

中国农业大学

---

硕士学位论文

---

北京地区污水灌溉农田若干特征研究

---

姓名：杨华锋

---

申请学位级别：硕士

---

专业：农业水土工程

---

指导教师：冯绍元

---

20050601

## 摘 要

北京地区污水灌溉农田大体可分为：起步、快速、稳定、萎缩 4 个阶段。污灌农田经历了从西郊—西北郊—北郊—南郊—东南郊的迁移过程。面积从西郊最初的 666.7hm<sup>2</sup>，发展到上世纪八十年代末最高峰的 8 万 hm<sup>2</sup>，再到目前的约 2.7 万 hm<sup>2</sup>。污灌农田萎缩的原因主要是：第一，北京市原有的土地利用结构发生了巨大的变化，污灌农田被占为它用。第二，为了保护环境，原本污灌农田近 5 年来都逐步改为地下水灌溉。第三，种植结构发生变化，原有农田被改为菜地。

北京市农林科学研究院试验田砂质壤土和大兴区北野厂粘壤土对 Cd<sup>2+</sup>吸附量随 Cd<sup>2+</sup>浓度增大而增大，但吸附率却减小。本次实验中，影响土壤对 Cd<sup>2+</sup>吸附的主要因素是土壤有机质的含量、粘粒含量、温度及土壤 Cd<sup>2+</sup>本底值。增加土壤有机质和粘粒含量都能增强土壤对 Cd<sup>2+</sup>吸附量；当 Cd<sup>2+</sup>浓度较低时，土壤 Cd<sup>2+</sup>本底值越低，其吸附能力越强。此外，砂质壤土吸附 Cd<sup>2+</sup>时呈现吸热过程，而粘壤土吸附 Cd<sup>2+</sup>时呈现放热过程。

温度分别为 25℃和 5℃时，当 Cd<sup>2+</sup>浓度较低时（0.1~10mg/L）两种土壤的吸附等温线符合 Henry 模式；当 Cd<sup>2+</sup>浓度较高时（50~900mg/L）能用 Langmuir 模式较好的描述；当 Cd<sup>2+</sup>为全系列浓度（0.1~900mg/L）亦能用 Langmuir 模式描述，并且由此推算出两种土壤的最大镉吸附量都为 5000mg/kg。

石景山衙门口地区污灌农田土壤 Cd<sup>2+</sup>释放过程是个动态可逆衰减过程：0~4h 是一个相对快速的释放过程，6~24h 时释放速率减小，释放 Cd<sup>2+</sup>溶液浓度峰值亦减小。Cd<sup>2+</sup>释放第一阶段动力学过程，可用 Elovich 方程较好地描述；Cd<sup>2+</sup>释放第二阶段动力学过程，符合分数幂函数方程。同时，酸碱环境变化，能强烈地影响土壤 Cd<sup>2+</sup>释放。

关键词：北京，污水灌溉农田，镉，吸附，释放

## Abstract

The sewage irrigation development in Beijing region can be divided in 4 periods: beginning, increasing rapidly, stabilization, decreasing. The location of sewage water irrigating farmland had a west-northwest-north-south-southeast shift progress. The initial area was only more than 666.7hm<sup>2</sup> in the west suburb, then it was increased to its maximum 80,000hm<sup>2</sup> in the late of 1980s, and now it sharply reduced to about 2.7,000 hm<sup>2</sup> as for the following main reasons: First, Beijing's land-use construction has changed greatly, the sewage irrigation farmland was occupied. Secondly, In order to protect environment, the farmland quondamly irrigated with sewage water has used groundwater in recently 5 years. Finally, the planting systems was also transferred, the crop farmlands change into vegetable fields.

The sandy loamy soil were from the experimental plots of Beijing Academy Agriculture and Forestry Sciences and the clay loam soil were from Beijing Dixing Beiyechang region, the adsorption capacity of the two soils onto Cadmium increased with increasing Cadmium concentration, but the adsorption rate decreased gradually. For this experiments, the influencing factors of adsorption included the organic matter content of soil, the clay content of soil, temperature and the soil original Cadmium content. Adding the organic matter to the soil could enhance the soil adsorption capability, the same to the clay content. When the Cadmium concentration was in a relatively range, the less of the soil original Cadmium content, the more of the soil adsorption capability. In addition, the Cadmium adsorption processes of the sandy loamy soil was endothermic, however the clay loamy soil's was exothermic.

At 25°C and 5°C, when the Cadmium concentration ranged from 0.1~10 mg L<sup>-1</sup>, Henry formula could describe the Cadmium adsorption processes well, when the Cadmium concentration ranged from 50~900mg L<sup>-1</sup>, Langmuir formula could do it well. When the Cadmium concentration ranged from 0.1~900mg L<sup>-1</sup>, Langmuir formula could also work well, what's more, the Cadmium maximum adsorption capacity could be calculated, it is 5000mg kg<sup>-1</sup>.

The soil, which was from the Beijing Shijingshan Yamenkou region, Cadmium releasing was a dynamic reversible process. 0~4h was a fast release process, 6~24h was a relatively slow one. The second release process Cadmium concentration's peak value was also smaller than the first one. The first release kinetic process could be described by Elvoich equation. The modified Freundlich equation was suit to the second release process. Additionally, the acid-base environment could effect the soil Cadmium release intensively.

**Key words:** Beijing, Sewage irrigation farmland, Cadmium, adsorption, release

本文的研究得到了下列项目（基金）的资助：

（1）国家重点基础研究发展规划项目（973 计划）“首都北京及周边地区大气、水、土环境污染机理与调控原理”（项目编号：G1999045700）

（2）中国—以色列国际农业研究基金项目“持续农业与环境的污水最优利用研究”（项目编号：SIARF2001-05）

（3）北京市科委资助“再生水灌溉对农作物的影响”

## 独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下(或我个人……)进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得中国农业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名: 杨华锋

时间: 2005 年 6 月 22 日

## 关于论文使用授权的说明

本人完全了解中国农业大学有关保留、使用学位论文的规定,即:学校有权保留送交论文的复印件和磁盘,允许论文被查阅和借阅;学校可以用不同方式在不同媒体上发表、传播学位论文的全部或部分内容,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后应遵守此协议)

研究生签名: 杨华锋

时间: 2005 年 6 月 22 日

导师签名:



时间: 2005 年 6 月 22 日

## 第一章 绪论

### 1.1 本项研究的目的和意义

水是人类生产、生活及生命生存不可替代的自然资源和环境要素,也是支撑国民经济健康发展的物质基础。我国人口众多,是世界上人均水资源量最贫乏 13 个国家之一,人均水资源占有量仅为  $2300\text{m}^3$ ,只有世界人均水平的  $1/4$ ,居世界第 109 位;每公顷平均水资源占有量  $2.7\text{万 m}^3$ ,只有世界平均水平的  $2/3$ <sup>[1]</sup>。受季风气候和自然条件影响,水资源时空分布极不均衡。南方水多,北方水少。黄淮海地区人均水资源量仅  $457\text{m}^3$ ,低于国际公认的  $500\text{m}^3$  极度缺水警戒线,是世界上严重缺水的地区之一。近 20 年来,受气候变化和人类活动的影响,我国北方地区水资源量进一步减少。黄河、淮河、海河和辽河流域水资源总量减少 12%,年径流量减少 17%。其中海河流域水资源总量减少 25%,年径流量减少 41%。水资源短缺已经成为我国,尤其是北方地区经济社会发展的重要制约因素<sup>[2]</sup>。按现状用水量统计,全国中等干旱年缺水 358 亿  $\text{m}^3$ ,其中农业灌溉缺水 300 亿  $\text{m}^3$ 。我国有效灌溉面积从 1990 年的 0.47 亿  $\text{hm}^2$  增长到 2003 年的 0.56 亿  $\text{hm}^2$  (《2003 年水利统计公报》),已经成为世界第一灌溉大国。以灌溉为主的农业用水量占全国总用水量的 70% 以上。

然而,我国废污水排放量呈增长趋势,2003 年全国废污水排放总量达 680 亿 t 其中工业废水占  $2/3$ ,城镇生活污水占  $1/3$ ,比 1980 年增加了 2 倍多<sup>[2]</sup>。由于我国总体水资源不足,随着国民经济的快速发展和人民生活水平的提高,灌溉用水不断被工业和城市生活用水所挤占,农业生产缺水日趋严重,特别是我国北方地区,由于水资源的开发利用几乎达到了临界状态,城市郊区农业灌溉用水的不足在一定程度上可以通过污水(再生水)灌溉得以缓解。与此同时,我国每年约有  $1/3$  的工业废水和  $2/3$  的生活污水未经处理直接排入水体中,还有大量的未达标处理的废水被偷排、漏排,农业生产中化肥和农药大量使用,污染长期累积,使水土环境日趋恶化<sup>[2]</sup>。

世界各地,特别是干旱和季节性干旱地区,城市污水广泛用于农业灌溉,据估计,目前约有  $1/10$  的人口食用利用污水灌溉的农产品<sup>[3]</sup>。由此可见,污水灌溉的实践在世界范围内非常普遍。我国污水灌溉面积已从 1963 年的 4.2 万  $\text{hm}^2$  发展到 1998 年的 362 万  $\text{hm}^2$ ,约占全国总灌溉面积的 7.3%。从地域分布上,约占全国污水灌溉面积 85% 的污水灌溉农田主要集中在北方水资源严重短缺的海、辽、黄、淮四大流域。大型污灌区主要分布在我国北方大中城市的近郊区,如北京污水灌溉区、天津武宝宁污水灌溉区、辽宁沈抚污水灌溉区、山西黎明污水灌溉区和新疆石河子污水灌溉区<sup>[4]</sup>。

污水灌溉的效益主要体现在 3 个方面:宝贵的水资源、难得的肥源和净化水质。有研究表明,污灌不仅能提高土壤肥力(养分、有机质和物理性质),还能增加早春(春季)农田的土壤含水率和促进早春土地温度回升,这些对作物生长和增产效果明显,所以在一段时间内我国污水灌溉农田面积逐年增加<sup>[5]</sup>。

但是随着时间推移,污水灌溉同时也带来很严重的环境问题,重金属 As、Cd、Hg、Pb 是污水的主要组分之一,它们对作物、土壤和地下水都有潜在的威胁。一直以来污水灌溉对环境的影响,特别是污水灌溉中的重金属对作物、土壤和地下水的研究受到研究人员的广泛关注。污水中的重金属会使细胞质膜的组成和完整性遭到破坏,阻碍水分输送,使根部供水和蒸腾作用受到抑制。重金属还会危害植物根系,使植物生理代谢失调,吸收能力减弱,种子萌发受到影响。重金属进入植物体内会与 Mg 结合,抑制蛋白质的合成<sup>[6]</sup>。例如,随着年限的增长污灌区水稻出现叶片脱黄,后期贪青,根系发育不正常,籽粒无光泽、色暗,蔬菜变味,不易保存等现象。污灌对于土壤和地下水同样有不利的影响。

镉是主要的污染重金属元素之一,是微量重金属中毒性较大者之一,对人和动物是一种积累性剧毒元素。镉类化合物可通过水到土壤至粮食,或水转移到水生生物进入人体,在日本确认“骨痛病”是镉中毒引起的。据报道,1992 年全国有不少地区已经发展到生产“镉米”的程度,每年生产的“镉米”多达数亿公斤。目前我国受镉、砷、铬、铅等重金属污染的耕地面积近 2000 万  $\text{hm}^2$ ,约占总耕地面积的 1/5<sup>[7]</sup>。污水灌溉等废弃物对农田已造成大面积的土壤污染。如沈阳张士灌区使用污水灌溉 20 多年后,污染耕地超过 2500 $\text{hm}^2$ ,造成了严重的镉污染,稻田含镉 5~7 $\text{mg}/\text{kg}$ <sup>[8]</sup>。上世纪 80 年代中期对北京某污灌区进行的抽样调查表明,大约 60%的土壤和 36%的糙米存在污染问题<sup>[7]</sup>。据研究,人体中镉的累积主要来自于食物链,而食品生产与土壤有着十分密切的关系。作物吸收镉的量取决于土壤溶液中镉的浓度。由于镉在土壤中经常以离子态存在,易于植物吸收而通过食物链(如镉米)危及人体和动物的健康,镉污染已引起土壤学、生态学、环境科学、卫生学、预防医学等诸多学科的重视。

北京市自解放初期就开始利用污水灌溉农田,到 2000 年为止,北京市的污水灌溉面积约为 8 万  $\text{hm}^2$ 。年污水灌溉量约 2.2 亿  $\text{m}^3$ ,占全市污水排放量的 27%。约占全市污水灌溉总面积 87%的污水灌溉农田主要分布于通州区、大兴区和朝阳区<sup>[4]</sup>。经过近半个世纪的污水灌溉,北京地区污灌农田表层土壤重金属元素中有明显的累积现象。据《北京西郊环境质量评价研究》报道<sup>[10]</sup>,在自上世纪 50 年代开始污水灌溉的一些地区表层土壤,重金属镉元素含量已达 0.4~0.8 $\text{mg}/\text{kg}$ ,为当地本底值 0.08 $\text{mg}/\text{kg}$  的 10 倍。根据 1999 年监测结果分析显示,北京东南郊通惠河、凉水河灌区土壤中重金属 Zn、Cd、Hg 的含量较 20 世纪 70 年代末期有明显增加,其中凉水河灌区土壤中 Hg、Cd 的含量平均为 0.552 $\text{mg}/\text{kg}$  和 0.187 $\text{mg}/\text{kg}$ ,为 70 年代末期含量的 2.35 倍和 2.71 倍<sup>[10]</sup>。北京近郊蔬菜也遭受到一定程度的污染,朝阳区和丰台区大白菜、黄瓜、芹菜、番茄等蔬菜的铅、镉、汞、砷的超标率为 10-20%。1998 年,对北京四大蔬菜批发市场调查时发现,土豆、大白菜、洋白菜等 10 种蔬菜重金属明显超标,叶菜类蔬菜的硝酸盐含量超过世界卫生组织标准 1-3 倍。北京居民每日从蔬菜中摄取的是世界卫生组织所规定的日摄取量的 120%。

更值得注意的是,重金属在土壤中积累以后既不容易被分解又不易被排除,在污染程度较轻时,不为人们重视。一旦造成危害,就难以治理。北京地区是我国北方主要的污水灌溉区之一,开展污水灌溉的时间也较长,由于污水灌溉导致的环境问题越来越为政府和科学工作者的重视。随着城市规模的日益扩大,人口的持续增长,污水排放量进一步增加,污水资源利用对环境影响将是科研工作一个热点。因此,调查分析北京地区污水灌溉及污水灌溉农田发展过程,研究重金属在典型污灌区土壤中的吸附与释放机理,定量刻划出重金属在土壤中的吸附过程以及释放的

动力学过程, 对于农业的可持续发展和水土环境的有效保护具有重要的理论和实践意义。

## 1.2 国内外研究现状

### 1.2.1 国内外污水灌溉农田的发展

国外污水灌溉有悠久的历史。污水灌溉在世界历史中的发展大致经历了发展、停滞和再发展 3 个阶段。目前, 污水灌溉比较发达的有以色列、澳大利亚和美国等国家<sup>[17]</sup>。早在古希腊时代就利用污水灌溉作物, 大规模的污水灌溉始于 19 世纪后期。人们兴建了很多专门的污灌区, 用于污水处置, 防止河流污染。那时, 由于理论不成熟和缺乏经验, 大部分这类污水灌区都不尽合理、管理不善或运行机制不健全, 所以截止 20 世纪 40 年代, 已经所剩无几。20 世纪 40 年代中期, 污水资源灌溉回用问题又重新得到重视, 特别是在干旱半干旱缺水地区。由于水资源匮乏问题日渐突出。这一时期, 人们利用污水资源灌溉农田的主要目的是资源利用, 而健康和卫生问题是人们关心主要问题<sup>[12]</sup>。

从地域范围看, 污水灌溉的实践遍及世界上大多数地区。至 16 世纪中叶, 西欧各国相继利用污水灌溉农田。前苏联于 1943 年成立“中央污水农业利用科学研究所”, 1970 年发展成为分布全国的 15 个从事污水科学利用研究指挥中心。据报道<sup>[12]</sup>, 前苏联是世界上污水灌溉面积最大的国家, 约 150 万  $\text{hm}^2$  以上, 每年利用污水约 60 亿 t, 相当于全年污水总量 1640 亿 t 的 3.6%。另据报道, 前苏联上世纪 70 年代末已有 50% 的污水用于农田灌溉, 计划 80 年代将全部城市污水灌入农田, 污灌面积达到 750 万  $\text{hm}^2$ 。美国 1800 年开始广泛应用污水灌溉, 1870 建立专门污灌农场。到 19 世纪末, 美国已有 10 多处污水灌溉农田, 但废水灌溉农田的规模一直处于停滞状态。废水处理用于农田灌溉的研究在近 30 年内又得到重视, 特别是雨量稀少的西部和佛罗里达州。在 1975 年, 美国已有 470 个废水回收工程用于灌溉, 用于灌溉的总废水量为 159 万  $\text{m}^3/\text{d}$ <sup>[59]</sup>。目前, 美国 50 个州中有 45 个州开展了污水回用于农业的工作, 尤其是西部半干旱区和干旱区发展较快。全国城市污水再生回用总量约为  $9.4 \times 10^8 \text{m}^3/\text{a}$ , 其中 60% 用于灌溉。澳大利亚 1893 年开始利用污水灌溉牧场等, 建于 1897 年的 Werribee 污水灌区, 用于澳大利亚墨尔本的污水处理, 该污水灌区灌溉面积约 1 万  $\text{hm}^2$ , 目前仍在正常运行。19 世纪末随着城市人口的增长, 城市土地紧张以及公共卫生等原因, 对污水灌溉进行人工处理进行研究和开发, 污水灌溉一度萧条, 各国大力兴建污水处理场, 进行高度集中的人工处理。与前苏联、美国和澳大利亚相比, 以色列污水灌溉的历史相对较短, 最早始于 20 世纪四五十年代的一些集体农庄——基布兹 (Kibbutz)。直到 20 世纪 70 年代, 全国的污水利用量仅为 0.4 亿  $\text{m}^3$ , 占灌溉总水量的比例约为 3%。20 世纪 70 年代开始, 缺水问题的加剧和环境保护意识的增强, 促使以色列开始重视污水处理和利用问题。1971 年以色列议会通过对水法的修正案, 加强了对水资源保护的内容<sup>[60]</sup>。1972 年制定了国家污水再利用工程计划, 目前全国建有 200 多个污水回用工程, 其中污水利用率已达 70%, 其中 2/3 用于灌溉, 灌溉用污水水量占总灌溉水量的 1/5<sup>[59]</sup>; 据报道, 原民主德国污灌面积在 6 万  $\text{hm}^2$  以上, 印度、墨西哥等国也在大力发展污水灌溉。目前欧美各国污水灌溉主要用于园林地、牧草、饲料作物, 也有用于果树、棉花、甜菜等作物, 而对粮食作物和蔬菜应用污灌较少。

到目前为止, 我国污水灌溉发展大体划分为 4 个时期:



