

李传飞, 李廷轩, 张锡洲, 等. 外源镉在几种典型农耕土壤中的稳定化特征[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 85-92.

LI Chuan-fei, LI Ting-xuan, ZHANG Xi-zhou, et al. Stabilization characteristics of cadmium in some typical agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1): 85-92.

外源镉在几种典型农耕土壤中的稳定化特征

李传飞, 李廷轩*, 张锡洲, 余海英, 张 路

(四川农业大学资源学院, 成都 611130)

摘要:采用室内培养的方法,研究了重金属镉(Cd)在水稻土(渗育型)、黄壤、酸性紫色土、中性紫色土和石灰性紫色土5种典型农耕土壤中的稳定化过程,探讨Cd进入土壤后其有效态含量在180 d内随时间的变化特征,并利用动力学模型进行模拟,通过相关性分析,量化描述土壤理化性质对Cd稳定化过程的影响。结果表明:有效态Cd在培养15 d内迅速下降,随后缓慢降低,外源Cd添加量 $\leq 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,30 d后基本达到平衡,外源Cd添加量 $\geq 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,60 d后才趋于稳定;平衡后,水稻土、黄壤及酸性紫色土中有效态Cd含量占加入总量的52.6%~66.7%,中性紫色土和石灰性紫色土中占33.6%~46.5%。5种动力学方程中,以二级动力学方程模拟外源Cd的稳定化效果最好,以该方程拟合所得的稳定化平衡含量和表观速率常数可用来表征Cd进入土壤后的稳定化过程。相关性分析表明,Cd在土壤中的稳定化过程与土壤性质密切相关,表现为pH值、CEC和有机质含量较高的土壤中有效态Cd含量较低,高pH值、高CEC和高有机质含量对平衡时的Cd含量有显著抑制作用,且以pH对Cd稳定化速率和平衡含量的影响最大。

关键词:镉;稳定化;有效性;动力学方程

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)01-0085-08 doi:10.11654/jaes.2016-1025

Stabilization characteristics of cadmium in some typical agricultural soils

LI Chuan-fei, LI Ting-xuan*, ZHANG Xi-zhou, YU Hai-ying, ZHANG Lu

(College of Resource Sciences, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract: A incubation experiment in laboratory was conducted to study the stabilization processes of cadmium (Cd) in five typical agricultural soils, including paddy soil, yellow soil, acid purplish soil, neutral purplish soil and calcareous purplish soil, which were obtained in Sichuan Province. The changes of available Cd with the increasing incubation time to 180 days was determined, and simulated by dynamic equations. Correlation analysis was also made to investigate the effects of soil properties on the stabilization process of Cd in soils. The results showed that the available Cd decreased rapidly during the first 15 days, then slowly decreased. Little change was observed for the available Cd with increasing time to 30 days, when soil Cd concentration was not more than $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and with increasing time to 60 days when soil Cd concentration was not less than $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Finally, the available Cd concentration in paddy soil, yellow soil and acid purplish soil accounted 52.6%~66.7% of the total Cd in soil. For the neutral purplish soil and calcareous purplish soil, the available Cd accounted 33.6%~46.5% of the total Cd in soil. Besides, the stabilization process of Cd in soils could be well described by the second-order equation among five dynamic equations. The dynamic parameters, including equilibrium content and stabilization velocity, could be used to describe the stabilization process of Cd in soils. Furthermore, correlation analysis indicated that the stabilization process of Cd in soils was closely related to soil properties. Lower available Cd was observed in soils with higher pH, CEC and OM content. Higher pH, CEC and OM in soils had significant inhibition effect on the Cd content in soils. In especial, the pH of soils presented the greatest effect on the equilibrium content and stabilization velocity of Cd.

Keywords: cadmium; stabilization; availability; dynamic equations

收稿日期:2016-08-10

作者简介:李传飞(1991—),男,硕士研究生,主要从事土壤污染防治与农产品安全生产研究。E-mail:cflee110@msn.cn

*通信作者:李廷轩 E-mail:liitinx@263.net

基金项目:四川省科技支撑计划项目(2014NZ0008);四川省教育厅项目(14ZB0017)

Project supported: The National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of Sichuan Province, China (2014NZ0008); The Scientific Research Foundation of the Education Department of Sichuan Province, China(14ZB0017)

据全国土壤污染调查数据显示,我国重金属镉(Cd)的点位超标率达7.0%,严重影响了生态环境质量和农产品的安全生产,土壤Cd污染问题越来越受到人们的广泛关注^[1-2]。土壤作为植物生长环境中Cd的重要来源,明晰Cd进入后的变化过程,对农产品安全生产及Cd污染土壤的适宜性评价至关重要^[3]。外源Cd进入土壤后,其有效性或毒性的大小不仅取决于土壤中Cd的总量和形态,也与其所处的土壤环境密切相关^[4-5]。已有研究表明,影响Cd生物有效性的因素中,除了生物因素(物种、生育期、生物适应性差异及不同评价终点等)外,非生物因素(老化作用、土壤性质、环境条件等)也是主要影响因子^[6-8]。一般而言,进入到土壤中的Cd,经过一系列的溶解-沉淀、吸附-解吸、络合-解离等综合作用后,形成有效性不同的各种化学形态,并最终趋于稳定^[9-11]。

