

张士灌区土壤中镉形态的探讨*

陈 涛 吴燕玉 孔庆新 谭 方

(中国科学院林业土壤研究所)

摘 要

本文研究了张士灌区土壤中镉的形态。交换态占78%，可给态占18%，不溶态和碱溶态只占3—4%。在田间酸性土壤中， Cl^- 是无机配位体的主要成分。镉主要与 Cl^- 络合而形成 $[\text{CdCl}]^-$ 和 CdCl_2 。土壤中加入石灰和钙、镁、磷肥、 HCO_3^- 增多，镉与之生成 $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$ 沉淀。在长期淹水状况下， S^{2-} 增多，镉与 S^{2-} 产生 CdS 沉淀，难以被水稻吸收。

1981年在荷兰召开的第三届国际重金属会议指出，今后重金属的研究重点范围，有必要对多个重金属及其他元素的联合作用和对重金属的不同化学形态进行研究，这表明，对重金属的研究工作正日益深入。

沈阳张士灌区是全国严重的镉污染区，1975年调查，重污染区一阄4,500多亩农田，土壤含镉量平均7 ppm，糙米含镉最高2.2 ppm。近几年来，镉污染源治理已取得明显效果。但重污染区土壤，在无改良措施情况下，糙米平均含镉量仍超过1 ppm。几年来，宏观的调查实践，向微观的研究提出了两个急需探讨的问题。即张士灌区土壤镉全量相对较低，而水稻籽实含镉量却相当高；水稻在淹水管理状况下，籽实吸镉量较低，而遇干旱年份或孕穗期后，管理不善，土壤落干，水稻吸镉量急剧升高。要回答这两个问题，就必需研究镉在土壤中的形态，及其与土壤中有机、无机配位体的络合状况，这对防治水稻镉污染，无论在理论或实践上都有重要意义。

一、镉在张士灌区土壤中的形态

1. 试验材料和方法

全量镉测定采用中国科学院环境分析委员会统一分析方法，分组测定则采用日本園田方法，每一测定3次重复。

1) 土壤 pH5.8—6.2，镉全量1.6—9.9 ppm。

2) 形态分组方法

全镉测定：过70目筛风干土壤1.00克，加入5毫升特纯浓硝酸，放置过夜，于160—180℃电热板消煮快干。冷却，加入10—15毫升3:1硝酸过氯酸混合液，消煮至残渣快干呈白色。用1% HNO_3 溶解、定容、供测镉用。

* 本文经高拯民所长，曾昭顺研究员审阅，谨致谢忱。

代换态镉: 取过60目筛风干土5.0克, 加入1N KCl浸提液 5 ml, 振荡 1 小时, 用2,000转/分离离心机离心 5—10分钟, 取上清液测镉。

离心管内提取上清液后的土壤, 加入50—100毫升蒸馏水洗一次, 弃去上清液, 加入50毫升2N MgCl₂振荡 1 小时, 按上法离心, 取出上清液测镉。

可给态镉: 上述浸提土壤, 用50—100 毫升蒸馏水洗提一次, 弃去上清液, 加入 50 毫升0.1N HCl在80℃水浴中浸提 3 小时, 冷却, 再行离心, 上清液倒入三角瓶。吸取10毫升于50毫升烧杯中, 置于电热板上加热消煮至溶液剩少许, 取下冷却, 加入 3:1 硝酸, 过氯酸混合液 2 毫升, 消煮近干, 取下用蒸馏水洗入50毫升容量瓶测镉。

碱溶态镉: 上述土壤再用蒸馏水洗一次, 弃去上清液, 加入0.5%NaOH溶液 100毫升, 在 80℃ 水浴中加热 30 分钟。冷却后离心, 取上清液10毫升于烧杯, 按可给态镉方法消煮, 定容测镉。同时作空白试验。