1. 1957年以前的自发灌溉时期。自古以来,我国就有利用粪水灌溉田地的习惯。从上世纪四十年代起,抚顺、北京等地开始利用生活污水和工业废水混合污水灌溉农田。
2. 1957年至1972年的迅速发展时期。1957年,当时的建工部联合农业部和卫生部把污水灌溉列入国家科研计划,从此大规模兴建灌溉工程,污水灌溉得到了迅速发展。全国污水灌溉的面积1957年1.15万 $\text{hm}^2$ ,1963年为4.2万 $\text{hm}^2$ ,1972年达到9.33万 $\text{hm}^2$ 。
3. 1972年至1995年的积极慎重发展时期。1972年农林部联合国家建委在石家庄召开了全国污水灌溉会议,制定了“积极慎重”发展污水灌溉的方针,并拟定了污水灌溉暂行水质标准,从此,中国的污水灌溉进入了一个注意环境保护的崭新阶段。在“积极慎重”方针指导下,我国的污水灌溉面积在稳步发展,1976年为18万 $\text{hm}^2$ ,1980年为33.3万 $\text{hm}^2$ ,1981年为66.7万 $\text{hm}^2$ ,据1982年农业部环境办公室统计,全国污水灌溉面积为140万 $\text{hm}^2$ 。其中,天津市已达14.9万 $\text{hm}^2$ ,居全国各大城市第1位;北京市为8.9万 $\text{hm}^2$ ,居第2位。西安、石家庄、太原、济南、沈阳等城市,都是全国著名的污灌区。另据全国第2次污灌区环境质量状况普查统计(1995),我国利用污水灌溉的农田面积约为361.84万 $\text{hm}^2$ ,占我国总灌溉面积的7.33%。该面积比20世纪80年代初的第一次污灌普查是的140万 $\text{hm}^2$ 增加了1.6倍<sup>[12]</sup>。
4. 1995年至今为污灌农田的萎缩期。一方面,随着社会经济和城市建设的发展,原有的土地利用结构发生了巨大的变化,污灌农田被工业用地占用,污灌农田逐渐萎缩。另一方面,由于污水灌溉对土壤、地下水环境有一定的影响,特别是重金属污染。通过食物链进而影响人类的身体健康。所以,许多原本采用污水灌溉的农田改用地下水灌溉,这也使得污灌农田面积萎缩。

从污水农业利用特点考虑,我国污水灌溉可划分为3类:(1)北方水肥并重污灌区:沿大兴安岭西侧,内蒙古高原东部和南部边缘,黄土高原西部边缘至祁连山东缘,这条线以东以南,秦岭、淮河以北地区为北方水肥并重污灌区,污灌面积达76.2万 $\text{hm}^2$ ,占全国污灌面积的86.6%,是全国污灌面积最集中的地区;(2)南方重肥污灌区:秦岭、淮河以南,青藏高原以东,为南方重肥污灌区,污灌面积为9.27万 $\text{hm}^2$ ,占全国污灌面积的10.5%。(3)西北重水源污灌区:在北方水肥并重污灌类型以西、青藏高原以北的广大地区为西北重水源污灌区,污灌面积为2.59万 $\text{hm}^2$ ,占全国污灌面积的2.94%<sup>[12]</sup>。

### 1.2.2 污水灌溉农田的调查研究

污水灌溉有着悠久的历史,人们对污水灌溉也开展了大量的调查研究工作。我国农牧渔业部环境科研检测所(1984)就对全国主要的污水灌区农业质量环境普查评价<sup>[11]</sup>。李森照等(1995)在多年研究成果的基础上,出版了《中国污水灌溉与环境质量控制》一书,就中国污水灌溉做了较为全面的阐述。主要内容包括中国污水灌区的分布、污水灌溉类型和区划,以及污水灌溉对农田生物、地下水和地表水的影响和污染物的迁移;污染物在作物、土壤中的残留累积规律及其预测<sup>[12]</sup>。王堪甲等(1995)研究了西安市污灌区农业生态环境问题,并提出了解决方法<sup>[13]</sup>。冀秉信(1996)对太原市污水灌溉现状进行了调查研究<sup>[14]</sup>。王凯荣(1997)对我国农田污染现状及其治理对策进行了研究<sup>[15]</sup>。徐震等(1999)在对天津市污灌区分布调查研究的基础上,得出由于长期污水灌溉的结果,土壤受到不同程度的重金属污染<sup>[16]</sup>。刘润堂等(2002)对我国污水灌溉的现状、问题作了详细的总结,并提出了相应的对策<sup>[4]</sup>。黄爽等(2003)分析了国内外污水灌溉的研究和

发展, 针对石家庄地区的特点, 提出了合理污水灌溉技术, 保证该地区的可持续发展<sup>[17]</sup>。

北京地区开展污水灌溉的调查研究工作较早。北京西郊环境质量评价协作组的《北京西郊环境质量评价研究》中(1973~1977), 就对北京西郊污水灌溉区, 污水灌溉对土壤、地下水、作物和蔬菜的影响做了详细的论述<sup>[15]</sup>。北京市农业科学院环境保护研究所(1982)对北京污水灌区农业环境进行环境质量普查评价<sup>[18]</sup>。1976~1977在北京市环境保护局统一组织和协调下, 《北京东南郊环境污染调查和防治途径研究》协作组, 历时两年分别对东郊通惠河灌区和南郊凉水河灌区灌溉水质、土壤和农作物污染状况做了普查, 获得了一大批资料, 初步查清了上述污染物在东南郊灌溉用水、土壤和农作物中污染状况<sup>[19]</sup>。赵承英(1988)对当时北京市污水和污灌现状作了分析<sup>[20]</sup>。董克虞等(1993)编写了《北京市污水农业利用区划的研究》, 对北京市的污水灌溉历史、现状做了详细论述。并根据污水灌溉对农业环境(土壤、地下水、作物和人)的影响和北京市当地水文地质条件, 将灌溉区分为不适宜污灌区、控制污灌区和适宜污灌区<sup>[6]</sup>。

### 1.2.3 重金属镉在土壤中吸附的研究

镉是重金属中毒性较大者, 因易于在土壤—植物—地下水系统中迁移而成为研究热点。对于重金属来说, 吸附是最普通和最主要的保持机理, 因此吸附和解吸现象在调节植物营养的有效性、重金属污染、有机化合物的挥发等方面起着重要的作用。吸附—解吸是重金属离子进入土壤环境后的必经反应之一<sup>[21]</sup>。一般认为, 金属离子进入土壤环境后的作用机理可用两类模型表征<sup>[21]</sup>, 一类为平衡模型, 一类为动力学模型。平衡模型认为, 金属离子进入土壤环境后, 在土壤溶液与土壤固相之间的吸附解吸反应速度很快, 瞬间达到平衡。研究土壤对重金属的吸附特征时, 等温吸附模型是一种常用方法。等温吸附法是一种热力学方法<sup>[22]</sup>, 它根据化学反应平衡原理研究污染及有益元素在一定条件下吸附—解吸反应的状态特征, 其中最常用的是测定重金属离子的等温吸附曲线, 根据吸附曲线的特征判断土壤或土壤组分对重金属离子吸附的容量/强度关系。常用来描述重金属吸附等温模型的有 Langmuir、Freundlich、Henry 及 Temkin。有关平衡吸附模式已有详细的论述<sup>[23]</sup>, 现概述见下表 1-1

表 1-1 常用平衡吸附模式

名称	数学表达式
Langmuir 模式	$C/S = C/B + 1/KB$
Henry 模式	$S = K_D C$
Freundlich 模式	$S = KC^N$
Temkin 模式	$S = a + \lg C$
Lindstorm 模式	$S = KCe^{-bS}$
肖康乐模式	$\partial S/\partial C = a/\sqrt{C}(B-S)$

注:  $C$ —平衡时溶液中的离子浓度;  $S$ —平衡时离子吸附量;  $B$ —最大吸附量;  $K$ —吸附常数;  $K_D$ —分配系数;  $N$ —常数。

利用等温吸附模型研究重金属离子在土壤中吸附的文献报道较早也较多。Gug 和 Chakrabarti

等(1975)证明: Cd 等重金属在粘土矿物上吸附遵循 Freundlich 等温模型,而在腐殖酸和水合铁锰氧化物上的吸附符合 Langmuir 等温模型<sup>[21]</sup>。Levi-Minzi 等(1976)研究不同物理化学性质的土壤对镉的吸附和所发生的各种反应的本质。他们就发现土壤对镉的吸附数据与 Freundlich 经验式相一致,并同时符合 Langmuir 方程式<sup>[24]</sup>。而 Garcia-Miragaya 等(1976)在研究交换性阳离子时吸附数据符合 Freundlich 等温模型而与 Langmuir 等温模型不太符合,可能所用镉(15-20  $\mu\text{g}$ )浓度较低而使交换位的饱和度很低<sup>[25]</sup>。汤鸿霄等(1980)得出粘土矿物吸附  $\text{Cd}^{2+}$  为 Langmuir 模式,并认为 Freundlich 模型仅在中等浓度过渡区才较好地描述其吸附特征<sup>[21]</sup>。薛含斌等(1982)研究腐殖酸对镉的吸附、粘土矿物和腐殖酸共同对镉的吸附时也应用了等温吸附模型,发现重量腐殖酸对镉去除量随镉的平衡浓度的变化关系很符合 Langmuir 等温模型,其饱和吸附容量为 96.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[26]</sup>。张增强(1998)等研究发现,在溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度大于 50mg/L 时,土壤吸附数据与 Freundlich 模式吻合。一般来说, Henry 模型适用于溶质浓度较低的情况, Freundlich 模型可用于中等溶质浓度的情况,而 Langmuir 模型适用于较大溶质浓度范围的溶液<sup>[21]</sup>。廖敏等(1998)对红壤进行了镉吸附性研究,用 Langmuir 拟合等温吸附发现 Langmuir 方程式对四种红壤吸附镉的结果拟合很好,相关系数均在 0.99 以上。多种土壤对镉的专性吸附结果表明,所得数据能很好的拟合等温吸附方程式<sup>[27]</sup>。廖敏(1998)研究旱地黄筋泥、旱地红砂土和水稻田红砂土对镉的吸附时,分别采用了单表面 Langmuir 和双表面 Langmuir 方程式对镉的吸附数据进行了模拟。单表面 Langmuir 方程式是一种简单而又能描绘土壤对镉的吸附过程的模式,双表面 Langmuir 方程比较复杂,对描述低能位和高能位都不能起主导作用的等温吸附离子过程是一较好的模式<sup>[28]</sup>。Salim 等(1992)提出了一个多组份模型,用来模拟和解释土壤对镉迁移及其在此过程中发生的可逆和不可逆吸附<sup>[29]</sup>。谢晓梅等(2003)进行有机酸对红壤等温吸附镉的影响,结果表明,在有机酸存在下,土壤对镉离子的吸附都满足 Langmuir 模型,相关系数均在 0.98 以上<sup>[30]</sup>。

大量研究资料表明,土壤吸附现象是一种极其复杂的物理、化学过程,在等温状态下,除了与浓度密度密切相关外,它还与土壤质地颗粒、孔隙结构、流体速度、离子种类以及水动力弥散等有紧密联系。土壤本身的物理化学性质,土壤质地、pH、镉的本底值、有机质、阳离子交换容量(CEC)、Eh 等,也是影响土壤对重金属镉吸附的重要因素。另外,外界环境温度,也是影响土壤吸附重金属镉的重要因素之一<sup>[22]</sup>。Levi-Minzi 等(1976)研究了不同物理化学性质的土壤对镉的吸附所发生的各种反应的本质。其中影响重要的是有机质含量、pH、 $\text{Cl}^-$  等<sup>[24]</sup>。Navrot 等(1978)研究了以色列一些土壤对镉吸附及交换特征,并用 Langmuir 方程式进行拟合,结果表明,土壤对镉的吸持能力与土壤的交换容量有着显著的相关性,但始终限制在其交换量的 40%~60%<sup>[31]</sup>。Farrah 等(1979)研究表明,镉的吸附量随 pH 上升(直至 pH=8)而显著增加<sup>[32]</sup>。Christensen 等(1984)报道在 pH4~7.7 时,每增加一个 pH 单位,使沙土和壤土对镉的吸附量增加 3 倍<sup>[33]</sup>。Garcia-Miragaya 等(1976)发现在 pH6~7 时,有机质含量和含水氧化铁含量均高的土壤比含有大量 2:1 型粘土矿物土壤吸附更多的镉,尽管后者有更高的阳离子交换容量(CEC)<sup>[25]</sup>。Alloway 等(1990)用多元回归法证实, pH 是控制 22 种不同土壤对镉专性吸附的关键因素(包括有机质和含水氧化物含量)之一<sup>[34]</sup>。刘兆昌等(1990)研究重金属在土壤中迁移转化规律时,发现重金属污染物在不同土质土壤迁移能力顺序为:砂土>亚砂土>亚粘土<sup>[35]</sup>。张增强等(2000)研究镉在土壤中吸附特征时发现, pH 影响吸附速率的主导因素。粘粒对镉离子有较强的吸附能力。温度升高

时,不同质地的土壤,其热力学反应过程是不一样的,在他的研究对象中,黄壤 Cd 的吸持过程是放热反应,黄棕壤热效应不明显,其余土壤为吸热反应<sup>[36]</sup>。廖敏等(1999)研究 pH 对 Cd 在土壤中迁移转化特征时,结果表明,pH 对土壤吸附 Cd 的速率及吸附量有明显的影响,且吸附速率和吸附量随 pH 升高而增加,原因是随 pH 升高土壤表面负电荷增加导致表面吸附位增加<sup>[37]</sup>。胡振琪等(2004)对粘土矿物对重金属镉的吸附进行了研究,结果表明,粘土矿物比土壤吸附能力强,在重金属镉污染浓度高的地区,使用粘土矿物治理污染土壤具有明显的优越性<sup>[38]</sup>。

### 1.2.3 重金属镉释放动力学的研究

为了保护人类的生存环境,国内外学者对重金属释放规律均开展了大量的研究工作。目前,有关重金属释放动力学研究中,主要有以吸附动力学为基础和以释放试验为基础的两类研究。以吸附动力学为基础,把重金属释放看做是吸附逆过程,即单纯的解吸过程<sup>[39]</sup>,这类研究中大多是以 Freundlich, Henry 和 Langmuir 的确定性模式来概括重金属释放的动力学过程。张增强等(2001)以吸附动力学为基础采用批量法研究了陕西省4种代表性土壤重金属释放动力学特征,提出了不同温度下土壤重金属 Cd 释放速率  $V$  与时间  $t$  最优的动力学模型:  $\ln V = A + Bt$  和陕西省4种代表性土壤重金属 Cd 释放量  $S$  与时间  $t$  最优的动力学模型:  $\ln S = A + k/t$ <sup>[40]</sup>。另一类则是以重金属释放的实验研究为基础,研究重金属释放的动力学过程<sup>[39]</sup>。黄廷林(1995)分析了水体沉积物中重金属释放的特点,以重金属的释放为研究对象,建立并求解了固、液两相中重金属释放过程的动力学模型,并对模型进行了实验验证<sup>[39]</sup>。

由于不同的研究对象,其重金属的存在形态,污染释放的特征都有较大的不同,所以长久以来,人们分别对不同的对象进行了重金属释放的研究,以适应环境中各部分的要求,并取得了较大的进展。已有的研究工作主要集中在以下几个方面:

第一,河道表层沉积物 在众多的有关重金属释放的研究中,对河道底泥重金属的研究比较多,因此其内容全面,研究也较深刻透彻。方宇翹等(1987)对上海苏州河支流表层沉积物中的 Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Zn 的释放进行了研究,推导出了悬浮释放速率方程,并得到了底泥中重金属的含量与悬浮释放速率之间的关系,底泥中物理组成与重金属悬浮释放速率之间的关系以及水流流速和重金属悬浮释放速率之间的关系等<sup>[41]</sup>。黄廷林等(1994)借助闭路循环系统来模拟河流中重金属释放的动力学过程,研究了渭河沉积物中重金属释放的动态特征。研究结果表明,悬浮沉积物浓度和重金属强度的增大是导致 pH 降低的重要原因。碱度的溶出随释放过程的进行呈现递增趋势,且碱度溶出的平衡时间与重金属释放的平衡时间相一致,说明释放过程中重金属碳酸盐结合态的变化是导致溶出碱度变化的根本原因。含沙量与重金属释放之间存在着正相关关系。可见紊动强度提高,含沙量增加是造成沉积物中重金属释放量增加的主要原因之一。另外,重金属混合污染物中,重金属的释放强度较它们在单独污染释放时有一定的差别: Cd, Pb 有所降低,而 Cu, Zn 略有提高<sup>[42]</sup>。黄廷林等(1995)研究了沉积物中重金属 Cd 污染浓度同重金属释放之间的关系,随着重金属 Cd 污染浓度  $C_0$  的增大,虽然释放浓度在增大,但释放强度却减弱<sup>[43]</sup>。刘娟等(2003)对汾河太原段河床沉积物中 Cr、Cu 的升迁释放规律进行了研究,结果表明,河床沉积物中 Cr、Cu 的升迁释放是一个缓慢的过程,释放量随 pH 的升高而减少<sup>[44]</sup>。何江等(2003)针对黄河包头段上

游清洁河段的沉积物中重金属离子的形态转化及释放进行了研究, 结果表明,  $\text{Cd}^{2+}$  主要转入可交换态和碳酸盐结合态。吸附后的赋存形态决定了 $\text{Cd}^{2+}$ 的释放量及释放能力远远大于 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  3种重金属离子, 由 $\text{Cd}^{2+}$  排放引起的污染不易消除且影响长久<sup>[45]</sup>。文湘华(1996, 1997)研究 $\text{pH}$ 和溶解氧乐安江沉积物对重金属释放特性的影响, 结果表明, 乐安江沉积物所含重金属随 $\text{pH}$ 变化产生的重金属释放顺序是 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ; 沉积物中 $\text{AVS}$ 含量较低, 沉积物中重金属存在再释放的可能性, 铁锰氧化物可能是乐安江沉积物结合重金属的主要成分<sup>[46, 47]</sup>。

第二, 湖泊水库底泥中重金属释放 吕兴娜等(2001)对柴河水库就盐度、 $\text{pH}$ 和温度3个环境因素进行静态模拟实验研究表明, 盐度、温度影响明显,  $\text{pH}$ 影响不明显<sup>[48]</sup>。方涛等(2002)通过吸附、释放实验研究了河流及湖泊沉积物酸挥发性硫化物对上覆水中重金属元素的影响。结果表明, 存在于水溶液中的重金属可以不断地与沉积物结合, 从而使水溶液中的重金属浓度维持在一很低的水平上; 并且一旦与沉积物结合, 重金属就很难再释放出来。酸挥发性硫化物的存在增加了沉积物的吸附容量, 但酸挥发性硫化物经过酸化被除去后, 沉积物中的与之结合重金属元素就会释放出来, 从而对水环境造成危害<sup>[49]</sup>。魏俊峰等(2003)研究了广州城市水体污染沉积物在不同 $\text{pH}$ 条件下释放重金属的能力以及酸性条件下重金属的释放动力学。研究结果表明, 重金属从污染沉积物中的释放主要是在酸性( $\text{pH} < 4$ )条件下发生, 并且释放率随 $\text{pH}$ 的升高而迅速降低。一般认为, 重金属的释放动力学过程可分为两个阶段, 第一阶段是重金属从沉积物表面的快速解吸过程; 第二阶段则可能是重金属缓慢地从沉积物内部微孔向溶液的扩散过程。释放动力学过程可以用Elovich方程和双常数速率方程(Freundlich修正式)较好地描述<sup>[50]</sup>。廖文卓等(1994)对厦门一湖泊污染疏浚物中 $\text{Cd}$ 、 $\text{Cu}$ 和 $\text{Pb}$ 在不同 $\text{pH}$ 的天然海水中溶出的模拟研究结果表明: 在 $\text{pH}$ 为5.0、6.5、8.3条件下, 疏浚物中 $\text{Cd}$ 、 $\text{Cu}$ 和 $\text{Pb}$ 释放率分别为80%~94%、4%~9%和1%~2.2%; 相同条件下,  $\text{Cd}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pb}$ 的释放量均随着 $\text{pH}$ 增大而减少, 释放量的顺序为 $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$ 。并提出了释放过程所遵循的动力学方程:  $t/X_d(t) = t/X_d(\text{eq}) + B$ 。式中 $X_d(t)$ ,  $X_d(\text{eq})$ 分别为时间 $t$ 和平衡时的释放量,  $B$ 为常数<sup>[51]</sup>。

