

无机钠盐对土壤中不同形态镉离子含量的影响

梁佩玉*, 王祖伟, 谭永洁, 陈丽君, 李伟克

(天津师范大学 城市与环境科学学院, 天津 300387)

摘要: 针对无机盐对土壤中各种形态镉离子的影响, 用 Tessier 连续提取法进行试验, 研究了不同种类、不同添加量的无机钠盐对土壤中不同形态的镉离子含量的影响。结果表明, 向土壤中加入不同的无机钠盐对于镉的存在形态产生的影响不同。对于镉的可交换态, NaCl 和 Na_2SO_4 的存在增加了它的含量, 且添加量越大影响程度越大; 而 Na_2CO_3 的存在则使其含量减少, 在土壤中加入 4 g/kg 的 Na_2CO_3 后, 可交换态镉的含量减少了 30.35%, 加入 8 g/kg 的 Na_2CO_3 后其含量减少了 69.87%。碳酸盐结合态镉的含量受 NaCl 影响较大, 随 NaCl 添加量的增加而减少, 低添加量和高添加量的 NaCl 溶液进入土壤后, 分别导致碳酸盐结合态镉的含量减少了 7.30%、10.52%; Na_2CO_3 则使其含量略微增加; Na_2SO_4 对其影响较小, 其含量基本不变。对于镉的铁锰氧化态, 添加不同添加量的 NaCl 溶液后其含量基本不变; 在添加 Na_2CO_3 溶液后其含量增加比较明显, 随着 Na_2CO_3 溶液的质量浓度增加, 镉的铁锰氧化态分别增加了 8.67% 和 51.85%; Na_2SO_4 的加入则使其含量减少。有机态和残余态镉的含量维持在一个很低的水平略有波动。总镉的含量在 3 种无机钠盐的影响下均减少。

关键词: 土壤; 无机钠盐; 不同形态镉离子; 镉的形态

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2012)04-0069-05

Influence of Inorganic Salts on Concentration of Different Cadmium Forms in the Soil

LIANG Pei-yu, WANG Zu-wei, TAN Yong-jie, CHEN Li-jun, LI Wei-ke

(College of Urban and Environmental Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Different inorganic sodium salts were irrigated into batches of soil samples by setting contrastive experiments on the basis of Tessier sequential extraction procedure to study their influences upon cadmium forms in the soil. Results showed that all the three sodium salts were able to influence the forms of cadmium in the soil. NaCl and Na_2SO_4 added into the soil could increase the content of exchangeable cadmium, the higher the concentration, the greater the impact. However, Na_2CO_3 decreased the cadmium form by 30.35% (4 g/kg Na_2CO_3 added) and 69.87% (8 g/kg Na_2CO_3 added). The content of carbonate-cadmium was influenced obviously by NaCl, with decrease of 7.30% and 10.52% corresponding to low concentration and high concentration of NaCl. Na_2CO_3 increased the cadmium form slightly, and Na_2SO_4 had little effect. The Fe-Mn oxidation form of cadmium remained the original level when NaCl was added in the samples while it increased obviously with addition of Na_2CO_3 and the concentration increased by 8.67% (4 g/kg Na_2CO_3 added) and 51.85% (8 g/kg Na_2CO_3 added), but it decreased by addition of Na_2SO_4 . The organic cadmium and the residual cadmium fluctuated slightly at a very low concentration. The total cadmium decreased with the addition of three sodium salts.

