护方面的研究。E-mail:wangxu_2004@163.com

联系人:关连珠

1 材料与方法

1.1 供试土壤

选自辽宁省沈阳天柱山,土壤类型为发育于黄土性母质上的棕壤,其基本理化性质见表 1。

1.2 试验设计

本研究采用室内土柱培养、阶段性采样室内分析的方法。具体步骤如下:采用土柱为容器,土柱下端封口,土柱体积为 477 cm³,土柱内径为 2.25 cm,高度为 30 cm,按容重 1.20 g·cm⁻³ 计算每柱应装土 572 g(以

烘干土计),再算出 572 g 土调解至田间持水量的 60%所需的水量为 88 mL,先称 572 g 土放入小塑料盆里,加入 78 mL 蒸馏水让其自然入渗均匀后,将土装入土柱,再将 10 mL Cd(NO₃)₂ 水溶液均匀地喷洒在土柱表层土壤(0~15 cm),土柱上端用塑料膜封口,塑料膜上扎有均匀的小孔,用称重法保持含水量不变,在 25 ℃条件下培养 3 个月。共设空白和施镉(30 mg·kg⁻¹)2 个处理,每个处理 6 次重复。分别在培养后的 30、60、90 d 分层(上层 15 cm,下层 15 cm)取样分析。风干磨细分别过 20 目和 100 目筛备用。

表 1 供试土壤的理化性状
Table 1 Some physical and chemical properties of the tested soil

土壤类型	质地	有机质 OM /g·kg ⁻¹	pH (H ₂ O)	CaCO ₃ /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	游离氧化铁 /g·kg ⁻¹	无定形氧化铁 /mg·kg ⁻¹	Cd 含量 /mg·kg ⁻¹
棕壤	壤质	15.6	6.5	14.5	16.3	14.96	84.62	0.12

1.3 分析项目及分析方法

1.3.1 土壤基本性质的测定

土壤有机质、pH 值、CEC 值、碳酸钙含量等分析,参照土壤农业化学常规分析方法^[11],土壤质地采用比重计法,土壤 Cd 全量的测定采用硝酸-盐酸-高氯酸消解,原子吸收分光光度法测定。

1.3.2 被吸附 Cd 的解吸量的测定

将 30、60、90 培养的土样风干后过 20 目,称取 2 g 土样两份,一份加入 20 mL 0.05 mol·L⁻¹ EDTA,一份加入 20 mL 1mol·L⁻¹NH₄Ac,在振荡机上振荡 2 h 后,放入恒温箱中(25 ℃±1 ℃)中静置 22 h,然后以 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液用原子分光光度计测定 Cd 含量。

1.3.3 土壤 Cd 形态的测定

土壤 Cd 的形态分级采用 Tessier^[12]等提出的经朱熾婉^[13]修正的方法,分为水溶态(WS)、交换态(EXC)、碳酸盐结合态和专性吸附态(Carb)、铁锰氧化物结合态(R₂O₃)、有机结合态(OM)、残渣态(RES)。其中水溶态 Cd 是对生物影响最直接、活性最强的部分;交换态 Cd 是土壤颗粒表面可交换位置上靠静电引力吸附的 Cd,为相对活动态;其他形态为相对稳定形态^[14]。

2 结果与讨论

2.1 外源水溶性 Cd 在棕壤中的迁移情况

为了探讨外源水溶性 Cd 进入棕壤后是否会在 0~15 cm,15~30 cm 两个土层之间发生纵向迁移,分别对 30、60、90 d 时上下两个土层取样测定 Cd 全量。如表 2 所示,0~15 cm 土层 Cd 全量的数值分别为

63.5、63.60、64.10 mg·kg⁻¹,远远高于棕壤的本底值 0.12 mg·kg⁻¹,而 15~30 cm 土层 Cd 全量的数值分别为 0.12、0.12、0.12 mg·kg⁻¹,与棕壤的本底值相同。这表明在非饱和水分条件下,外源水溶性 Cd 在培养的不同时期均未向 15~30 cm 土层迁移,而是主要在 0~15 cm 土层积累。这可能是因为外源水溶性 Cd 进入土壤后,由于土壤有机无机胶体的亲和力较强,对 Cd 的吸附与固定,使其不易向下迁移,多集中在表层(0~15 cm)。

表 2 不同土层 Cd 的全量测定结果(mg·kg⁻¹)
Table 2 The total Cd contents at different soil layers tested in the study

取土层次	取土深度	取样时间		
		30 d	60 d	90 d
土柱上层	0~15 cm	63.50	63.60	64.10
土柱下层	15~30 cm	0.12	0.12	0.12