有研究指出,田间污染土壤中的重金属与人工新添加的重金属(即使经过短期培养)的有效性或毒性有着较大的差异^[12-13]。因此,在进行环境质量标准制定、生态风险评价或修复治理时,认识并预测重金属在土壤中的稳定化过程就显得尤为必要^[14-15]。在实际环境条件下,重金属有效性的变化可以长达数周甚至数月^[12]。然而,我国现行的土壤质量环境标准是基于20世纪90年代初期,在实验室新添加重金属的实验条件下获得的生态毒理数据而建立^[16],显然高估了重金属的生态环境风险。

水稻土、黄壤以及紫色土为四川省3种主要的土壤类型,分别占全省总耕地面积的41.30%、9.35%、36.40%(四川省第二次土地调查),且3种土壤主要分布在四川省内的三大重金属污染区域(成都平原地区、川西南地区和攀西地区),存在着不同程度的重金属污染问题。现有的研究大多采用单一重金属浓度处理,探讨其进入土壤后的稳定化过程,针对不同污染程度土壤中重金属的稳定化特征还鲜见报道。因此,本研究选用四川省3种(5个亚类)典型的农耕土壤,

通过室内稳定化培养试验,观测了不同浓度外源Cd进入土壤后180 d内其有效态含量随时间的变化。同时,通过常用的5种动力学模型对Cd的稳定化动力学过程进行模拟,得到描述土壤Cd稳定化动力学的最优模型,进而获得Cd稳定化动力学相关参数,旨在揭示Cd的稳定化速率和稳定化时间,为土壤Cd污染环境风险评价和污染防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

水稻土,渗育型,由灰色冲积物发育而成,采自四川省温江区;黄壤、酸性紫色土,采自四川省邛崃市;中性紫色土、石灰性紫色土,采自四川省名山区。土壤采自0-20 cm土层,经风干磨碎过2 mm筛备用。土壤基本理化性质如表1所示。

1.2 稳定化培养试验

试验设5个Cd浓度(0.5、1、2、5、10 mg·kg⁻¹),并以不添加外源Cd溶液的土样为对照,每个处理27个重复。CdCl₂·2.5H₂O(分析纯)以溶液形式加入供试土壤中,将Cd溶液与土壤充分混匀后装入250 mL塑料瓶,每瓶装土200 g(风干土)。保持土壤水分为田间持水量的75%,于常温条件下放置2、5、10、15、20、30、60、90、180 d后分别进行土壤样品的采集,每次采样3次重复。土壤样品风干磨细后分别过2 mm和0.149 mm筛备用。

1.3 测定项目及方法

土壤理化性质采用常规方法分析测定;土壤Cd全量采用HNO₃-HClO₄-HF(V/V/V,5:1:1)消化,有效态Cd含量采用DTPA提取,火焰原子吸收分光光度计(Analyst 800,Perkin Elmer,USA)测定^[17]。

1.4 数据统计方法

土壤中有效态Cd含量 $C_t = C_{ta} - C_{t0}$
式中: C_t 为第t天时土壤中外源有效态Cd含量,mg·kg⁻¹; C_{ta} 指第t天时Cd污染处理土样中所测得的有效

表1 供试土壤基本性质

Table 1 Basic properties of the soils used

土壤类型	pH	有机质/ g·kg ⁻¹	CEC/ cmol·kg ⁻¹	各粒级组分含量/%			全量 Cd/ mg·kg ⁻¹	有效 Cd/ mg·kg ⁻¹
				砂粒>0.05 mm	粉粒 0.05-0.002 mm	黏粒<0.002 mm		
水稻土	5.39	10.04	11.49	47.20	35.39	17.42	0.206	0.068
黄壤	4.90	13.54	8.53	28.22	32.43	39.35	0.153	0.046
酸性紫色土	5.13	11.53	15.53	35.72	34.81	29.47	0.181	0.013
中性紫色土	6.57	18.09	21.71	39.56	34.35	26.09	0.149	0.035
石灰性紫色土	7.91	17.35	23.70	30.93	41.28	27.79	0.180	0.054

态 Cd 含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; c_{t0} 指第 t 天时不添加 Cd 的空白对照土样中所测得的有效态 Cd 含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [18]。

污染土壤中 Cd 稳定化过程的动力学模拟方程 [19-20]:

$$\text{Elovich 模型: } c_t = A + B \times \ln t \quad (1)$$

$$\text{双常数模型: } \ln(c_t) = A + B \times \ln t \quad (2)$$

$$\text{抛物线模型: } c_t = A + k \times t^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{一阶指数衰减函数: } c_t = c_{e1} + A \times e^{(-k \times t)} \quad (4)$$

$$\text{二级动力学模型: } t/c_t = -1/(k_2 \times c_{e2}^2) + t/c_{e2} \quad (5)$$

式中: c_t 指 t 时刻土壤中有有效态 Cd 含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; A 、 B 为模型参数; c_{e1} 、 c_{e2} 为一阶指数衰减函数和二级动力学模型拟合土壤中有有效态 Cd 平衡含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; k_1 为一阶指数衰减函数拟合表观速率常数(衰减因子), 其值越大, 表明 Cd 在土壤达到平衡所用的时间越长, d^{-1} ; k_2 为二级表观速率常数, 指 Cd 趋向平衡时的速率变化, 其值越大, 越易达到平衡, $\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$; k 为表观吸附扩散速率, $\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1/2}$ 。

采用 Excel 2013 进行数据的处理和标准误差的计算, Origin 9.0 进行动力学方程模拟, DPS 11.0 进行显著性检验(LSD)和相关性分析。

