

# 镉在土水系统中的迁移特征

廖 敏 谢正苗 黄昌勇

(浙江农业大学环境资源学院, 杭州 310029)

**摘 要** 本文研究了 4 种红壤和水体系中镉的迁移特征。结果表明: 镉扩散系数  $D_i$  变化在  $5.6 \times 10^{-8}$ — $9.3 \times 10^{-7} \text{cm}^2 / \text{sec}$ ; 通过比较单、双表面 Langmuir 方程的参数, 发现四个土壤的高能位吸附常数远远大于低能位吸附常数, 高能位的最大吸附量  $b_1$  明显小于低能位的最大吸附量  $b_2$ , 即镉被土壤吸附是以低能位为主, 导致镉在土水体系中高度迁移性; 四种土壤对镉的吸附量随土水系统中 pH 的变化, 可分为三个区域, 即  $\text{pH} < \text{ZPC}$  (电荷零点) 的低吸附量区、 $\text{ZPC} < \text{pH} < 6.0$  的稳定吸附区, 以及  $\text{pH} > 6.0$  的强吸附和沉淀区, 在稳定吸附区镉吸附量与 pH 呈正相关; pH6 以下被吸附的镉中生物有效态镉量随 pH 的升高而增加, pH6 以上被吸附的镉中生物有效态镉量随 pH 升高而降低。

**关键词** 镉, 土壤, 水体, 迁移, 吸附, 解吸

镉是环境中有害的金属元素, 是一种危险的环境污染物<sup>[1,2]</sup>。人体中镉的累积主要来自食物链, 而食品生产与土壤有着十分密切的关系。作物吸收镉的量取决于土壤溶液中镉的浓度。因此研究镉在土壤水体固液两相之间的迁移特征, 是治理和控制镉污染土壤通过食物链产生危害的一个重要环节。

## 1 材料和方法

### 1.1 土壤

本研究采用四个土壤: 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  $Q_2$  红土, 红砂土发育于第三纪-白垩纪衢江红砂岩。四个土样和基本性质(表 1)用常规法测定。

### 1.2 方法

1.2.1 土壤对镉吸附动力学特性 称取 1 克土壤于 100 毫升的塑料离心管中, 用 NaOH 或  $\text{HNO}_3$  调 pH 为 6.0, 加入镉浓度为 25mg/L 的硝酸镉溶液使水土比为 20:1, 于 25℃ 下, 分别间歇振荡 0.25, 0.5, 1, 2, 3, …, 24 小时, 离心过滤。

1.2.2 等温吸附实验 称取 1 克土壤于 100ml 的离心管中, 分别加入镉浓度为 50, 100, 150, 200, 250, 300mg / L 的硝酸镉溶液, 水土比 20:1, 于 25℃ 下振荡 2 小时再静置 24 小时, 离心过滤。

1.2.3 pH 对镉在土水系统中迁移的影响 称取 1 克土壤于 100ml 的离心管中, 于每管中加入镉浓度为 35mg/L 的硝酸镉溶液, 用 NaOH 或  $\text{HNO}_3$  调节 pH, 水土比为 20:1, 于 25℃ 下振荡 2 小时, 再静置 24 小

表1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soils studied

土壤 Soil	颗粒 (mm) 组成 (g/kg) Mechanical compositon			pH (H <sub>2</sub> O)	O.M. g/kg	CEC cmol/kg	活性Fe Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Amorph- ous Fe g/kg	活性AL AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Amorph- ous Al g/kg	ZPC pH	交换性 Ca	交换性 Mg
	>0.02	0.002- 0.02	<0.002							Exchan- geable Ca mg/kg	Exchan- geable Mg mg/kg
旱地黄筋泥土	100	510	390	4.29	7.2	7.44	1.19	3.42	3.3	15.0	9.9
水田黄筋泥土	70	570	360	4.72	13.2	9.39	4.47	1.99	2.8	160	16.6
旱地红砂土	730	180	90	4.92	1.5	3.32	0.57	0.15	2.5	159	18.6
水田红砂土	790	150	60	5.02	10.7	8.82	0.83	0.18	2.4	236	11.8

时,离心过滤,并测定溶液平衡 pH 值。

1.2.4 不同 pH 下迁移到土壤中的镉的有效性 将 1.2.3 中去清液的离心管,加入中性 0.1M CaCl<sub>2</sub>, 水土比为 20:1,于 25℃ 下间歇振荡 2 小时,离心过滤。