Key words: soil; inorganic sodium salts; different forms of cadmium; Cd forms

收稿日期: 2011-11-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(40973078); 天津市应用基础及前沿技术研究计划项目(08JCYBJC10400)

作者简介: 梁佩玉(1978-), 女, 辽宁锦西人, 讲师, 博士, 主要从事环境化学方面的研究, 为通讯作者。

E-mail: rambleinthecloud@126.com

土壤是人类生活生产必不可少的自然要素之一,随着工业化和城市化进程的加快,土壤逐渐遭到不同程度的污染与破坏,严重影响着人类的生存和发展。尤其是近几年来,重金属污染因为其不可逆性、隐蔽性、长期性,成为威胁人类健康的潜在因素^[1]。地壳中镉的含量一般为 0.18 mg/kg,土壤中含有 0.01~0.07 mg/kg。国际上公认的土壤本底添加量是 0.3~0.4 mg/kg,我国主要农业土壤中镉的添加量背景值在 0.01~1.34 mg/kg,平均为 0.12 mg/kg^[2]。一般说来,在世界范围内,正常土壤含镉为 0.01~0.02 mg/kg,因土壤类型及区域不同而有所差异。世界上每年由冶炼厂和镉处理厂释放到大气中的镉大约为 100 万 kg,由磷肥带入土壤的镉大约为 66 万 kg。我国土壤存在重金属污染问题,其中土壤镉污染比较严重,并且我国土壤镉污染面积约为 13 300 hm²,仅污灌区就有 11 处达到生产“镉米”的程度^[3]。我国广西的磷矿含镉量很高,平均达到 174 mg/kg。

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^[4]。用 Tessier 连续提取法把金属分成 5 种不同形态,即可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态和残余态^[5]。有试验表明^[6-8],镉的各种形态中,占主导地位的是碳酸盐结合态,而镉的可交换态为植物有效态,易被植物吸收利用,其余的几种形态均为难溶态,不易被植物吸收^[2]。Smolders 和 Mclaughlin^[9-10]根据其研究结果提出假设,认为镉与阴离子 Cl⁻、SO₄²⁻ 形成的复合物具有与 Cd²⁺ 相同的生物活性,可直接被植物吸收。这表明 Cl⁻、SO₄²⁻ 有可能影响镉在土壤中的形态及其质量浓度。

本试验通过在土壤样品中加入不同的钠盐溶液,并对同一种盐设置了不同添加量的对比试验,探究不同的盐以及盐不同添加量对土壤中镉离子不同形态含量的影响,旨在为土壤重金属污染修复提供技术支持。

1 材料和方法

1.1 试剂与仪器

试剂: MgCl₂、CH₃COONa、NH₂OH·HCl、CH₃COO-NH₄、H₂O₂、CH₃COOH、HClO₄、HNO₃、HF、HF-HClO₄、HCl,均为优级纯试剂,试验用水为去离子水。仪器: ICP-MS Elan 9000 电感耦合等离子体质谱仪、TDL80-2C 上海安亭离心机、KS 型康式振荡器、SDM 恒温电热板、A1003 天马电子

分析天平。

1.2 土壤样品的处理

供试土壤为灰棕色,重壤质块状结构。将土壤样品除去根茎,风干混匀并研碎备用。将采集好的土壤样品各称质量 1 kg,分别以溶液的形式一次性加入硝酸镉,使土壤中镉的含量(以纯镉计算)为 10 mg/kg。当外源镉进入土壤后,在土壤中各种因素的作用下,外源镉在土壤中持续发生各种形态变化。已有研究表明,当外源镉进入土壤后 30 d,土壤中镉的各种形态基本保持相对稳定^[11-12]。因此,土壤浸泡并自然风干 30 d 后,通过破碎、筛分、分成若干份,各取出一份做对照组。取筛分处理好的土壤样品进行盐处理。分别将 4 g/kg, 8 g/kg 的 NaCl、Na₂CO₃ 和 Na₂SO₄ 加入土壤中,以不加外源盐的自然土壤为空白土壤。放置 30 d,使其中镉的各种形态及其含量达到相对稳定。在自然风干后,通过破碎、筛分,采集样品,采用 Tessier 法连续抽提后,利用 ICP 法测试不同形态镉的含量,每个试验均重复 3 次,取其平均值。

1.3 不同形态镉的提取

Tessier 等根据其基体组成用连续提取法^[13]把包含于其中的金属分成 5 种不同形态,即可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残余态。

