

三种土壤铅和镉的质量基准初步研究^{*}

董双双 陈静生

(北京大学城市与环境学系 北京 100871)

摘 要 在制定地下水源保护区污染控制措施时,最常遇到的问题之一是缺少土壤包气带和含水层中化学物质的基准和标准。文中以铅、镉为例,结合北京、唐山地下水水源地实际情况,运用“平衡分配法”,根据土壤对铅和镉的吸附容量和分配系数研究包气带土壤中的铅和镉的质量基准。结果表明,土壤中铅和镉的质量基准与溶液 pH 值成对数线性关系,据此可计算不同 pH 条件下的土壤中重金属的质量基准。

关键词 地下水 土壤质量基准 铅 镉

分 类 中图法 S153

我国北方多数城市的生产和生活用水依赖于地下水源。保护地下水源不受污染是这些地区水源保护的重要任务。目前在制定地下水源保护区污染控制措施时,经常遇到的问题是缺少土壤包气带和含水层化学物质的基准和标准。

众所周知,通过化学、生物学和毒理学的深入研究,各国已建立起数十种化学物质的水质基准和标准以及近百种化学物质的大气质量基准和标准。但由于化学物质在沉积物—水界面和土壤固—液界面行为的复杂性,除有少量零散资料发表外,各国至今尚未正式颁布水体沉积物和土壤的质量基准和标准。

关于以保护地下水源为目标的土壤质量基准研究,至今只有为数极少的报导,其中较重要的是,1990 年在西班牙巴塞罗那举行的第 4 届国际环境污染会议上,Allen 等作了题为“金属与土壤的相互作用——对建立土壤环境质量基准的思考”的学术报告。经过该文作者的进一步工作,在 1992 年第 24 届大西洋国家工业和有害废弃物会议论文集上,他们正式发表了“以保护地下水为目标的土壤重金属质量标准研究”的论文。在该项研究中,运用平衡分配法,通过对美国新泽西州若干代表性天然土壤对重金属吸附容量的研究,求得了不同 pH 值条件下重金属在土壤固—液相间的分配系数,据此计算了在不同 pH 值条件下,不致使地下水中的重金属含量超过饮用水卫生标准时土壤重金属的允许含量^[1]。

本文参考 Allen^[2]等工作,结合我国北京和唐山两地地下饮用水源地的实际情况,通过实验研究,尝试性地提出适合于该区域的包气带土壤铅和镉的质量基准值。土壤是复杂的生态系统,确定土壤质量基准需考虑污染物对人体、生物体、生态因素及对建筑设施等可能产生的综合影响,制定质量标准除主要以环境质量基准为依据,还须综合考虑社会、经济、技术等因素。因此,本实验方法在实际应用中尚需充实完善。

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (49471006)

收稿日期: 1996-07-17, 收到修改稿日期: 1997-04-24

1 样品采集、实验及计算方法

1.1 实验设计

土壤固相与土壤溶液之间存在着各种物理过程和化学反应，如土壤胶体的表面吸附和解吸、重金属在有机胶体表面的螯合和解离、重金属在氧化物表面的配位和水解、有机物在矿物表面的催化合成和降解以及腐殖质对某些有机物的光敏降解和淬灭作用等等^[3]。这些过程直接关系到土壤溶液中的物质种类和数量，从而影响水体的环境质量。对在正常土壤环境中不变价的铅和镉而言，可以把以上各种复杂的过程简化归结为两类主要反应：吸附和解吸，沉淀和溶解^[4]。并且，吸附（尤其是专属吸附）和沉淀过程在很多情况下是相互联系难以区分的，两者的主要差别在于吸附是二维的过程，而沉淀是三维的过程。这两种过程发生的界线是吸附质的某一浓度（临界浓度），低于此浓度时，吸附作用控制着体系，超过此浓度时，溶度积控制着体系。但由于体系的复杂性，要明确得出这一临界浓度值是不可能的。另外在大多数反应中最初的反应是吸附作用^[5]。在本研究中，土壤与溶液中重金属的相互作用在较低的重金属浓度和较短的时间内进行，故主要以吸附规律对其进行研究。