2.2 外源水溶性 Cd 在棕壤中的形态变化

从表 3 可以看出,外源水溶性 Cd 进入棕壤 30 d 后,水溶态 Cd 百分比迅速下降至 0.82%,不足 1%,说明外源水溶性 Cd 进入棕壤后随时间的延长会迅速向其他形态转化。其中向交换态转化的最多,其占总量的百分比为 65.57%,其次为残渣态(24.92%)、碳酸盐结合态(6.23%)、铁锰氧化物态(2.46%),有机结合态未测出。在其后的 60 d 里,除碳酸盐结合态占总量的百分比一直呈下降的趋势以外,其他形态百分比随时间的延长变化不明显。经方差分析,交换态、残渣态、铁锰氧化物态占总量的百分比在 30、60、90 d 的差异不显著。由此可见,外源水溶性 Cd 进入棕壤 30 d 后,

表 3 外源 Cd 在棕壤中各形态百分比随时间的变化 (%)

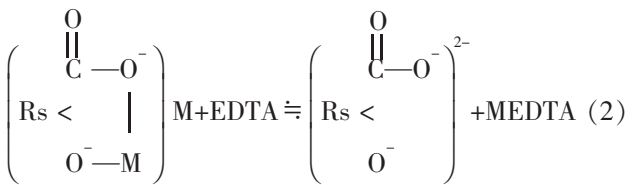
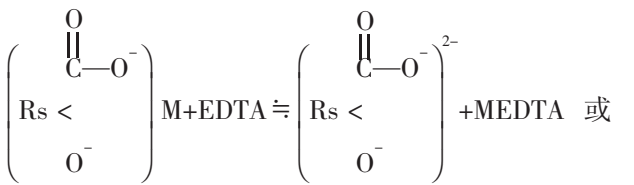
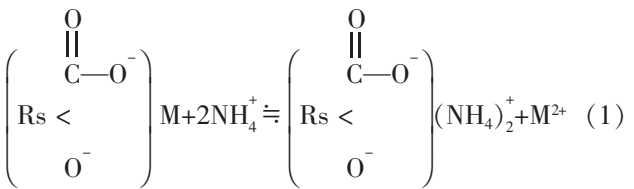
Table 3 Variation of percentage of different forms in total amounts of Cd according to time in the brown soil							
层次	取样时间	水溶态	交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物态	有机结合态	残渣态
0~15 cm	30 d	0.82	65.57	6.23	2.46	未检出	24.92
	60 d	0.77	60.59	6.18	2.32	未检出	30.14
	90 d	0.81	67.03	3.20	2.42	未检出	26.54

已基本完成了形态的转换,在其后的 60 d 里,各个形态的百分比随时间变化的幅度较小。外源 Cd 进入棕壤 90 d 后,主要以交换态存在,交换态 Cd 是指通过离子交换作用吸附在粘土矿物及其他成分上的 Cd,对环境变化最敏感,也很容易被作物吸收,转而进入食物链。在本实验中,交换态 Cd 所占的百分比达到 60%以上,并且集中在 0~15 cm 层次,进入食物链危害人类健康的可能性很大,对土壤-植物系统存在着潜在的危害。

2.3 外源水溶性 Cd 在棕壤上层的吸附机制

由以上结果可知,外源水溶性 Cd 进入棕壤后绝大部分被土壤胶体所吸附,为了进一步分析外源水溶性 Cd 在棕壤(0~15 cm)中的吸附机制,本文分别采用 EDTA 和 NH₄AC 两种解吸剂对已被棕壤吸附的 Cd 进行解吸,测定其解吸量,以了解外源水溶性 Cd 在棕壤(0~15 cm)中的吸附机制。

众所周知,土壤对重金属离子的吸附机制包括静电吸附、络合吸附和其他未知吸附三种机制,其中静电吸附是指土壤对离子的吸附主要依靠静电的作用,被吸附的离子可以进行交换;络合吸附主要通过络合作用完成,通过解络作用可以解吸;EDTA 不能解吸部分往往被认为是其他未知的吸附机制。EDTA 是常见的小分子量合成有机络合剂,因其具有较强的金属络合能力而常被用作有机络合态金属的提取剂。NH₄Ac 由于 NH₄⁺具有较强的代换能力而常被用于解吸通过离子交换作用吸附的离子。EDTA 解吸的重金属离子是胶体通过离子交换和络合或螯合作用吸附的离子,NH₄Ac 解吸的重金属离子是土壤胶体通过离子交换作用吸附的离子,二者的差值即为以络合或螯合作用吸附的重金属离子数量,被吸附的重金属离子与 NH₄Ac、EDTA 的反应可用以下方程式表示^[15]:



由表 4 可见,在相同试验条件下,外源水溶性 Cd 进入棕壤后转化为其他形态,但在加入不同的解吸剂后,解吸率却不尽相同。在培养 30、60、90 d 时 EDTA 解吸率分别为 89.75%、82.29%、85.94%,说明土壤胶体对 Cd 的吸附主要通过离子交换和络合(或螯合)作用,经方差分析可知三者之间差异不显著。这表明外源水溶性 Cd 进入棕壤 30 d 后迅速与土壤胶体以离子交换态和络合(或螯合)态相结合,在其后的 60 d 里向其他形态转化的趋势微弱。由表 4 可以看出 NH₄Ac 解吸率较为相近,经方差分析可以得出三者之间差异不显著。这表明外源水溶性镉进入棕壤中 90 d 后以离子交换吸附为主。由 EDTA 和 NH₄Ac 解吸率的差值可以看出:30 d 后,棕壤通过离子交换机制吸附的 Cd²⁺的数量高于通过络合(或螯合)机制吸附的 Cd²⁺的数量,其中培养 30 d 通过离子交换机制吸附的 Cd²⁺的数量是通过以络合(或螯合)机制吸附的 Cd²⁺的数量的 7.10 倍,60 d 为 7.50 倍,90 d 约为 6.75 倍。这归因于 Cd 为一种过渡金属,其外层电子结构为

表 4 两种解吸剂对被吸附 Cd 的解吸率

Table 4 The desorption percentage of absorbed cadmium by two desorption reagents

取样时间	NH ₄ Ac 解吸率/%	EDTA 解吸率/%	差值/%
30 d	78.69	89.75	11.06
60 d	72.61	82.29	9.68
90 d	74.85	85.94	11.09

注:被解吸 Cd 的量与非水溶态 Cd 的量的比值。

$4d^{10}5s^2$,层状硅酸盐粘粒的电荷位点通过静电引力(非专性)吸持金属离子,同时不存在金属离子进行水解的有利条件(如高 pH),因而在层状硅酸盐表面,二价 Cd^{2+} 表现出典型的离子交换特性^[16]。

3 结论

(1)在非饱和水分条件下,外源水溶性 Cd 进入棕壤 90 d 后并未向 15~30 cm 土层迁移,而是集中在 0~15 cm 层次。外源水溶性 Cd 进入棕壤(0~15 cm)30 d 后水溶态 Cd 迅速向其他形态转化,其形态分布主要以交换态(65.57%)为主,其次为残渣态(24.92%)、碳酸盐结合态(6.23%)、铁锰氧化物态(2.46%)、水溶态(0.82%),有机结合态未检出;在其后的 60 d 里,外源 Cd 各形态的百分比随时间的变化幅度较小,其中交换态分别占总量的 60.59%和 67.03%,说明外源 Cd 进入棕壤 90 d 后绝大部分还未转化为相对稳定的形态,对土壤-植物系统的污染存在着潜在的危害。

(2)棕壤(0~15 cm)对外源水溶性 Cd 的吸附主要通过离子交换和络合(或螯合)作用,其棕壤中通过离子交换机制吸附的 Cd^{2+} 的数量高于通过以络合(或螯合)机制吸附的 Cd^{2+} 的数量。

参考文献:

- [1] 李 波.肥料中氮磷和有机质对土壤重金属行为的影响及在土壤治理中的应用[J].农业环境保护,2000,19(6):375-377.
[2] 王凯荣.我国农田镉污染现状极其治理利用对策[J].农业环境保护,

1997,16(6):274-276.

- [3] Xan X.Effect of chemical forma of cadmium,zinc,and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants[J].*Plant and soil*,1989,113(2): 257.
[4] 丁中元.重金属在土壤-作物中分布规律研究[J].环境科学,1989,10(5):78-85.
[5] 陈 涛,等.张土灌区土壤镉形态的探讨[J].生态学报,1985,5(4):303-305.
[6] 陈怀满,等.土壤-植物系统中的重金属污染[M].北京:科学出版社,1996.
[7] 林 琦,等.根际环境中镉的形态转化[J].土壤学报,1998,35(4):461-467.
[8] 王孝堂.土壤酸度对重金属形态分布的影响[J].土壤学报,1991,28(1): 103-107.
[9] 陈建斌.有机物料对土壤的外源铜和镉形态变化的不同影响[J].农业环境保护,2002,21(5):450-452.
[10] 王 新,等.外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响[J].农业环境科学学报,2003,22(5):541-545.
[11] 中国土壤学会农业化学专业委员会.土壤农业化学常规分析方法[M].北京:科学出版社,1983.
[12] Tessier A,et al.Sequential Extraction procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals[J].*Analytical Chemistry*,1979,51(7):844-851.
[13] 朱嫵婉.土壤中金属元素的五个组分的连续提取法[J].土壤,1989,21(3):163-166.
[14] 周国华,等.北京市东南郊自然土壤和模拟污染影响下赋存形态及其变化[J].农业环境科学学报,2003,22(1):25-27.
[15] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,1990.
[16] McBride M B.武玫玲译.控制土壤中重金属溶解度的化学反应[J].土壤学进展,1991,19(3):16-23.