1.3.1 可交换态 称取 2 g 土壤样品,用 16 mL 1 mol/L 氯化镁溶液(pH=7)室温振荡 1 h,然后以 3 000 r/min 离心分离 30 min,取上清液分析。

1.3.2 碳酸盐结合态 按 1.3.1 处理后的残余物,用 16 mL 1 mol/L 醋酸钠溶液(提取前用醋酸调 pH=5)室温振荡 5 h,然后 3 000 r/min 离心分离 30 min,取上清液分析。

1.3.3 铁锰氧化物结合态 经 1.3.2 处理后的残余物,用 40 mL 0.04 mol/L 的 NH₂OH·HCl 浸提 6 h,温度为(90±3)℃,间断搅拌,然后 3 000 r/min 离心分离 30 min,取上清液分析。

1.3.4 有机结合态 在经 1.3.3 处理后的残余物中加入 6 mL 0.02 mol/L 硝酸和 10 mL 30% 过氧化氢溶液(用硝酸将溶液调节至 pH=2),将混合物加热到(85±2)℃,保持 2 h,间断搅拌,再加入 6 mL 30% 过氧化氢溶液,用硝酸将溶液调节至 pH=2,加热并搅拌,维持温度(85±2)℃,持续 3 h,冷却后加入 10 mL 3.2 mol/L 醋酸铵,稀释到 20 mL,振荡 30 min 取上清液分析。

1.3.5 残余态 经 1.3.4 处理后的残余物,用 HF-HClO₄ 进行高温高压消解,加入 4 mL HClO₄、

20 mL HF,电热板蒸干;再加入 2 mL HClO₄、20 mL HF,电热板蒸干;再加入 2 mL HClO₄,蒸至白烟;之后用少量 12 mol/L 盐酸将消化液定容于 25 mL 容量瓶,待测。

1.3.6 总镉 称取 2 g 土壤样品,用 HF-HClO₄ 进行高温高压消解,加入 4 mL HClO₄、20 mL HF,电热板蒸干;再加入 2 mL HClO₄、20 mL HF,电热板蒸干;再加入 2 mL HClO₄,蒸至白烟;之后用少量 12 mol/L 盐酸将消化液定容于 25 mL 容量瓶,待测。

2 结果与分析

由表 1 可知,不同的盐及其不同添加量对土壤中各种形态镉的含量均有影响。外源镉进入土壤后有 5 种不同的形态,分别是可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合和残余态。在空白土壤中不同形态的镉以铁锰氧化态含量最高,碳酸盐结合态和可交换态含量次之,有机结合态和残余态的含量很少。加入不同盐后每种形态的镉含量均有变化,结果见表 1。

表 1 无机钠盐对土壤中镉各种形态含量的影响

处理	添加量	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残余态	五步含量	总镉
空白	0	1.875	2.396	3.830	0.148	0.050	8.299	8.824
NaCl	4	2.205	2.221	3.652	0.175	0.058	8.311	8.825
NaCl	8	2.521	2.144	3.687	0.169	0.062	8.583	6.465
Na ₂ CO ₃	4	1.306	2.475	4.162	0.246	0.069	8.258	7.520
Na ₂ CO ₃	8	0.565	2.631	5.816	0.238	0.061	6.680	7.974
Na ₂ SO ₄	4	1.982	2.247	3.247	0.158	0.059	7.773	7.823
Na ₂ SO ₄	8	2.240	2.362	3.091	0.189	0.077	7.959	8.433

注:五步含量为镉 5 种形态含量之和。

表 1 显示了土壤中分别添加不同添加量的 NaCl、Na₂CO₃、Na₂SO₄ 后,土壤中镉的不同形态的含量的变化情况,各种形态的镉的变化各不相同。

2.1 NaCl 对土壤中镉形态的影响

在土壤中加入 4 g/kg NaCl 之后,土壤中可交换态镉的含量有所增加,与空白土壤相比增加了 17.60%。随着 NaCl 添加量的增加,可交换态镉含量随之增加,在加入 8 g/kg NaCl 之后,可交换态镉的含量增加了 34.45%。