关于土壤吸附性能的研究已有很多报导。一般认为，Langmuir 等温式最能拟合土壤对溶液中二价重金属离子的吸附特性^[6~8]，即重金属在土壤固—液相间的分配比 K_p （土壤吸附的重金属量与溶液中的重金属平衡浓度的比值）随溶液中平衡浓度的升高而减小，在低浓度时，可以用亨利模式来近似地描述，即假定其分配系数（ K_d ）为一不变的值。

影响吸附的因素有 pH 值、离子强度、溶液中金属的浓度和温度等。对于自然状态的土壤来说，土壤本身的理化性质有着决定性的影响，其中最重要的是 pH 值、细颗粒物的含量及水合金属氧化物等^[5, 8~10]。本文着重讨论 pH 值和土壤质地（表征土壤粒度组成的总体特性）对分配系数的影响，并以 Langmuir 等温式对平衡浓度的不同造成的偏差进行校正。

1.2 土壤样品采集及预处理

供试土壤样品分别取自北京和唐山地下水饮用水源地。按土壤质地分类，前者为粉砂壤土，后者为粉粘壤土。这两个区域的土壤均含有大量碳酸盐。在进行吸附实验时，为有效地控制 pH 值，须先将土壤中的碳酸盐用酸洗净。对照样品采用北京山区不含碳酸盐的土壤。三种供试土壤样品的采样地点、土壤质地、pH 值和有机质含量见表 1。

表 1 供试土壤样品的理化性质
Tab. 1 The physical and chemical properties of the soil samples

土 样	深度 (cm)	砂粒 (%)	粉砂 (%)	粘粒 (%)	pH		TOC (%)	C. E. C.
					H ₂ O*	CaCl ₂ **		
北京粉砂壤土	> 200	54.9	37.9	7.2	8.20	8.08	0.20	13.48
唐山砂质粘壤土	30~60	38.1	39.8	22.1	7.31	7.11	1.52	18.45
北京重壤土	30~60	23.4	51.9	24.7	6.25	6.14	1.58	16.84

* 去离子水中的 pH 值是 6.81，测量时的土/水是 1/100 (g/ml)
** 0.01M CaCl₂溶液的 pH 值是 5.80，测量时的土/溶液是 1/1 (g/ml)。

样品预处理: 土壤样品风干后, 经研磨, 用 $< 1\text{ mm}$ 孔径的筛子过筛, 弃去 $> 1\text{ mm}$ 的颗粒。用 1 M 的 HCl 滴入土样中, 洗除碳酸盐, 至无气泡产生, 然后用去离子水洗至溶液接近中性, 风干。

1.3 土壤对溶液中铅和镉的吸附实验

吸附实验采用的吸附剂与溶液的比例为: $1.00 \pm 0.01\text{ g}$ 土壤加 100 ml 溶液。溶液的离子强度用 0.01 N NaNO_3 调节, 使其保持在 0.01 M 左右。实验溶液中 Cd 或 Pb 离子的浓度分别为 1 ppm 、 5 ppm 、 10 ppm 。溶液的 pH 值用 NaOH 或 HNO_3 调节。吸附体系溶液在恒温 (室温) 条件下以 150 周/min 的速度在圆周振荡器上振荡 12 h (平衡时间), 然后用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤。测定清液的 pH 值, 以此值作为吸附反应的 pH 值。由于实验所用的重金属浓度较高, 为避免铅、镉的相互影响, 吸附实验分别进行, 对滤得的清液用 MODEL384 型极谱仪微分脉冲极谱法测定其中的金属浓度, 以 0.005 M 的 HClO_4 作底液, 镉的初始电位为 -0.8 V , 终电位为 -0.4 V , 峰值电位为 -0.65 V , 铅的初始电位为 -0.6 V , 终电位为 -0.2 V , 峰值电位为 -0.42 V 。将溶液中金属的初始浓度与平衡浓度的差值作为土壤吸附量。