第三, 河口表层沉积物重金属释放 郭卫东等(2000)利用围隔式生态装置研究了加拿大False河口污染沉积物中重金属行为, 结果表明, 还原环境抑制释放, 低生产力条件下 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 表现释放行为, 高生产力条件下则先释放后再迁移, 而 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cd}$ 则相反<sup>[52]</sup>。陈静生等(1992)也对鸭绿江口再悬浮沉积物中汞的释放作了研究<sup>[53]</sup>。

第四, 金属矿区土壤重金属释放 吴攀等(2002)研究了黔西北地区的土法炼锌废渣堆中的重金属释放规律。研究结果表明, 矿渣层中的重金属含量随堆放时间的增长而降低, 可用负指数方程很好地描述矿渣中的重金属( $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 和 $\text{Cd}$ )的自然释放过程<sup>[54]</sup>。

第五, 城市生活垃圾向土壤释放重金属 张辉等(2001)研究了垃圾、土壤中重金属元素的分布以及模拟自然降水条件淋滤来研究重金属自垃圾向土壤释放的规律<sup>[55]</sup>。罗泽娇等(2003)研究了武汉市某垃圾填埋场重金属对环境污染的影响, 得出结论: 10年间,  $\text{Pb}$ 和 $\text{Cd}$ 在土层剖面中的迁移速率为 $1.5\text{m/a}$ (即 $4.8 \times 10^{-6}\text{cm/s}$ ), 在该垃圾填埋场的下伏土层中属于弱迁移性物质<sup>[56]</sup>。

第六, 工业固体废弃物中重金属的释放 王海峰(1993)在工业固体废弃物动态柱淋溶实验的基础上, 建立了固体废弃物的比表面积、固体废弃物的透水率和填埋表层透水率与重金属淋溶的关系, 提出了重金属淋溶释放的数学模型和模型分析处理的数学方法<sup>[57]</sup>。

### 1.3 本文的主要研究内容

长期以来,北京地区面临水资源短缺与水污染的严重矛盾。城市污水作为一种重要的资源用于农业灌溉已有 50 多年历史<sup>[5]</sup>。本文通过调查自解放初期以来,北京地区污水灌溉农田发展过程,并选取典型的清污水灌溉农田表层土壤进行室内等温吸附和释放动力学实验,研究重金属镉等温吸附特征和释放的动力学特征,具体的研究内容如下:

1. 调查北京城近郊污水灌溉农田的发展过程,包括自解放初期以来污水排放量的年际变化、接纳污水的河渠、污水来源、污水泵站和河流的分布、污水水质,并总结分析自解放初期以来污水灌溉农田面积变化和位置的迁移过程及其原因。
2. 选取典型污水灌溉农田表层土壤进行 25℃和 5℃室内重金属 Cd 等温吸附实验,讨论其吸附模式及其影响因素,并与清水灌溉农田表层土壤进行对照,进而推求北京地区典型污水灌溉农田土壤的重金属 Cd 最大吸附量。
3. 进行典型污水灌溉农田表层土壤重金属 Cd 的释放动力学室内实验,初步探求释放的动力学模型,并研究酸、中、碱性条件下,重金属 Cd 的释放特征。

## 第二章 北京地区污水灌溉农田发展过程

### 2.1 北京市自然地理概况

北京市地处华北大平原的西北边缘,东西最宽约 160km,南北最长达 176km,控制面积达 16800km<sup>2</sup>,其中山地面积约占 2/3,平原占 1/3。北京市东、西、北三面环山,地势西北高东南低。平原主要是由永定河、潮白河、温榆河、大石河等河流的冲洪积作用而形成的冲洪积平原,总面积约为 6800km<sup>2</sup>,为北京市农业生产基地。

北京地区属于半湿润大陆性季风气候,冬季寒冷干旱,夏季高温多雨,多年平均降水量不 595mm,多雨中心沿燕山、西山山麓分布,由此向西北、东南降雨量减少。年际之间变化大,年最大降水量可达 1406mm (1959 年),最小仅 242mm (1869 年)。降水量主要集中在 7、8、9 月,占全年雨量的 70%以上,冬季雨量最小,仅占降雨量 2%。平原区多年平均水面蒸发量为 1106mm,以旱季 3~6 月为最大,约占全年 50%以上。

北京地区各水系属海河流域,自东向西有洳河、错河、潮白河、怀河、温榆河、永定河、大石河、拒马河,分属蓟运河、潮白河、北运河、永定河及大清河五大水系,以永定河、潮白河水系流域面积及径流量最大。建国以来,相继修建密云水库、官厅水库、海子水库、十三陵水库等大中小型水库 80 多处,使得大部分地表径流得到控制,总蓄水能力达到  $72 \times 10^8 \text{m}^3$ 。

北京市多年平均可用水资源总量为 43.33 亿 m<sup>3</sup> (包括入境水),人均水资源量仅 300m<sup>3</sup>,约为全国人均水资源量 2300m<sup>3</sup> 的 1/8。

北京地区的土壤主要分布在广大平原区,全市土地面积 16800km<sup>2</sup>,相当于 168 万 hm<sup>2</sup>,全市土壤面积 138 万 hm<sup>2</sup>,占土地面积的 82%。平原区主要土壤有潮土、褐潮土、褐土等,近郊分布最广的是褐土,面积 89 万 hm<sup>2</sup>,占全市土壤的 64.65%。北京市耕地面积共 43 万 hm<sup>2</sup>,占总土地面积的 25.35%,其中近郊区耕地约占 12%,远郊占 88%,远郊是主要粮食产区,近郊主要是蔬菜产区。北京地区农作物种植以小麦、玉米、水稻等粮食作物为主,主要产粮区为顺义、通县、房山、大兴、昌平、平谷、密云等远郊区县。近郊朝阳、海淀、丰台、石景山则是蔬菜生产的主要基地。尤其是丰台区是蔬菜的集中产地,大部分是老菜田,历经数十年甚至近百年的培养已形成菜园土,土壤肥沃。

### 2.2 北京污水资源概况

本文所说的污水资源是指用于农业灌溉的污水,包括经过处理的城市生活污水和工业污水的再生水资源,以及没有经过任何处理,直接用于灌溉的生活和工业污水。

### 2.2.1 排放量

随着城乡工业化的加速发展,城市居民生活方式的变化和人口的高度集中,使得北京市的污水排放量逐渐增加<sup>[5,19]</sup>(图 2-1)。

由图 2-1 可以看出:

1. 从 1954 年到 1980 年,27 年间近郊区的污水排放量由  $0.24 \times 10^8 \text{m}^3$  增加到  $7.28 \times 10^8 \text{m}^3$ ,增加了 30 倍,年平均增长率为 14%。
2. 1981 年到 1989 年,由于重视节约用水,污水排放量的增长率有所减慢,年平均增长率为 0.47%。
3. 1989 年后,随着经济的发展,全市的污水排放量稳步增加,到 2000 年全市的污水排放量为  $13.55 \times 10^8 \text{m}^3$ ,年平均增长率为 3.28%,生活污水所占的比例也逐年增加,到 2000 年工业污水占 40%,生活污水占 60%。

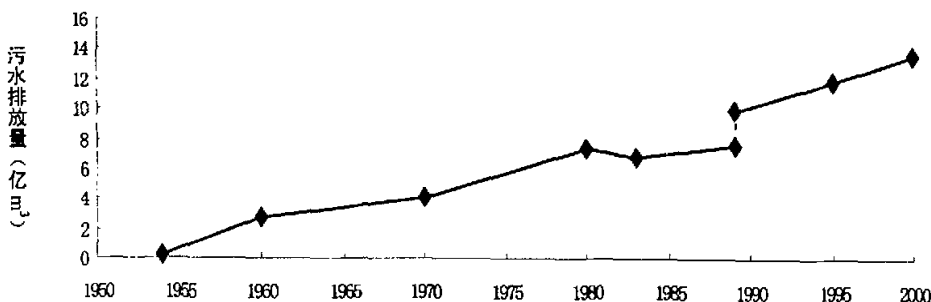


图 2-1 北京地区污水排放量

注: 1989 年以前是指城近郊污水排放量总和<sup>[6]</sup>,  
1989 年之后的是全市污水排放量之和(水文总站)。

### 2.2.2 排放河渠

地表污水资源主要分布在城近郊区、城市下游河道及远郊卫星城镇、燕山石油化工区等工业集中区附近。近郊的通惠河、凉水河、清河、坝河与远郊的大石河是北京的主要排污河道<sup>[5]</sup>(表 2-1)。

表 2-1 北京市各河系污水接纳量(1989 年)

河系	污水排放口(个)	污水接纳量 (10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /d)	污水灌溉量 (10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /d)	占当年全市污水排放总量(%)	
近郊区	通惠河	45	93.30	22—27.4	43.30
	凉水河	48	63.50	22—24.7	29.30
	清河	19	29.80	4.7—5.8	13.80
	坝河	19	9.70	1.4	4.50
远郊区	大石河	—	19.40	3.4—4.2	9.10



从表 2-1 可以看出,排入近郊通惠河、凉水河、清河的污水量占全市近郊区污水总量的 95%,成为全市污水的主要集散地。上述河流流经朝阳区、丰台区、通州区、大兴区、石景山区和昌平区,河渠的两侧是北京市主要的粮菜产区,这些污水和被污染的河流为农业灌溉提供了丰富的污水资源,曾经灌溉着近百万亩的农田。

### 2.2.3 来源与河渠

北京市污水资源分布从地理位置上来讲主要分布在西郊、东南郊、北郊(图 2-2)。

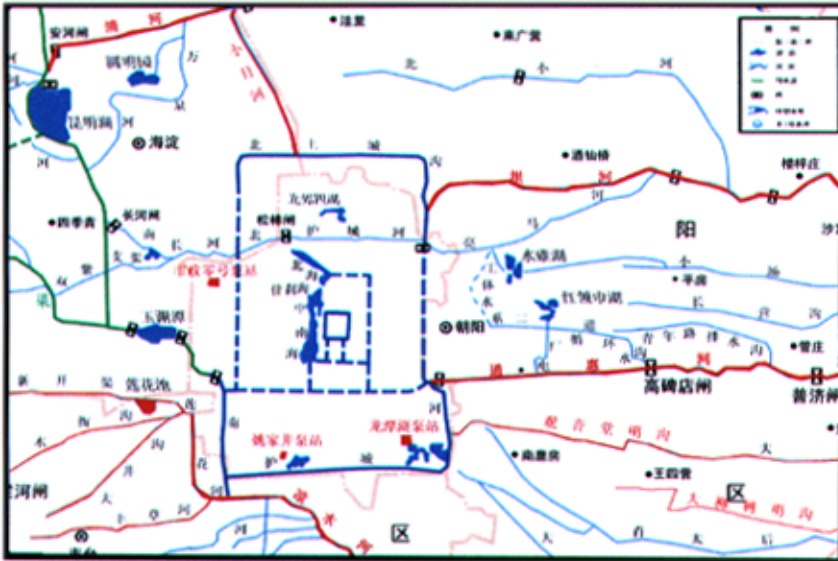


图 2-2 北京市城近郊污水资源分布示意图

污水的来源主要包括以下渠道和污水处理厂<sup>[19]</sup>:

1. 高碑店污水处理厂——由城市污水和东郊的工业废水组成的混合污水,经暗管流入高碑店污水处理厂,处理后直接引入高污干渠灌溉农田。其余经暗管排入通惠河。工业废水主要来自北京化工厂、化工二厂、有机化工厂、北京仪器厂、人民机械厂、造纸实验厂、北京灯泡厂等 28 个工厂。
2. 半壁店明沟——从广渠门外至半壁店村东入通惠河,全部是工业废水。主要来自北京有机化工厂、北京汽车制造厂、北京冷轧厂等。
3. 观音堂明沟——全部是工业废水。主要来自北京有机化工厂,经观音堂村东入通惠河。
4. 大柳树明沟——全部是工业废水。主要来自北京焦化厂、北京染料厂、朝阳染料厂、朝阳化工厂等。经勃罗营、黄厂入通惠南排水干渠。
5. 高碑店水库——是指高碑店水闸以上的通惠河,由护城河和工业废水组成。其中工业废水主要来自北京热电厂、北京电镀厂、无线电厂等。混合污水经通惠干渠进去凉水河。
6. 南郊工业区废水——全部是工业废水。主要来自北京农药一厂、农药二厂、化工三厂、北京油漆厂、北京制革厂、北京毛皮厂、北京油毡厂、北京冶炼厂、五金电镀厂、北京日用化学一厂、北京橡胶厂、红星化工厂和南苑化工厂等 40 多个工程。经暗管流入大红门水闸以下

- 的凉水河。
7. 市政零号泵站——污水来自西郊展览馆以南、阜城门、复兴门以西的北京西城城市生活污水河工厂排放废水（主要有电镀厂、绝缘材料厂、印染厂等 50 多个工厂）及医院污水（主要有北京第二传染病医院、儿童医院、阜外医院和复兴医院等）。
  8. 姚家井泵站——来自宣武区和崇文区一部分城市生活污水和工厂废水。
  9. 龙潭湖泵站——来自崇文区城市污水和化工、印染等工业废水。
  10. 西郊首钢厂矿的污水——首钢等厂矿企业的工业废水和西郊生活污水。流入大红门水闸以上的凉水河。
  11. 石景山南北灌溉干渠——主要来自首钢各钢铁、冶炼、焦化等工厂的工业废水。
  12. 北郊污水——主要来自北郊居民生活污水以及海淀区大专院校文教、科研各种废水和生活污水。经过暗管流入大清河。

### 2.2.4 污水水质

污水按其来源可分为工业污水和生活污水，二者的水质存在很大的差异，就是工业污水之间由于的来源的不同，其水质也有不同，生活污水的水质差别不大。例如，石景山首钢灌区，由首钢排污口沿新开渠至莲花河一带，污水主要源于首钢各钢铁、冶炼、焦化等工厂，其水质见表 2-2<sup>[18]</sup>，重金属含量见表 2-3<sup>[5]</sup>。

表 2-2 石景山南北灌溉干渠污水综合指标（1975 年）（mg/L）

项目	含量(范围)	灌溉水标准	项目	含量(范围)	灌溉水标准
pH	5.4—6.5	5.5—8.5	氰化物	0.019—0.150	0.5
水温	27℃—44℃	小于 35℃	Cd	0.0038 (平均值)	0.005
悬浮物	52—911		Hg	0.00072 (平均值)	0.001
总固体	464—1240		Pb	0.212 (平均值)	0.1
可溶性固体	412—687		Cu	0.02 (平均值)	1
NH <sub>3</sub>	0.9—1.7		Zn	0.38 (平均值)	3
总 P	3—5		Cr	0.20 (平均值)	六价铬 0.1
挥发性酚	0.21—0.89		As	痕	0.05

引自：《北京西郊环境质量评价研究》

表 2-3 北京市主要污水灌区污水中重金属检测结果（1988 年）（mg/L）

项目	西郊污水灌区	东郊及南郊污水灌区	北郊污水灌区
Hg	0.001-0.0072	未检出-0.025	未检出-0.044
Cd	0.002-0.0184	未检出-0.0216	未检出-0.0033
Pb	0.212	未检出-0.0038	未检出-0.037
Zn	0.38	0.15-0.57	0.05-1.6
Cu	0.012-0.021	0.018-0.19	0.002-0.209
Cr	0.02-0.30	0.0014-0.441	未检出-0.026
As	痕-0.01	未检出-0.025	未检出-0.027

## 2.3 高峰期污水灌溉农田分布特征

到上世纪八十年代末期,北京地区污灌农田已发展到 8 万  $\text{hm}^2$ , 根据污水来源、渠系位置可将北京市污灌区分为东郊、南郊和西北郊污灌区。东郊通慧河污灌区划分为 7 个子灌区, 南郊凉水河污灌区划分为 3 个子灌区, 西北郊污灌区划分为 3 个子污灌区<sup>[1]</sup>。

### 2.3.1 东郊污灌区

1. 通慧河上段子灌区——引用高碑店水库的污水, 主要灌溉通慧河南岸高碑店公社西店大队。1960 年开始污灌, 面积约 3.7  $\text{hm}^2$ 。
2. 高碑店污水上段子灌区——引用经高碑店污水厂沉淀处理后排出的城市生活污水和东郊工业废水并重的污水。主要灌溉高碑店公社高碑店、半壁店两个大队的园田蔬菜和小麦、水稻等。1961 年开始污灌, 当时面积 275  $\text{hm}^2$ 。
3. 高碑店污水下段子灌区——引用以化工废水为主的半壁店明沟和高碑店污水处理厂污水的混合污灌区。通过高污干渠的老一支、老二支、和高污一支、二支, 控制王四营公社大部 and 双桥公社豆各庄、三间房大队等农田, 污灌面积 0.13 万  $\text{hm}^2$ , 主要用于小麦、水稻及蔬菜等作物, 1960 年开始污灌 (1970 年以前全部用高碑店污水厂污水)。
4. 通慧河下段和北水南调子灌区——引用高碑店污水厂暗管溢流的未经处理的污水和高碑店水库闸下泄水的混合灌区。通过通慧河下段沿岸泵站和北水南调干渠, 控制双桥公社三间房、长营、西柳巷、东会、西会、咸宁侯、双树、四和庄等生产队。污灌面积约 0.18 万  $\text{hm}^2$ , 主要用于水稻、小麦等大田作物。污灌历史自 1964 年开始。
5. 通慧河干渠上段子灌区——引用以高碑店水库污水为主和高碑店污水为辅的灌区。通过高污干渠的三、四、五支渠, 通慧干渠次干渠的三、四、五支渠和次干一支渠、通慧三支、西四支渠等渠系, 控制麦庄公社大部、台湖公社一部及双桥公社南部的黑庄户、大鲁店、小鲁店一带, 污灌面积 0.44 万  $\text{hm}^2$ , 主要用于小麦、水稻等大田作物。污灌历史自 1964 年开始。
6. 通慧河干渠下段子灌区——引用大柳树明沟工业废水和通慧干渠上段污水的混合污水灌区。通过通慧干渠次干二、三、四支渠和西排干渠, 控制麦庄公社南部的崔家窑、北小营、太平庄、水南村、骚子营等地区, 污灌面积约 0.14 万  $\text{hm}^2$ , 主要用于水稻、小麦等大田作物。污灌历史自 1964 年开始。
7. 东南郊干渠子灌区——引用南护城河污水和高碑店污水厂污水、半壁店明沟工业废水的混合污水灌区。控制王四营公社官庄、十八里店公社西直河、老君堂、十八里店大队等部分地区, 污灌面积约 800 $\text{hm}^2$ 。主要用于水稻、小麦等大田作物。1975 年改为污水灌溉。污灌历史自 1962 年开始。