1.2.5 pH 对迁移至土壤中的镉解吸的影响 将 1.2.3 中去清液的离心管,加入用 NaOH 或 HNO<sub>3</sub> 调为不同 pH 的 0.1M CaCl<sub>2</sub> 溶液,水土比 20:1,于 25℃ 下间歇振荡 2 小时,离心过滤,并测定平衡 pH。

以上过滤清液中镉浓度均采用岛津 180—80 型原子吸收光谱仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤对镉离子的吸附动力学特性

四个土壤样品对外加相同浓度镉,在不同时间的吸附结果如表 2 和图 1。

表2 吸附过程中镉扩散系数( $D_i$ , cm<sup>2</sup>/sec) 与时间关系

Table 2 Relationship between diffusion coefficient and time during adsorption

土壤 Soil	时 间 Time (h)				
	0.25	0.5	1	2	4
旱地黄筋泥	$8.38 \times 10^{-7}$	$4.54 \times 10^{-7}$	$2.27 \times 10^{-7}$	$1.13 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-8}$
水田黄筋泥	$9.3 \times 10^{-7}$	$4.69 \times 10^{-7}$	$2.34 \times 10^{-7}$	$1.17 \times 10^{-7}$	$5.8 \times 10^{-8}$
旱地红砂土	$8.68 \times 10^{-7}$	$4.58 \times 10^{-7}$	$2.29 \times 10^{-7}$	$1.14 \times 10^{-7}$	$5.7 \times 10^{-8}$
水田红砂土	$8.78 \times 10^{-7}$	$4.77 \times 10^{-7}$	$2.38 \times 10^{-7}$	$1.19 \times 10^{-7}$	$5.9 \times 10^{-8}$

由图 1 可看出,镉离子从溶液中迁移到土壤中是一快反应过程,90% 左右的镉离子在 15 分钟内被吸附,随着时间的延长,迁移反应趋于平缓,2 小时后镉离子的迁移量是一常数,因此 2 小时可看作反应的平衡终点。

表 2 中扩散系数  $D_i$  (cm<sup>2</sup> / sec) 是由 Boyd 公式求得<sup>[3]</sup>, 扩散系数  $D_i$  是一反映溶质在水土系统中液相和固相分配状况的一重要参数,它在很大程度上反映了土壤表面的吸附趋向。从表 2 可见,随着时间的延长, $D_i$  值减小。反应开始时,由于土壤表面饱和度小,土壤固相表面有许多吸附点位可吸附溶液中的离子,因而迁移速率快, $D_i$  值大,吸附量也迅速增加。随着时间的不断延长,土壤表面的吸附点位逐渐被镉离子饱和,粒子内扩散系数  $D_i$  减少。因此可根据扩散系数  $D_i$  的变化率来判断吸附反应的平衡状况。

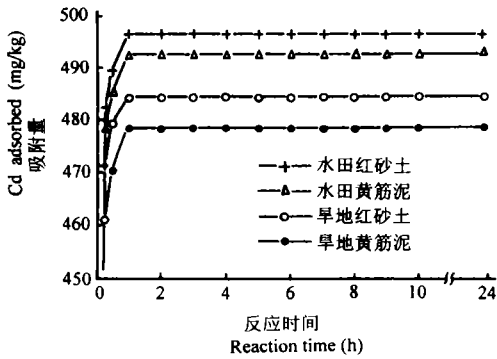
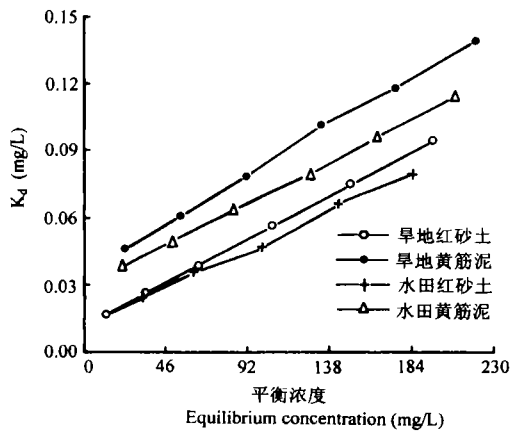