1.4 分析系数 K_d 的计算

实验测得的重金属的吸附量不能作为土壤重金属的最高允许含量, 因为不同学者在实验中所选取的土/水比是不同的, 与自然状态土/水比差别较大。为将实验中测定的吸附量换算成土壤最高允许含量, 必须先计算分配系数 K_d 。

$$K_d = [M]_s / [M]_w \quad (1)$$

式中 $[M]_s$ 为土壤中的金属浓度 ($\mu\text{g/g}$), $[M]_w$ 为溶液中的金属浓度 ($\mu\text{g/ml}$)。

$$K_d = \frac{\text{吸附百分比}}{1 - \text{吸附百分比}} \times 100\text{ ml/g} \quad (2)$$

1.5 土壤中金属的最高允许含量的计算

平衡状态土壤中的重金属包括固相和土壤水中的溶解相:

$$T = S + W \quad (3)$$

式中 T 为土壤中的金属总含量, S 为土壤固相吸附的金属量, W 为溶解在土壤水中的金属量。

土壤固相吸附金属的最高允许含量与 K_d 之间的比例关系是:

$$C_s = K_d \times C_w \quad (4)$$

式中 C_s 为土壤中金属的最高允许含量 ($\mu\text{g/g}$), C_w 为饮用水标准 ($\mu\text{g/ml}$)。

土壤固相吸附金属的总量是土壤固相金属浓度乘以土壤固相的质量, 而土壤固相质量由土壤颗粒的密度乘以土壤的体积得出:

$$S = (K_d \times C_w) \times (D_s \times V_s) \quad (5)$$

式中 D_s 为土壤颗粒物的密度 (通常为 2.56 g/ml), V_s 为土壤颗粒物的体积 (ml) = $(1 - n) \times V$, n 为土壤的孔隙度 = V_v / V , V_v 为土壤孔隙的体积, V 为土壤总体积 ($V_s + V_v$)。

纯水中的金属总量是纯水中的金属浓度乘以纯水体积, 金属在纯水中的最高允许含量是饮用水标准 C_w :

$$W = C_w \times V_w \quad (6)$$

式中 V_w 为纯水的体积。

土壤中的金属总量是固体颗粒物上的金属质量和纯水中金属质量的和:

$$T = [K_d \times C_w \times D_s(1 - n) \times V] + (C_w \times V_w)$$
 (7)

由此式可以计算土壤中金属的最高允许含量:

最高允许含量 = 总重金属含量 / 总土重 (8)

由于 总土重 = $D_s \times (1 - n) \times V$ (9)

可得出最高允许含量计算式为:

最高允许含量 = $\frac{[K_d \times C_w \times D_s(1 - n) \times V] + (C_w \times V_w)}{D_s \times (1 - n) \times V}$ (10)

最高允许含量 = $C_w \left[K_d + \frac{n \times P}{D_s(1 - n)} \right]$ (11)

式中 P 为土壤中水的饱和度 V_w / V_v 。

由于 $(n \times P) / [D_s \times (1 - n)]$ 对分配比高的金属或吸附质来说远远小于 K_d , 所以最高允许含量 $\cong K_d \times C_w$ 。

当 n 或 P 之一或同时增大时, 则 $(n \times P) / [D_s \times (1 - n)]$ 增大, 则最高允许含量必须用 (11) 式计算。

由以上计算式可以看出, 不会引起地下水超过饮用水标准的土壤最高允许含量与分配系数、土壤孔隙度、土壤水含量和土壤颗粒物密度有关。一般情况下, 式 (11) 中 K_d 的值比第二项的值大很多。

