

沉积物中氧化物结合态镉对芦苇的生物有效性研究： 氧化物种类、结合形式、老化的影响

王赫^{1,2}, 贾永锋^{1*}, 刘利¹, 王淑莹^{1,2}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 沉积物中重金属的生物有效性在很大程度上取决于其赋存形态. 选用沉积物中 2 种典型氢氧化物矿物: 氢氧化铁和氢氧化铝, 以水培法和矿物结合态 Cd 为培养介质, 以芦苇为受试植物, 研究环境中吸附和共沉淀态 Cd 生物有效性差别, 并探究老化过程对生物有效性的影响. 经过 13 d 的培养, 发现 2 种结合形式的 Cd 均可被芦苇富集, 不同处理体系中富集强度不同, 根中富集量为 $9.1 \sim 37.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 地上部分富集量为 $0 \sim 10.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 其中, 结合在 $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$ 矿物上的 Cd 的生物有效性最大, 其次是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和老化的 $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$, 富集量最少的是老化的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的处理. 采用 2 种低分子量有机酸对 Cd 进行解吸实验, Cd 的解吸规律与芦苇对 Cd 的富集规律一致. 因此, 共沉淀处理降低了 Cd 的富集, 矿物的理化性质决定了含铝矿物对 Cd 的结合较差, 老化作用抑制了吸附态 Cd 的富集, 有机酸解吸实验也验证了不同形态 Cd 生物有效性的差异.

关键词: 镉; 氢氧化铁; 氢氧化铝; 老化; 吸附; 共沉淀; 生物有效性

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-3055-05

Bioavailability of Cadmium Associated with Oxides in Sediment: Effects of Species of Mineral, Association Form and Aging on Bioavailability

WANG He^{1,2}, JIA Yong-feng¹, LIU Li¹, WANG Shu-ying^{1,2}

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The bioavailability of heavy metals in sediments is largely controlled by their speciation. Effects of different Cd speciation associated with metal hydroxide on Cd bioavailability were studied. Iron and aluminum hydroxides were chosen as representatives of the oxides commonly present in sediments. In cultivar system, Hoagland solution was used as nutrition supply, and metal hydroxide associated with Cd as the only source of contamination and *Phragmites australis* was induced to study Cd bioaccumulation. After 13 d cultivation, Cd was uptaken and accumulated in *P. australis*, with different bioaccumulation from 9.1 to $37.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in root; and 0 to $10.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in shoot. Hereinto, the *P. australis* cultivated in $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$ medium was found to have accumulated the largest amount of Cd in root, followed by those in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and aged $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$, the lowest root concentration of Cd was observed in the plants cultivated in aged $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Desorption order of Cd by organic acid was consistent with the Cd accumulation in *P. australis*. Thus, coprecipitation treatment decreases the bioavailability of Cd; association of aluminum hydroxide with Cd is poor due to its physicochemical property; aging treatment significantly restrict the accumulation of adsorbed Cd; desorption by organic acid verify the discrepancy in bioavailability of different speciation of Cd.

Key words: cadmium; iron hydroxide; aluminum hydroxide; aging; adsorption; coprecipitation; bioavailability

近年来, 人类活动如采矿、冶炼、化肥农药的不合理使用、“工业三废”大量排放等, 加剧了环境中重金属污染. Cd 具有溶解性、迁移性强, 微量致毒和随食物链富集的特点, 因此近年来 Cd 污染问题得到普遍关注.

水体是重金属的重要汇, 进入水环境中的金属离子主要与水体中的颗粒物结合, 通过离子交换、吸附、共沉淀等物理、化学作用在沉积物中富集, 因此沉积物中的 Cd 浓度远远高于上覆水体^[1]. 由于比表面积较大、具有多微孔结构和丰富的吸附位点, 沉积物中的无定形氢氧化物可与大量的重金属结合, 因此, 金属氢氧化物的种类、结合方式、老化程度等对沉积物

中重金属的行为以及生物有效性有重要影响^[2~5].

