

干湿交替模式下土壤中镉的释放特征^{*}

林于廉^{1, 2} 龙腾锐^{1* *} 夏之宁¹ 温 华² 魏世强²

(1 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆, 400045; 2 西南大学资源环境学院, 重庆, 400716)

摘 要 用模拟试验研究了三峡库区消落带四种典型土壤在干湿交替模式下镉的释放特征. 结果表明, 周期性的干湿交替模式对土壤中镉的释放有明显的抑制作用, 抑制效果为: 紫色土 > 灰棕潮土 > 紫色潮土 > 黄壤. 随着干湿交替周期的延长, 各种土壤对镉的释放速率都显著下降. 干湿交替增强了土壤胶体对镉的吸持能力, 镉的交换吸附态所占比例减少, 解吸过程发生的难度增大. 紫色土、紫色潮土和灰棕潮土对镉的初始释放量均呈现出随干湿交替周期的延长而逐渐下降的趋势; 黄壤对镉的初始释放量却随干湿交替周期的延长而逐渐上升.

关键词 土壤, 干湿交替, 镉, 释放.

土壤重金属的污染具有潜伏期长、移动性强、危害面广、呈慢性积累且不易被人察觉的特性. 其中, 镉是污染最为严重的重金属之一^[1]. 为此, 许多学者对镉在土壤中的吸附与解吸特征进行了研究^[2-9].

本文以三峡库区消落带四种典型的农业土壤——紫色土、黄壤、紫色潮土和灰棕潮土为研究对象, 探讨周期性干湿交替模式下土壤中镉的释放特征.

1 试验方法

供试土壤采自三峡库区涪陵、丰都、开县和长寿等区县消落区的典型土壤耕作层, 采样深度为 15—20 cm, 四种土壤分别为紫色土、黄壤、紫色潮土和灰棕潮土. 土样经风干、粉碎, 过 2 mm 筛和 0.149 mm 筛后分别用于镉的解析试验和土样分析试验. 土壤的基本理化性质见表 1.

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Physicochemical properties of soils

土壤类型	pH 值	有机质 /g · kg ⁻¹	CEC /cmol · kg ⁻¹	Cd 含量 /mg · kg ⁻¹	氧化铁含量 /mg · kg ⁻¹
紫色土	6.9	19.53	13.85	0.076	1676
黄壤	4.5	18.17	11.37	0.102	2455
紫色潮土	7.1	19.42	11.24	0.078	1890
灰棕潮土	8.1	15.33	3.20	0.142	1839

分别称取 20 g 过 2 mm 筛的紫色土、黄壤、紫色潮土和灰棕潮土, 置于 9 × 10 cm 的塑料杯中, 加入 10 ml Cd(NO₃)₂ 溶液, 使土壤中镉的浓度达到 20 mg · kg⁻¹. 再加入 50 ml 水使土水比达到 1:3, 形成淹水模式, 所有样品在自然条件下风干, 并设重复. 根据设计的淹水周期, 向相应的土样中加入去离子水将土壤再次润湿, 模拟自然条件下的干湿交替. 第一个干湿交替周期历时 14 d, 第二、三、四周期总计耗时分别为 26 d, 45 d 和 70 d. 在每个周期结束时, 取 2 g 土样备用.

称取每个周期各种处理的土样 2 g 置于 50 ml PVC 离心管中, 按 1:10 的土水比加入 0.01 mol · l⁻¹ 的 NaNO₃ 溶液 20 ml 作为解吸剂, 在 25 ± 1 °C 条件下恒温振荡. 设定取样时间为 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h 和 96 h, 离心 (4000 r · min⁻¹) 10 min, 分别取 5 ml 上清液测定其镉浓度. 每次取样后, 振荡离心管, 使胶体与溶液混合均匀. 然后向各离心管内加入 5 ml 的 NaNO₃ 溶液, 以保持溶液

2007 年 11 月 12 日收稿.
^{*}重庆市科学技术委员会攻关项目 (No. 016655). ^{**}通讯联系人.

