

有机质对红壤和黑土中外源铅镉稳定化过程的影响

吴 曼^{1,2}, 徐明岗^{2*}, 徐绍辉¹, 刘军岭², 武海雯², 沈 浦²

(1. 青岛大学环境科学系, 山东 青岛 266071; 2. 农业部作物营养与施肥重点开放实验室, 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

摘 要: 采用室内培养方法研究了中国典型红壤和黑土中外源铅(Pb)、镉(Cd)在单一和复合污染下的稳定化过程, 探讨了土壤有机质含量对 Pb、Cd 稳定化过程的影响。结果表明, 加入 500 mg·kg⁻¹ Pb、1.0 mg·kg⁻¹ Cd 或 1.0 mg·kg⁻¹ Cd + 500 mg·kg⁻¹ Pb 条件下, 各种土壤有效态 Pb、Cd 含量在培养前期迅速下降, 随后变化减缓, 培养 30 d 后基本达到平衡。利用二级动力学方程对 Pb、Cd 稳定化过程进行拟合, 在红壤和黑土上, 有机质含量高的土样有效态 Cd 的平衡浓度比有机质含量低的土样中降低 12.7%~37.3%; 有效态 Pb 的平衡浓度比有机质含量低的土样中降低 78.3%~96.2%, 相关分析表明, 土壤有机质含量的增加显著抑制了外源 Pb、Cd 的有效性($P<0.05$)。在铅镉复合污染中, Pb 的存在提高了土壤中 Cd 的有效性, 而 Cd 对 Pb 的影响较小。与黑土相比, 红壤上外源 Pb、Cd 稳定化速率较小, 达到平衡所需的时间较长, 且有效态 Pb、Cd 的平衡浓度较高。因此, 在农业生产实践中, 通过提高红壤和黑土上有机质的含量能够显著降低外源重金属 Pb、Cd 的有效性, 减少环境污染风险。

关键词: 镉; 铅; 有机质; 复合污染; 有效性

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)03-0461-07

Effects of Organic Matter on the Stabilization Process of Added Cadmium and Lead in Red Soil and Black Soil

WU Man^{1,2}, XU Ming-gang^{2*}, XU Shao-hui¹, LIU Jun-ling², WU Hai-wen², SHEN Pu²

(1. Department of Environment Science, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Ministry of Agriculture Key Laboratory of Crop Nutrition and Fertilization, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The stabilization processes of cadmium (Cd) and lead (Pb) in single and combined metal-contaminated red soil and black soil of China were studied. Effects of content of soil organic matter on the stabilization process of added cadmium and lead were also studied. After 500 mg·kg⁻¹ Pb, 1.0 mg·kg⁻¹ Cd or 500 mg·kg⁻¹ Pb+1.0 mg·kg⁻¹ Cd were added in soil, soil available Pb or Cd were decreased rapidly during the first 15 days, then decreased slowly, and stabilized after 30 day's incubation. In the combined metal-contaminated soils, existing of Pb increased the concentration of soil available Cd whereas the Cd had no significant effect on the available Pb. The red soil needed more time to reach equilibrium, but had higher equilibrium concentrations of Pb and Cd than the black soil. The second-order equation was used to simulate the stabilization process of Cd or Pb. The equilibrium concentrations of Cd in red soil and black soil were 12.7%~37.3% lower in the soil samples with high organic matter relative to the soil samples with low organic matter, whereas the equilibrium concentrations of Pb in red soil and black soil were 78.3%~96.2% lower. Statistic analysis suggested that high content of soil organic matter retarded the availability of Cd and Pb significantly ($P<0.05$). Thus, increasing of organic matter in red soil or black soil was an effective way to decrease the availability of Cd and Pb and reduce the risk of environmental pollution in agricultural production.