吸附和共沉淀是沉积物中金属氢氧化物与重金属结合的主要方式, 也是水环境中重金属污染物截留的重要过程. 特别是氢氧化物表面的一OH等活性基团, 能与金属阳离子形成内层吸附的络合物, 降低上覆水体中重金属浓度. 共沉淀是一种沉淀从溶液中析出时, 引起某些可溶性物质一起沉淀的现象, 主

收稿日期: 2008-11-24; 修订日期: 2009-02-23

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 前期预研项目 (2009CB426301); 国家自然科学基金项目 (40773076); 中国科学院“百人计划”项目

作者简介: 王赫 (1980 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污染生态学及环境化学, E-mail: he.wangworld@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: yongfeng.jia@iae.ac.cn

要包括金属阳离子与新生成的氢氧化物胶体的吸附,金属阳离子进入晶格内部形成固溶体,氢氧化物形成过程中对金属离子的包埋等过程^[6].前人对金属在无定形氢氧化物上的吸附和共沉淀行为的报道主要集中在动力学、热力学、pH、金属之间的竞争、老化等方面^[7~9].研究表明,重金属与氢氧化物的吸附和共沉淀对沉积物中重金属迁移起重要作用.至今,氢氧化物结合形态及其影响因素对金属生物有效性的影响鲜有报道.

在前期研究中,笔者探索了不同类型结晶态铁、铝、锰氧化物吸附的 Cd 对芦苇的生物有效性,本实验将进一步研究无定形铁、铝氧化物吸附和共沉淀的 Cd 对芦苇的生物有效性,同时考察老化过程对有效性的影响,并利用低分子量有机酸(LMWOAs)对经过吸附、共沉淀、老化等不同过程结合的金属进行解吸,考察解吸特性的差异与生物有效性的关系.

1 材料与方法

1.1 供试药品

Cd 储备液浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,用 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)蒸馏水配制.

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KOH (分析纯)用于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的制备.

Hoagland 营养液配方 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 3.57×10^{-4} ; H_3BO_3 2.31×10^{-5} ; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.14×10^{-3} ; KH_2PO_4 9.68×10^{-4} ; KNO_3 2.55×10^{-4} ; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 1.04×10^{-3} ; FeCl_3 6.83×10^{-5} ; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 7.69×10^{-6} ; MoO_3 1×10^{-5} ; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1×10^{-5} ; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1×10^{-5} .

实验中所有容器均经 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸浸泡超过 24 h,蒸馏水清洗 3 遍.

1.2 金属氢氧化物的制备

制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$ 20 g.向容积为 1.5 L 的陶瓷水培罐中加入 75.5 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [或 37.8 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 48.1 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 用营养液溶解至 700 mL,搅拌状态下用 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液缓慢调节至 pH 7.5,稳定 4 h.

1.3 吸附实验

采用批次实验的方法,将上述制备的金属氢氧化物悬浊液(20 g),用 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 调节酸度至 pH 5.5.搅拌状态下滴加 10 mL Cd 储备液($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),定容 1 000 mL,体系吸附量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 固体,悬浊液中金属的总浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,机械搅拌下平衡 24

h,平衡后取 2 mL 上清液过滤($2 \mu\text{m}$ 醋酸纤维素膜),测滤液中金属的残留浓度 $\ll 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.吸附的样品用后缀 ADS 标明.

1.4 共沉淀实验

共沉淀实验是形成氢氧化铁沉淀的同时重金属也一同析出的过程.因此将上述浓度的 Cd 储备液 10 mL 与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合,然后用 KOH 缓慢调节 pH 至 7.5,平衡 4 h.

制备完成的吸附和共沉淀培养基质调节 pH 5.5(与营养液 pH 一致),用于芦苇幼苗的种植.这里所用的“吸附”、“共沉淀”是指实验处理方案,并不能准确代表生成物的性质.共沉淀样品用后缀 CPT 标明.