体积不变，继续振荡至下次取样。

土壤中镉的含量用王水-高氯酸消解，1:1盐酸溶解，经碘化钾-甲基异丁基酮（KIMBK）萃取后由火焰原子吸收分光光度计（FAAS）测量。吸附-解吸试验中平衡液的镉浓度用原子吸收分光光度法（AAS）测定。

2 干湿交替模式对土壤中镉释放量的影响

试验结果表明，周期性的干湿交替模式对土壤中镉释放量有明显的抑制作用，图 1 表示不同类型的土壤经过干湿交替后镉的释放量。从图 1 可以看出，随着干湿交替周期的增加，各种土壤对镉的解吸能力均有不同程度的下降。紫色土（A）的下降趋势最明显，4 个周期结束后镉的解吸量比第一个周期末减少了 73.33%；其次是灰棕潮土（D），下降了 50.22%；黄壤（B）和紫色潮土（C）受影响程度相对较小，镉解吸量分别下降了 25.02% 和 24.28%。从图 1 还可以看出，在干湿交替模式下，各种土壤对镉的释放能力依次为黄壤 > 紫色潮土 > 灰棕潮土 > 紫色土。

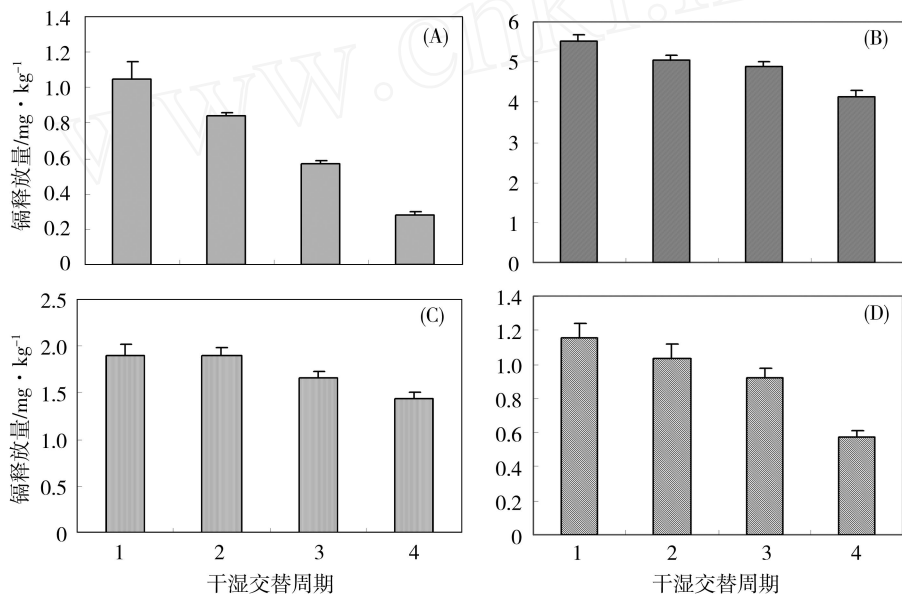


图 1 干湿交替周期对土壤中镉释放量的影响
(A) 紫色土，(B) 黄壤，(C) 紫色潮土，(D) 灰棕潮土

Fig. 1 Effect of alternate wetting and drying cycles on cadmium desorption from soils

土壤在周期性淹水-干燥条件下，pH 值、 E_h 和土壤胶体中游离氧化铁含量等都发生了变化，对土壤镉固定与释放行为有一定的影响。淹水土壤在干燥过程中，游离态水合氧化物经过脱水，会逐渐转化为晶形氧化物^[1]。由于涉及氧化物晶形的改变、表面积的变化和表面化学性质的变化等，同种氧化物因结晶形态的不同对镉离子吸附量的差异很大。游离态氧化物的比表面积较大，对镉离子的吸附量也较大。晶形较好的物质反应活性降低，其吸附量也较小。从表 2 中可以看出，淹水后几种土壤中游离氧化铁的含量都有不同程度的下降。黄壤胶体的游离氧化铁含量高，干湿交替模式使大量游离氧化铁转化为吸附性能较差的晶形氧化铁，减少了专性吸附的比例，这在一定程度上抵消了由 pH 值上升及土壤矿物专性吸附增加所产生的固定作用。所以，黄壤对镉的释放能力比其它土壤强。

表 2 土壤氧化铁含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Table 2 The content of ferric oxide in soils

土壤类型	第一周期	第二周期	第三周期	第四周期	土壤类型	第一周期	第二周期	第三周期	第四周期
紫色土	1653	1627	1543	1512	紫色潮土	1878	1844	1798	1774
黄壤	2434	2356	2286	2207	灰棕潮土	1825	1778	1757	1688

由于镉离子主要通过交换吸附作用与层状硅酸盐结合，通常条件下容易发生解吸。在干湿交替过程中，镉离子能通过土壤矿物微孔隙逐渐深入其内部空间，在重结晶作用下成为矿物结构的一部分；或者通过表面催化氧化而并入晶体母质，从而降低了镉的活性^[10]。因此，镉的溶解-吸附循环可能出现阻碍，使镉溶解-吸附的可逆性显著降低。这种效应对土壤矿物以蒙脱石为主的紫色土和紫色潮土胶体来说显得尤为明显。干湿交替模式下，原本吸附在粘土矿物表面的镉逐渐转向能位更高的吸附位点，使紫色土对镉的固定能力显著增强，其环境风险也随之下降。