2 结果及讨论

2.1 供试土壤对铅和镉的吸附等温线

三种土壤样品对铅、镉的吸附等温线示于图 1。

在三种土壤中, 以唐山砂质粘壤土对铅、镉的吸附量为最大, 北京重壤土次之, 北京粉砂壤土最小。据 Allen 的同类研究 (1992)^[1,2], 吸附等温线的倾斜度明显地受到 pH 值的影响, 随着 pH 值的升高倾斜度增大, 用 Langmuir 吸附等温式对各吸附等温线拟合的结果如下: 北京粉砂壤土对铅的吸附等温式为: $Q = 98.12 \times C / (1 + 142.48 \times C)$; 唐山砂质粘壤

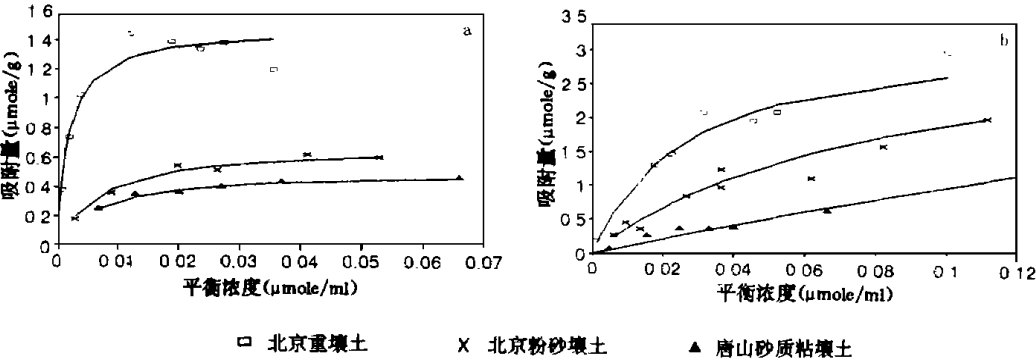


图 1 三种土壤对铅 (1a)、镉 (1b) 的吸附等温线

Fig. 1 The absorptive isotherms of Pb (1a) and Cd (1b)

土对铅的吸附等温式为： $Q = 71.60 \times C / (1 + 139.13 \times C)$ ；北京重壤土对铅的吸附等温式为： $Q = 822.88 \times C / (1 + 559.01 \times C)$ ；北京粉砂壤土对镉的吸附等温式为： $Q = 42.40 \times C / (1 + 11.91 \times C)$ ；唐山砂质粘壤土对镉的吸附等温式为： $Q = 11.42 \times C / (1 + 1.21 \times C)$ ；北京重壤土对镉的吸附等温式为： $Q = 123.55 \times C / (1 + 36.71 \times C)$ 。其中 Q 为吸附量 ($\mu\text{mole/g}$)， C 为吸附质平衡浓度 ($\mu\text{mole/ml}$)。

2.2 pH 值和吸附质初始浓度对吸附的影响

吸附百分比_ pH 曲线呈 S 型，符合公式： $F(x) = (ae^{bx}) / (1 + ae^{bx})$ ，(a, b 为拟合参数)。图中部分数据由此拟合而来。

(1) 三种土壤吸附铅和镉的量均随 pH 值的升高而升高，并受到初始浓度的影响，在大于某一 pH 值 (5.1) 时，铅或镉被全部吸附 (图 2)。

(2) 大多数情况下，当 pH 值相同时，以北京重壤土的吸附能力为最强，北京粉砂壤土和唐山砂质粘壤土的吸附力稍弱，与前者粘粒含量和有机质含量均较高有关 (图 3)。

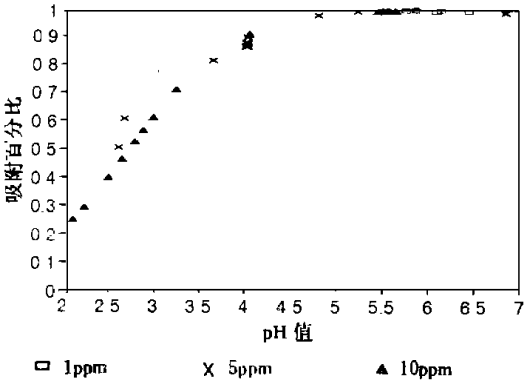


图 2 北京重壤土在三种不同的初始浓度下对镉的吸附 (拟合值)