图 1 土壤对镉的吸附动力学曲线

Fig.1 Kinetic curves of Cd<sup>2+</sup> adsorption by soils



$K_d=C/G$  C 为平衡浓度 G 为单位土壤吸附量

图 2 Langmuir 方程对土壤吸附镉的拟合

Fig.2 Fitness of Langmuir equation for cadmium adsorption by soils

TILLER 等人在研究土壤矿物组分吸附 Cd, Zn, Ni 时认为: 吸附到非交换点位上的 Zn(II) 会阻止溶液中 Zn(II) 吸附到可交换点位上<sup>[4]</sup>。由此推论, 扩散系数  $D_i$  减小的原因是由于已被吸附在非交换点位的镉离子阻碍了溶液中的镉离子迁移到交换点位上, 从而使镉在土壤颗粒内的扩散速率受到抑制之故。

从表 2 还可看出, 不同土壤, 即使是同一土壤母质发育的水田土壤和旱地土壤, 扩散系数  $D_i$  稍有差异, 且水田土壤扩散系数  $D_i$  大于旱地土壤。陈怀满的研究表明, 土壤对镉离子的吸附与土壤组分含量成正相关<sup>[5]</sup>。从表 1 可知, 2 个水田土壤样品有机质含量, CEC 明显高于相应的旱地土壤, 此外, 水田土壤的粘粒含量, 活性 Fe, Al 等基本性质都与旱地土壤有明显差异, 鉴此, 使得扩散系数  $D_i$  有一定差异。

### 2.2 等温吸附

等温吸附量是进行定量分析镉离子从水溶液迁移到土壤的重要方法, Langmuir 方程式在土壤吸附特性的研究中应用较为广泛, 其直线形式为:

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bk} \cdot \frac{1}{C} \tag{1}$$

式中  $G$  为单位土壤对镉的吸附量,  $C$  为镉平衡浓度,  $b$  为最大吸附量,  $k$  是与吸附表面强度有关的常数。从图 2 和表 3 可见, Langmuir 方程对四个土壤吸附镉离子的结果拟合都很好, 相关系数均在 0.99 以上达极显著水平。四个土样对镉的最大吸附量  $b$  分别为水田红砂土 > 水田黄筋泥 > 旱地红砂土 > 旱地黄筋泥。

表 3 中  $k$  值大小顺序为: 旱地红砂土 > 水田红砂土 > 水田黄筋泥 > 旱地黄筋泥。  $k$  值是一表示吸附剂吸附能力的常数。从表 3 中看出其只能大概反映吸附剂能力大小。即  $k$  值越大, 吸附能力越大,  $k$  值越小, 吸附能力越小。鉴于此我们采用  $K_A$  来表示吸附产物的稳定性<sup>[6]</sup>。其表达式:

表3 土壤吸附镉Langmuir等温式拟合表

Table 3 Coefficients of Langmuir equation for cadmium adsorption by soils

项目名称 Item	旱地黄筋泥 Clayey upland red soil	水田黄筋泥 Clayey paddy soil from red soil	旱地红砂土 Sandy upland red soil	水田红砂土 Sandy paddy soil from red soil
相关系数 $r^{1)}$	0.999	0.998	0.999	0.998
$b$ (mg/kg)	2108	2467	2368	2619
$k$ (L/mg)	0.0134	0.0138	0.036	0.032

1)  $n=5$ 

表4 土壤对镉吸附的双表面Langmuir方程参数

Table 4 Parameters from Two-surface Langmuir equation for cadmium adsorption by soils

土壤名称 Soil	$k_1$ (L/mg)	$k_2$ (L/mg)	$b_1$ (mg/kg)	$b_2$ (mg/kg)	$b$ (mg/kg)
旱地黄筋泥	1.094	0.0137	298.7	1891.3	2100
水田黄筋泥	1.168	0.0143	376.5	2023.5	2400
旱地红砂土	0.450	0.0354	360.0	2000.0	2360
水田红砂土	0.319	0.0302	560.4	2119.6	2680

$$K_A = \frac{G_0}{K_L} \quad (2)$$

式中  $K_A$  为吸附产物稳定常数,  $K_L$  为 Langmuir 吸附常数,  $G_0$  为饱和吸附量。

从计算结果可知, 四个土壤  $K_A$  值大小顺序为水田黄筋泥 > 旱地黄筋泥 > 水田红砂土 > 旱地红砂土。

采用双表面 (Two-surface) Langmuir 方程可以解释有关土壤对某些离子的高能位和低能位吸附, 其方程式如下:

$$Q = \frac{k_1 b_1 C}{1 + k_1 C} + \frac{k_2 b_2 C}{1 + k_2 C} \quad (3)$$

式中,  $Q$  和  $C$  分别为吸附量和吸附质平衡浓度,  $k_1$  和  $k_2$  分别表示高能位和低能位有关常数,  $b_1$  和  $b_2$  分别表示高能位和低能位上最大吸附量。