老化样品是吸附或共沉淀处理后,放置 1 个月,期间轻微摇动.老化样品用前缀 aged 标明.

1.5 水培实验

二年生芦苇幼苗购于北京林洁天禾生态花卉中心.清洗根部,在 10% Hoagland 营养液中暂养 3 周.调节营养液 pH 5.5,以适宜植物生长.

选择长势一致的幼苗(植株高度约 25 cm)移栽于前述培养介质中,在温室中(自然光)培养,每组处理重复 3 次.培养过程中,定期向水培罐中添加营养液,保证植物营养供给.

1.6 重金属含量测定

富集 13 d 以后,将植物样品($n = 3$)用蒸馏水清洗 2 遍,分成根部和地上部两部分,105℃ 杀青 20 min,恒温(80℃)烘干至恒重.烘干的植物样品用 $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (3/1, 体积比)消煮,150℃ 加热 2 h, 210℃ 1 h,然后用 5% HNO_3 溶解、转移、定容.植物各部分 Cd 浓度用原子吸收分光光度法测定,标准物质(桃叶,GBW08501)用于检验整个消煮及测定过程的准确性.

1.7 解吸实验

用低分子量有机酸模拟根际分泌物,考察根际微环境中有机酸对与氢氧化铁(铝)结合的 Cd 解吸程度的差异.氢氧化铁(铝)吸附和共沉淀实验同上,平衡 24 h,加入 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸和苹果酸(加入前用 NaOH 调节 pH 5.5)置于摇床(25℃, 180 r/min)进行解吸动力学实验,支持电解质为 Hoagland 营养液,固液比为 1:100 (g/mL),反应期间保持 pH 5.5.反应过程中用注射器取样(2 mL),用 $2 \mu\text{m}$ 醋酸纤维素膜过滤,原子吸收分光光度法测定滤液中 Cd 浓度.取样时间设置为如下 9 个点,即:15、85、185、265、385、505、655、1 440、1 590 min,重复 3 次.

2 结果与分析

2.1 芦苇对 Cd 的富集

不同处理条件下, 芦苇对 Cd 的富集差异体现了不同矿物种类、结合形式、老化效应对生物有效性的影响. 结合在 $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$ 矿物上的 Cd 的生物有效性最大, 其次是 $\text{Cd-Fe}(\text{OH})_3$ 和老化的 $\text{Cd-Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$, 富集量最少的是老化 $\text{Cd-Fe}(\text{OH})_3$ 的处理, 即 Cd 在芦苇根中的富集遵循以下规律: $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3 \text{ ADS} > \text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3 \text{ CPT} > \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ ADS} > \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ CPT} > \text{agedFe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3 \text{ CPT} > \text{agedFe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3 \text{ ADS} > \text{agedFe}(\text{OH})_3 \text{ ADS} > \text{agedFe}(\text{OH})_3 \text{ CPT}$ (图 1). 吸附和共沉淀处理对 Cd 的生物富集产生显著影响, 除老化的 $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$ 体系中吸附态的 Cd 含量略低于共沉淀外 ($p > 0.05$), 其他体系中芦苇对吸附态 Cd 的富集量较大, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$ 体系中吸附态 Cd 在根中的含量极显著的高于共沉淀态 ($p < 0.001$); $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$ 体系中吸附态 Cd 在茎中的含量显著高于共沉淀态 ($p < 0.05$). 结合在新鲜制备氢氧化物上的 Cd 生物有效性大于老化处理的矿物. 另外, Cd 在芦苇根中的富集量 ($9.1 \sim 37.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 大于地上部 ($0 \sim 10.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