不溶态镉: 即残渣部分, 本法采用全量与其他三组形态之差为不溶态。

上述测镉溶液, 以甲基异丁基甲酮萃取, 用日本岛津产 Jarrel Ash AA- I、MK- II 单光束FLA- I 石墨炉原子吸收分光光度测定。

2. 测定结果及分析

镉在土壤中的存在形态, 目前一般认为, 可分为溶解性的、被吸附的、碳酸盐的、氯化物吸附的、有机束缚的、硫化物的、硅酸盐矿物晶格的和原生矿物等。日本園田洋次等对蓄积于土壤的镉进行研究时, 把它分为交换态、可给态、碱溶态和不溶态(園田洋次等, 1972)。有的则把它分为水溶态、交换态、可给态和不溶态 (Silviera, 1977)。参照園田方法对张士灌区土壤所进行的镉形态分组的测定, 结果如表 1。测定方法的回收率在 92—107% 之间, 标准偏差±0.0033—0.071, 相对标准偏差±2.3—6.8%。

表 1 张士灌区不同污染区土壤中镉的形态

table 1 forms of Cd in soils of various polluted fields in Zhang-Shi Irrigation Area

采样地点	全 量 (ppm)	交 换 态				可给态		碱溶态		不溶态	
		1 N KCl		2 N MgCl ₂							
		ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
一闸	9.9	6.52	65.8	1.11	11.2	1.35	13.6	0.05	0.51	0.87	8.8
二闸	5.9	4.2	71.1	1.10	18.6	0.50	9.5	0.01	0.17	0.1	0.6
三闸	3.1	2.0	64.5	0.43	13.9	0.60	19.3	0.01	0.32	0.06	1.92
沙岭	1.63	0.83	50.9	0.35	21.5	0.50	30.7	0.025	1.5	—	—

用放射性同位素¹¹⁵+^{115m}Cd分别对张士灌区镉污染土壤和呈碱性的天津污灌区盐化浅色草甸土进行了镉形态的测定。(陈涛等, 1982)。非放射性和放射性测定结果基本相符。结果表明, 张士灌区由于土壤偏酸, 所以镉大部分以交换态形式存在, 平均含量占78%, 可给态占 18%, 不溶态占 3%, 碱溶态占 0.6%。天津污灌区的盐化草甸土则有所不同。交换态镉占54.4%, 可给态占 29.0%, 不溶态占 5.6%, 碱溶态占11.0%。由于形态组成的不同, 因此水稻对土壤中镉吸收也不同。张士灌区土壤中镉以不溶态和碱溶态形式存在比例很小,

水稻对镉极易吸收。天津污灌区土壤中碱溶态和不溶态镉占相当比例,因此在土壤镉全量为 2 ppm 时,水稻籽实含镉量最高仅为 0.2 ppm。这表明,镉等重金属对作物的危害和在作物中的含量,并不取决于它们在土壤中的含量,而主要是取决于它们在土壤中的存在形态。

二、张士灌区土壤中镉与无机配位体的络合

镉等重金属在土壤中的交换、可给、不溶、碱溶等形态的组成,只是说明了其能为植物所利用的程度,并没有表明它在土壤中与有机、无机配位体的络合状况。重金属在地表水环境的迁移过程中,伴随着有机、无机配位体。这些配位体大部分被吸附于悬浮体,最后进入底泥、或灌溉进入农田。这一迁移、转化途径是镉等重金属离子的吸附和络合过程。同时土壤自身表面还含有多种含氧、含氮等多种有机配位体,以及诸如 Cl^- 、 HCO_3^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 等无机配位体。在某些情况下还有 F^- 、 S^{2-} 和 PO_4^{3-} 。这些有机及无机配位体都能与重金属离子形成可溶性络离子,有利于在环境中的迁移和作物的吸收。同时还可以形成沉淀物,阻止其迁移和作物的吸收。因此,对土壤中主要有机及无机配位体进行测定,有助于进一步判断作物对重金属吸收的难易程度。这可为防治作物污染措施提供依据。有关重金属污染区土壤中有有机、无机配位体的测定及其与重金属络合状况的分析,这是一个比较复杂的问题。特别是与有机配位体的络合分析测定更为困难。1983 年我们开始对张士灌区土壤中几种主要无机配位体进行了测定,并对它们与镉络合的状况进行了初步的分析探讨。