双表面 Langmuir 方程中参数求算方法有数种<sup>[7-9]</sup>。表 4 是采用 Sposito 方法计算结果<sup>[7]</sup>。将表 4 与单表面 (Single surface) Langmuir 方程的结果 (表 3) 比较, 可看出四个土壤的高能位吸附常数明显大于低能位吸附常数。就不同土壤比较, 黄筋泥的  $k_1$  比红砂土的  $k_1$  大得多, 说明黄筋泥土高能位结合镉能力更强。还可发现高能位的最大吸附量  $b_1$  明显小于低能位最大吸附量, 即  $b_1 < b_2$ , 可知吸附过程是以低能位吸附为主。双表面 Langmuir 方程中低能位吸附常数及最大吸附量与单表面 Langmuir 方程中的吸附常数及最大吸附量接近。由此可见, 土壤对镉离子的吸附过程是由低能位控制, 同时表明镉在土水系统中迁移比较容易, 并具有较高的有效性。

### 2.3 pH 对镉离子在土水系中迁移的影响

镉离子在土水系中迁移, pH 是重要的影响因素之一, 图 3 是土壤对镉吸附量与 pH 关系。从图 3 可见, 随 pH 值的升高, 土壤对镉的吸附率增大。pH < 3 时黄筋泥土吸附率相对较小, 当 pH 值从 3.0 上升至 6.0 时吸附率迅速增加, 增幅高达 60—80%, 但红砂土在低于

pH3 时吸附率就较大,究其原因可能与红砂土矿物组成有关。在较低 pH 下,四土样对镉离子的吸附率均较小,也就是说溶液中存在较多的游离态镉离子,易被生物吸收。

从图 3 可看出, pH 值对四个土样吸附镉离子的影响可分为三个区域 (1) pH < ZPC(ZPC 为电荷零点)为低 pH 吸附区,吸附量变化的转折点分别为: 旱地黄筋泥 pH3.0, 水田黄筋泥 pH2.7, 旱地红砂土 pH2.8, 水田红砂土 pH2.5, 与相应的 ZPC 值非常吻合,在此区域内: 旱地黄筋泥吸附率 < 20%, 水田黄筋泥吸附率 < 25%, 旱地红砂土吸附率 < 50%, 水田红砂土吸附率 < 40%, 且此区域内红砂土的吸附率均大于黄筋泥。(2) ZPC——pH6.0 左右为 pH 稳定吸附区。此区域内,由于 OH 与土壤颗粒表面基团,象羟基,羧基结合,使表面带负电荷,导致随 pH 上升,土壤表面负电荷愈多,土壤的吸附量也就随之增大。黄筋泥土的吸附率变化大于红砂土达到 60% 以上。从图 3 可见,在 pH 稳定吸附区,土壤对镉的吸附量与 pH 呈正相关,而且线性关系也较好,将这一区域内的数据拟合,结果见表 5, (3) pH > 6.0 为高 pH 强吸附和沉淀区。在这一区域内,土壤对镉离子吸附率急剧增加,并随 pH 增大伴随着沉淀反应发生。

表5 稳定吸附区吸附量与pH相关方程

Table 5 Correlation equation for adsorbed Cd and pH at stable adsorption stage

土壤 Soil	相关方程 Correlation equation	相关系数 <sup>1)</sup> Correlation coefficient
旱地黄筋泥	$Y=200X-460$	0.994
水田黄筋泥	$Y=225X-485$	0.986
旱地红砂土	$Y=85X+195$	0.997
水田红砂土	$Y=136X-48$	0.984