3 干湿交替模式对土壤镉释放动力学的影响

干湿交替模式下土壤镉的释放是一个长期的过程，即使在经过 96h 后，镉的释放仍然没有达到完全的平衡（图 2）。被土壤吸持的镉绝大部分不能被解吸，且随着干湿交替周期的延长，解吸率相应下降。紫色土 (A) 的 96h 解吸率由第一周期的 4.81% 降至第四周期末的 1.29%，黄壤 (B) 由 26.44% 降至 24.45%，紫色潮土 (C) 由 8.73% 下降到 6.67%，灰棕潮土 (D) 从 5.30% 降至 2.68%。

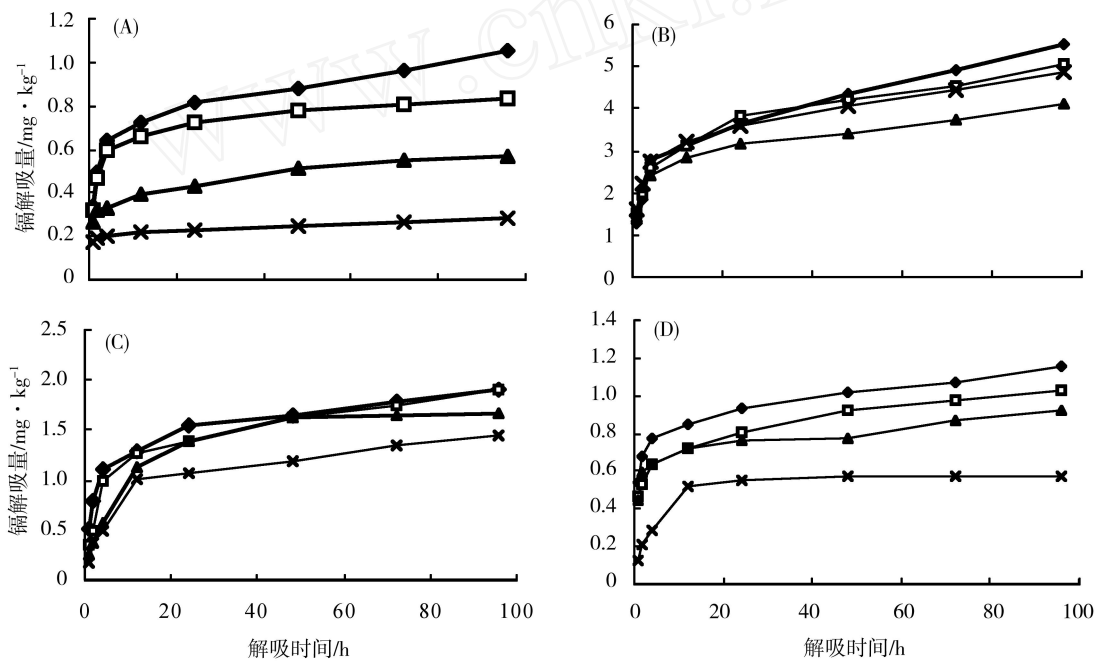


图 2 干湿交替模式对土壤镉释放动力学的影响
—◆— 第1周期 —□— 第2周期 —▲— 第3周期 —×— 第4周期
(A) 紫色土, (B) 黄壤, (C) 紫色潮土, (D) 灰棕潮土

Fig. 2 Effect of alternate wetting and drying cycles on desorption kinetics of cadmium from soils

用 Elovich 方程、双常数方程、一级动力学方程和抛物线方程对试验数据进行拟合，结果发现，Elovich 方程的拟合效果最好，达到 99% 的极显著水平；其次是双常数方程和抛物线扩散方程，而一级动力学方程的拟合效果较差（表 3）。

从 Elovich 方程的特征参数可以看出，随着干湿交替周期的延长，各种土壤对镉的释放速率都显著下降（表 4）。这表明干湿交替增强了土壤胶体对镉的吸持能力，交换吸附态的镉所占比例减少，解吸过程发生的难度增大了。根据拟合方程得出四种土壤对镉释放的速率系数依次为：黄壤 > 紫色潮土 > 灰棕潮土 > 紫色土。