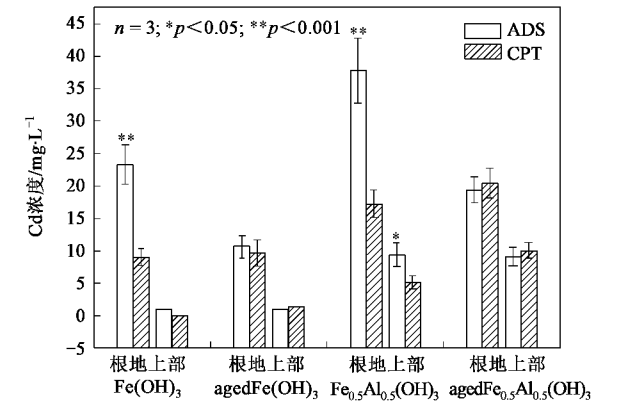


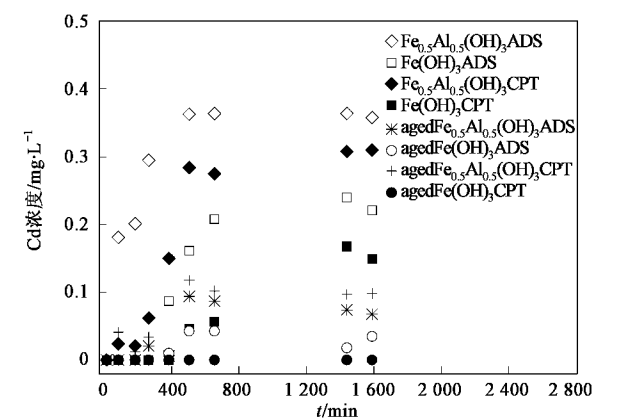
图 1 芦苇根部和地上部 Cd 含量

Fig. 1 Cd concentrations in root and aboveground part of *P. australis*

2.2 有机酸对不同形态 Cd 的解吸研究

由图 2、3 可知, 结合在不同矿物上 Cd 的解吸量随反应时间延长而增加, 2 种有机酸对 Cd 的解吸分别在 500 min (苹果酸) 和 800 min (柠檬酸) 达到饱和. 有机酸对不同处理 Cd 的解吸量不同, 即: 吸附态 $>$ 共沉淀态; 新鲜制备 $>$ 老化处理; $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$ 体系 $>$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 体系. 有机酸种类对

解吸产生很大影响, 柠檬酸的解吸量大于苹果酸, 2 种有机酸电离分别具有 2、3 个羧基, 羧基越多, Cd 的解吸量越大.



有机酸浓度 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 5.5, $n = 3$, 下同

图 2 苹果酸对 Cd 的解吸

Fig. 2 Desorption of Cd associated with different hydroxides by malic acid

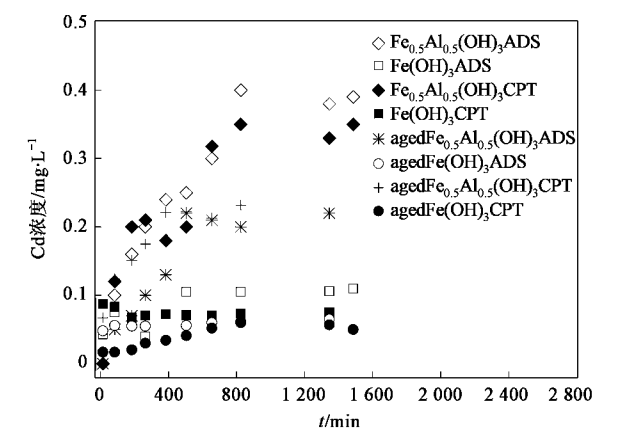


图 3 柠檬酸对 Cd 的解吸

Fig. 3 Desorption of Cd associated with different hydroxides by citric acid

3 讨论

沉积物中的重金属由于无机及有机胶体对阳离子的吸附、配位体交换、络合等作用与沉积物中的不同组分结合, 因此, 重金属的生物有效性与其赋存形态密切相关. 以往研究生物有效性的方法多是利用不同结合形态金属理化性质的差异, 采用化学提取剂抽提沉积物的不同组分, 推测金属的有效性. 这种方法所得金属形态仍是混合物, 不能从分子水平上确定重金属的生物有效态. 本研究以 Hoagland 营养液作为营养物质的供给, 矿物结合态的 Cd 为唯一污染物来源, 用植物体各部分 Cd 的富集量直接评价其生物有效性, 简化了复杂的沉积物体系. 自然水体或