### 2.3.2 南郊污灌区

1. 南苑城市污水子灌区——污水来源于市政零号井、姚家井和龙潭湖泵站的城市生活污水和工业废水的混合灌区。污水量  $1.6\text{m}^3/\text{s}$ 。主要灌溉南苑公社人部和黄土岗、芦沟桥公社一部分农田。污灌面积  $0.15\text{万 hm}^2$ ，主要用于园田蔬菜和水稻、小麦等大田作物。依照污水来源。此灌区又可分为：
  - (1) 零号井泵站污水灌区——市政零号井泵站的污水通过明渠灌溉南苑公社右安门、花园大队、芦沟桥公社菜户营大队和黄岗公社草桥大队的农田。污灌面积  $333\text{hm}^2$  左右，主要用于园田蔬菜，自 1958 年开始污灌。
  - (2) 右安门污水灌区——市政姚家井泵站和首钢、东风皮革厂等工业废水与永定河引水清水混合后，经暗管灌溉南苑公社马家堡、右安门、槐房、新宫、南苑等大队的农田。污灌面积约  $1.30\text{万 hm}^2$ ，主要用于园田蔬菜和小麦、水稻等大田作物。
  - (3) 左安门污水灌区——市政龙潭湖泵站污水和护城河水混合后。经暗管灌溉南苑公社蒲黄榆、成寿寺、石榴庄、分中寺、东铁匠营大队和十八里店吕家营大队。污灌面积  $300\text{hm}^2$ ，主要用于园田蔬菜。
2. 凉水干渠子灌区——引用大红门水闸上游的凉水河污水（西郊首钢厂、矿污水和永定河引水的清水混合）经凉水干渠灌溉红星公社、青云店公社大部农田。此灌区上游的红星公社污灌面积为  $0.3\text{万 hm}^2$  左右，主要用于水稻、小麦等大田作物。自 1950 年开始污灌。
3. 凉水河子灌区——污水来自西郊、南郊、东郊工业区的污水和永定河引水清水混合，经红星公社亦庄东风干渠、马驹桥公社东风干渠等和大社公社和永乐店公社大部分农田。污灌面积  $1.67\text{万 hm}^2$ ，主要用于小麦、玉米、水稻等大田作物自 1950 年开始污灌。按照污水来源和地区又可分为三个灌区：
  - (1) 凉水河上段灌区——南郊工业区的工业废水和生活污水，经红星公社东风，富源庄和旧宫一、二号等扬水站，灌溉公社红星亦庄、旧宫、鹿圈大队部分农田。灌溉面积约为  $0.18\text{万 hm}^2$ ，主要用于水稻、小麦等大田作物。
  - (2) 凉水河中段灌区——马驹桥水闸上游的南郊工业区工业废水和生活污水和新凤河污水（系西郊首钢厂、矿工业废水河永定河引水清水混合污水）经马驹桥公社东风干渠，灌溉马驹桥、大社社地区的部分农田。灌溉面积约为  $0.23\text{万 hm}^2$ ，主要用于小麦、玉米、水稻等大田作物。
  - (3) 凉水河下段灌区——凉水河中段污水汇合通惠干渠下段污水，经通惠南干渠河东分干渠，灌溉永乐店  $1.27\text{万 hm}^2$  左右农田，主要用于小麦、玉米等大田作物。

### 2.3.3 西北郊污灌区

1. 白石景山石钢排出口沿新开渠至莲花河一带，以工业污水为主的灌区。包括石景山河卢沟桥的大部分地区，面积约  $0.11\text{万 hm}^2$ ，自 1953 年开始污灌。
2. 由海淀苏州街污水泵站排出的以工业污水为辅，生活污水为主（74%）的灌区，包括六郎庄以南，长河以北一带四季青河海淀的部分地区，自 1955 年开始污灌。

3. 以海淀八大学院及附近文教干线污水管道一带污水灌区。主要包括东升一带约 666.7 hm<sup>2</sup> 土地，自 1963 年开始污灌。

## 2.4 污水灌溉农田面积发展过程

北京地区污水灌溉的发展主要是随工业及城市废污水排放量的增加及农业用水的增加而发展的。从解放初期至今，北京地区的污水灌溉的发展大体经历起步、快速、稳定、萎缩 4 个阶段（图 2-3）：

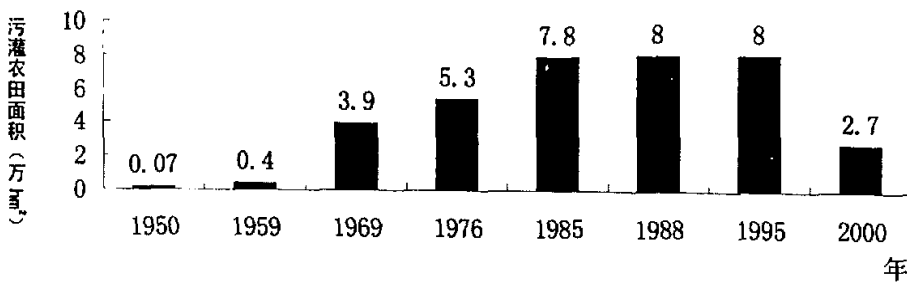


图 2-3 北京地区污水灌溉农田面积发展过程

1. 1959 年以前为自发灌溉时期。自上世纪 40 年代末以来，石景山地区的农民就自发利用石景山钢铁厂的工业废水进行灌溉。最初的面积仅仅为 666.7hm<sup>2</sup> 左右，主要分布在石景山的衙门口地区。
2. 1959-1988 年为迅速发展时期。1957 年，当时的建工部联合农业部和卫生部把污水灌溉列入国家科研计划，并且联合召开了全国污水灌溉座谈会，肯定了北京市污水灌溉的做法，明确提出了“变害为利、充分利用”的方针。此后，北京市的污水灌溉有了较大的发展，从此开始大规模兴建灌溉工程，污水灌溉得到了迅速发展。从 1959 年的 0.37 万 hm<sup>2</sup> 发展到 1988 年的 8 万 hm<sup>2</sup>，污灌农田年平均增长率为 3.9%。
3. 1988-1995 稳定发展时期，污灌农田的面积基本稳定在 8 万 hm<sup>2</sup> 的水平。
4. 1995 至今为污灌农田的萎缩期，据报道<sup>[10]</sup>，截止 2000 年，污灌农田只剩下东南郊的 2.7 万 hm<sup>2</sup> 左右。

污灌区从 1995 年的 8 万 hm<sup>2</sup> 锐减到 2000 年的 2.7 万 hm<sup>2</sup> 左右，根据调查分析其原因主要有以下几方面的原因：

1. 随着北京市经济和城市建设的发展，北京市城区面积不断扩大，原有的土地利用结构发生了巨大的变化，农业用地被占为他用，比如新建工业区、工厂和公路等，污灌农田被工业用地占用，最老的污灌区如今只能在石景山衙门口地区零星的存在。
2. 人们的环境卫生意识提高，相关的政府部门，为了保护环境，许多原来是污灌区的农田最近 5 年来都逐步改为井灌，更多的采用地下水灌溉，比如朝阳区的西豆各庄地区。
3. 由于北京市水资源紧张，种植结构也发生了很大的变化，目前北京已经不再种植耗水量大的

作物,比如水稻等。所以原有的如水稻等农田被改为蔬菜农田,田园蔬菜是不允许用污水灌溉的,如丰台区的旧宫地区。

## 2.5 污水灌溉农田分布迁移过程

从行政区划分来看(表 2-4),北京市污灌农田主要分布在通县、大兴、朝阳和丰台区。这 4 个区县共有污灌农田 7.4 万  $hm^2$ , 占全市污灌总面积的 92.5%<sup>[5]</sup>。

表 2-4 污灌农田的分布概况(1988 年)

行政区			各河系控制污灌面积(万亩)				
区	面积(万亩)	占全市(%)	凉水河	通惠河	清河	坝河	人石河
通州区	71.0	59.2	51.0	20.0	—	—	—
朝阳区	10.4	8.7	—	6.2	2.0	2.2	—
大兴区	24.0	20.0	19.0	5.0	—	—	—
丰台区	5.6	4.6	5.6	—	—	—	—
海淀区	3.6	3.0	—	—	3.6	—	—
石景山	1.9	1.6	1.9	—	—	—	—
房山区	2.5	2.1	—	—	—	—	2.5
昌平区	1.0	0.8	—	—	1.0	—	—
全市合计	120.0	100.0	77.5	31.2	6.6	2.2	2.5
占全市(%)			64.6	26.0	5.5	1.8	2.1

引自:董克焱,杨群忠,林春野编著《北京市污水农田利用区划的研究》

从地理方位上来看,污灌农田主要分布在东郊、南郊、西北郊和房山区内(图 2-4)。

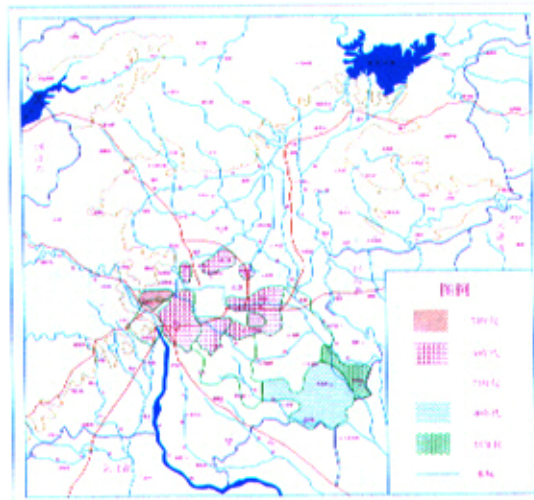


图 2-4 北京城近郊区不同年代新增污灌农田

由图 2-4 可以看出,北京地区污灌农田从解放初期西郊石景山古城一带,逐渐地发展到北郊的苏州街,海淀区八大学院东升乡地区,进一步发展到南郊的大片地区,再逐渐的向东南方向迁移,最终形成了百万亩的污灌农田。污灌农田主要是随着污水资源的分布和北京市土地利用结构变化迁移,西郊石景山的南北干渠、北郊的清河、南郊的凉水河、东南郊的通惠河干渠都是污灌农田的集中区域。到目前为止,西郊和北郊的污灌农田逐渐萎缩并消失,污灌农田主要分布在通州、朝阳、大兴和丰台区的远郊区。

## 2.6 本章小结

1. 随着社会经济的发展,北京市每年排放的污水资源量逐年增加。目前,北京市区日污水排放量已达到 320 万  $m^3$ ,市区仅有高碑店、酒仙桥、北小河、方庄、清河(2003 年 1 月投入运行)等 5 座污水处理厂,污水集中处理率仅为 47%。污水处理能力有待进一步增强。
2. 从解放初期至今,北京地区的污水灌溉农田发展大体经历起步、快速、稳定、萎缩 4 个阶段:1959 年以前为自发灌溉时期,最初的面积仅仅为 666.7 $hm^2$ 左右,主要分布在石景山的衙门口地区;1959-1988 年为迅速发展时期,从 1959 年的 0.37 万  $hm^2$ 发展到 1988 年的 8 万  $hm^2$ ,污灌农田年平均增长率为 3.9%;1988-1995 稳定发展时期,污灌农田的面积基本稳定在 8 万  $hm^2$ 的水平;1995 至今为污灌农田的萎缩期,截止 2000 年,污灌农田只剩下东南远郊的 2.7 万  $hm^2$ 左右。
3. 根据调查分析主要是由以下几方面的原因导致污灌农田锐减:第一,随着北京市经济和城市建设的发展,原有的土地利用结构发生了巨大的变化,污灌农田被工业用地占用。第二,人们的环境卫生意识提高,为了保护环境,许多原来是污灌区的农田最近 5 年来都逐步改为井灌,更多的采用地下水灌溉。第三,由于北京市水资源紧张,种植结构也发生了很大的变化,目前北京已经不再种植耗水量大的作物,比如水稻等。所以原有的如水稻等农田被改为蔬菜农田,田园蔬菜是不允许用污水灌溉的,如丰台区的旧宫地区。
4. 到上世纪八十年代末期,北京地区污灌农田发展到了高峰时期,达到 8 万  $hm^2$ ,主要分布在东郊、南郊和西北郊等地。
5. 污灌农田经历了从西郊—西北郊—北郊—南郊—东南郊过程迁移过程,最终形成了百万亩的污灌农田。污灌农田主要是随着污水资源的分布和北京市土地利用结构变化迁移。西郊和北郊的污灌农田逐渐的萎缩并消失,如今污灌农田主要分布在通州、朝阳、大兴和丰台区的远郊区。

## 第三章 两种典型土壤重金属镉的等温吸附实验

### 3.1 引言

吸附 (adsorption) 是指一种或多种化学物质在固相界面上的富集现象。土壤中固、液相之间的物理化学作用的外在表现。对于固-液混合系统来说, 吸附时, 在固体表面上某一特定成份的浓度高于土壤溶液中相同成份的浓度, 固体成为吸附剂 (adsorbent), 被吸附物为吸附质 (adsorbate)。如果吸附时被吸附的物质通过固相表面并侵入一定的深度, 此时便成为吸收 (absorption)。如果实验上不能区分“吸附”和“吸收”时, 则通称为“吸持” (sorption), 通常也称“吸附”。吸附是重金属在土壤中最普遍和最主要的保持机理。吸附按作用机理可分为化学吸附和物理吸附。在吸附的过程中, 发生电子转移、原子重排、化学键破坏或形成是化学吸附; 反之则为物理吸附。吸附过程中化学吸附和物理吸附往往同时发生, 只是在不同的阶段以哪种吸附过程为主 (作用) 而已<sup>[58]</sup>。

大量的实验和理论证明, 溶质的吸附和解吸主要是与溶质在固、液相中的浓度有关。溶质在固、液相中浓度关系数学表达式称为吸附模式。吸附模式可能是线性的, 也可能是非线性的, 其相应的吸附等温线为直线或曲线。土壤吸附现象是一种极其复杂的物理、化学过程, 在等温状态下, 除了与浓度密切相关外, 它还与土壤质地颗粒、孔隙结构、流体速度、离子种类以及水动力弥散等有紧密联系。因此, 精确地描述土壤吸附过程几乎是不可能的, 许多公式基本上都是在一定的假说前提下, 一定的范围内适用于某些问题的经验表达式<sup>[23]</sup>。Langmuir 模式适用于溶质浓度变化大的范围。

在土壤对 Cd 的吸附研究中, 应用 Langmuir 吸附等温线对 Cd 吸附数据的分析已经相当普遍, 而且实验结果与 Langmuir 吸附等温线图线形状有着较好的一致性。必须指出的是, 这是在一定的假说前提下才成立, 并且这些假定是否实际上符合 Langmuir 模式是值得考虑的。但是, 由于许多实验结果与 Langmuir 吸附等温线相符, 所以作为对 Cd 吸附的定量描述, Langmuir 吸附等温线仍不失为一个十分有用的方法<sup>[58]</sup>。

由于重金属 Cd 极易在土壤表层累积, 导致土壤受到重金属 Cd 的污染, 进而对生物圈和人类的健康存在潜在威胁。所以研究土壤对重金属 Cd 的吸附特性及其影响因子有助于加深对重金属 Cd 在土壤中的迁移、转化及其生物危害方面的认识, 是土壤污染化学的重要内容<sup>[22]</sup>。

吸附实验基本方法包括批量法 (Batch method) 和液流法 (Flow method)。批量法是将一定比例的吸附剂 (土壤) 与溶液混合, 在一定温度下在振荡器中振荡平衡。液流法是将一定吸附剂 (土壤) 按照一定孔隙率和含水率装填在 (土) 柱中, 流动溶液由上而下, 定时收集接收液体测定。批量法相对简单、快速、重复性好, 单纯考虑物理或化学过程, 是测定吸附常数的有效方法, 已广泛用于测定分配系数等方面。相对批量法, 液流法不需要离心土壤和溶液, 因而可以避免离心作用对固液相离子分配的影响, 能保证相对稳定的水土比, 更加接近实际水环境, 可以较好地模拟田间条件下的离子反应<sup>[64]</sup>。由于批量法操作简单而且重复性较好, 是测定平衡吸附-解吸最



常用的方法。因此，本实验中使用传统的批量法。

污水灌溉是土壤受到重金属镉污染的重要途径之一，本实验通过选取典型污水灌溉农田的表层土壤，并与清水灌溉农田的表层进行对照，研究重金属镉在清水、污水灌溉农田的吸附特征。

### 3.2 材料与方法

#### 3.2.1 供试土壤

选取北京市大兴区的典型污水灌溉农田土壤—北野厂污灌区的土壤，根据相关文献得知<sup>[9]</sup>，截止 2000 年，北野厂地区进行污水灌溉已有 30 年时间。清水灌溉农田土壤选用北京市农林科学院的试验田，根据实地调查分析，试验田一直采用清水灌溉，采样深度 0~30cm。土样风干，过 2mm 筛，土壤基本理化性质均采用常规分析法分析（测试方法：有机质：重铬酸钾氧化—容量法；CEC：氯化铵—乙酸铵法；土壤粒径：比重计法，按国际制土壤质地分类标准定名；Eh：铂电极直接测定法；Cd 本底值：等离子体质谱法；pH 值：电位法），结果见表 3-1。

表 3-1 供试土壤基本理化性质

土样 地点	机械组成 (%)			CEC (cmol/kg)	有机 质 (%)	Eh (mv)	pH	Cd 本底 值 (mg/kg)	土壤 质地
	砂粒 (mm)	粉粒 (mm)	粘粒 (mm)						
	2-0.02	0.02-0.002	<0.002						
农科 院	58.08	25.68	16.24	15.3	3.20	689	7.97	0.085	砂质 壤土
北野 厂	33.16	42.52	24.32	14.3	1.20	723	8.24	0.132	粘壤 土

#### 3.2.2 试剂与设备

##### (1) 试剂

硝酸镉：分析纯，含量不少于 99%。Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O，分子量 308.47，天津市科密欧化学试剂开发中心

硝酸钠：分析纯，NaNO<sub>3</sub>，分子量 84.99，北京益利精细化学品有限公司

##### (2) 实验仪器

电热恒温鼓风干燥箱：型号：DHX-9143B 型 (101-2B)，上海福玛实验设备有限公司

恒温振荡器：型号：CHA-S，温控范围：5~50℃，常州国华电器有限公司

海尔冰箱：型号：BCD-240G/C，山东省青岛市海尔集团

低速大容量多管离心机：型号 LXJ-IIIB，最高转速 5000rpm，上海安亭科学仪器厂

万分之一电子天平：型号：FA2104N，上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂

千分之一电子天平：型号：JA2003，上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂

精密 pH 计：型号：pHS-3C，上海雷磁仪器厂

### 3.2.3 实验过程

#### (1) 实验设计

实验主要考虑土壤质地和温度地影响，其实验设计见表 3-2 所示。

表 3-2 实验设计

土壤质地	砂质壤土	粘壤土				
控制温度	5℃	25℃				
Cd <sup>2+</sup> 浓度	低浓度 (mg/L)	0.1	1	5	10	
	高浓度 (mg/L)	50	100	300	600	900

#### (2) 实验方法与步骤

以 0.01mol/L 的 NaNO<sub>3</sub> 溶液为背景溶液，以 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 作溶质，配置系列浓度为 0.1mg/L，1mg/L，5mg/L，10mg/L，50mg/L，100mg/L，300mg/L，600mg/L，900mg/L 的 Cd<sup>2+</sup> 溶液。每种土样各称取 5.000g 于 9 个 250ml 的锥形瓶中，按土水比 1:10 加入 50ml 配置好的各浓度系列的硝酸镉溶液。试样保持恒温，将混合均匀的锥形瓶放置在恒温振荡器内振荡 2h，静置 24h，使得各供试土样吸附量达到平衡为止。离心（4500r/min）分离，取上清液 1.00ml，用原子吸收分光光度计测定 Cd<sup>2+</sup> 浓度以及 pH。每种土样实验二组重复。具体步骤如下：