表 2 张士灌区土壤中几种主要无机配位体含量*

table 2 concentrations of some major inorganic ligands in Cd polluted soils

地点	土样 年份	CO_3^{2-}	HCO_3^-		Cl^-		SO_4^{2-}		PO_4^{3-}	S^{2-}
		m.e/ 100克土	m.e/ 100克土	毫克/ 100克土	m.e/ 100克土	毫克/ 100克土	m.e/ 100克土	毫克/ 100克土	毫克/100克土	毫克/100克土
一闸	1980	0	0.1549	9.4	0.422	14.91	0.1552	7.45	0.0025	0.45
	1981	0			0.225	7.8	0.3104	14.89	0.0050	
	1982	0	0.115	7.1	0.48	17.0	0.3104	14.89	0.0025	
	1983	0								
二闸	1982	0	0.1544	9.4	0.432	15.33	0.1700	8.30	极微量	
三闸	1982	0	0.1158	7.06	0.54	19.17	0.194	9.31	极微量	
沙岭	1982	0	0.1158	7.06	0.72	25.5	0.1746	8.38	极微量	
德胜	1982	0	0.0965	5.88	0.66	23.4	0.0776	3.72	极微量	

* 土壤中硫化物用鲜样,以碘量法的曝气法测定,其余无机配位体均用南京土壤所编《土壤理化分析》(上海科学技术出版社,1978)中的方法测定。

从表 2 可以看出,在张士灌区各污染区中,无机配位体含量 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ 、 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 含量甚微。在重污染区一闸的土壤中,直至深度 50 厘米, Cl^- 仍保持在 8—5 毫克/100 克土,这说明 Cl^- 迁移能力较强,并是张士灌区土壤中无机配位体的主要成分。这一含量顺

序与进入灌区的沈阳西部卫工明渠中的阴离子的含量顺序相吻合, 即 Cl^- 230—240 毫克/升 $>$ SO_4^{2-} 130—140 毫克/升 $>$ HCO_3^- 97—120 毫克/升 $>$ S^{2-} 0.42—0.53 毫克/升。但是土壤中的镉是否依照无机配位体的含量顺序而与之络合呢? 这既决定于无机配位体的浓度, 也决定于重金属对配位体的亲和力, 以及形成的络合物的稳定性。在 Cd 与几种无机配位体形成的络合物的 $\log K^\circ$ 中 (陈怀满, 1983), 其中 CdS 最稳定, 但在水田渗漏氧化情况下, 含量甚少, 生成

CdCl^+	1.98	CdHCO_3^+	-5.73	$\text{Cd}(\text{OH})_2^\circ$	-20.30
CdCl_2°	2.60	CdCO_3°	-14.06	CdS°	20.07
CdCl_3^-	2.40	CdHPO_4°	-4.00		
CdCl_4^{2-}	2.50	CdSO_4°	2.45		

CdS 沉淀比较困难。因此主要形成的是 Cd^{++} 与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 生成的络合物, 两者稳定性相差不大。根据 Mahne 计算 (陈静生, 1978) 在 pH 呈微酸性情况下, Cl^- 含量在 350—60,000 毫克/升时, 在无机配位体中, Hg^{++} 、 Cd^{++} 主要为 Cl^- 所络合。张士灌区土壤中的 Cl^- 含量, 历年来平均在 204 毫克/公斤, 因此可以认为, 张士灌区土壤中的镉首先是与 Cl^- 络合, 其次与 SO_4^{2-} 络合。在 Cd^{++} 与 Cl^- 可能形成的 4 种络合物中 CdCl^+ 、 CdCl_2° 、 CdCl_3^- 、 CdCl_4^{2-} , 后两种络离子则需在 $\text{Cl}^- > 10^{-1} \text{M}$ (3,500 毫克/公斤) 时才能形成。所以张士灌区土壤中 Cd^{++} 与 Cl^- 形成的络离子或络合物中, 首先是 CdCl_2° , 其次是 CdCl^+ 。