Fig. 2 Absorption of Cd onto Beijing Loam (simulated values)

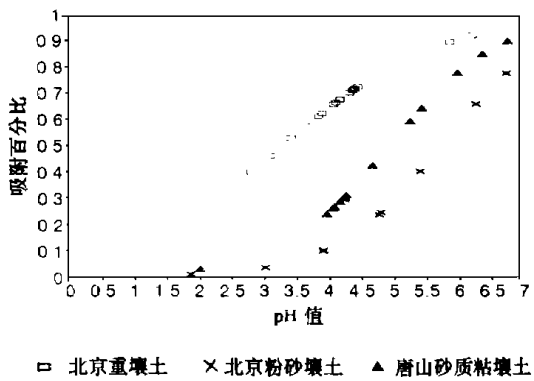


图 3 三种土壤在 1 ppm 初始浓度下对镉的吸附百分比随 pH 的变化 (拟合值)

Fig. 3 Absorption of 1ppm Cd onto the three soil samples (simulated values)

(3) K_d 的变化对 pH 值有着明显的依赖性，按吸附理论，对于多数二价金属离子来说， K_d 与 pH 值的关系符合对数变化，即 $\log (K_d) \propto \text{pH}$ ，本实验结果支持这一观点。对于同一种土壤来说，在不同的初始浓度下， K_d 随 pH 值变化的程度不同；在相同的 pH 值下， K_d 随初始浓度的升高而减小。在初始浓度相同的情况下，不同土壤的 K_d 随 pH 值变化的程度不同，在同一 pH 值条件下，北京重壤土的 K_d 值最高，北京粉砂壤土和唐山砂质粘壤土的 K_d 值较低。

2.3 对北京和唐山土壤中铅和镉的最高允许含量的计算结果

从计算结果可以看出，土壤中铅和镉的最高允许含量显著地受 pH 值的影响，随 pH 值的升高而大幅度升高，两者也符合对数关系 (图 4)。当初始浓度为 1 ppm 时，线性回归结果如下：铅：北京粉砂壤土： $\log (\text{最高允许含量}) = 0.53 \times \text{pH} - 1.45$ ；唐山砂质粘壤土： $\log (\text{最高允许含量}) = 0.30 \times \text{pH} - 0.16$ ；北京重壤土： $\log (\text{最高允许含量}) = 0.46 \times \text{pH} + 0.03$ ；镉：北京粉砂壤土： $\log (\text{最高允许含量}) = 0.66 \times \text{pH} - 2.64$ ；唐山砂质粘壤土： $\log (\text{最高允许含量}) = 0.40 \times \text{pH} - 2.07$ ；北京重壤土： $\log (\text{最高允许含量}) = 0.40 \times \text{pH}$

- 1.99, 其中最高允许含量单位为 ppm。

由以上各回归公式可求出某一种土壤在此初始浓度下, 给定 pH 值的铅镉最高允许含量。不同土壤的最高允许含量有明显差别。在给定的 pH 值下, 北京重壤土有相对较高的铅镉允许含量, 而北京粉砂壤土和唐山砂质粘壤土较低。

在任何 pH 值下, 铅的土壤最高允许含量都高于镉 (图 5)。

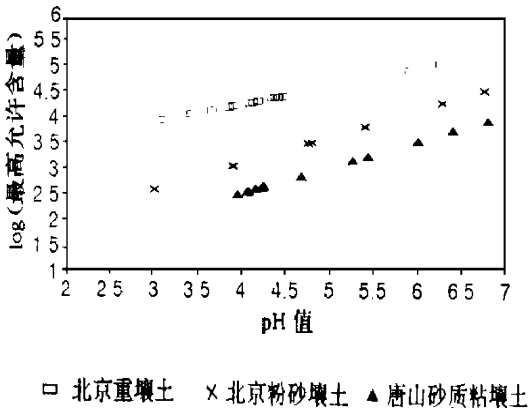


图 4 三种土壤的镉基准值
随 pH 值的变化 (拟合值)