- ① 配置 0.01mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液 用烧杯在万分之一的电子天平上称取 1.6999g 的 NaNO<sub>3</sub>，加入少量去离子水溶解，转移到 2L 的容量瓶中，用蒸馏水反复冲洗 4-5 次烧杯，将冲洗溶液也转移到容量瓶中，加蒸馏水定容到 2L，得到 NaNO<sub>3</sub> 水溶液，其浓度即为 0.01mol/L。
- ② 配置以 0.01mol/L NaNO<sub>3</sub> 溶液为背景溶液的 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液 将用烧杯在万分之一的电子天平预热 30mins，待预热即将完成时，取出 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 纯品，将一张干燥的硫酸纸放到天平的托盘上，然后称取 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.5489g，关闭天平。将硝酸镉倒入小烧杯中，加入 0.01mol/L NaNO<sub>3</sub> 水溶液溶解并定容到 2L 容量瓶，得到浓度 100mg/L 的样品溶液，并配各个浓度系列 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液。放置一部分样品溶液于 5℃ 的冰箱中。
- ③ 称土样 用干燥的硫酸纸在精确度为千分之一的电子天平上称取已经风干、过筛（2mm）的土样 5.00g，一共 12 份，取每种土样各取 6 份于 5℃ 的冰箱中。
- ④ 加入硝酸镉溶液 按照 10:1 水土比依次取各个浓度的硝酸镉溶液 50ml 加入 250ml 的锥形瓶中。
- ⑤ 振荡 分别在室内常温和 5℃ 条件下，将已经混匀的硝酸镉溶液的锥形瓶放置在振荡器内振荡 2h，振荡速度为 120r/min。
- ⑥ 离心 振荡完之后，将各个浓度的土壤悬浮液静置，将上清液转移到干燥的 50ml 的离心试管中，以 4500r/min 的转速离心 15min，取上清液经化学分析滤纸过滤得到清液。
- ⑦ 测定上清液中镉离子浓度
- ⑧ 测定上清液的 pH 值 精密 pH 计测定

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 平衡吸附量及吸附率计算方法

土壤吸附达到平衡状态时，吸附量的计算方法<sup>[62]</sup>为：

$$S = \frac{(C_0 - C)V_0}{m} \quad (3-1)$$

式中：S—土壤对重金属离子的吸附量 (mg/kg)；C—土壤溶液中的 Cd<sup>2+</sup>平衡浓度 (mg/L)；C<sub>0</sub>—倒入土壤中 Cd<sup>2+</sup>溶液的浓度 (mg/L)；V<sub>0</sub>—倒入土壤中的溶液的体积 (ml)；m—供试土样的干土质量 (g)。

相应地，土壤吸附达到平衡状态时，吸附率的计算方法为：

$$p = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \% \quad (3-2)$$

式中：p—土壤对重金属离子的吸附率；C—土壤溶液中的 Cd<sup>2+</sup>平衡浓度 (mg/L)；C<sub>0</sub>—倒入土壤中 Cd<sup>2+</sup>溶液的浓度 (mg/L)。

#### 3.3.2 Cd<sup>2+</sup> (较低浓度 0.1~10mg/L) 吸附特征与吸附模式

运用公式 (3-1)、(3-2) 分别计算 25℃ 和 5℃ 条件下，两种土壤对重金属 Cd 的吸附量及吸附率，结果见下表 3-3。并对分别采用 Henry (S = K<sub>D</sub>C) 模式描述吸附等温线，见图 3-1。

表 3-3 土壤溶液浓度和吸附量 (较低浓度 0.1~10mg/L)

土壤质地	C <sub>0</sub> (mg/L)	0.1	1	5	10	
砂质壤土	C(μg/L)	0.00081	0.00078	0.00927	0.02476	
	5℃	S(mg/kg)	1	10	50	100
	p(%)	100	100	100	100	
	C(μg/L)	0.00094	0.00225	0.00795	0.01616	
	25℃	S(mg/kg)	1	10	50	100
	p(%)	100	100	100	100	
粘壤土	C(μg/L)	0.29	2.21	8.33	16.95	
	5℃	S(mg/kg)	0.992	9.992	49.9	99.75
	p(%)	100	100	100	100	
	C(μg/L)	1.11	2.46	5.59	9.75	
	25℃	S(mg/kg)	0.991	9.978	49.9	99.84
	p(%)	100	100	100	100	

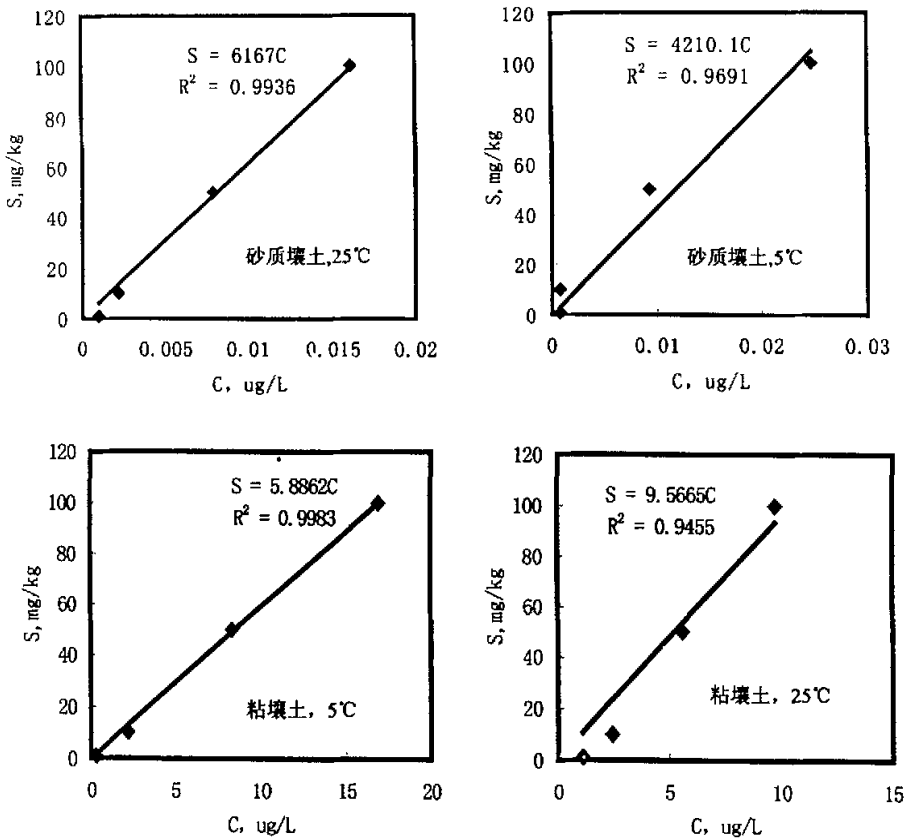


图 3-1 土壤吸附 S-C 拟合 (较低浓度 0.1~10mg/L)

从表 3-3 和图 3-1 可以看出, 在  $Cd^{2+}$  的浓度较低时 (0.1~10mg/L), 两种土壤在 25°C 和 5°C 条件下, 对  $Cd^{2+}$  具有极强的吸附能力, 吸附率都趋近 100%。平衡时土壤的吸附量与溶液浓度表现出良好的线性关系。其原因可能有两个: 一是土壤吸附  $Cd^{2+}$  的能力较强, 二是土壤溶液  $Cd^{2+}$  的浓度较低时, 远远没有达到土壤的最大吸附量所要求的  $Cd^{2+}$  的浓度水平<sup>[63]</sup>。

就两种供试土壤比较而言, 农科院的砂质壤土吸附能力更强。在 pH 值大致相同的情况下, 可能与农科院土壤的有机质含量高有关。

等温吸附模式是进行定量分析镉离子从水溶液迁移到土壤的重要方法, 当初始浓度相对较低时, Henry 模式是其中一个常用的, 其基本表达式为<sup>[23]</sup>:

$$S = K_D C \tag{3-3}$$

式中:  $C$  为  $Cd^{2+}$  平衡浓度, mg/L;  $S$  为单位土壤对镉的吸附量, mg/kg;  $K_D$  分配系数。

如图 3-1 所示, 运用 Henry 吸附模式对其进行拟合后发现, 该模式能够较好的描述低浓度的  $Cd^{2+}$  溶液在两种供试土壤 25°C 和 5°C 条件下吸附特征 (表 3-4)。由表 3-4 可以看出, 农科院砂质壤土的分配系数值明显大于北野厂粘壤土分配系数, 二者相差 2~3 个数量级。这表明农科院砂质壤土比北野厂粘壤土吸附能力强得多, 这与土样的  $Cd^{2+}$  本底值有关。因为农科院砂质壤土一直是采用清水灌溉,  $Cd^{2+}$  本底值比北野厂粘壤土  $Cd^{2+}$  本底值低, 使得农科院砂质壤土对  $Cd^{2+}$  敏感得

多。

表 3-4 Cd<sup>2+</sup> 较低浓度 (0.1~10mg/L) Henry 模式拟合方程

取样点	土壤质地	温度	拟合方程	相关系数
农科院	砂质	5℃	S=4210C	0.9936
	壤土	25℃	S=6167C	0.9691
北野厂	粘壤土	5℃	S=5.886C	0.9983
		25℃	S=9.567C	0.9455

### 3.3.3 Cd<sup>2+</sup> (较高浓度 50~900mg/L) 吸附特征与吸附模式

同样运用公式 (3-1)、(3-2) 分别计算 25℃和 5℃条件下, 两种土壤对重金属 Cd<sup>2+</sup> 吸附量及吸附率, 结果见下表 3-5、图 3-2。

表 3-5 土壤溶液浓度和 Cd<sup>2+</sup> 吸附量 (较高浓度 50~900mg/L)

土壤质地	C <sub>0</sub> (mg/L)	50	100	300	600	900	
砂质壤土	5℃	C(mg/L)	0.00024	0.001003	25.13	250.5	435.8
		S(mg/kg)	499.9976	999.99	2748.7	3495	4642
		C/S(kg/L)	0	0	0.009143	0.071674	0.093882
		p(%)	100	100	91.62	58.25	51.58
	25℃	C(mg/L)	0.000201	0.001071	14.69	114.5	317.2
		S(mg/kg)	499.998	999.9893	2853.1	4855	5828
		C/S(kg/L)	0	0	0.005149	0.023584	0.054427
		p(%)	100	100	95.10	80.92	64.76
粘壤土	5℃	C(mg/L)	0.2	1.214	21.49	132.5	361.5
		S(mg/kg)	497.6	989.97	2785	4675	5385
		C/S(kg/L)	0.000402	0.001226	0.007716	0.028342	0.067131
		p(%)	100	100	92.84	77.92	59.83
	25℃	C(mg/L)	0.158	0.718	28.35	176.9	415.8
		S(mg/kg)	497.99	989.29	2716.5	4231	4842
		C/S(kg/L)	0.000317	0.000726	0.010436	0.04181	0.085874
		p(%)	100	100	90.55	70.52	53.80

由图 3-2 和表 3-4 可以看出, 随着溶液 Cd<sup>2+</sup> 浓度的增大, 两种供试土壤无论是在 25℃还是在 5℃条件下的吸附量都增大, 这可能是当 Cd<sup>2+</sup> 浓度增大时, 它们与土壤表面碰撞的机会也在增多, 因而有较大的吸附机会使得吸附量增大。当 Cd<sup>2+</sup> 浓度在 50~100mg/L 的范围时, 两个温度条件下供试土壤对 Cd<sup>2+</sup> 都保持了 Cd<sup>2+</sup> 浓度为 0.1~10mg/L 时极强的吸附能力, 吸附率同样趋近 100%。当 Cd<sup>2+</sup> 浓度大于 300mg/L 时, 两个温度条件下供试土壤的吸附率都在显著减小。当初始浓度达到 900mg/L 时, 5℃时砂质壤土与粘壤土吸附率分别降为 51.6%, 59.8%, 25℃时砂质壤土与粘壤土吸附率分别降为 64.8%, 53.8%。这可能是因为土壤表面存在着 2 类不同的吸附点位, 即结合能

高低容量的点位与结合能低高容量的点位<sup>[65]</sup>。当  $Cd^{2+}$  浓度在小于 100mg/L 的范围时，远未达到供试土壤的最大吸附量所要求  $Cd^{2+}$  浓度， $Cd^{2+}$  首先被吸附在结合能高低容量的点位上。随着  $Cd^{2+}$  浓度的增加，低结合能高容量点位也开始吸附  $Cd^{2+}$ 。 $Cd^{2+}$  浓度较低时，由于结合能较高，且吸附密度低，离子之间的斥力较小，因此浓度的变化不会导致吸附率的明显变化。当  $Cd^{2+}$  开始被吸附在低结合能高容量点位上时，由于吸附密度较大离子之间斥力增加，吸附率随  $Cd^{2+}$  浓度的增加而下降<sup>[65]</sup>。就本实验而言， $Cd^{2+}$  浓度小于 100mg/L 时，两个温度条件下供试土壤吸附率都接近 100%。 $Cd^{2+}$  浓度大于 300mg/L 时，吸附率开始显著减小。 $Cd^{2+}$  浓度的“高”、“低”界限在 100~300mg/L 之间，具体数值还需实验研究进一步确定。

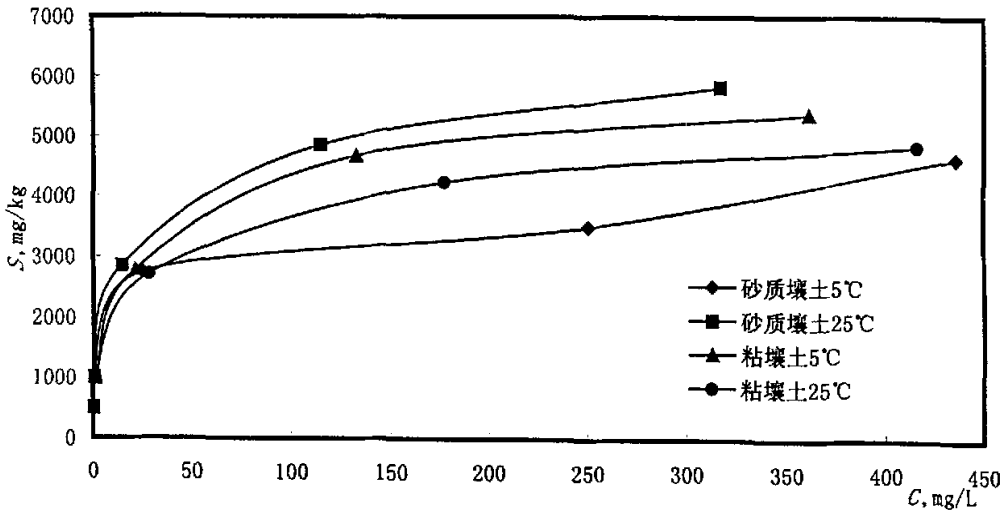


图 3-2 土壤吸附 S-C 等温线(较高浓度 50~900mg/L)

从图 3-2 还可以看出，25℃条件下，农科院砂质壤土的吸附量大于北野厂粘壤土，这表明砂质壤土的吸附能力强于粘壤土，这可能是由于农科院砂质壤土的有机质含量大于北野厂粘壤土的有机质含量。因为土壤中有有机质含量越多、提供了更多的能沉淀、络合污染物的基团，从而对污染物吸附能力越强<sup>[64]</sup>。这说明有机质含量是影响土壤吸附能力的因素之一，增加土壤有机质含量，能提高土壤对阳离子的固定率，进而增强土壤吸附能力。

5℃条件下，农科院砂质壤土吸附量小于北野厂粘壤土。这可能是由于土壤对 Cd 的吸附有一部分通过离子交换和络合作用而实现的。在 pH 值大致相同，有机质活性降低的情况下，北野厂粘壤土的粘粒含量高于农科院砂质壤土的粘粒含量。土壤中粘粒含量对土壤的理化性质有着重要的影响，而离子交换与粘粒含量有着十分密切的关系，它们对土壤吸附重金属的能力有着显著的影响。曾有报道<sup>[38]</sup>，粘粒与土壤 Cd 的最大吸附量可能有很好的相关性。这说明土壤粘粒含量也是影响土壤吸附能力的因素之一，粘粒含量增加能提高土壤对 Cd 的吸附量。

从图 3-2 可以看出，对于农科院的砂质壤土，25℃时土壤吸附量大于 5℃时的吸附量。这表明温度升高能增强砂质壤土的吸附能力，从热力学角度来说，呈现吸热过程；而北野厂的粘壤土，25℃时土壤吸附量小于 5℃时的吸附量。温度降低能增强粘壤土的吸附能力，从热力学角度来说，

呈现放热过程。供试土壤吸附  $Cd^{2+}$  呈现放热、吸热 2 个不同的热效应过程，可能是因为土壤吸附  $Cd^{2+}$  时存在化学吸附为主和物理吸附为辅的机制<sup>[36]</sup>。

在土壤对  $Cd^{2+}$  的吸附研究中，应用 Langmuir 吸附等温线对  $Cd^{2+}$  吸附数据的分析已经相当普遍，一般认为，Langmuir 模式的优点之一在于能由方程作图处理，求得平衡时最大饱和吸附量  $B$ ，作为一个理论值，来估算吸附的最大容量。其直线形式为<sup>[23]</sup>：

$$\frac{C}{S} = \frac{C}{B} + \frac{1}{BK} \quad (3-4)$$

式中： $C$  为  $Cd^{2+}$  平衡浓度， $mg/L$ ； $S$  为单位土壤对  $Cd^{2+}$  的吸附量， $mg/kg$ ； $B$  为最大吸附量， $mg/kg$ ； $K$  是与吸附表面强度有关的常数。

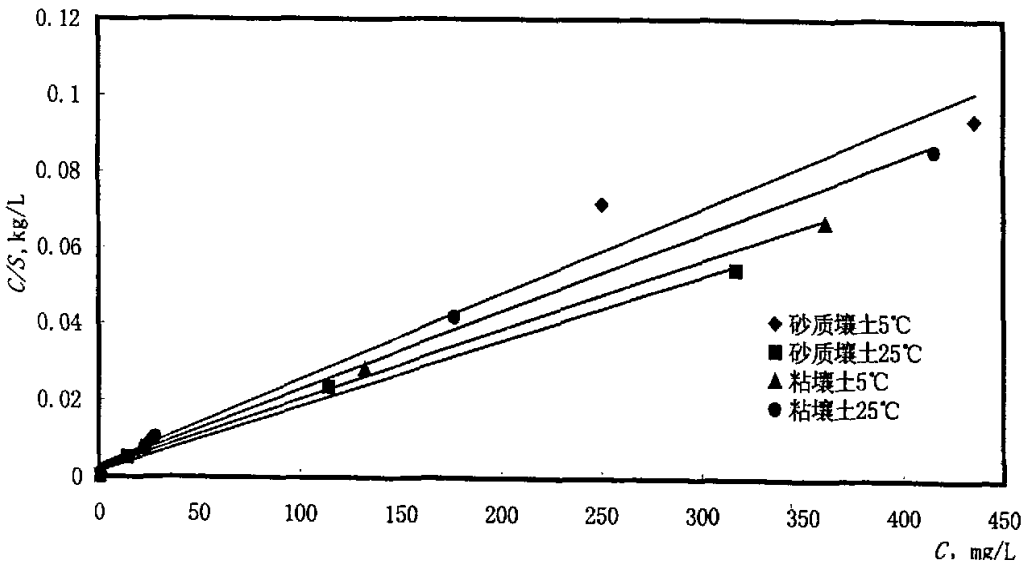


图 3-3 Langmuir 方程对  $Cd^{2+}$  在两种土壤吸附的拟合 (50~900mg/L)

从图 3-3 和表 3-6 可以看出，Langmuir 方程对两个温度条件下砂质壤土与粘壤土吸附  $Cd^{2+}$  的拟合结果是令人满意的。

25°C 和 5°C 条件下，两种供试土壤的理论最大吸附量都为 5000mg/kg，需要说明的是这个结果是在实验数据基础上得到的理论值，还需要延长浓度系列，通过实验检验理论值是否合理。

对农科院砂质壤土而言，25°C 时吸附常数  $K$  是 5°C 时的两倍还要多；而北野厂粘壤土，5°C 时吸附常数略大与 25°C 时吸附常数。25°C 时，农科院砂质壤土的吸附常数明显地大于北野厂粘壤土吸附常数；5°C 时，北野厂粘壤土吸附常数略大于农科院砂质壤土吸附常数。两个温度条件下，两种土壤吸附常数的大小顺序： $K_{砂质壤土}^{25°C} > K_{粘壤土}^{5°C} > K_{砂质壤土}^{5°C} > K_{粘壤土}^{25°C}$ 。