碳酸盐结合态镉含量随 NaCl 添加量的增加有明显降低,低添加量和高添加量的 NaCl 溶液进入土壤后,分别导致镉的碳酸盐结合态降低了 7.30%、10.52%。对于镉的铁锰氧化物结合态,添加不同量的 NaCl 溶液后其含量基本不变。镉的有机态和残余态在 NaCl 溶液的影响下,其含量均增加。总镉随添加量增加整体呈下降趋势,NaCl 添加量越高影响程度越大。

2.2 Na₂CO₃ 对土壤中镉形态的影响

Na₂CO₃ 溶液进入土壤后,可交换态镉的含量显著减少,且 Na₂CO₃ 溶液的添加量越大对其影响越大,4 g/kg、8 g/kg 的 Na₂CO₃ 溶液进入土壤后,分别使可交换态镉的含量减少了 30.35% 和 69.87%。

在 Na₂CO₃ 的影响下,镉的碳酸盐结合态含量

略微增加,低添加量和高添加量的 Na₂CO₃ 溶液分别使其增加了 3.30% 和 9.81%。铁锰氧化结合态镉的含量在添加 Na₂CO₃ 溶液后增加比较明显,随着 Na₂CO₃ 溶液添加量增加,镉的铁锰氧化物结合态分别增加了 8.67% 和 51.85%。对于镉的有机结合态,在添加 Na₂CO₃ 后其含量总体增加。残余态镉受 Na₂CO₃ 影响不大,含量基本不变。总镉含量总体呈下降趋势。

2.3 Na₂SO₄ 对土壤中镉形态的影响

在土壤中加入 Na₂SO₄ 后,可交换态镉的含量有所增加,且随着 Na₂SO₄ 溶液添加量增加其含量增加,4 g/kg 和 8 g/kg 的 Na₂SO₄ 溶液进入土壤后,分别使其增加了 5.71% 和 19.47%。镉的碳酸盐结合态受 Na₂SO₄ 影响较小,含量基本不变。对于镉的铁锰氧化物结合态,Na₂SO₄ 的加入使其含量减少,随添加量增加其含量减少了 15.22% 和 19.30%。此外,有机态和残余态均有少量增加。总镉整体呈下降趋势。

2.4 相同添加量的不同无机盐对土壤中镉形态的影响

2.4.1 4 g/kg 无机盐对土壤中镉形态的影响 由图 1 可知,当土壤中加入的 NaCl、Na₂CO₃、Na₂SO₄ 的添加量为 4 g/kg 时,NaCl 对总镉的影响不大,Na₂CO₃、Na₂SO₄ 使其分别减少了 14.78% 和

11.34%；NaCl 和 Na_2SO_4 使可交换态镉的含量增加，增加程度 NaCl 大于 Na_2SO_4 ，而 Na_2CO_3 使其含量明显减少；镉的碳酸盐结合态和铁锰氧化态在 NaCl 和 Na_2SO_4 的影响下含量均减少，而在 Na_2CO_3 的影响下其含量增加；镉的有机结合态和残余态维持在一个含量很低的水平略有波动。

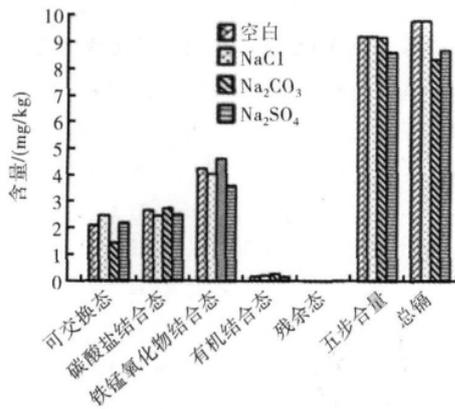


图 1 4 g/kg 钠盐离子对土壤中镉各种形态含量的影响

2.4.2 8 g/kg 无机盐对土壤镉形态的影响 当土壤中加入的 NaCl、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 的质量浓度为 8 g/kg 时，总镉的含量均减少，分别减少了 26.73%、9.63%、4.43%；可交换态镉的含量在 NaCl 和 Na_2SO_4 的影响下增加，而在 Na_2CO_3 的影响明显减少；对于碳酸盐结合态的镉， Na_2CO_3 使其含量增加，另 2 种盐使其含量减少，减少程度 NaCl 大于 Na_2SO_4 ；对于铁锰氧化态的镉， Na_2CO_3 使其含量增加幅度很大，另 2 种盐则使其减少；有机态镉和残余态镉的含量都增加，但含量很低（图 2）。