2 结果与分析

2.1 土壤中外源镉的稳定化过程

由图 1 可知, 不同 Cd 浓度处理下, 各类型土壤中有有效态 Cd 含量均在培养初期 15 d 内迅速降低, 与培养 2 d 时相比, 最大降幅分别表现为水稻土 46.4%、黄壤 44.6%、酸性紫色土 43.3%、中性紫色土 57.4%、石灰性紫色土 64.4%; 15 d 后降低速率减缓, 培养 30 d 与 15 d 时相比, 土壤中有有效态 Cd 最大降幅分别为水稻土 4.5%、黄壤 6.2%、酸性紫色土 5.2%、中性紫色土 6.3%、石灰性紫色土 9.5%, 此后逐渐趋于平衡。

不同类型土壤因理化性质不同, 有效态 Cd 含量也存在一定差异, 表现为水稻土、黄壤及酸性紫色土中有有效态 Cd 含量高于中性紫色土和石灰性紫色土。如图 1 所示, 水稻土、黄壤以及酸性紫色土在培养第 2 d 时, 有效态 Cd 含量分别占加入总量的 79.8%~89.6%、84.6%~93.0%、87.1%~92.7%, 在同一时间点, 中性和石灰性紫色土中有有效态 Cd 含量分别占加入总量的 70.8%~77.6%和 61.3%~70.0%; 在培养 60 d 后达到平衡时, 有效态 Cd 含量同样以水稻土、黄壤及酸性紫色土较高, 分别占外源 Cd 加入总量的 52.6%~55.1%、53.2%~64.8%、55.5%~66.7%, 而在中性紫色土和石灰性紫色土中, 有效态 Cd 含量分别占加入总量的 42.0%~46.5%和 33.6%~38.2%。由此可

见, 重金属 Cd 进入酸性土壤后的生态风险远高于石灰性土壤。不同土壤间有效态 Cd 稳定化速率也因 pH 值的不同而有所差异, 如: $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd 处理条件下, 水稻土、黄壤及酸性紫色土 15 d 内有效态 Cd 含量降低的量占 180 d 内降低总量的 88.7%~94.8%; 在中性紫色土和石灰性紫色土中, 同一时间段内有效态 Cd 降低的量超过 180 d 内降低总量的 95.3%, 降低速率大于前 3 种土壤。而在 pH 值相近的水稻土、黄壤和酸性紫色土中, 其稳定化速率表现为: 水稻土、酸性紫色土 > 黄壤。

此外, 土壤中 Cd 的稳定化速率也因 Cd 添加浓度的不同而有所差异, 低浓度处理条件下(添加浓度 $\leq 2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 培养 60 d 与 30 d 时相比, 其有效态含量降低幅度 < 1%, 表现为差异不显著, 逐渐趋于平衡; 而高浓度条件下(添加浓度 $\geq 5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 有效态 Cd 含量降幅为 2%~5%, 在 60 d 左右才趋于稳定。即在 30 d 后, 高浓度条件下土壤中有有效态 Cd 含量下降速率高于低浓度条件, 说明高浓度 Cd 在土壤达到平衡所需的时间比低浓度更长。

2.2 土壤中外源镉稳定化过程的动力学模拟

重金属离子进入土壤后, 其吸附、解吸等化学过程可用不同的动力学方程进行模拟。本研究采用 5 种常见的动力学方程对土壤中重金属 Cd 的稳定化过程进行描述。由表 2 中各方程拟合所得决定系数 R^2 可以看出, 不同土壤类型以及不同浓度处理条件下, 二级动力学方程为最优模型($R^2 \geq 0.973$), 其次是一阶指数衰减函数, 其拟合所得的决定系数均达到极显著水平($P < 0.01$), 较好地模拟了外源 Cd 进入土壤后的稳定化过程。因此, 可采用二级动力学方程和一阶指数衰减函数拟合所得的参数来表征土壤中 Cd 的稳定化动力学特征。

从表 3 可以看出, 同一浓度处理下, 有效态 Cd 表观平衡含量(c_{e1} 、 c_{e2})均以石灰性紫色土中最低, 酸性紫色土中最高, 且通过拟合得到的 c_{e1} 、 c_{e2} 与图 1 中达到平衡后土壤中有有效态 Cd 含量的实测值基本一致。在稳定化速度较快的水稻土、酸性紫色土、中性紫色土以及石灰性紫色土中, k_2 值较大, k_1 值较小; 而在稳定化速率较慢的黄壤中, k_2 值较小, k_1 值较大。由此可见, 所得的动力学参数能较好地表征外源 Cd 在土壤中稳定化的动力学特征。