沉积物中,重金属的来源、污染过程、沉积物的理化性质、以及金属在沉积物中停留时间等因素影响金属在环境中的迁移、分配和生物有效性。

3.1 氧化物种类对 Cd 生物有效性的影响

沉积物中金属氧化物的种类是影响 Cd 在水体-沉积物体系中迁移、释放以及生物有效性的重要因素。Cd 等二价金属元素以内层结合方式与金属氧化物上的羟基形成相对稳定的络合物^[10~13],因此,金属的结合强度和稳定性由铁、铝氧化物的理化性质决定。首先,矿物的比表面积是判断其吸附能力的一个重要因素。金属与矿物表面吸附位点的结合是一个动态过程,金属首先与低能量位点结合,这些结合较强,不容易解吸;当这些位点饱和以后金属才与那些高能量位点,这些结合的稳定性较差,容易解吸。虽然本研究中吸附位点未达到饱和,但是比表面积较大的铁矿物表面相应的低能量位点较多,结合强度和稳定性比铝矿物大^[14~16]。其次,矿物表面等电点 pH_{zpc} 也与重金属的结合相关,当环境中 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时,矿物表面带负电,增加了金属阳离子的静电引力。铁矿物(硝酸盐, $\text{pH} 7 \sim 8$)和铝矿物(硝酸盐, $\text{pH} 9.0 \sim 9.5$)的 pH_{zpc} 不同^[15~17],本研究中体系 $\text{pH} 5.5 \sim 6.4$,低于铁、铝矿物的 pH_{zpc} ,且与含铁矿物 pH_{zpc} 较接近,因此铁矿物对 Cd(阳离子)的排斥较小,吸附能力强于含铝矿物^[17]。植物富集实验显示, $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{OH})_3$ 培养介质中 Cd 的生物有效性大于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 结合体系(图 1),这是 Cd 与不同矿物结合能力差异的体现,说明与不同矿物结合的 Cd 的生物有效性确实存在差异,即与矿物结合能力越强,重金属的生物有效性越低。

3.2 氧化物与 Cd 的结合方式对生物有效性的影响

吸附和共沉淀是金属在环境中主要的存在形式,控制着金属的环境行为。在氢氧化铁(铝)培养介质中,吸附态金属的生物有效性较高,根中吸附态 Cd 含量约是共沉淀态的 2 倍(图 1)。与吸附作用相比,共沉淀能增加氧化物的比表面积和结合位点,因此降低金属的迁移性和生物有效性。前人研究表明,金属与氢氧化物共沉淀对金属去除的增加是因为增大氢氧化物的比表面积,如果吸附作用达到与共沉淀相似的金属去除效率,比表面积需要增加 10 倍^[6]。其他学者认为共沉淀的结合位点密度较大,而且共沉淀反应的平衡常数是吸附的 2 倍^[11]。另外,由于金属储备液与硝酸铁溶液在共沉淀反应前经过充分混合,因此在沉淀形成的过程中会形成固溶体,

金属离子被包埋在水合氧化物晶格内部。有研究显示, Cd^{2+} 、 Cu^{2+} ^[18] 和 Ni^{2+} ^[19] 在形成共沉淀过程中能代替铁(铝)氧化物结构中的铁(铝)离子,被其他杂质离子替代的氧化物更加稳定,结合在其中的金属离子不易溶解或溶解较慢^[20]。现代光谱学证实了在 Cd^{2+} 与针铁矿共沉淀的过程中,生成了 $\alpha(\text{Cd}_{0.005}\text{Fe}_{0.995})\text{OOH}$ ^[10, 21]。在解吸动力学实验中,吸附态的 Cd 的解吸量也大于共沉淀态(图 2、图 3),说明以共沉淀形式结合的 Cd 的稳定性较高,不易解吸。