虽然镉的释放是一个长期的过程，但其初始释放量仍是相当可观的。反应 1h 后，紫色土对镉的释放量占到 96h 释放总量的 47.42%，黄壤为 31.33%，紫色潮土和灰棕潮土分别为 21.23% 和 43.76%（上述百分比均为 4 个周期的平均值）。紫色土、紫色潮土和灰棕潮土对镉的初始释放量均呈现出随干湿交替周期延长而逐渐下降的趋势，这表明在此条件下大量镉离子从交换吸附态转化为专性

吸附态，镉的生物有效性随周期性淹水次数的增加而降低。与之相反，黄壤对镉的初始释放量却随干湿交替周期的延长而逐渐上升，干湿交替模式在一定程度上活化了被土壤胶体固定的镉离子。这可能是由于黄壤胶体中含有大量的游离氧化铁，而周期性淹水 干燥环境改变了铁铝氧化物的晶形，大量游离氧化铁转化为晶形氧化铁，对镉的吸附能力相应减弱，部分镉离子也随之由专性吸附态转变为交换吸附态。所以，黄壤的初始释放量表现出上升趋势。

表 3 动力学方程拟合的可决系数和标准偏差

Table 3 Coefficient of detemination and standard error of four kinetics models

土壤 类型	干湿交替 周期	Elovich方程		双常数方程		一级动力学方程		抛物线扩散方程	
		R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
紫 色 土	1	0.9767	0.0394	0.9330	0.1052	0.6416	0.2431	0.9012	0.0812
	2	0.9516	0.0425	0.8815	0.1218	0.5348	0.2415	0.8046	0.0854
	3	0.9631	0.0235	0.9817	0.0403	0.8277	0.1235	0.9761	0.0189
	4	0.9516	0.0087	0.9612	0.0351	0.8328	0.0728	0.9549	0.0084
黄 壤	1	0.9686	0.2815	0.9510	0.1203	0.6929	0.3010	0.9508	0.3522
	2	0.9898	0.1366	0.9795	0.0657	0.7071	0.2478	0.9454	0.3174
	3	0.9837	0.1557	0.9653	0.0759	0.7088	0.2195	0.9436	0.2889
	4	0.9757	0.1505	0.9438	0.0888	0.6791	0.2124	0.9199	0.2735
紫 色 潮 土	1	0.9837	0.0675	0.9256	0.1319	0.5986	0.3066	0.8853	0.1787
	2	0.9775	0.0919	0.9082	0.2010	0.5667	0.4368	0.8812	0.2112
	3	0.9795	0.0919	0.9448	0.1893	0.5756	0.5252	0.8714	0.2302
	4	0.9801	0.0728	0.9132	0.2432	0.5516	0.5527	0.8823	0.1774
灰 棕 潮 土	1	0.9835	0.0290	0.9696	0.0483	0.7256	0.1449	0.9283	0.0605
	2	0.9890	0.0236	0.9928	0.0266	0.7716	0.1492	0.9596	0.0452
	3	0.9454	0.0383	0.9206	0.0698	0.6788	0.1403	0.8772	0.0547
	4	0.9126	0.0591	0.8724	0.2209	0.4639	0.4525	0.7234	0.1051

注： $P_{0.05} = 0.707$, $P_{0.01} = 0.834$, $n = 8$

表 4 由 Elovich方程得出的初始释放量和速率系数

Table 4 Initial release amount and release rate coefficient based on Elovich model

土壤类型	干湿交替周期	Elovich方程	速率系数	初始释放量 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	初始释放量占 96 h 释放总量的比例 /%
紫 色 土	1	$S = 0.3838 + 0.1381 \ln t$	0.1381	0.3838	36.55
	2	$S = 0.3881 + 0.1021 \ln t$	0.1021	0.3881	46.34
	3	$S = 0.2576 + 0.0650 \ln t$	0.0650	0.2576	45.19
	4	$S = 0.1725 + 0.0209 \ln t$	0.0209	0.1725	61.61
黄 壤	1	$S = 1.2717 + 0.8456 \ln t$	0.8456	1.2717	23.06
	2	$S = 1.4848 + 0.7310 \ln t$	0.7310	1.4848	29.50
	3	$S = 1.6822 + 0.6526 \ln t$	0.6526	1.6822	34.42
	4	$S = 1.5842 + 0.5164 \ln t$	0.5164	1.5842	38.34
紫 色 潮 土	1	$S = 0.5996 + 0.2832 \ln t$	0.2832	0.5996	31.48
	2	$S = 0.3845 + 0.3278 \ln t$	0.3278	0.3845	20.29
	3	$S = 0.3440 + 0.2023 \ln t$	0.2023	0.3440	20.69
	4	$S = 0.1797 + 0.2769 \ln t$	0.2769	0.1797	12.46
灰 棕 潮 土	1	$S = 0.5667 + 0.1212 \ln t$	0.1212	0.5667	49.06
	2	$S = 0.4531 + 0.1209 \ln t$	0.1209	0.4531	43.99
	3	$S = 0.4951 + 0.0862 \ln t$	0.0862	0.4951	53.67
	4	$S = 0.1628 + 0.1033 \ln t$	0.1033	0.1628	28.31