2.3 土壤理化性质与 Cd 稳定化动力学参数的相关性分析

表 4 给出了动力学参数 c_{e2} 、 k_2 与土壤性质之间

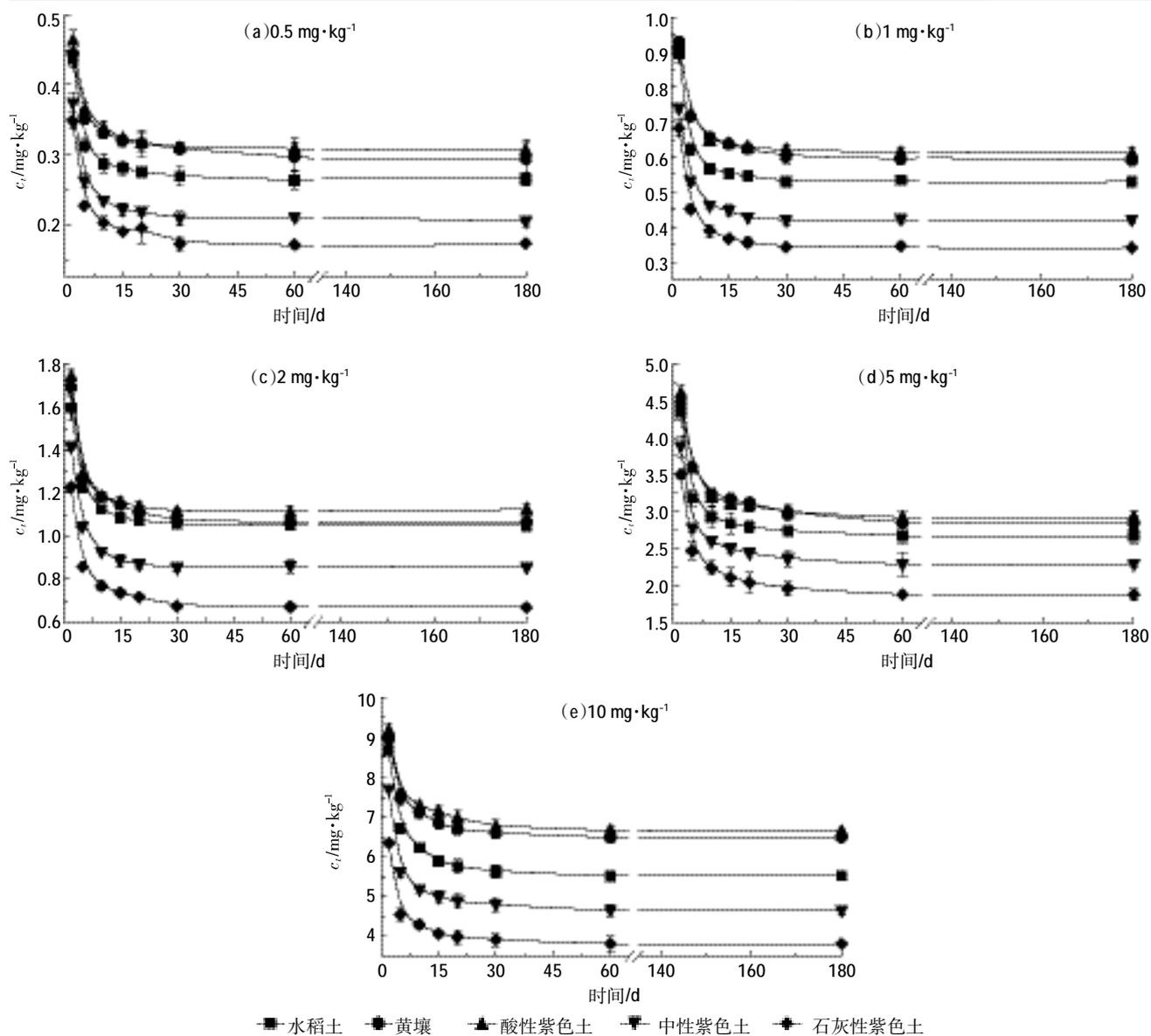


图1 不同土壤中有效态Cd含量随时间的变化

Figure 1 Variations in the content of available Cd with different incubation time in different kinds of soils

的关系。不同Cd浓度处理土壤中,pH值、CEC、有机质含量与有效态Cd平衡含量 c_{e2} 均呈极显著的负相关关系($P < 0.01$),与速率常数 k_2 呈正相关关系,表明随着土壤pH值、CEC、土壤有机质含量的增大,外源有效态Cd含量降低,即其在土壤中的毒性降低,稳定性增强。

3 讨论

3.1 外源镉在土壤中的稳定化特征

Cd在土壤中的稳定化是一个漫长的过程,与土壤重金属相关联的时间参数,是决定重金属有效性高低以及重金属稳定化进程的重要因素之一^[21-22]。有学

者提出,不同土壤中有有效态Cd在30~60d内快速下降,随后缓慢降低,经过90d后,逐渐趋于稳定^[23]。徐明岗等对外源重金属铜、锌^[12]和铅^[24]的研究均得出,在培养开始的一段时间内其有效态含量迅速下降,60d后基本达到平衡。本研究中,不同Cd浓度处理下,随着培养时间的延长,其有效态含量均表现为先快速下降,后缓慢降低,30~60d后逐渐趋于恒定,与上述研究结果一致。其机制主要是外源金属离子进入土壤后,离子初期的快速稳定化阶段是由于土壤溶液和土壤胶体颗粒表面离子浓度差所驱动,而后期的慢速阶段可能由金属离子向土壤微孔隙渗透和扩散过程导致,这也决定了金属离子形态分布速率逐渐减慢,直

表2 不同动力学模型模拟土壤中外源Cd稳定化过程的决定系数(R^2)Table 2 Decision coefficients(R^2) modeled by dynamic equations for stabilization of Cd added to the soils