3.3 老化对 Cd 生物有效性的影响

Cd 的生物有效性除了与其赋存形态有关,还与老化过程密切相关。老化是污染物在环境中必然经历的过程,随着老化时间的延长,污染物的赋存形态或其化学特征会发生相应的改变,因此老化是控制 Cd 环境行为及其生物有效性的又一重要因素。吸附体系经老化 1 个月处理, Cd 在根中的浓度显著降低(图 1),这可能是由于吸附在氢氧化物表面的 Cd 通过扩散作用进入无定形氢氧化物矿物,与内部吸附位点结合导致有效性下降^[12]。Ainsworth 等^[20]研究发现,经过老化过程,吸附在无定形氢氧化铁表面的 Cd 和 Co 进入到新生成的针铁矿内部。然而,另有证据显示,老化造成的金属吸附增加是由矿物吸附表面的化学性质的改变而不是金属向矿物内部扩散的结果^[7, 22, 23]。芦苇是重要的修复植物,大量建植在人工湿地生态系统中,用于处理工业废水、废渣。沉积物中,由于污染物的来源和形成过程的差异造成其在沉积物中的老化时间不同,从而影响生物有效性。因此,研究老化过程对金属生物有效性特别是对芦苇吸收特征的影响,具有重要的现实意义。从本研究结果可知,老化过程降低了芦苇对吸附态 Cd 的富集,有利于污染物在沉积物体系中的固定。

3.4 有机酸对不同形态 Cd 的解吸对其生物有效性的影响

环境中金属污染物大都与土壤或沉积物中的无机或有机颗粒物结合,极少以可溶态存在,被生物吸收、富集产生有效性需要污染物的解吸或溶解过程。由于矿物种类、金属结合方式、老化时间的不同,在有机酸作用下 Cd 的解吸行为也不同,进而可能引起生物有效性的差异。苹果酸、柠檬酸是植物根际分泌物的主要成分,对 Cd 的解吸规律与芦苇对 Cd 吸收规律表现出明显的一致性,说明不同矿物体系结合的 Cd 由于结合强度和稳定性的不同,在根系分泌物作用下的解吸也不同,因此造成生物有效性差异。有机酸对吸附态 Cd 的解吸量大于共沉淀,可能是进入

氢氧化铁(铝)结构内部的 Cd 无法被有机酸解吸。同时,老化处理的 Cd 解吸小于新鲜制备的体系,进一步证明经老化处理可能有利于重金属污染物在沉积物中的固定。

环境中低分子量有机酸通过自身电离产生的羧基与金属离子形成 5 或 6 元环结构^[25],因此造成 Cd 从矿物解吸。柠檬酸的解吸量大于苹果酸可能是由于每摩尔柠檬酸提供的羧基较多。同时,有机酸电离常数也是影响解吸效率的重要因素,苹果酸和柠檬酸的 $\log K$ 分别为 5.40 和 7.98^[24],有机酸与金属的络合容量与 $\log K$ 成正比,有机酸与金属络合越稳定,金属解吸越多。因此,在本研究中柠檬酸的解吸量较大。

4 结论

(1) 沉积物中 Cd 的生物有效性很大程度上受其赋存形态的影响。富集实验结果表明,芦苇对吸附态的 Cd 吸收较多,老化处理使吸附态 Cd 的有效性明显降低。由于铁、铝矿物的比表面积、等电点等因素的差异,Cd 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 结合的强度和稳定性较强,造成其生物有效性较低。用低分子量的有机酸模拟植物根际分泌物,考察和验证富集实验,结果显示:不同矿物中 Cd 的解吸规律与芦苇对 Cd 的吸收规律相吻合。

(2) 环境中影响重金属生物有效性的因素很多,如: pH、金属之间的竞争、老化时间、吸附、共沉淀等,与矿物结合的 Cd 在水体-沉积物界面迁移,释放是 Cd 被植物吸收转变为“有效态”的重要原因。因此,加强对颗粒态 Cd 在环境中的迁移性及生物有效性研究十分必要。