张士灌区土壤中, Cd^{++} 除了与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 形成络离子或络合物外, 同时还形成 CdHCO_3^+ 络离子和 $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$ 沉淀, 而这种 CdHCO_3^+ 和 $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$ 沉淀, 则随着镉土改良措施中, 石灰和钙、镁、磷肥施撒量的加大, pH 的提高而增加。由于土壤中 HCO_3^- 和不溶态镉增多, 因此水稻籽实中的吸镉量也随之减少, 这从表 3 结果可以看出。

表 3 清水灌盆栽施石灰和钙、镁、磷肥 HCO_3^- 含量与糙米含镉量
table 3 concentrations of HCO_3^- in soils and Cd in rice as effected by
liming and Ca, Mg, P fertilizers in pot experiment

处 理	土壤镉全量 (ppm)	pH	HCO_3^-		糙米含镉* (ppm)
			m·e/100克土	毫克/100克土	
1982年清灌对照	10.2	6.95	0.193	11.8	0.87
2.4克石灰/盆(20公斤/亩)	10.5	7.30	0.250	15.3	0.92
7.2克石灰/盆(60公斤/亩)	10.2	7.40	0.275	17.2	0.15
9.6克石灰/盆(80公斤/亩)	9.7	7.65	0.328	20.0	0.05
24克石灰/盆(240公斤/亩)	10.0	8.15	0.593	36.5	0.16
60克石灰/盆(600公斤/亩)	10.5	8.60	0.714	43.5	0.057
Ca, Mg, P 2.0克/盆	7.01	7.2	0.193	11.8	0.27
2克石灰+2克Ca, Mg, P/盆	8.1	7.3	0.270	16.5	0.095
2克石灰+4克Ca, Mg, P/盆	8.0	7.6	0.290	17.7	0.055

糙米中镉测定, 采用 HNO_3 - HClO_4 消煮, 甲基异丁基甲酮萃取, 无焰石墨炉原子吸收分光光度计测定。

在土壤中增施石灰和钙、镁、磷肥, pH 的提高, 使镉有可能与熟石灰中的 OH^- 形成络离子或沉淀。在 pH 8—9 生成 $[\text{Cd}(\text{OH})]^+$, pH 10 以上生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀, pH 11 生成

$[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$ 络离子。根据这种条件, 张士灌区大田增施石灰和钙、镁、磷肥, pH不可能达到8.0或更高, 因此不可能生成 $[\text{Cd}(\text{OH})]^{+}$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀, 而只能是 CdHCO_3^- 络离子和 $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$ 沉淀。

在盆栽淹水情况下, 则与大田, 特别是漏水落干状况有所不同。随着淹水深度, 淹水时间的增加, 土壤处于还原状态, 土壤中的硫化物含量逐渐增加。淹水盆栽土壤中最高硫化物含量为大田硫化物含量的80倍。因 Hg^{++} 、 Cd^{++} 、 Pb^{++} 、 Zn^{++} 、 As^{+++} 、 Cu^{++} 诸元素具有很强的亲硫性质, 因此在土壤中 S^{2-} 、 Cl^- 含量相差不大或几乎相同情况下, Cd^{++} 首先与 S^{2-} 生成比较难溶的 CdS 沉淀, 水稻难以吸收。所以在淹水条件下, 水稻籽实含镉量比落干情况下要低得多, 并且随着土壤中硫化物的增加, 水稻籽实含镉量逐渐降低。但是在淹水条件下生成的 CdS 沉淀, 在土壤落干氧化时, 由于土壤中微生物的作用, 则被氧化成 CdSO_4 , 成为可溶态而为水稻吸收。

表 4 1983年试验土壤中 S^{2-} 含量与水稻籽实含镉量
table 4 concentrations of S^{2-} in soils and Cd in rice