土壤类型	Cd 处理/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	二级动力学方程	一阶指数衰减函数	双常数方程	Elovich 方程	抛物线方程
水稻土	0.5	0.998**	0.981**	0.646**	0.621*	0.341
	1	0.999**	0.937**	0.611*	0.586*	0.311
	2	0.998**	0.972**	0.640**	0.627*	0.342
	5	0.997**	0.980**	0.638**	0.614*	0.328
	10	0.988**	0.967**	0.667**	0.642**	0.342
黄壤	0.5	0.978**	0.988**	0.779**	0.757**	0.476*
	1	0.980**	0.969**	0.722**	0.696**	0.407
	2	0.993**	0.991**	0.693**	0.669**	0.382
	5	0.973**	0.990**	0.785**	0.754**	0.462*
	10	0.982**	0.986**	0.745**	0.697**	0.441
酸性紫色土	0.5	0.993**	0.988**	0.703**	0.684**	0.394
	1	0.997**	0.960**	0.652**	0.639**	0.353
	2	0.998**	0.990**	0.599*	0.588*	0.307
	5	0.984**	0.992**	0.684**	0.659**	0.366
	10	0.979**	0.969**	0.738**	0.691**	0.440
中性紫色土	0.5	0.992**	0.991**	0.700**	0.652**	0.369
	1	0.995**	0.963**	0.681**	0.636**	0.345
	2	0.994**	0.990**	0.651**	0.620*	0.332
	5	0.995**	0.977**	0.675**	0.640**	0.352
	10	0.996**	0.997**	0.614*	0.588*	0.332
石灰性紫色土	0.5	0.986**	0.994**	0.733**	0.689**	0.369
	1	0.991**	0.960**	0.703**	0.634**	0.347
	2	0.989**	0.938**	0.722**	0.670**	0.383
	5	0.985**	0.996**	0.682**	0.626*	0.335
	10	0.989**	0.995**	0.517*	0.511*	0.383

注:**表示相关关系达到极显著水平($P<0.01$);*表示相关关系达到显著水平($P<0.05$)。下同。

到体系中金属离子在固液相的分配达平衡^[25-26]。

在同一种土壤中,平衡含量 c_e 却随着Cd处理浓度的增大而升高,说明达到平衡状态时外源Cd有效态含量越高,土壤对外源Cd的固定量越低;而随着Cd处理浓度的增加,二级表观速率常数 k_2 值逐渐降低,一阶表观速率常数 k_1 值逐渐增大,表明外源Cd的稳定化速率降低,达到平衡所需要的时间加长。有研究表明,不同浓度外源Cd添加量对其稳定化速率有所差异,低浓度条件下(添加浓度 $\leq 2.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),其30 d后的下降速率明显低于高浓度条件(添加浓度 $\geq 4.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[23],与本研究结果相似:当外源Cd添加浓度 $\leq 2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,其稳定化时间仅为30 d;而当Cd添加浓度 $\geq 5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,稳定化时间延长至60 d。这主要是因为,在低浓度Cd处理条件下,Cd离子首先与土壤胶体表面的高结合能位点结合,因离子间的排斥力较小、吸附密度低及结合能较高,所以在低浓度范围内的变化不会导致吸附速率的变化;然而随着

Cd处理浓度的升高,高结合能位点会呈现饱和状态,Cd离子开始被吸附在低结合能位点上,导致土壤胶体离子吸附密度加大,离子间排斥力增加,使吸附速率随初始浓度的增加而降低^[23,27]。

3.2 外源Cd稳定化过程对土壤性质的响应

不同类型土壤间Cd的稳定化过程存在一定的差异,表现为土壤pH对Cd的有效性影响最为显著,相关性分析表明,pH值与Cd平衡含量呈极显著负相关关系($P<0.01$),即随土壤pH值的增大,Cd的有效性降低。前人研究表明,褐土(pH7.43)中有效态Cu、Zn分别从2 d时的6.1%和7.3%下降到1年后的2.8%和4.0%;红壤(pH4.74)中相应变化则从27.3%和26.5%降至15.7%和13.6%^[12]。与之相似,本研究中同一Cd浓度处理下,在水稻土、黄壤以及酸性紫色土中,有效态Cd含量较中性和石灰性紫色土高,且其稳定化速率也相对较慢。这表明,pH是影响土壤Cd吸附特性的主要因素。一些研究也得出,当pH值

表3 二级动力学方程、一阶指数衰减函数拟合外源Cd在土壤中稳定化动力学参数

Table 3 Parameters modeled by the second-order equation and the first order exponential decay for the stabilization of Cd added to the soils

土壤类型	Cd 处理/ mg·kg ⁻¹	二级动力学方程		一阶指数衰减函数	
		c _{e2} / mg·kg ⁻¹	k ₂ / kg·mg ⁻¹ ·d ⁻¹	c _{e1} / mg·kg ⁻¹	k ₁ / d ⁻¹
水稻土	0.5	0.263	4.775	0.271	2.346
	1	0.522	2.298	0.539	2.173
	2	1.040	1.378	1.063	2.703
	5	2.644	0.482	2.707	2.657
	10	5.480	0.245	5.564	3.256
黄壤	0.5	0.301	5.084	0.304	3.653
	1	0.595	2.304	0.608	3.239
	2	1.066	1.262	1.091	2.766
	5	2.914	0.487	2.927	4.266
	10	6.533	0.277	6.582	4.196
酸性紫色土	0.5	0.308	4.799	0.312	3.239
	1	0.610	2.381	0.621	2.839
	2	1.100	1.235	1.132	2.324
	5	2.919	0.464	2.962	3.283
	10	6.694	0.273	6.760	3.918
中性紫色土	0.5	0.208	5.208	0.213	2.838
	1	0.417	2.730	0.426	3.003
	2	0.679	1.462	0.864	2.883
	5	2.279	0.529	2.333	2.734
	10	4.565	0.268	4.676	2.642
石灰性紫色土	0.5	0.173	5.714	0.177	2.856
	1	0.343	2.912	0.35	2.769
	2	0.679	1.639	0.693	2.920
	5	1.874	0.570	1.903	3.075
	10	3.699	0.327	3.853	3.581