Fig. 4 The maximum permissible level of Cd for the three soil samples (simulated values)

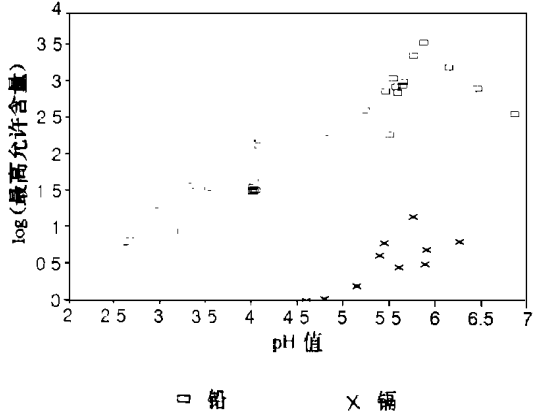


图 5 北京重壤土在不同 pH 值下的铅镉
基准值 (初始浓度 1 ppm) (实测值)

Fig. 5 The maximum permissible level of Pb & Cd for Beijing Loam (1 ppm initial consistence) (measured values)

表 2 列举按以上各回归公式求出的在 1 ppm 初始浓度和现场土壤各自 pH 值条件下三种土壤铅、镉的最高允许含量。

表 2 三种土壤在自然状态 pH 值、初始浓度为 1 ppm 时的基准值

Tab. 2 The criteria of the three soils with the natural pH value and 1 ppm initial Pb & Cd

采样地区	土壤类型	土壤 pH (自然状态)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
北京水源地	粉砂壤土	8.20	787.0	5.9
唐山水源地	砂质粘壤土	7.31	107.9	4.4
北京山区	重壤土	6.25	812.8	5.8

在此, 对本实验和计算结果需作以下两点说明:

(1) 以上基准值的研究是建立在简单的平衡分配基础上的, 未考虑重金属通过包气带向地下水的迁移, 重金属的这种迁移过程可使地下水中实际观测到的金属浓度降低, 因此, 这种计算是很保守的。

(2) 上述分配关系的计算是以土水比为 1 g/100 ml 为前提的, 这与实际土壤的土水比 (如, 大约 1.3 g 土比 0.5 ml 水) 有一定差别。

尽管如此, 我们在表 2 中提供的天然 pH 值及吸附质浓度为 1 ppm 时三种土壤中铅和

镉的基准与其他学者通过其它研究途径获得的基准^[11] (表 3 和表 4) 有很好的可比性。两者数值处于相同的数量级范围内, 两者的最高值和最低值分别相差 1~2 倍, 由此验证了本实验与研究结果的合理性。

表 3 我国“土壤环境容量课题组”对土壤元素的环境质量基准的推荐值 (mg/kg)

Tab. 3 The environmental quality criteria of soil elements recommended by ‘Research Group of Environmental Capacity of Soil’										
元素	黑土	黄棕壤	红壤	赤红壤	砖红壤	灰钙土	紫色土	褐土	棕壤	红壤
铅	1. 3	0. 3	0. 6	0. 5	0. 6	2. 3	0. 5	1. 57	1. 31	0. 67
镉	500	575	345	287	342	300	250	300	300	230

表 4 一些国家制定的土壤元素的环境质量基准

The environmental quality criteria of soil elements constituted by some countries									
元素	欧 洲	日 本	加 拿 大	前 苏 联	德 国 (mg/kg)		美 国 (kg/ha)		
	共 同 体		(安大略)		土 壤 粘 粒		土 壤 (cmole/kg)		
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	> 12%	< 12%	< 5	5~15	> 15
铅	50~300		60	背景值+ 20	100	100	500	1000	2000
镉	1~3	1 (糙米)	1. 6	5	2	1	5	10	20