1) n=5

2.4 不同 pH 下迁移到土壤中的镉的有效性

将上述不同 pH 下土壤吸附的镉离子用 0.1mol / L CaCl<sub>2</sub> 进行解吸,其结果见图 4。

由图 4 可看出, pH6 以下,吸附态镉的解吸率随 pH 升高而增大,且当 pH > ZPC 时的

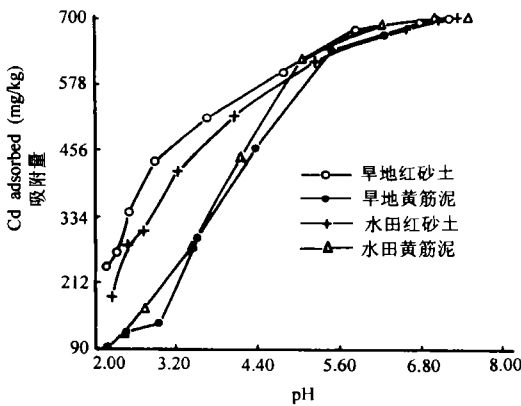


图 3 土壤对镉吸附量与 pH 关系

Fig.3 Relationship between Cd adsorbed by soils and pH

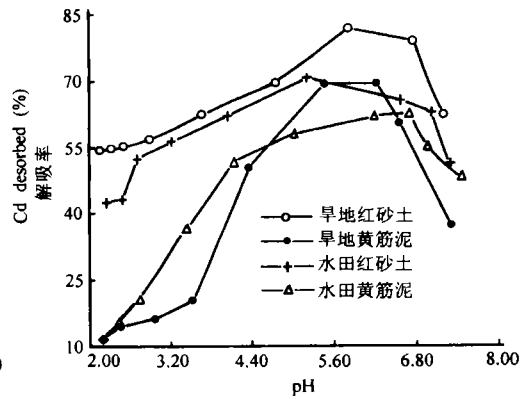


图 4 镉在不同 pH 下吸附后的解吸

Fig.4 Desorption of adsorbed Cd in soils as influenced by pH

增大趋势更明显,特别是黄筋泥土。当  $\text{pH} > 6$  时,吸附态镉的解吸率随  $\text{pH}$  增加而迅速减少。换句话说而言, $\text{pH} < 6$  时,吸附态镉含量随  $\text{pH}$  升高而增加,且在  $\text{pH} > \text{ZPC}$  增加趋势更明显,当  $\text{pH} > 6$  时,吸附态镉中生物有效态镉含量随  $\text{pH}$  升高而迅速减少。究其原因和前面所讨论  $\text{pH}$  对吸附量影响一致,即  $\text{pH} > \text{ZPC}$  时,吸附以静电吸附为主,吸附态镉易解吸, $\text{pH} > 6.0$  时,吸附过程中产生沉淀反应,且随  $\text{pH}$  升高而加剧。

## 2.5 $\text{pH}$ 对迁移至土壤中的镉解吸的影响

解吸剂在不同  $\text{pH}$  下对吸附态重金属的解吸是重金属元素在自然界中参与地球化学过程和为生物所利用重要因素,表 6 是解吸剂  $\text{pH}$  对吸附态镉释放的影响。

表6 解吸剂 $\text{pH}$ 对吸附态镉释放影响

Table 6 Release of adsorbed Cd from soils as influenced by  $\text{pH}$  of desorbent

土壤	$\text{pH}$ 处理	吸附量	解吸量	解吸率	土壤	$\text{pH}$ 处理	吸附量	解吸量	解吸率
Soil	$\text{pH}$ -treatment	Adsorption capacity	Desorption amount	Desorption ratio	Soil	$\text{pH}$ -treatment	Adsorption capacity	Desorption amount	Desorption ratio
		(mg/kg)	(mg/kg)	(%)			(mg/kg)	(mg/kg)	(%)
旱地	1.99	—	567.5	100	旱地	2.00	—	608.4	100
黄筋泥	2.32	—	567.5	100	红砂土	2.15	—	608.4	100
	3.03	567.5	567.5	100		2.41	608.4	608.4	100
	3.43	—	567.5	100		2.83	—	608.4	100
	3.98	—	567.5	100		3.55	—	608.4	100
	4.10	—	543.8	95.8		4.95	—	601.2	98.8
	4.52	—	520.2	91.7		6.01	—	593.4	97.6
	5.81	—	472.9	83.3		6.71	—	519	85.4
	6.84	—	424.4	74.8		7.41	—	—	—
	水田	2.27	—	614.3	100	水田	2.06	—	615.7
黄筋泥	2.54	—	614.3	100	红砂土	2.28	—	615.7	100
	3.21	614.3	614.3	100		2.55	615.7	615.7	100
	3.59	—	614.3	97.6		2.97	—	615.7	100
	4.30	—	599.3	92.7		3.68	—	615.7	100
	4.93	—	569.3	85.4		4.63	—	601.7	97.7
	5.63	—	524.4	68.3		5.43	—	517.7	84.1
	6.27	—	419.5	68.3		6.51	—	419.8	68.2
	7.21	—	374.6	60.6		7.08	—	—	—