注:c_{e2}为二级动力学模型拟合土壤中有效Cd平衡含量;k₂为二级表观速率常数。下同。

较低时,土壤中的镉以Cd²⁺状态存在,土壤溶液中大量的H⁺、Al³⁺等对Cd²⁺竞争吸附较强,导致土壤对Cd的吸附作用较弱^[28];pH的升高有利于镉氢氧化物沉淀生成,镉氢氧化物在土壤吸附点位上亲和力明显高于Cd²⁺,同时也会生成碳酸镉,增强了Cd在土壤中的稳定性^[29];此外,随着体系pH的升高,土壤表面的负电荷增加,对Cd²⁺的吸附力加强,同时Cd²⁺在氧化物表面的专性吸附、土壤有机质-金属络合物的稳定性随pH升高而增强^[30-31]。由此可以说明:土壤pH值的升高可降低有效态Cd的平衡含量,在较短时间内使活性较高的有效态转变为无效态,加快Cd的稳定化进程。相比于其他土壤性质,pH值是影响土壤中外源Cd稳定化的最主要因素。因此,在进行土壤生态风险评价和污染治理过程中,应充分考虑土壤pH值的影响,采取分类评价并分类进行治理,实现土壤Cd污染的治理。

土壤CEC反映了土壤胶体的负电荷量,其值越高,表示土壤中负电荷量越高,从而能够提供更多吸附点位来固定重金属离子^[32]。徐明岗等^[24]对外源Pb稳定化过程的研究中发现,CEC含量较低的红壤中有效态Pb含量高于CEC含量较高的紫色土。本研究中,水稻土、黄壤和酸性紫色土CEC含量较低,为8.53~15.53 cmol·kg⁻¹,明显低于中性紫色土(21.71 cmol·kg⁻¹)和石灰性紫色土(23.70 cmol·kg⁻¹)。此外,从表4的结果也可以看出,CEC与土壤中有效态Cd的平衡含量呈极显著负相关关系,与上述研究结果相似。CEC含量越高,使得土壤吸附的Cd²⁺越多,土壤中Cd的有效性越低。有报道指出,酸性热带土壤中Cd在硅酸盐层面和铁铝氧化物上的吸附均由CEC控制,且Cd吸附量随CEC含量的增大而增加^[33]。CEC是表征土壤吸附交换性阳离子能力的指标,土壤中CEC含量越高,对阳离子的吸附能力越强,从而表现出对重金属固持能力升高,即出现本文中有效态Cd含量随土壤CEC含量的增大而降低的现象。

表4 土壤理化性质与Cd稳定化动力学参数的相关系数

Table 4 Correlation coefficients between the physico-chemical properties and the dynamic parameters of Cd stabilization in soils

Cd 处理/mg·kg ⁻¹	c _{e2} /mg·kg ⁻¹				k ₂ /kg·mg ⁻¹ ·d ⁻¹			
	pH 值	CEC	有机质含量	黏粒质量分数	pH 值	CEC	有机质含量	黏粒质量分数
0.5	-0.96**	-0.85**	-0.77**	0.34	0.86**	0.82**	0.74**	0.21
1	-0.97**	-0.85**	-0.77**	0.33	0.89**	0.86**	0.81**	-0.09
2	-0.97**	-0.86**	-0.83**	0.17	0.86**	0.73**	0.63**	-0.34
5	-0.97**	-0.85**	-0.75**	0.31	0.75**	0.64**	0.69**	-0.06
10	-0.95**	-0.82**	-0.72**	0.39	0.51*	0.48	0.47	0.36

就有机质对有效态 Cd 的作用效果而言,土壤去除有机质后对 Cd 的吸附固定量降低,Cd 的活性增加^[34]。吴曼等^[10]的研究也证实,土壤有机质含量的增加明显降低了有效态 Pb、Cd 的平衡浓度,抑制了外源 Pb、Cd 的有效性。本研究中,同一 Cd 浓度处理下,有机质含量较低的水稻土、黄壤以及酸性紫色土中有效态 Cd 的平衡含量高于有机质含量较高的中性紫色土和石灰性紫色土,相关性分析也表明,有机质含量与 Cd 的平衡含量(C_{e2})呈现极显著的负相关关系,即随着土壤有机质含量的增加,稳定化后土壤中有效态 Cd 含量越低。其原因可能是土壤有机质中含有的羧基、酚羟基和醇羟基等多种含氧官能团,易与 Cd 离子发生络合或螯合反应,从而影响土壤中 Cd 的有效性^[35]。此外,土壤中的有机质以有机膜被覆或有机颗粒的形式与土壤中的氧化物、黏土矿物等无机颗粒相结合,形成有机胶体或有机-无机复合胶体,增大了土壤的表面积和表面活性,从而增强了土壤对 Cd 的吸附能力,使得土壤中 Cd 的有效性随有机质的增加而降低^[36-37]。