表 3-6 Cd<sup>2+</sup> 较高浓度 50mg/L~900mg/L Langmuir 拟合结果

取样点	土壤质地	温度	拟合方程	B (mg/kg)	K	R <sup>2</sup>
农科院	砂质壤土	5℃	$C/S = 0.0002C + 0.0029$	5000	0.069	0.9721
		25℃	$C/S = 0.0002C + 0.0014$	5000	0.143	0.9937
北野厂	粘壤土	5℃	$C/S = 0.0002C + 0.0021$	5000	0.095	0.9962
		25℃	$C/S = 0.0002C + 0.0024$	5000	0.083	0.9952

### 3.3.4 Cd<sup>2+</sup> 全系列浓度 (0.1~900mg/L) 吸附模式

当 Cd<sup>2+</sup> 溶液浓度为 (0.1~900mg/L) 时, 同样运用 Langmuir 模式拟合土壤等温吸附线, 结果见图 3-4 和表 3-7。

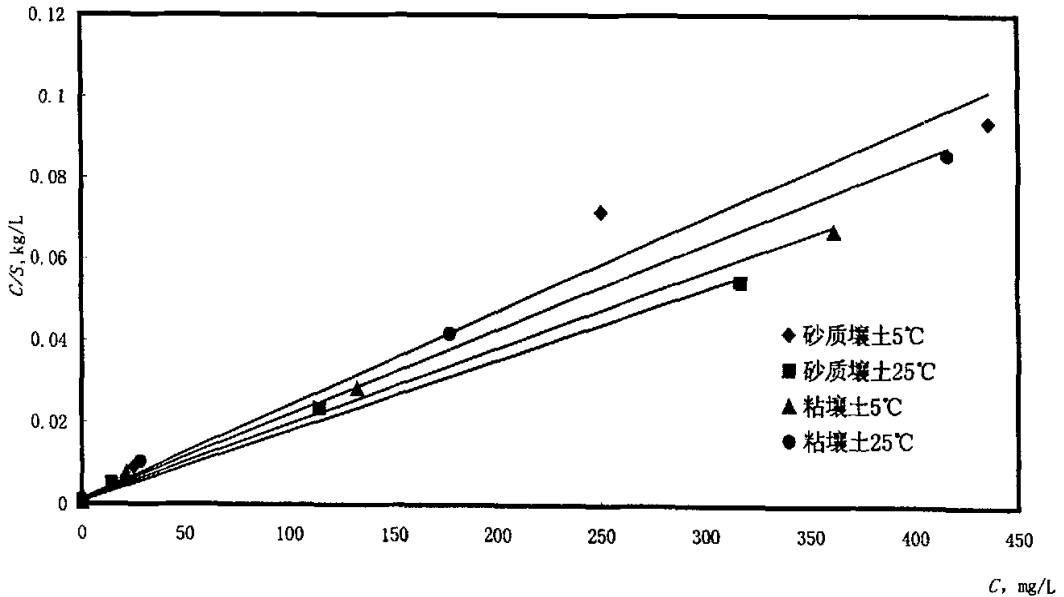


图 3-4 Langmuir 方程对 Cd<sup>2+</sup> 在两种土壤吸附的拟合 (0.1~900mg/L)

表 3-7 Cd<sup>2+</sup> 浓度 0.1~900mg/L Langmuir 拟合结果

取样点	土壤质地	温度	拟合方程	B (mg/kg)	K	相关系数
农科院	砂质壤土	5℃	$C/S = 0.0002C + 0.0012$	5000	0.167	0.9779
		25℃	$C/S = 0.0002C + 0.0006$	5000	0.333	0.9938
北野厂	粘壤土	5℃	$C/S = 0.0002C + 0.0011$	5000	0.182	0.9955
		25℃	$C/S = 0.0002C + 0.0013$	5000	0.154	0.9952



同理,从图 3-4 和表 3-7 可以看出,当  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度为  $0.1\text{mg/L}\sim 900\text{mg/L}$  时,应用 Langmuir 模式描述两种土壤对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附特征,结果也是令人满意的。最大的理论吸附量计算结果也是  $5000\text{mg/kg}$ 。吸附系数相比  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度为  $50\text{mg/L}\sim 900\text{mg/L}$  时吸附系数大小顺序保持不变,但都有所增大,这主要是因为当  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度为  $0.1\text{mg/L}\sim 10\text{mg/L}$  时,两种土壤对  $\text{Cd}^{2+}$  有着极强的吸附能力,使得全系列浓度时 Langmuir 方程吸附系数  $K$  增大。

### 3.4 本章小结

1.  $25^\circ\text{C}$  和  $5^\circ\text{C}$  条件下,两种典型土壤对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量随着  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度的增大而增大,但是吸附率逐渐减小,吸附能力逐渐减弱。当  $\text{Cd}^{2+}$  浓度小于  $100\text{mg/L}$  时,吸附率趋近  $100\%$ ;  $\text{Cd}^{2+}$  浓度大于  $300\text{mg/L}$  时,吸附率都开始显著减小。当  $\text{Cd}^{2+}$  浓度为  $900\text{mg/L}$  时,  $5^\circ\text{C}$  时农科院砂质壤土与北野厂粘壤土吸附率分别降为  $51.6\%$ ,  $59.8\%$ ,  $25^\circ\text{C}$  时农科院砂质壤土与北野厂粘壤土吸附率分别降为  $64.8\%$ ,  $53.8\%$ 。
2.  $25^\circ\text{C}$  条件下,农科院砂质壤土吸附量大于北野厂粘壤土。这表明有机质含量是影响土壤吸附能力的因素之一,增加土壤有机质含量,能提高土壤对阳离子的固定率,进而增强土壤吸附能力。
3.  $5^\circ\text{C}$  条件下,北野厂粘壤土吸附量大于农科院砂质壤土吸附量。这可能是因为在  $\text{pH}$  值大致相同,低温使得有机质活性降低的情况下,北野厂粘壤土的粘粒含量高于农科院砂质壤土的粘粒含量,因为粘粒含量增加能提高土壤对  $\text{Cd}$  的吸附量。
4. 温度也是影响土壤吸附  $\text{Cd}^{2+}$  能力的因素之一。对于农科院砂质壤土,  $25^\circ\text{C}$  时土壤吸附量大于  $5^\circ\text{C}$  时吸附量。这表明温度升高能增强砂质壤土的吸附能力,从热力学角度来说,呈现吸热过程;而北野厂的粘壤土,  $25^\circ\text{C}$  时土壤吸附量小于  $5^\circ\text{C}$  时的吸附量。温度降低能增强粘壤土的吸附能力,从热力学角度来说,呈现放热过程。供试土壤吸附  $\text{Cd}^{2+}$  呈现放热、吸热 2 个不同的热效应过程,可能是因为土壤吸附  $\text{Cd}^{2+}$  时存在化学吸附为主和物理吸附为辅的机制<sup>[58]</sup>。
5. 当  $\text{Cd}^{2+}$  浓度较低时 ( $0.1\sim 10\text{mg/L}$ ),在农科院砂质壤土的分配系数值明显大于北野厂粘壤土分配系数,二者相差 2~3 个数量级。这表明农科院砂质壤土比北野厂粘壤土吸附能力强得多,这与土样的本底值有关。因为农科院砂质壤土一直是采用清水灌溉,  $\text{Cd}^{2+}$  本底值比北野厂粘壤土  $\text{Cd}^{2+}$  本底值低,使得农科院砂质壤土对  $\text{Cd}^{2+}$  敏感得多。
6.  $25^\circ\text{C}$  和  $5^\circ\text{C}$  时,当  $\text{Cd}^{2+}$  浓度较低时 ( $0.1\sim 10\text{mg/L}$ ) 两种土壤的吸附等温线符合 Henry 吸附模式;当  $\text{Cd}^{2+}$  浓度较高时 ( $50\sim 900\text{mg/L}$ ) 两种土壤的吸附等温线能用 Langmuir 模式较好的描述;当  $\text{Cd}^{2+}$  为全系列浓度 ( $0.1\sim 900\text{mg/L}$ ) 两种土壤的吸附等温线亦能用 Langmuir 模式较好的描述,并且推算  $25^\circ\text{C}$  和  $5^\circ\text{C}$  时,两种供试土壤的最大吸附量都为  $5000\text{mg/kg}$ 。

## 第四章 污水灌溉农田土壤重金属镉的释放实验

### 4.1 引言

土壤释放动力学是化学动力学理论在土壤释放反应中的应用，化学动力学是论述化学反应速率并从反应机理的角度加以说明的科学。土壤化学反应速率的研究意义在于可以了解和预测反应接近平衡或准平衡状态的快慢、得到实验的速率常数和反应级数，并可揭示反应机理<sup>[66]</sup>。动力学的研究深刻地刻划反应的历程和化学反应的机理。有关土壤的化学动力学方程几乎都是从纯化学动力学借用来的，然后对各方程中的参数和变量赋予相应的土壤学意义与内涵。土壤化学反应常用的动力学方程，有关著作已有详细论述<sup>[67]</sup>，现概述见表4-1所示。

表4-1 土壤化学反应常用动力学方程

模型名称	方程表达式
零级反应	$C = C_0 - kt$
一级方程	$\ln C = \ln C_0 - kt$
二级方程	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$
幂函数方程	$\ln q = \ln k + b \ln t$
分数幂函数方程（双常数方程）	$\ln q = \ln k + \frac{1}{n} \ln t$
抛物扩散方程	$\frac{q}{q_e} = k_D t^{1/2} + b$
Elovich方程	$q = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\alpha}{\beta} + \frac{1}{\beta} \ln t$

注：C 为时刻溶液中的离子浓度；C<sub>0</sub> 为时间为零时离子的初始浓度；q 为时刻离子吸附量；q<sub>e</sub> 为平衡时离子吸附量；k 为反应速率常数；k<sub>D</sub> 为扩散速率常数；n、b、α、β 为常数。

根据已有的研究，目前重金属释放动力学的研究方法主要有四种：批量法（间歇法）、液流法（混合置换法）、同位素交换法和松弛法<sup>[68]</sup>。

批量法（Batch method）是将吸附质（被吸附物溶液）与吸附剂（土壤）混合均匀，在不同时间取样，土液分离，测定溶液浓度。这是土壤化学动力学研究最早也是最基本的方法（Sparks and Rechigl, 1982）。批量法相对简单、快速，单纯考虑物理或化学过程，但是这种方法缺点在于分离固相、液相所需时间的不确定性，反应可能比分离的时间更快些。而且在研究重金属释

放时，解吸物不容易被转移，可能发生可逆吸附现象，导致速率常数计算错误。

液流法 (Flow method) 是让吸附质 (被吸附离子溶液) 以恒定流速淋洗吸附剂 (土壤)，测定不同时间的流出液浓度的一类方法。液流法不需要离心土壤和溶液，因而可以避免离心作用对固液相离子分配的影响，能保证相对稳定的水土比，更加接近实际水环境，可以较好地模拟田间条件下地离子反应。但是采用液流法时必须进行扩散的控制，尽管如此，这类方法仍是目前较好的选择方法。

同位素交换法就是将同位素溶液与土壤混合，通过测定溶液中同位素含量的变化，便可通过一定的公式来计算同位素与固相中被研究组分的交换速率。这种方法被许多研究者用于土壤和粘土矿物的反应动力学研究中，尤其是对于土壤磷的研究，此法更为合适。

松弛法 (Relaxation method) 的基本原理：首先让反应达到平衡，然后以各种手段突然在很短的时间干扰平衡，使之稍微偏离 (如在很短的时间内提高反应体系的温度等)，如果受“刺激”后的体系偏离平衡不大，则很快就会恢复平衡，通过实验的方法测定偏离原平衡点的时间 (松弛时间)，便可依据一定的公式来计算反应速率。这种方法能够适应快速的反应，但是这类方法最好用来研究土壤组分氧化物和粘土矿物，而不要用来研究整个土壤，因为土壤是非均相的，会干扰松弛数据的分析。

Allen 等 (1995) 比较了批量法和液流法这两种实验方法，认为合理设计和整理静态实验数据，可以用静态实验获得的结果代替动态实验的结果<sup>[66]</sup>。批量法是研究吸附-释放最常用的方法，本实验是对污水灌溉农田土壤重金属释放动力学规律的初步探索。因此本实验种使用传统的批量实验方法。

## 4.2 材料与方法

### 4.2.1 供试土壤

供试土壤采自北京城近郊典型污水灌溉农田：石景山区衙门口向阳三大队。截止 2000 年，衙门口地区采用首钢污水灌溉农田已有 50 余年历史。采样深度 0~30cm。土样风干，过 2mm 筛，土壤基本理化性质均采用常规分析法分析 (测试方法：有机质：重铬酸钾氧化-容量法；CEC：氯化铵-乙酸铵法；土壤粒径：比重计法，按国际制土壤质地分类标准定名；Eh：铂电极直接测定法；Cd 本底值：等离子体质谱法；pH 值：电位法)，结果见表 4-2。

表 4-2 供试土壤基本理化性质

土样 地点	机械组成 (%)			CEC (cmol/kg)	有机 质 (%)	Eh (mv)	pH	Cd 本底 值 (mg/kg)	土壤 质地
	砂粒 (mm)	粉粒 (mm)	粘粒 (mm)						
衙 口	2-0.02	0.02-0.002	<0.002	12.3	2.37	786	8.22	0.296	粉质 壤土

## 4.2.2 试剂与设备

### (1) 试剂

二次去离子水, 北京市科丰正业纯净水公司

*pH* 基准粉剂: 配成 *pH* 值分别为 4、7、9 的标准溶液, 国家化学试剂质检中心

### (2) 实验仪器

电热恒温鼓风干燥箱: 型号: DHX-9143B 型 (101-2B), 上海福玛实验设备有限公司

恒温振荡器: 型号: CHA-S, 温控范围: 5℃~50℃, 常州国华电器有限公司

低速大容量多管离心机: 型号 LXJ-II B, 最高转速 5000rpm, 上海安亭科学仪器厂

千分之一电子天平: 型号: JA2003, 上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂

精密 *pH* 计: 型号: *pHS*-3C, 上海雷磁仪器厂

## 4.2.3 实验过程

(1)  $\text{Cd}^{2+}$  释放实验: 称取衙门口地区原状供试土壤 5.000g 于 12 个 250ml 的锥形瓶中, 按土水比 1: 10 加入 50ml 二次去离子水。试样保持恒温 25℃, 将混合均匀的锥形瓶放置在恒温振荡器内分别振荡: 1、1.5、2、2.5、3、4、6、10、16、24、36、48h。离心 (4500r/min) 分离, 取上清液 1.00ml, 用原子吸收分光光度计测定  $\text{Cd}^{2+}$  浓度以及 *pH*。实验二组重复。

(2) *pH* 对衙门口土壤  $\text{Cd}^{2+}$  释放的影响: 分别称取衙门口地区原状供试土壤 5.000g 于 6 个 250ml 的锥形瓶中, 按土水比 1: 10 加入 50ml *pH* 分别为 4、7、9 的标准溶液共两组。一组振荡 3h, 另一组振荡 6h。实验二组重复。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 $\text{Cd}^{2+}$ 释放过程

衙门口供试土样释放  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度随时间的变化见表 4-3 和图 4-1。

表 4-3 土壤释放  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )

取样 时间	1h	1.5h	2h	2.5h	3h	4h	6h	10h	16h	20h	24h	36h	48h
$\text{Cd}^{2+}$ 浓度	0.222	0.513	0.787	0.886	0.986	1.413	0.185	0.384	0.635	0.963	1.25	0.563	0.388

从表 4-2 和图 4-1 种可以看出, 振荡时间在 0~4h 内, 释放  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度随时间而逐渐增大, 振荡 4h 时, 释放  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度达到第一个峰值 1.413  $\mu\text{g/L}$ , 但在振荡 6h 时  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度降到最小值, 这表明 4~6h 时供试土壤处于吸附溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  状态。6h 之后, 释放  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度又开始增大, 直到 24h 时, 释放  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度又一次达到峰值 1.25  $\mu\text{g/L}$ 。24h 之后, 释放  $\text{Cd}^{2+}$  溶

液浓度又一次开始降低, 到实验结束时, 释放  $Cd^{2+}$  溶液浓度降为  $0.338 \mu g/L$ 。在整个释放实验过程中, 分别在 4h 和 24h 释放溶液浓度出现峰值。这表明供试土壤释放-吸附是一个动态可逆的过程。这与魏俊峰等 (2003) 研究广州市水体污染沉积物在酸性条件下重金属的释放动力学的结果相吻合<sup>[57]</sup>。

总体上看, 释放  $Cd^{2+}$  溶液浓度是很小的, 说明释放量很小, 这与供试土壤的  $pH$  偏高有关<sup>[58]</sup>。

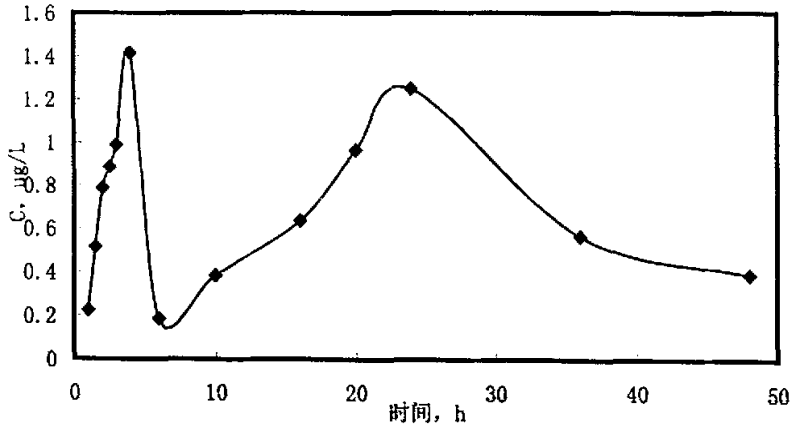


图 4-1 批量法衙门口土样  $Cd^{2+}$  释放过程

从表 4-2 和图 4-1 种还可以看出, 释放  $Cd^{2+}$  溶液浓度第二次达到峰值需要的时间比第一次长得多, 而且第二次峰值比第一次峰值低。这可能是由于在随着振荡实验的进行, 伴随各种沉淀、络合物的产生, 进而降低了释放  $Cd^{2+}$  溶液浓度<sup>[58]</sup>。同时也表明, 批量法做释放实验时的缺点: 分离固相、液相所需时间的不确定性, 反应达到平衡得时间并不是一致的。

### 4.3.2 $Cd^{2+}$ 释放动力学方程

描述土壤化学反应常用的动力学方程如表 4-1 所示。根据实验结果可以得知, 在实验时间范围内, 经历两次不同的释放过程, 分别是 0~4h 和 ~24h。下面分两个阶段讨论  $Cd^{2+}$  释放的动力学方程。

#### (1) 第一阶段释放过程 (0~4h)

Elovich 方程是目前描述土壤化学动力学中应用较多的方程之一<sup>[70]</sup>, 主要用于描述磷素吸附与解吸, 磷矿石溶解, 重金属吸附与解吸的动力学过程<sup>[71-73]</sup>。Elovich 动力学方程为一经验公式, 经过大量研究与实际应用表明, 它非常适用于描述反应过程中活化能变化较大的过程, 如土壤和沉积物界面上的过程。Elovich 方程能够揭示其他动力学方程所忽视的数据的不规则性<sup>[74]</sup>。其表达形式如下:

$$C = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\alpha}{\beta} + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4-1)$$