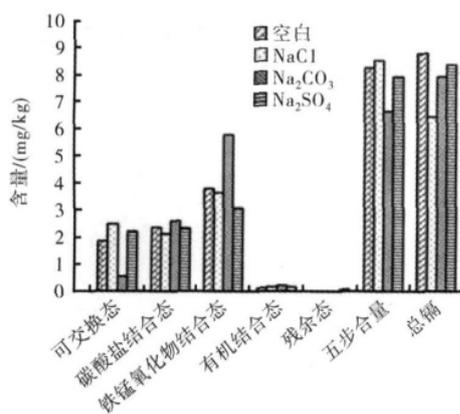


图 2 8 g/kg 钠盐离子对土壤中镉各种形态含量的影响

3 结论与讨论

土壤中镉的形态随 NaCl 添加量变化的特征与 Cl^- 含量的增加有关，研究证实^[14]， Cl^- 与 Cd^{2+} 能形成相对稳定的复合物 CdCl^+ 和 CdCl_2 ，简单的化学

稳定计算表明，当土壤溶液中 Cl^- 浓度达到 10 mmol/L 时，这种复合物的形成就很明显，这样就使镉趋向于由固态向土壤溶液迁移，从而提高了镉的溶解性，使镉的有效性大大增加，而钠离子则会影响土壤的碱化度，从而影响土壤中镉离子的存在形式。

Na_2CO_3 影响了土壤中镉的存在形态，这种机制主要是由于土壤中 CO_3^{2-} 含量增多，使土壤的 pH 值增大。土壤的 pH 值增大，使得土壤胶体的负电荷增加， H^+ 离子的竞争性降低，使镉在土壤中的化学形态和吸附解析行为受到影响，被结合得更加牢固，非水溶性镉含量增加，从而使得镉的有效性降低。

关于 SO_4^{2-} 对 Cd 的存在形态的影响，现有的研究并不多。Bingham 等^[15-16] 研究发现 SO_4^{2-} 促进植物对镉的吸收。赵中秋等^[2] 也发现， K_2SO_4 加入到土壤中能明显增加小麦对镉的吸收。他们的研究即表明在土壤中添加 SO_4^{2-} 后，镉向植物的有效态迁移，即可交换态镉的含量增加。而 Smolders 等^[10-11] 提出： Na_2SO_4 的加入使土壤中的 Cd^{2+} 转化为 CdSO_4 ，具有与 Cd^{2+} 相同的生物活性，可直接被植物吸收，并认为 SO_4^{2-} 的加入可以增加植物对镉的吸收。McLaughlin 等^[17-18] 进行的水培和盆栽试验也表明， Na_2SO_4 的加入虽然显著降低了营养液或土壤溶液中自由 Cd^{2+} 的量，但植物对镉的吸收和积累并没有受到明显影响。本研究结果与 Bingham 等^[16] 和赵中秋等^[2] 的结论相一致。

不同种类的可溶性无机盐，对土壤中不同形态镉的分布的影响有明显的差异。土壤中加入 Na_2CO_3 减少了可交换态镉的含量，加入 NaCl 和 Na_2SO_4 反而引起了可交换态镉的含量增加。NaCl 和 Na_2SO_4 使碳酸盐结合态镉的含量减少，而 Na_2CO_3 引起碳酸盐结合态镉含量增加。对于镉的铁锰氧化物结合态， Na_2CO_3 使其含量增加；而 Na_2SO_4 、NaCl 则使其减少。镉的有机态和残余态的含量维持在一个很低的水平略有波动。