4 结论

不同浓度外源 Cd 进入土壤后,其有效态含量在 15 d 内快速降低,随后降速减缓,当外源 Cd 处理浓度 $\leq 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,30 d 后基本达到平衡;当外源 Cd 处理浓度 $\geq 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,其在土壤中达到稳定所需的时间延长至 60 d。Cd 的稳定化过程可用二级动力学方程进行模拟,拟合所得的平衡浓度和二级表观速率常数可用于表征土壤 Cd 的稳定化过程。

不同类型土壤中外源 Cd 的平衡含量和稳定化速率有所不同,受土壤理化性质影响较大。在 pH 值较低的水稻土、黄壤和酸性紫色土中,有效态 Cd 的平衡含量最高,稳定性最差;而在 pH 值最高的石灰性紫色土中,有效态 Cd 的平衡含量最低,稳定性最好。pH、CEC 和有机质的升高对有效态 Cd 平衡时的含量有显著抑制作用,且 pH 的抑制作用最为明显。

参考文献:

- [1] 王玉军,刘 存,周东美,等. 客观地看待我国耕地土壤环境质量的现状:关于《全国土壤污染状况调查》中有关问题的讨论和建议[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8):1465-1473.
WANG Yu-jun, LIU Cun, ZHOU Dong-mei, et al. A critical view on the status quo of the farmland soil environmental quality in China: Discussion and suggestion of relevant issues on report on the national general survey of soil contamination[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(8): 1465-1473.
- [2] He M, Shi H, Zhan X Y, et al. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano-crystallite hydroxyapatite[J]. Environmental Sciences, 2013, 18: 657-665.
- [3] 陈炳卿,孙长颖. 食品污染与健康[M]. 北京:化学工业出版社, 2002: 149-152.
CHEN Bing-qing, SUN Chang-ying. Food contamination and health[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 149-152.
- [4] 徐明岗,纳明亮,张建新,等. 红壤中 Cu、Zn、Pb 污染对蔬菜根伸长的抑制效应[J]. 中国环境科学, 2008, 28(2): 153-157.
XU Ming-gang, NA Ming-liang, ZHANG Jian-xin, et al. Inhibition effects of Cu, Zn and Pb on vegetable root elongation in contaminated red soil[J]. China Environmental Science, 2008, 28(2): 153-157.
- [5] Chien S W C, Wang M C, Huang C. Reactions of compost-derived humic substances with lead, copper, cadmium, and zinc[J]. Chemosphere, 2006, 64(8): 1353-1361.
- [6] Chapman E E V, Dave G, Murimboh J D. A review of metal (Pb and Zn) sensitive and pH tolerant bioassay organisms for risk screening of metal-contaminated acidic soils[J]. Environmental Pollution, 2013, 179: 326-342.
- [7] Ma Y, Lombi E, McLaughlin M J, et al. Aging of nickel added to soils as predicted by soil pH and time[J]. Chemosphere, 2013, 92(8): 962-968.
- [8] Sayen S, Guillon E. Aging effect on Zn retention on a calcareous soil: Column experiments and synchrotron X-ray micro-spectroscopic investigation[J]. Science of the Total Environment, 2014, 487: 545-556.
- [9] Kalemkiewicz J, Sitarz-Palczak E, Zapala L. A study of the chemical forms or species of manganese found in coal fly ash and soil[J]. Microchemical Journal, 2008, 90(1): 37-43.
- [10] 林 蕾,陈世宝,刘继芳,等. 不同老化时间对土壤中外源 Zn 的形态转化及生态毒性阈值(ECx)的影响[J]. 应用生态学报, 2013, 24(7): 2025-2032.
LIN Lei, CHEN Shi-bao, LIU Ji-fang, et al. Effects of aging time on the form transformation and eco-toxicity threshold(ECx) of added Zn in typical China soils[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2013, 24(7): 2025-2032.
- [11] Naidu R, Bolan N S. Contaminant chemistry in soils: Key concepts and bioavailability[J]. Chemical Bioavailability in Terrestrial Environment, 2008, 32: 9-37.
- [12] 徐明岗,王宝奇,周世伟,等. 外源铜锌在我国典型土壤中的老化特征[J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3213-3218.
XU Ming-gang, WANG Bao-qi, ZHOU Shi-wei, et al. Aging characteristics of copper and zinc added to typical soils of China[J]. Environmental Sciences, 2008, 29(11): 3213-3218.
- [13] Tang X Y, Zhu Y G, Cui Y S, et al. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China[J]. Environment International, 2006, 32(5): 682-689.
- [14] Pedersen M B, van Gestel C A M. Toxicity of copper to the collembolan Folsomia fimetaria in relation to the age of soil contamination[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2001, 49(1): 54-59.
- [15] Ali N A, Ater M, Sunahara G I, et al. Phytotoxicity and bioaccumulation of copper and chromium using barley (*Hordeum vulgare* L.) in spiked artificial and natural forest soils[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2004, 57(3): 363-374.
- [16] 张红振,骆永明,章海波,等. 土壤环境质量指导值与标准研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(4): 628-637.
ZHANG Hong-zhen, LUO Yong-ming, ZHANG Hai-bo, et al. Study on