综上所述, 周期性的干湿交替模式对几种类型土壤镉的释放均有明显的抑制作用, 抑制效果为: 紫色土 > 灰棕潮土 > 紫色潮土 > 黄壤。干湿交替增强了土壤胶体对镉的吸持能力, 镉的交换吸附态所占比例减少, 解吸过程发生的难度增大。另外, 干湿交替模式下土壤镉的释放动力学用 Elvich 方程拟合的效果最好, 随着干湿交替周期的延长, 各种土壤对镉的释放速率都显著下降。紫色土、紫色潮土和灰棕潮土对镉的初始释放量均呈现出随干湿交替周期延长而逐渐下降的趋势; 黄壤对镉的初始释放量却随干湿交替周期的延长而逐渐上升。

参 考 文 献

- [1] Sah R N, Mikkelsen D S, Effects of Temperature and Prior Flooding on Intensity and Sorption of Phosphorus in Soil . Effects on P Sorption [J] . *Plant and Soil*, 1986, **95** 173—181
- [2] 陈怀满, 土壤对镉的吸附与解吸 [J]. *土壤学报*, 1988, **25** (1) 66—73
- [3] Christensen T H, Cadmium Soil Sorption at Low Concentration [M] . Denmark: Polyteknisk Forlag, 1989
- [4] 郑绍健, 胡霭堂, 淹水对污染土壤镉形态转化的影响 [J]. *环境科学学报*, 1995, **15** (2) 142—147
- [5] Angelika F, Thijs, Borg R, Cadmium Sorption and Desorption in Lined Topsoils as pH : Isotherms and Simulated Leaching [J] . *J. Environ. Qual.*, 1998, **27** 12—18
- [6] 张增强, 张一平, 全林等, 镉在土壤中吸附等温线及模拟研究 [J]. *西北农业大学学报*, 2000, **28** (5) 88—94
- [7] 张增强, 张一平, 朱兆华等, 镉在土壤中释放的动力学特征研究 [J]. *西北农林科技大学学报*, 2001, **29** (1) 63—67
- [8] 魏世强, 青长乐, 木志坚, 模拟淹水条件下紫色土镉的释放特征及影响因素 [J]. *环境科学学报*, 2002, **22** (6) 696—700
- [9] Si J T, Tian B G, Wang H T, Effect of Incubation Temperature and Wet-Dry Cycle on the Availabilities of Cd, Pb and Zn in Soil [J] . *Journal of Environmental Sciences*, 2006, **18** (6) 1119—1123
- [10] Ainsworth C C, Pilon J L, Gassman P L et al., Cobalt, Cadmium and Lead Sorption to Hydrated Iron Oxide: Residence Time Effect [J] . *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1994, **58** 1615—1623

THE CHARACTERISTICS OF THE CADMIUM RELEASE FROM SOIL UNDER THE WET-DRY CYCLE CONDITION

LI N Yu-lian^{1, 2} LONG Teng-rui¹ XIA Zhi-ning¹ WEN Hua² WEI Shi-qiang²

(1 Faculty of Urban Construction ② Environmental Engineering of Chongqing University, Chongqing, 400045, China;

2 College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing, 400716, China)

ABSTRACT

The simulated experimentation was employed to research the four types of soil in water level fluctuation zone of Three Gorges Reservoir, this provided the evidences for the study of characteristics of cadmium release in soil under wet-dry cycle condition. The Results shows that seasonal wet-dry cycle condition could inhibit cadmium release from soils, significantly. The inhibiting effects varied with properties of soil colloid, which followed this rule: purple soil > brown alluvium soil > purple alluvium soil > yellow soil. Release rate coefficient of soils shaply decreased as the wet-dry phase was prolonged. This means that the prolonged alternative wet-dry phase can enhance the retention of cadmium by soil colloids. Moreover, the proportion of exchangeable cadmium decreased, consequently, desorption reaction for cadmium in the four types of soil was inhibited. At last, we found that the initial release amount of cadmium of purple soil, purple alluvium soil and brown alluvium soil will gradually decrease with the wet-dry phase was prolonged, in which the bioavailability of cadmium was reduced. On the contrary, initial release amount of yellow soil will increase with the prolonging of wet-dry phase.

Keywords: soil, wet-dry cycle, cadmium, release