不同浓度的无机钠盐对土壤中各种形态的镉影响不同。NaCl 主要影响镉的可交换态，随着溶液的浓度增加可交换态镉的含量增加。 Na_2CO_3 主要影响镉的可交换态和铁锰氧化物结合态，它使可交换态镉显著减少，使铁锰氧化态镉增加，且浓度越大影响程度越大。 Na_2SO_4 主要影响镉的铁锰氧化物结合态和可交换态，可使铁锰氧化物结合态减少，浓度越大减少越多，使可交换态含量增加，对于碳酸盐结合态影响较小，含量基本不变。

利用可溶性无机盐对土壤中镉的不同形态的影响,可对受重金属污染的土壤进行自然修复。对受重金属镉污染的土壤,可以利用 Na_2CO_3 对土壤中镉形态分布的影响特征,结合土壤脱镉等改良过程,对受污染土壤进行修复。

参考文献:

- [1] 王祖伟,刘欣,么相姝,等.可溶性无机盐对土壤中镉形态分布及生物可利用性的影响[J].农业环境科学学报,2008,27(3):884-888.
- [2] 赵中秋,朱永宫,蔡运龙.镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J].生态环境,2005,14(2):282-286.
- [3] 茹淑华,苏德纯,王激清.土壤镉污染特征及污染土壤的植物修复技术[J].中国生态农业学报,2006,14(4):29-33.
- [4] 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.
- [5] 梁彦秋,刘婷婷,铁梅,等.镉污染土壤中镉的形态分析及植物修复技术研究[J].环境科学与技术,2007,30(2):57-58,106.
- [6] 吴双桃.镉污染土壤治理的研究进展[J].广东化工,2005(4):40-50.
- [7] 陈朗,宋玉芳,张薇,等.土壤镉污染毒性效应的多指标综合评价[J].环境科学,2008,29(9):2606.
- [8] 林琦,郑春荣,陈怀满,等.根际环境中镉的形态转化[J].土壤学报,1998,35(4):461-467.
- [9] Smolders E, Mclaughlin M J. Effect of Cl on Cd uptake by swiss chard in nutrients solutions [J]. Plant and Soil, 1996, 179:57-64.
- [10] Smolders E, Mclaughlin M J, Tiller K G. Influence of chloride on Cd availability to swiss chard: A resin buffered solution culture system [J]. Soil Science Society of American Journal, 1996, 60:1443-1447.
- [11] Shuman L M, Wang J. Effect of VAM and zinc, cadmium iron and man-ganese content in rhizosphere and non-rhizosphere soil fractions [J]. Comm Soil Sci Plant Anal, 1997, 28:23-26.
- [12] 莫争,王春霞,陈琴,等.重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、镉在土壤中的形态分布与转化 [J]. 农业环境保护, 2002, 21(1):9-12.
- [13] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7):844-851.
- [14] Norvell W A, Wu J, Hopkins D G, *et al.* Association of cadmium in durum wheat grain with soil chloride and cbe-late-extractable soil cadmium [J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64:2162-2168.
- [15] Bingham F T, Garrison S, Strong J E. The effect of chloride on the availability of cadmium [J]. Journal of Environmental Quality, 1984, 13:71-74.
- [16] Bingham F T, Garrison S, Strong J E. The effect of sulfate on the availability of cadmium [J]. Soil Science, 1986, 141:172-177.
- [17] Mclaughlin M J, Andrew S J, Smart M K, *et al.* Effects of sulfate on cadmium uptake by swiss chard: I. Effects of complexation and calcium competition in nutrient solutions [J]. Plant and Soil, 1998, 202:211-216.
- [18] Mclaughlin M J, Lambrechts R M, Smolders E, *et al.* Effects of sulfate on cadmium uptake by swiss chard: II. Effects due to sulfate addition to soil [J]. Plant and Soil, 1998, 202:217-222.