由表 6 可见,解吸剂的  $\text{pH}$  不同其解吸的结果不同,解吸量随  $\text{pH}$  的升高而逐渐减少。当  $\text{pH} < 4$  时,几乎所有吸附态的镉均被解吸下来,当  $\text{pH} > 4$  时,解吸量开始随  $\text{pH}$  升高而减少,特别是当  $\text{pH} > 5$  时,解吸量减少的变化率很大。究其原因,可能是镉离子吸附位和  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  两者一至,当  $\text{pH} < 4$  时,  $\text{H}^+$  浓度达到破坏土壤表面官能团与镉离子所形成的络合物浓度,使吸附态镉全部交换解吸下来。当  $\text{pH} > 4$  时,  $\text{H}^+$  浓度未达到破坏镉离子络合物的浓度,且随  $\text{pH}$  升高,土壤表面含氧基团得到活化,使得更多的镉离子被络合,不易解吸下来。当  $\text{pH}$  超过一定值后,会产生沉淀反应,并伴随土壤其它矿物产生共沉淀作用,导致解吸量急剧减少。另外从表 6 可看出,在高  $\text{pH}$  段,水田土壤解吸量变化率比旱地土壤大,黄筋泥土解吸量的变化率比红砂土大,这是由土壤的基本性质不同造成。由此可见,自然界中水体中的盐类和其  $\text{pH}$  对土壤镉的释放及参与整个物质循环起着重要作用。

## 参 考 文 献

1. 岳 麟. 镉的环境毒理学. 环境科学情报, 1979, (8-9合定本): 52—86
2. 郭笃发. 环境中铅和镉的来源及其对人和动物的危害. 环境科学进展, 1994, 2(3): 71—76
3. 杨启文. 吸附法在废水处理技术中的应用. 环境科学与技术, 1986, 1: 10—15
4. Tiller K G, Nayyar V K, Dayton P M. Specific and non-specific sorption of cadmium by soil clays as influenced by time and calcium. *Aust J. Soil Res.*, 1979, 17: 17—28
5. 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—73
6. 薛含斌, 汤鸿霄. 重金属污染物在水体中的转化过程及模式. 环境化学, 专辑, 1985, 115—124
7. Sposito G. On the use of Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena: II the two-surface Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, 46: 1147—1152
8. Holford I C R, Wedderburn R W M, Mattingly G E G. A Langmuir two surface equation as model for phosphate adsorption by soil. *J. soil Sci.*, 1974, 25: 242—245
9. Syers J K, Browman M G, Smillie G W, Corey R B. Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1973, 31: 358—363

## TRANSPORT CHARACTERISTICS OF CADMIUM IN SOIL-WATER SYSTEM

Liao Min Xie Zheng-miao Huang Chang-yong

(Zhejiang Agricultural University, Hangzhou 310029)

### Summary

Transport characteristics of cadmium in 4 soil-water systems were studied. The results showed that the diffusion coefficients of cadmium ranged from  $5.6 \times 10^{-8}$  to  $9.3 \times 10^{-7} \text{cm}^2 / \text{sec}$ . Comparison between the parameters from the single and two-surface Langmuir equations demonstrated that the maximum adsorption capacity ( $b_2$ ) of low-energy sites was much greater than the maximum adsorption capacity ( $b_1$ ) of high-energy sites, resulting in high transportability of cadmium in the soil-water system. The variation of adsorption capacity of cadmium with pH had three distinct stages, i. e., low adsorption stage at  $\text{pH} < \text{ZPC}$ , stable adsorption stage at  $\text{ZPC} < \text{pH} < 6.0$  and strong adsorption and precipitation stage at  $\text{pH} > 6.0$ . The adsorption capacity of cadmium was positively correlated with pH at the stable adsorption stage. The bioavailability of adsorbed cadmium increased with increasing pH when  $\text{pH} < 6$  but decreased with increasing pH when  $\text{pH} > 6$ .

**Key words** Adsorption, Cadmium, Desorption, Soil, Transport, Water