试 验 土 壤	土壤镉含量 (ppm)	土 壤 Cl^-		S^{2-} 毫克/100克土	籽实镉 (ppm)
		m·e/100克土	毫克/100克土		
田间小区对照	8.95	0.33	11.71	0.45	1.10
田间去土30厘米	2.9	0.30	10.65	1.90	0.40
大田施石灰 + Ca, Mg, P肥	6.8	0.33	11.71	0.65	0.97
田间小区施Ca, Mg, P肥	6.5	0.39	12.48	3.8	0.36
小区喷二硝基酚	6.7	0.48	17.04	1.8	0.40
石灰后效盆栽	7.5	0.96	34.08	12.8	0.345
2克石灰 + 4克Ca, Mg, P肥/盆(底肥)	6.6	1.05		26.4	0.14
2克石灰 + 4克Ca, Mg, P肥/盆(追肥)	6.5	1.02	36.21	36.1	0.07
盆栽落干(孕穗至成熟期)	6.3	0.27	9.58	2.9	0.45

通过对张士灌区土壤中镉形态以及镉与土壤中无机配位体的络合状况的分析, 回答了实践中所提出的两个问题。由于灌区长期灌溉含有大量 Cl^- 的偏酸性含镉废水, 因而土壤中镉大部分与占无机配位体中占主导地位的 Cl^- 络合, 形成可溶性的盐类 CdCl_2 以及络离子 CdCl^- , 极易为水稻所吸收。特别是在土壤落干氧化的情况下, 络离子活动性更强。在淹水和增施改良剂石灰和Ca, Mg, P肥情况下, S^{2-} 和 HCO_3^- 不断增加, 使镉有可能形成 CdS 和 $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$ 两种沉淀, 减少镉的溶出率, 这为防治水稻镉污染提供了理论依据, 即在控制镉排放的情况下, 必须同时控制工厂酸的排放, 减少 H^+ 和 Cl^- 的浓度, 使灌溉水pH提高至7.0左右, 而使 Cl^- 控制在100毫克/升以下。在水田管理上, 要增施一定量的石灰和钙、镁、磷肥, 田间经常保持一定水层, 特别是在水稻孕穗后, 不能使土壤落干, 这样可以减少水稻吸镉量, 并逐步达到糙米含镉0.4ppm食品卫生标准。

三、结 论

张士灌区土壤中镉形态, 大部分以交换态形式存在, 不溶态和碱溶态仅占 3-4%, 在田间土壤中, 无机配位体含量, $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{S}^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ 。在酸性土壤中, Cd^{++} 主要与 Cl^- 结合, 形成可溶性 CdCl_2 和 CdCl^+ 。大田土壤中施入石灰和钙、镁、磷肥, 逐步产生 $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$ 沉淀。在水稻长期淹水时, S^{2-} 增多, 而逐步产生 CdS 沉淀, 抑制水稻对镉的吸收。

参 考 文 献

- 陈涛等 1982 利用放射性同位素 ^{115}mCd 对两种污灌土壤中不同形态镉的研究。环境科学学报。3:266—269。
陈怀满 1983 镉的土壤化学。土壤学进展 5:12—20。
陈静生 1978 重金属在环境中的迁移。(下)。环境科学 5: 50—55。
Silviera, D.J., et al. 1977 Extractability of Copper, Zinc, Cadmium, and Lead in Soils Incubated With Sewage Sludge. *J. Environ. Quality* 6 (1): 47—51。
园田洋次等 1972 カドミウムの土壌中における存在様式と土壌による吸着。岐阜大学农学部研究报告, 第33号 113—120。

STUDY ON CADMIUM FORMS IN SOILS IN ZHANG-SHI IRRIGATION AREA

Chen Tao Wu Yanyu Kong Qingxin Tan Fang
(Institute of Forestry and Soil Science, Academia Sinica)

The forms of Cd in soils of Zhang-Shi Irrigation Area were reported in this paper. 78% of Cd existed in the soils is in exchangeable form, 18% is in available form and only 3-4% is in insoluble form and in alkali-soluble form. In acid soils Cl^- is the major constituent of inorganic ligands which is incorporated with Cd to form $[\text{CdCl}]^-$ and CdCl_2 . In the case of adding limes and Ca-Mg-P fertilizers, the concentration of HCO_3^- in soils was increased and $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$ was formed and precipitated. In another case when the soil was waterlogged, the concentration of S^{2-} in soil was then increased, and CdS was formed and precipitated. In both cases, the Cd in soils were difficult to be taken up by crops.