式中:  $C$  -  $t$  时刻离子浓度,  $\alpha$ 、 $\beta$  - 常数。

应用 Elovich 方程拟合第一次释放过程，结果见图 4-2。

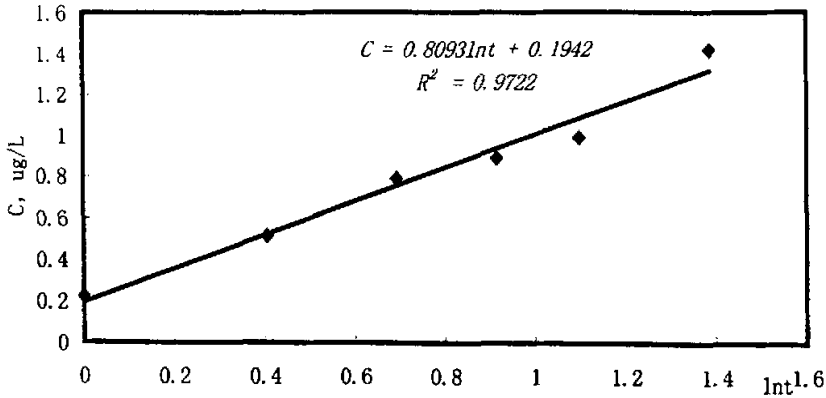


图 4-2 衙门口土样第一阶段 Cd<sup>2+</sup>释放动力学

由图 4-2 可知，在实验开始的 0~4h 阶段，衙门口粉质壤土的重金属 Cd 释放第一阶段动力学过程，可以用 Elovich 方程较好的描述，其中  $\alpha = 1.03$ ， $\beta = 1.24$ 。

(2) 第二阶段释放过程 (6~24h)

分数幂函数方程（双常数方程）又称 Freundlich 修正式，是由 Kuo 和 Lotse 于 1974 年首先根据 Freundlich 方程导出的<sup>[75]</sup>。分数幂函数方程（双常数方程）也是一经验公式。它适用于磷、砷等含氧酸根和重金属的吸附解吸等较复杂的动力学过程<sup>[76-78]</sup>。其表达式如下：

$$\ln C = \ln k + \frac{1}{n} \ln t \tag{4-2}$$

式中： $k$ —反应速率常数； $n$ —常数 ( $n < 1$ )。

应用分数幂函数方程（双常数方程）拟合第二次释放过程，结果见图 4-3。

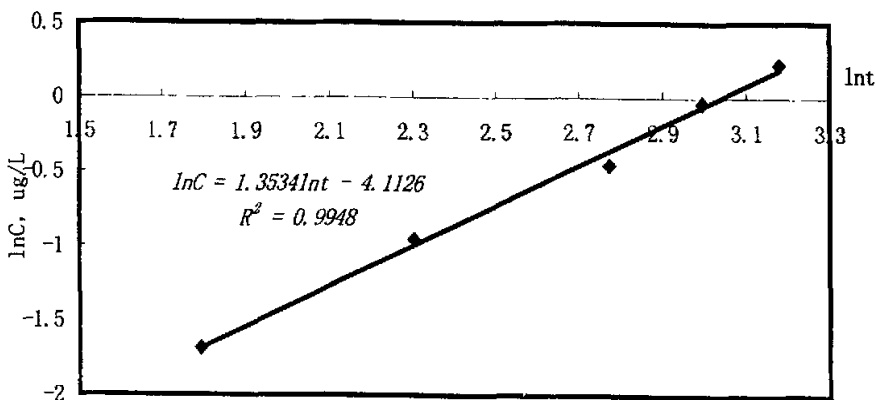


图 4-3 衙门口土样第二阶段 Cd<sup>2+</sup>释放过程

由图 4-3 可知，在实验开始的 6~24h 阶段，衙门口粉质壤土的重金属 Cd 释放第二阶段动力学过程，可以用分数幂函数方程（双常数方程）方程较好的描述，其中  $k = 0.02$ ， $n = 0.74$ 。

### 4.3.3 pH 值对土壤 Cd<sup>2+</sup> 释放的影响

为了更好地表征酸碱环境对土壤重金属 Cd<sup>2+</sup> 释放的影响，定义释放率为：

$$p = \frac{CV}{Sm} \times 100\% \quad (4-3)$$

式中：C—释放 Cd<sup>2+</sup> 溶液浓度，mg/L；V—溶液体积，ml；S—土壤 Cd<sup>2+</sup> 本底值，mg/kg；m—土样质量，g。

供试的衙门口粉质壤土在酸、中、碱性的环境下，振荡 3h 和 6h 的释放量见下表 4-4 所示。

土样地点	土壤质地	时间	pH		
			4	7	9
石景山 衙门口	粉质壤土	3h	27.82	8.003	0.415
		p(%)	94	27	1.4
		6h	19.5	2.944	0.395
		p(%)	66	10	1.3

由表 4-3 知，实验振荡 3h 后，在 pH=4 的酸性环境下，供试的衙门口粉质壤土的 Cd<sup>2+</sup> 释放量最大，是 pH=7 的中性环境下释放量的 3.5 倍，是 pH=9 的碱性环境下释放量的 67 倍；实验振荡 6h 后，在 pH=4 的酸性环境下，供试的衙门口粉质壤土的 Cd<sup>2+</sup> 释放量最大，是 pH=7 的中性环境下释放量的 6.6 倍，是 pH=9 的碱性环境下释放量的 49 倍。这表明酸碱环境的变化，能强烈的影响土壤中重金属 Cd 的释放。

同时，由表 4-3 还可以看出，在相同的酸碱环境下，振荡 3h 后的释放量比振荡 6h 后的释放量要大，这与重金属 Cd 的释放的过程的结果是相吻合的。

## 4.4 本章小结

1. 整个释放实验过程中，分别在振荡 4h 和 24h 释放 Cd<sup>2+</sup> 溶液浓度出现峰值。这表明供试土壤 Cd<sup>2+</sup> 的释放—吸附是一个动态可逆的过程。在实验开始阶段是一个相对快速的释放过程，释放速率最大，随后的释放速率减小。第二次释放 Cd<sup>2+</sup> 溶液浓度峰值比第一次峰值低。这是由于在随着振荡实验的进行，伴随各种沉淀、络合物的产生，进而降低了释放 Cd<sup>2+</sup> 溶液浓度。同时也表明，释放实验时采用批量法的缺点：分离固相、液相所需时间的不确定性，反应达到平衡得时间并不是一致的。
2. 实验开始 0~4h，供试土壤重金属 Cd 释放第一阶段的动力学过程，可以用 Elovich 方程较好的描述，其中  $\alpha = 1.03$ ， $\beta = 1.24$ ；实验开始 6~24h，供试土壤重金属 Cd 释放第二阶段的动力学过程，可以用分数幂函数方程（双常数方程）方程较好的描述，其中  $k = 0.02$ ， $n = 0.74$ 。
3. 酸碱环境的变化，能强烈影响土壤重金属 Cd 的释放。振荡 3h 后，在 pH=4 的酸性环境下，释放率可达到 94%。而在 pH=9 的弱碱性环境下，释放率只有 1.4%，释放反应几乎不发生。

## 第五章 结论与建议

### 5.1 主要结论

本文在前人研究的基础上,对北京地区污水灌溉农田的若干问题进行了初步研究和探讨,得到主要结论如下:

1. 从解放初期至 2000 年,北京地区的污水灌溉农田的发展大体经历起步、快速、稳定、萎缩 4 个阶段:1959 年以前为自发灌溉时期,最初的面积仅仅为 666.7  $\text{hm}^2$  左右,主要分布在石景山的衙门口地区;1959-1988 年为迅速发展时期,从 1959 年的 0.37 万  $\text{hm}^2$  发展到 1988 年的 8 万  $\text{hm}^2$ ,污灌农田年平均增长率为 3.9%;1988-1995 稳定发展时期,污灌农田的面积基本稳定在 8 万  $\text{hm}^2$  左右的水平;1995 至今为污灌农田的萎缩期,截止 2000 年,污灌农田只剩下东南远郊的 2.7 万  $\text{hm}^2$  左右。
2. 根据调查分析,北京地区污灌农田在 2000 年以后锐减的主要原因是:第一,随着北京市经济和城市建设的发展,北京市城区面积不断扩大,原有的土地利用结构发生了巨大的变化,污灌农田被工业用地占用,最老的污灌农田如今只能在石景山衙门口地区零星的存在。第二,人们的环境卫生意识提高,为了保护环境,许多原来是污灌区的农田最近 5 年来都逐步改为井灌,更多的采用地下水灌溉,比如朝阳区的西豆各庄地区。第三,由于北京市水资源紧张,种植结构也发生了很大的变化,目前北京已经不再种植耗水量大的作物,比如水稻等。所以原有的如水稻等农田被改为蔬菜农田,田园蔬菜是不用污水灌溉的,如丰台区的旧宫地区。
3. 污灌农田从最初的西郊石景山区,逐渐地发展到北郊的苏州街,海淀区八大学院,进一步发展到南郊的大片地区,再逐渐的向东南方向迁移,最终形成了百万亩的污灌农田。但是随着北京市土地利用结构的变化,西郊和北郊的污灌区逐渐的萎缩并消失,到 2000 年为止,主要分布在通州、朝阳、大兴和丰台区等远郊区。
4. 25℃和 5℃条件下,北京市农林科学研究院试验田砂质壤土和北京市大兴区北野厂粘壤土两种典型土壤对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量随着  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度的增大而增大,但是吸附率逐渐减小,吸附能力逐渐减弱。 $\text{Cd}^{2+}$  浓度小于 100mg/L 时,吸附率趋近 100%, $\text{Cd}^{2+}$  浓度大于 300mg/L 时,吸附率都开始显著减小。这可能是因为土壤表面存在着 2 类不同的吸附点位,即结合能高低容量的点位与结合能低容量的点位。就本实验而言,两种供试土壤,在 25℃和 5℃条件下, $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度的“高”、“低”界限在 100~300mg/L 之间,具体数值还需实验研究进一步确定。
5. 就本次实验而言,影响土壤对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附的主要因素是土壤有机质的含量、粘粒含量及温度。增加土壤有机质含量,能提高土壤对阳离子的固定率,进而增强土壤对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附能力;粘粒含量增加亦能提高土壤对重金属 Cd 的吸附量。此外,从热力学角度来说,砂质壤土吸附  $\text{Cd}^{2+}$  时呈现吸热过程,而粘壤土吸附重金属 Cd 时呈现放热过程。两种典型土壤吸附  $\text{Cd}^{2+}$  呈现放热、吸热 2 个不同的热效应过程,是因为土壤吸附  $\text{Cd}^{2+}$  时存在化学吸附为主和物理吸附为辅的机制<sup>[58]</sup>。



6. 25℃和 5℃时, 当  $\text{Cd}^{2+}$  浓度较低时 (0.1~10mg/L) 两种土壤的吸附等温线符合 Henry 吸附模式, 砂质壤土的分配系数值明显大于粘壤土分配系数, 二者相差 2~3 个数量级, 这与土样的本底值有关。砂质壤土一直是采用清水灌溉,  $\text{Cd}^{2+}$  本底值比粘壤土的  $\text{Cd}^{2+}$  本底值低, 使得砂质壤土对  $\text{Cd}^{2+}$  敏感得多; 当  $\text{Cd}^{2+}$  较高浓度时 (50~900mg/L) 两种土壤的吸附等温线能用 Langmuir 模式较好地描述, 并且推算 25℃和 5℃时, 两种供试土壤的最大吸附量都为 5000mg/kg。
7. 石景山区衙门口地区污灌农田土壤  $\text{Cd}^{2+}$  释放实验过程中, 分别在 4h 和 24h 释放  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度出现峰值。这表明供试土壤释放—吸附是个动态可逆的过程。在实验开始阶段是一个相对快速的释放过程, 释放速率最大, 随后释放速率逐渐减小。第 2 次释放  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度峰值比第 1 次峰值低。这是由于在随着振荡实验的进行, 伴随各种沉淀、络合物的产生, 进而降低了释放  $\text{Cd}^{2+}$  溶液浓度。同时也表明, 释放实验时采用批量法的缺点: 分离固相、液相所需时间的不确定性, 反应达到平衡的时间并不是一致的。
8. 在实验开始的 0~4h 阶段, 供试土壤重金属 Cd 释放第 1 阶段的动力学过程, 可以用 Elovich 方程较好的描述, 其中  $\alpha = 1.03$ ,  $\beta = 1.24$ ; 在实验开始的 6~24h 阶段, 供试土壤重金属 Cd 释放第 2 阶段的动力学过程, 可以用分数幂函数方程 (双常数方程) 方程较好的描述, 其中  $k = 0.02$ ,  $n = 0.74$ 。
9. 酸碱环境的变化, 能强烈地影响土壤中重金属 Cd 的释放。振荡 3h 后, 在  $\text{pH}=4$  的酸性环境下, 释放率可达到 94%。而在  $\text{pH}=9$  的弱碱性环境下, 释放率只有 1.4%, 释放反应几乎不发生。

## 5.2 建议

1. 本文吸附实验所研究是溶液平衡时的吸附特征, 振荡平衡时间的控制是根据参照了前人的研究拟定的。建议继续研究这两种典型土壤的吸附的动力学过程, 通过实验确定平衡时间。
2. 本文通过 Langmuir 方程推算出来的两种典型供试土壤的最大吸附量 5000mg/kg, 只是在实验数据基础上得到的理论值, 还需要延长浓度系列, 通过实验检验理论值是否合理。
3. 本文进行的重金属 Cd 的释放动力学实验采用的方法是传统的批量法。由于方法本身局限性, 如分离固相、液相所需时间的不确定性, 反应可能比分离的时间更快些。而且在研究重金属释放时, 解吸物不容易被转移, 可能发生可逆吸附现象等。建议采用液流法并缩小时间间隔进行重金属 Cd 的释放动力学实验, 与批量法的实验结果进行对照分析。

## 参考文献

- [1]陈雷. 节水灌溉是一项革命性的措施[A]. 水利部农村水利司、中国灌溉排水发展中心编, 农业节水探索[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2001, 24~31
- [2]汪恕诚. 关于水资源节约、保护和合理利用情况的报告[C]. 第十届全国人民代表大会常务委员会第十三次会议, 2004-12-7
- [3]程先军. 污水资源灌溉利用分析[J]. 中国水利, 2003(6): 35~37
- [4]刘润堂, 许建中. 我国污水灌溉现状、问题及其对策[J]. 中国水利, 2002 (14): 38~40
- [5]董克虞, 杨春惠, 林春野. 北京市污水农用利用区划的研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社.1993
- [6]江行玉, 赵可夫. 植物重金属伤害及其抗性机理[J]. 应用环境生物学报. 2001, 7 (1): 92~99
- [7]陈同斌. 我国土壤环境污染问题亟待重视[N]. 科技日报, 1998.12.22
- [8]吴燕玉, 陈涛. 沈阳张士灌区镉污染生态的研究[J]. 生态学报. 1989, 9 (1): 21~26
- [9]北京西郊环境质量评价协作组. 北京西郊环境质量评价研究.1977.
- [10]朱桂珍. 北京市东南郊污灌区土壤环境重金属污染现状及防治对策[J]. 农业环境保护. 2001, 20 (5), 164~166, 182
- [11]全国主要污水灌区农业环境质量普查评价(资料汇编)[A]. 农牧渔业部环境科研检测所, 1984
- [12]李森照, 罗金发, 孟维奇, 等. 中国污水灌溉与环境质量控制[M]. 气象出版社.1995
- [13]王堪甲, 周振立. 西安市污灌区农业生态环境问题及解决途径[J]. 农业环境保护, 1995, 14 (2): 89~91
- [14]冀秉信. 太原市污水灌溉现状分析[J]. 山西水利科技, 1996, 增刊, No114: 92~95, 103
- [15]王凯荣. 我国农田镉污染现状及其治理利用对策[J]. 农业环境保护, 1997, 16 (6): 274~278
- [16]徐震, 田丽梅, 江应松, 等. 天津市污灌区农田环境质量现状分析[J]. 天津农林科技, 1999, 152 (6): 26~28
- [17]黄爽, 张仁铎, 程晓如, 等. 石家庄污灌区污水灌溉技术的研究[J]. 灌溉排水学报, 2003, 22 (5): 29~34
- [18]北京市农业科学院环境保护研究所. 北京污水灌区农业环境质量普查评价报告[R]. 1982
- [19]北京市农业科学院环境保护所. 北京东南污灌区重金属汞污染状况及农业环境质量评价[R]. 1982
- [20]赵承英. 北京市污水和灌溉现状分析[A]. 北京污水资源化及开发利用学术讨论会论文集. 北京水利学会等, 1988
- [21]张增强. 重金属镉在土壤种吸持/释放及其运移特征的研究. [D 博士学位论文], 西北农业大学, 1998
- [22]何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.1~37.
- [23]冯绍元. 排水条件下饱和-非饱和土壤中氮素运移与转化规律的研究. [D 博士学位论文], 武汉

水利电力大学, 1993.8

- [24]Levi-Minzi-R, Soldatini-G-F, Riffaldi-R. Cadmium adsorption by soils[J]. Environ. J. Soil Sci, 1976 27(1),10~15.
- [25]Garcia-Miragaya. The effect of Exchanging ion to cadmium adsorption by montmorillonite[J]. Soil Sci Soc Am J, 1976,41(1): 6~10.
- [26]薛含斌. 有机质对土壤吸附镉的特性影响[J]. 环境化学, 1982, 1(2): 160~164
- [27]廖敏, 谢正苗, 黄昌勇. 镉在红壤中的吸附特征[J]. 浙江农业大学报.1998, 24(2): 199~202
- [28]廖敏, 谢正苗, 黄昌勇. 镉在土水系统中的迁移特征[J]. 土壤学报. 1998, 35(2): 179~185
- [29]Selim-H-M, Buchter-B, Hinz-C, Ma-L. Modeling the transport and retention of cadmium in soils; multireaction and multicomponent Approaches[J]. Soil Sci Soc Am J, 1992,56(4): 1004~1015
- [30]谢晓梅, 翁棣. 有机酸对红壤等温吸附镉的影响[J]. 浙江大学学报.2003, 29 (5), 485~489
- [31]Navrot-J, Singer-A, Banin-A. Adsorption of cadmium and its exchange characteristics in some Israeli soils[J]. Soil Sci, 1978, 29(4):505~509
- [32]Farrah H. Influence of Clay-solute Interactions on Aqueous Heavy Metal Ion Levels[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1979, 8:189~193.
- [33]Christensen-Thomas-H. Cadmium soil sorption at low concentrations; I, effect of time, cadmium load, pH, and calcium[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1984, 21(1-4): 105~114
- [34]Alloway B J, Heavy metals in soils[M]. Blackie, Glasgow and London. 1990:176~183
- [35]刘兆昌, 聂永丰, 张兰生, 等. 重金属污染物在包气带饱和和水条件下迁移转化的研究[J]. 环境科学学报. 1990, 10 (2): 160~172
- [36]张增强, 张一平, 全林安, 等. 镉在土壤中吸持等温线及其模拟研究[J]. 西北农业大学学报. 2000, 28 (5), 88~94
- [37]廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报. 1999, 19(1): 81~86
- [38]胡振琪, 杨秀红, 高爱林. 粘土矿物对重金属镉的吸附研究[J]. 金山矿物.2004 年第六期, 总第 336 期, 53~55
- [39]黄廷林. 水体沉积物重金属释放动力学及其试验研究[J]. 环境科学学报. 1995, 15(4): 440~445
- [40]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), 370~375
- [41]方宇翹. 城市河流中底泥再悬浮释放重金属的研究[J]. 环境科学学报. 1987, 7 (3): 289~294
- [42]黄廷林, 周孝德, 沈晋. 渭河沉积物中重金属释放的动态实验研究[J]. 水利学报. 1995, 15: 52~58
- [43]黄廷林, 沈晋, 周孝德. 渭河沉积物中 Cd 释放的实验研究[J]. 西安建筑科技大学学报. 1995, 27 (1): 25~29
- [44]刘娟, 刘振儒, 郝永俊, 等. 汾河太原段河床沉积物中铬铜镍升迁释放研究[J]. 山西大学学报 (自然科学). 2003, 26 (1): 81~84
- [45]何江, 李朝生, 王新伟, 等. 黄河沉积物中重金属离子的形态转化及释放研究[J]. 南京大学