注: 资料来源见参考文献 [11]。

参 考 文 献

1 Jack Lee, Benjamin Chen, Herbert E. Allen et al. Development of Soil Criteria to Protect Groundwater Quality. Metal Speciation and Contamination of Soil, 1991, 3 22~24

2 Allen H E, and Huang C P. Metal- Soil Interactions: Consideratioin in Establishing Standards. 4th, International Conference on Environmental Contamination, Barcelora, 1990 (10) 1~10

3 Sparks D L. Kinetes of Soil Chemical Processes: An Overview Transactions of the 14th International Congress of Soil Science, Vol , 4~9

4 薛家骅. 土壤化学与环境. 见 中国土壤科学的现状与展望. 江苏科学技术出版社, 1991. 75~79

5 安德森 M A, 鲁宾 A J. 水溶液吸附化学——无机物在固—液界面上的吸附作用. 科学出版社, 1989. 143

6 陈静生, 王飞越. 关于水体物质质量基准问题. 环境化学, 1992, 11(3) 60~70

7 许鸥泳, 张毓明. 铜、镉在颗粒物上吸附的结合态平衡模式. 环境科学学报, 1983, 3(1) 14~24

8 邵孝侯, 胡霭堂等. 镉在土壤上的吸附和解吸特性研究. 环境化学, 1991, 10(1) 76~80

9 陈家坊. 土壤化学研究的回顾. 见 中国土壤科学的现状与展望. 江苏科学技术出版社, 1991. 69~75

10 陈怀满. 土壤对镉的吸附与解吸()——吸附势与解吸势. 土壤学报, 1988, 25(3) 227~235

11 夏增禄等. 中国土壤容量研究. 地震出版社, 1992

作 者 简 介

董双双, 女, 1970年生。1991年、1994年于北京大学城市与环境学系获学士、硕士学位。现在中国科学院地理研究所从事环境地学的地理信息系统研究。

DEVELOPMENT IN THE QUALITY CRITERIA OF LEAD AND CADMIUM FOR THREE TYPES OF SOIL

Dong Shuangshuang Chen Jingsheng

(Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871)

Abstract

At present, a major problem in site remediation is frequently the lack of appropriate standards for chemicals in soils. While there are a few standards of organic and inorganic materials for exposure routes in waste treatment such as direct ingestion of soil, no standards are applicable to prediction of groundwater contaminated by metals. In this research, the “Equilibrium Partitioning” method is applied to study the adsorption capacity of trace elements (lead and cadmium) to the unsaturated zone in Beijing and Tangshan City. The partition coefficients (K_d) for lead and cadmium are computed from the percentage of metal absorbed $K_d = (\text{fraction absorbed}) / (1 - \text{fraction absorbed}) \times 100$, and the maximum levels of metals in soil, for which the equilibrium soluble metals do not exceed the drinking water standard, are calculated from K_d ($C_s = K_d \times C_w$, C_s : the maximum concentration, C_w : drinking water standard).

The conclusions are as follows: 1. The percentage of lead or cadmium absorbed obviously depends on pH values. The curve, which is S-shaped, can be fitted with the following function: $F(x) = a \times e^{bx} / (1 + a \times e^{bx})$; 2. The shapes of the logarithmic maximum metal permissible values in soil depending on pH values are linear, and the maximum metal permissible values in soil at certain pH values can be calculated with the regression formulas; 3. Different soils have different “maximum metal permissible values” (criteria), to which the soils’ physical and chemical properties are decisive factors; 4. Given the same conditions, lead has higher concentration without causing an exceedence of the drinking water standard than cadmium.

Key words groundwater, soil quality criteria, lead, cadmium