- soil environmental quality guidelines standards: V. Modeling of cadmium uptake in soil-crop system for human food safety in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(4): 628-637.
- [17] Zhang S, Li T, Zhang X, et al. Changes in pH, dissolved organic matter and Cd species in the rhizosphere soils of Cd phytostabilizer *Athyrium wardii*(Hook.) Makino involved in Cd tolerance and accumulation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(6): 4605-4613.
- [18] 吴曼, 徐明岗, 张文菊, 等. 土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响[J]. *环境科学*, 2012, 33(7): 2503-2509.
WU Man, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, et al. Effects of soil properties on the stabilization process of cadmium in Cd alone and Cd-Pb contaminated soils[J]. *Environmental Sciences*, 2012, 33(7): 2503-2509.
- [19] 闫峰, 刘合满, 梁东丽, 等. 不同土壤对Cr吸附的动力学特征[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(6): 21-25.
YAN Feng, LIU He-man, LIANG Dong-li, et al. Kinetic characteristics of hexavalent chromium apparent adsorption on different soils[J]. *Transactions of the CSAE*, 2008, 24(6): 21-25.
- [20] 周建民, 党志, 陈能场, 等. 螯合剂诱导下污染土壤溶液中TOC和重金属的动态变化及其相关性[J]. *环境化学*, 2007, 26(5): 602-605.
ZHOU Jian-min, DANG Zhi, CHEN Neng-chang, et al. TOC and heavy metals dynamic in contaminated soil solution and their correlations with the addition of chelating agents [J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(5): 602-605.
- [21] McLaughlin M J. Ageing of metals in soils changes bioavailability[J]. 2001.
- [22] Jalali M, Khanlari Z V. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran[J]. *Geoderma*, 2008, 143(1): 26-40.
- [23] 刘彬, 孙聪, 陈世宝, 等. 水稻土中外源Cd老化的动力学特征与老化因子[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(7): 2137-2145.
LIU Bin, SUN Cong, CHEN Shi-bao, et al. Dynamic characteristics and ageing factors of Cd added to paddy soils with various properties [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(7): 2137-2145.
- [24] 徐明岗, 吴曼, 武海雯, 等. 土壤外源铅的稳定化特征及其对土壤性质的响应[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(9): 1702-1709.
XU Ming-gang, WU Man, WU Hai-wen, et al. External lead stabilization characteristics in soils and responses to soil properties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(9): 1702-1709.
- [25] 林蕾, 陈世宝. 土壤中锌的形态转化影响因素及有效性研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2): 221-229.
LIN Lei, CHEN Shi-bao. Transformation and influence factors of speciation of zinc in soils and its effect on zinc bioavailability: A review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2): 221-229.
- [26] 蔡楠, 肖青青, 许振成, 等. 基于土壤-农作物迁移途径重金属镉化学形态研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(1): 13-18.
CAI Nan, XIAO Qing-qing, XU Zhen-cheng, et al. The chemical forms of cadmium through soil-crop transport[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(1): 13-18.
- [27] Huang B, Li Z, Huang J, et al. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 176-183.
- [28] 孟昭福, 万丹, 邓晶, 等. Cu^{2+} , Zn^{2+} 复合条件下 Cd^{2+} 在陕西5种土壤中的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(1): 71-77.
MENG Zhao-fu, WAN Dan, DENG Jing, et al. Adsorption of Cd^{2+} with Cu^{2+} Zn^{2+} coexistence in soils of Shaanxi, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(1): 71-77.
- [29] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. *环境科学学报*, 1999, 19(1): 81-86.
LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soils-water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(1): 81-86.
- [30] 李程峰, 刘云国, 曾光明, 等. pH值影响Cd在红壤中吸附行为的实验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(1): 84-88.
LI Cheng-feng, LIU Yun-guo, ZENG Guang-ming, et al. A effect of pH on cadmium adsorption behavior in red soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(1): 84-88.
- [31] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 土壤pH、有机质和含水氧化物对镉、铅竞争吸附的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 510-515.
LIN Da-song, XU Ming-gang, SUN Guo-hong, et al. Effects of pH, organic matter and hydrous oxides on competitive adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 510-515.
- [32] 张磊, 宋凤斌. 土壤吸附重金属的影响因素研究现状及展望[J]. *土壤通报*, 2005, 36(4): 628-631.
ZHANG Lei, SONG Feng-bin. Adsorption of heavy metals by soils and its effecting factors[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2005, 36(4): 628-631.
- [33] Appel C, Ma L. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(2): 581-589.
- [34] 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*, 2006, 24(5): 545-549.
JIAO Wen-tao, JIANG Xin, YU Gui-fen, et al. Effects of organic matter on cadmium adsorption-desorption in three soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 24(5): 545-549.
- [35] 吴曼, 徐明岗, 徐绍辉, 等. 有机质对红壤和黑土中外源铅镉稳定化过程的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(3): 461-467.
WU Man, XU Ming-gang, XU Shao-hui, et al. Effects of organic matter on the stabilization process of added cadmium and lead in red soil and black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(3): 461-467.
- [36] 代允超, 吕家珑, 曹莹菲, 等. 石灰和有机质对不同性质镉污染土壤中镉有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(3): 514-519.
DAI Yun-chao, LÜ Jia-long, CAO Ying-fei, et al. Effects of lime and organic amendments on Cd availability in Cd-contaminated soils with different properties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3): 514-519.
- [37] 林蕾, 刘继芳, 陈世宝, 等. 基质诱导硝化测定的土壤中锌的毒性阈值、主控因子及预测模型研究[J]. *生态毒理学报*, 2012, 7(6): 657-663.
LIN Lei, LIU Ji-fang, CHEN Shi-bao, et al. Toxicity threshold of Zn and its predictable models as determined by induced nitrification in soils[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012, 7(6): 657-663.