参考文献:

- [1] Martin J M, Nirel P, Thomas A J. Sequential extraction techniques: Promises and problems [J]. *Mar Chem*, 1987, **22**: 313-341.
- [2] Algan O, Balkis N, Cagatay M N, *et al.* The sources of metal contents in the shelf sediments from the Marmara Sea, Turkey [J]. *Environ Geol*, 2004, **46**: 932-950.
- [3] Alomary A A, Belhadj S. Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure [J]. *Environ Monit Assess*, 2007, **135**: 265-280.
- [4] Dong D M, Liu L, Hua X Y, *et al.* Comparison of lead, cadmium, copper and cobalt adsorption onto metal oxides and organic materials in natural surface coatings [J]. *Microchem J*, 2007, **85**: 270-275.
- [5] Majewska M, Kurek E, Rogalski J. Microbially mediated cadmium sorption/desorption processes in soil amended with sewage sludge [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**: 724-730.
- [6] Karthikeyan K G, Elliott H A, Cannon F S. Adsorption and coprecipitation of copper with the hydrous oxides of iron and

- aluminum [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 2721-2725.
- [7] Martínez C E, McBride M B. Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**: 743-748.
- [8] Trivedi P, Dyer J A, Sparks D L. Lead Sorption onto Ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 908-914.
- [9] Xu Y, Boonfueng T, Axe L, *et al.* Surface complexation of $\text{Pb}(\text{II})$ on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2006, **299**: 28-40.
- [10] Spadini L, Manceau A, Schindler P W, *et al.* Structure and stability of Cd^{2+} surface complexes on ferric oxides. 1. Results from EXAFS spectroscopy [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1994, **168**: 73-86.
- [11] Waychunas G A, Davis J A, Jutson J A, *et al.* Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH : Reevaluation of EXAFS results and topological factors in prediction sorbate geometry and evidence for monodentate complexes [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, **59**: 3655-3661.
- [12] Trivedi P, Axe L, Dyer J A. Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems [J]. *Colloids Surface A*, 2001, **191**: 107-121.
- [13] Leslie L J, Glover II, Eick M J, *et al.* Desorption Kinetics of Cadmium²⁺ and Lead²⁺ from Goethite: Influence of Time and Organic Acids [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, **66**: 797-804.
- [14] Meng X, Letterman R D. Modeling ion adsorption on aluminum hydroxide modified silica [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, **27**: 1924-1929.
- [15] Potter H A B, Yong R N. Influence of iron aluminum ratio on the retention of lead and copper by amorphous iron-aluminium oxides [J]. *Appl Clay Sci*, 1999, **14**: 1-26.
- [16] McCarty L S, Mackay D. Enhancing ecotoxicological modeling and assessment, body residues and modes of action [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, **27**: 1719-1728.
- [17] Manceau A, Schlegel M L, Musso M, *et al.* Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, **64**: 3643-3661.
- [18] Trolard F, Tardy Y. Stabilities of gibbsite boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, **51**: 945-957.
- [19] Davranche M, Bollinger J C. Release of metals from iron oxyhydroxides under reductive conditions: effect of metal/solid Interactions [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2000, **232**: 165-173.
- [20] Ainsworth C C, Pilon J L, Gassman P L, *et al.* Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1994, **58**: 1615-1623.
- [21] Fendorf S E, Li G, Gunter M E. Micromorphologies and stabilities of chromium (III) surface precipitates elucidated by scanning force microscopy [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1996, **60**: 99-106.
- [22] Scheidegger A M, Lamble G M, Sparks D L. Investigation of Ni sorption on pyrophyllite: an XAFS study [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**: 548-554.
- [23] Qin F, Shan X Q, Wei B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**: 253-263.
- [24] Xu R K, Ji G L, Jiang X. Effect of low-molecular-weight organic acids on aluminum release from kaolinite [J]. *Acta Pedol Sin*, 2002, **39**: 333-340.