- 学报. 2003, 39 (6): 739~744
- [46]文湘华. 乐安江沉积物酸碱性及其对重金属释放特性的影响[J]. 环境化学. 1996, 15 (6): 510~515
- [47]文湘华, Herbert E.Allen. 乐安江沉积物酸可挥发硫化物含量及其溶解氧对重金属释放特性的影响[J]. 环境科学. 1997, 18 (4): 32~35
- [48]吕兴娜. 柴河水库沉积物中重金属释放的静态实验[J]. 辽宁城乡环境科技. 2001, 21 (2): 40~41
- [49]方淘, 刘建丹, 张晓华, 等. 河湖沉积物中酸挥发性硫化物对重金属吸附及释放的影响[J]. 环境科学学报. 2002, 22 (3): 324~328
- [50]魏俊峰, 吴大滔, 彭金莲, 等. 污染沉积物中重金属的释放及其动力学[J]. 生态环境. 2003, 12 (2): 127~130
- [51]廖文卓, 陈松. 海水 pH 对疏浚物中重金属释放的影响[J]. 台湾海峡. 1994, 13 (4): 388~393
- [52]郭卫东, 胡明辉, 杨逸萍, 等. 河口污染沉积物中重金属释放与迁移的围隔生态系研究[J]. 台湾海峡. 2000, 19 (3): 276~283
- [53]陈静生, 周家义. 中国水环境重金属研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992
- [54]吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 土法炼锌废渣堆中的重金属及其释放规律[J]. 中国环境科学. 2002, 22 (2): 109~113
- [55]张辉, 马东升. 城市生活垃圾向土壤释放重金属研究[J]. 环境化学. 2001, 20 (1): 43~47
- [56]罗泽娇, 赵俊英, 靳孟贵. 武汉市某垃圾填埋场重金属对环境污染的研究[J]. 地质科技情报. 2003, 22 (3): 87~90
- [57]王海峰, 薛纪瑜. 工业固体废弃物中污染物质重金属淋溶释放模式研究[J]. 环境科学. 1993, 15 (1): 79~81, 87~88
- [58]陈怀满, 陈能扬, 陈英旭, 等. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996
- [59]李丽华, 王钊. 国外废水灌溉概述[J]. 节水灌溉. 2003, 5: 30~31
- [60]陈竹君, 周建斌. 污水灌溉在以色列农业中的应用[J]. 农业环境保护. 2001, 20 (6): 164~166, 182
- [61]庄云龙, 石秀春, 张荣亮. 重金属在沉积物系统中吸附行为的研究进展[J]. 农业环境保护. 2002, 21 (2), 13~13, 24
- [62]齐志明. 清、污水灌溉对重金属分布及作物生长影响的试验研究. [D 硕士学位论文], 中国农业大学, 2003
- [63]商建英. 镉在土壤中吸附特性的研究及运移动态的数值模拟. [D 硕士学位论文], 中国农业大学, 2003
- [64]王焕校. 污染生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002
- [65]王果. Cu、Cd 在 2 种土壤上的吸附特征[J]. 福建农业大学学报. 1995, 24 (4), 436~441
- [66]李保国, 李韵珠. 土壤溶质运移[M]. 北京: 科学出版社, 1998
- [67]李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001
- [68]刘继芳. 褐土中铜锌镉的竞争吸附动力学. [D 博士学位论文], 中国农业大学, 2001

- [69]Herbert E. Allen, Yu-tung Chen, Yimin Li. *et al.* Soil partition coefficient for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements[J]. Environ. Sci. Tech, 1995, 29:1887~1891
- [70]涂从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用[J]. 热带亚热带土壤科学. 1994, 3(3), 175~182.
- [71]Chien S H. Application of elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil[J]. Soil Sci Soc Am J, 1980, 44(2):265~268
- [72]Chien S H. Kinetics of dissolution of phosphate rocks in soil[J]. Soil Sci Soc Am J, 1980, 44(2):260~264
- [73]Elkhatib E A. Kinetics of arsenite sorption in soil[J]. Soil Sci Soc Am J, 1984, 48(4):758~762
- [74]Atkinson R J. Elovich equation for the kinetics of isotope exchange reaction at solid-liquid interfaces[J]. Nature, 1970, 226:148~149
- [75]Kuo S. Kinetics of phosphate and desorption by hematite and gibbsite[J]. Soil Sci, 1974, 116(6): 400~406
- [76]Sparks D L. Comparison of Kinetics equations to describe potassium-calcium exchange in pure and in mixed system[J]. Soil Sci, 1984, 138(2):115~122
- [77]史吉平. 紫色土对 Cr 的吸附-解吸及吸附动力学[J]. 河北农业大学学报. 1993, 16(3), 15~19.
- [78]Martin H W. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils[J]. Soil Sci Soc Am J, 1983, 47(8):883~887

## 致谢

本文是在冯绍元教授的悉心指导下完成的。导师求真务实科学态度使我受到了严格的科研训练；导师润物无声谆教诲如春风化雨将伴随我一生的成长，在生活上无微不至的关怀尤令我感奋。同时感谢黄冠华教授在科研和生活上给予的关怀与指导。

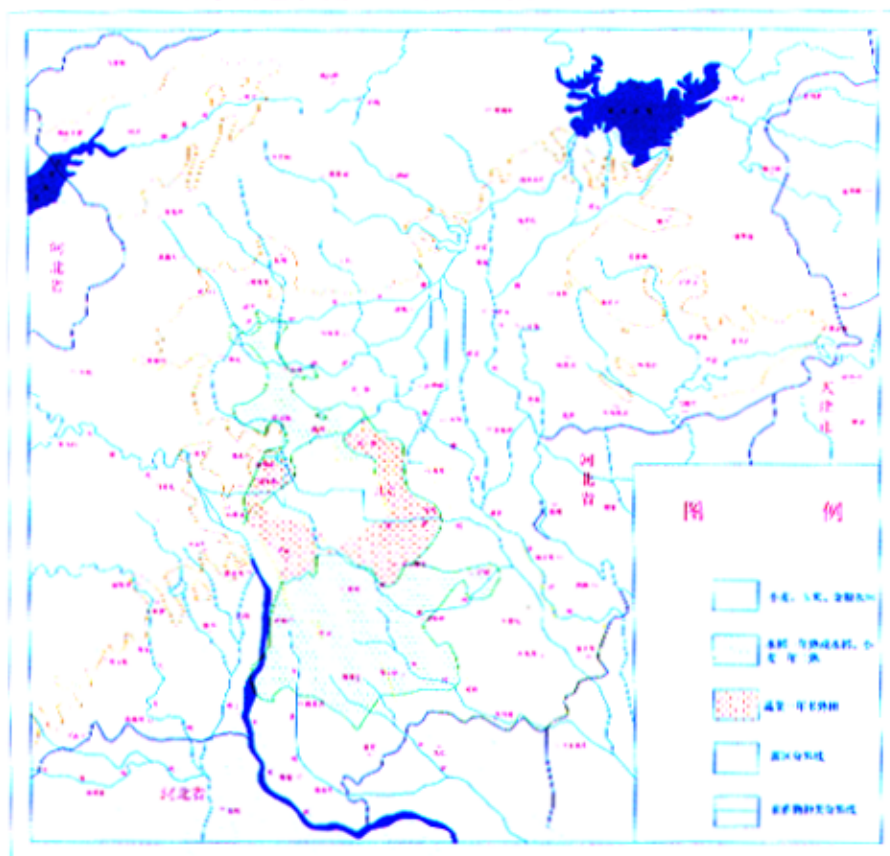
中国农业大学水利与土木工程学院农业节水与水资源实验室为实验提供实验仪器和实验场所，中国农业水问题研究中心王凤新博士为室内实验提供了指导性的建议。杨林林硕士生、王金满博士生协助完成了典型污水灌溉农田的实地踏勘和采样工作，在此表示诚挚的感谢。同时也感谢李王成、郑艳霞、霍再林、陈静、罗遵兰、宿梅双、陈绍军等诸位师兄师姐师弟师妹在实验期间的大力协助。

值此论文完成之际，谨向所有关心、支持、帮助我的人们致以最诚挚的谢意

# 附 录

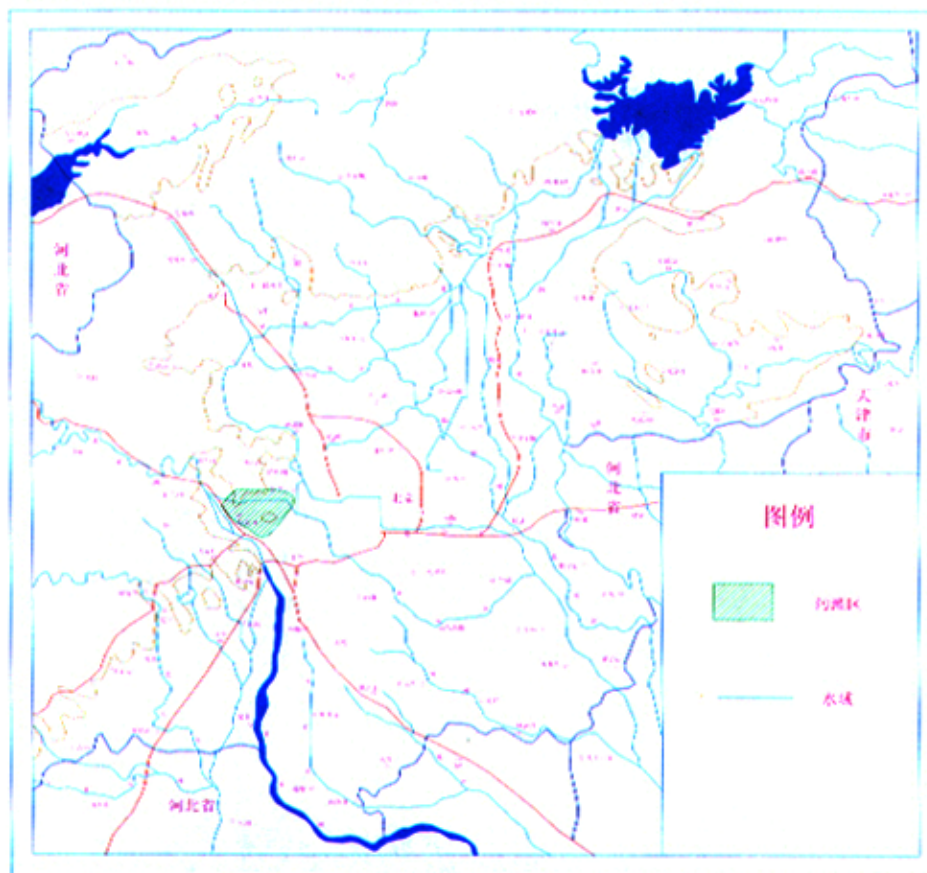
附图 1:

北京城近郊污灌区农作物状况分部图 (1988年)



附图 2:

北京近郊50年代污灌区分布示意图（1955年）



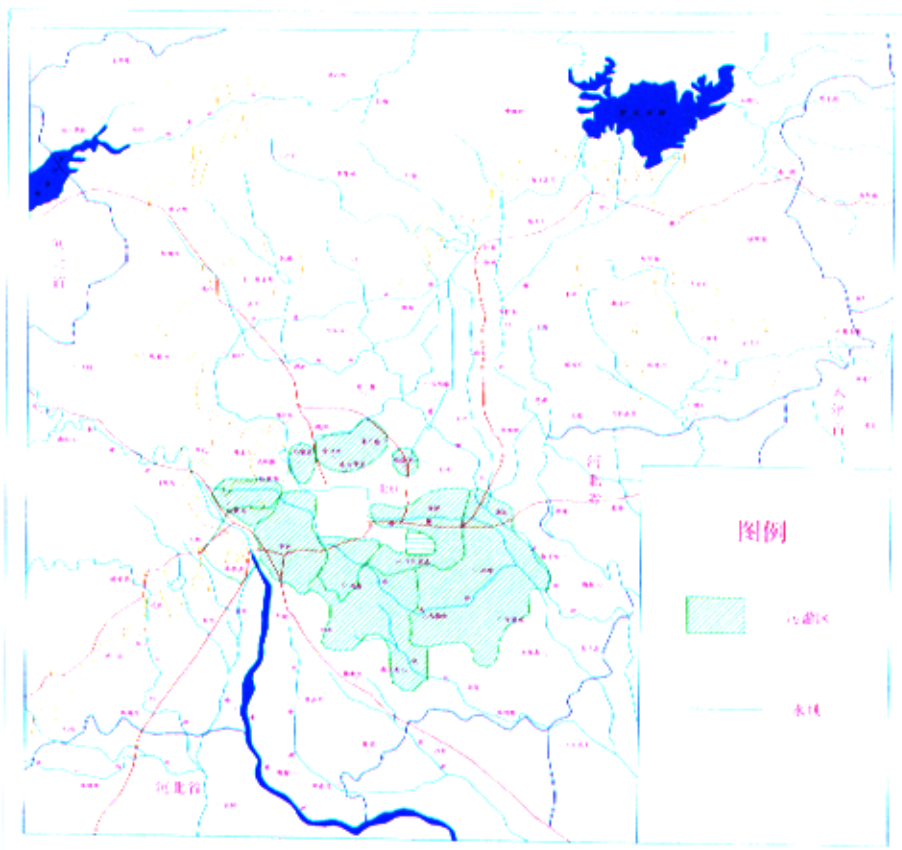


附图 3:

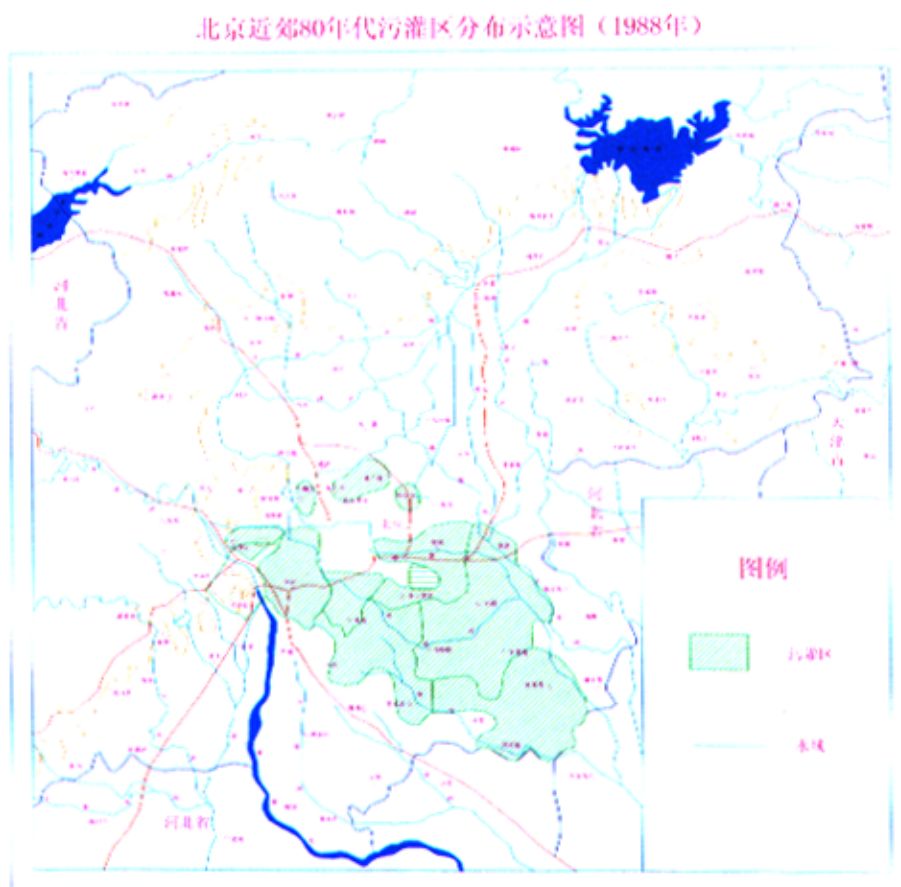


附图 4:

北京近郊70年代污灌区分布示意图（1976年）

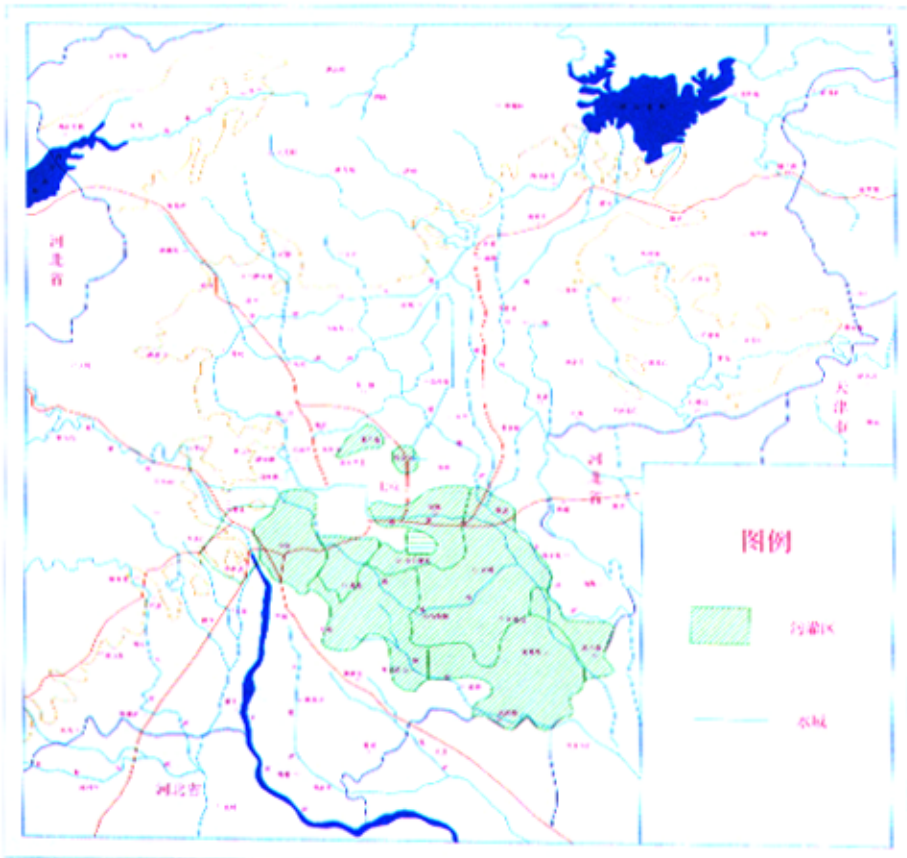


附图 5:



附图 6

北京近郊90年代污灌区分布示意图（1995年）



## 作者简介

杨华锋，男，1979年9月4日出生，江西九江市人。2002年中国农业大学水利与土木工程学院毕业，获农田水利工学学士学位。在接受研究生教育期间，参加北京市科委资助项目“再生水灌溉对农作物的影响”、国家重点基础发展规划研究(973)项目“首都及周边地区大气水环境污染机理(项目编号: G19990 45700)与调控原理”和中国-以色列国际农业研究基金项目“持续农业与环境的污水最优利用研究”(项目编号: SIARF2001-05)的资助。发表论文1篇:

[1] 杨华锋, 冯绍元. 北京市郊区污水灌溉发展概况, 中国农村水利水电(已接收, 定于2005年第8期刊出)

另, 初步完成论文2篇

[1] 两种典型土壤重金属镉等温吸附特征实验研究.

[2] 北京石景山污水灌溉农田表层土壤重金属镉释放特征实验.