Keywords: cadmium; lead; organic matter; combined pollution; availability

收稿日期: 2010-10-16

基金项目: 国家“十一五”重点科技支撑计划项目(2008BADA7B03, 2006BAD05B09); 国家基础性工作专项(2007FY220400); 国家“973”计划项目(2011CB100501); 国家公益性行业专项(200910201)

作者简介: 吴 曼(1987—), 女, 山东聊城人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学。E-mail: wumanok@126.com

* 通讯作者: 徐明岗 E-mail: mgxu@caas.ac.cn

近几十年来,随着工业化的快速发展及肥料不合理的使用,土壤重金属污染越来越受到人们的广泛关注^[1-2]。土壤作为植物生长环境中 Pb、Cd 的重要来源,研究土壤中 Pb、Cd 的有效性显得尤为关键^[3]。进入土壤中的水溶态 Pb 和 Cd,经过一系列的溶解-沉淀、吸附-解吸、络合等作用,会形成不同的化学形态^[4-6],Pb 和 Cd 有效性也会随着时间的延长而降低,并逐渐趋于稳定^[7]。这一过程,除了时间因素外,土壤有机质等土壤性质的变化也显著影响重金属稳定化进程及其有效性的高低。

大量研究表明,土壤中的有机质能与进入环境中的 Pb、Cd 离子发生物理或化学作用而提高两种重金属的固定和富集量,从而影响它们在环境中的形态、迁移、转化和生物有效性和毒性。小分子的有机化合物可以增加 Pb、Cd 的有效性,毒性和移动性,而大分子的腐殖质则通过与 Pb、Cd 形成稳定性很高的络合物从而具有钝化 Pb、Cd 的作用^[8-9]。因此,在现实生产实践和研究中,既有通过施用有机肥提高土壤中 Pb、Cd 的生物有效性的报道,也有通过施用富含腐殖物质的材料来消除土壤 Pb、Cd 污染的报道^[10-12]。前人研究中大多通过人为添加有机物料,研究短时期内有机物对其含量的影响,这在一定程度上揭示了有机肥对重金属的作用。但短期研究中添加的有机质与实际农田土壤中的有机质,在组成和结构等方面有很大差异,基于长期定位试验土壤样品获得的结果将更有意义。

本研究以长期定位试验为平台,选取有机质含量不同而其他土壤性质相似的红壤和黑土作为供试土样,研究 Pb、Cd 在单一污染和复合污染土壤中有效态浓度随时间的变化,旨在阐明实际生产中,不同土壤有机质含量对 Pb、Cd 的稳定化过程的影响,以期为农田土壤重金属 Pb、Cd 污染的防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为“国家土壤肥力长期试验网”中湖南祁阳(N 26°45',E 111°52')的红壤和吉林公主岭(N 43°40',E 124°48')的黑土;选取其中有机质差异较大而土壤其他性质无明显差异的 3 个土样用于本研究。于 2005 年作物收割后采取表层(0~20 cm)土样,风干后磨碎通过 2 mm 筛备用。土壤有机质、pH、阳离子交换量(CEC)、机械组成(美国制)的分析方法参照《土壤农业化学分析方法》^[13]。供试土壤基本性质见表 1。

1.2 培养试验

称取红壤和黑土土样各 200 g 放入塑料杯中,与 Cd(NO₃)₂·4H₂O、Pd(NO₃)₂ 溶液充分混合均匀,制成铅、镉单一污染和复合污染土壤。按照国家土壤环境质量三级标准,单一污染即在两种土壤的土样中分别添加 Cd、Pb 溶液,至其中添加量达到 1.0、500 mg·kg⁻¹;复合污染为在土壤中同时添加 Cd、Pb 溶液,至其中添加量达到 1.0 mg·kg⁻¹ 和 500 mg·kg⁻¹;设不加 Pd、Cd 溶液的土样为对照。所有处理设两个平行,并保持 65%~70%的田间持水量,在 25 ℃温室避光培养。在培养的第 2、7、15、30、60、90、180 d 采集各处理土壤样品,风干后过 2 mm 筛备用。

1.3 测定方法

培养试验结束后,立即称取过 2 mm 筛的风干土样 2.50 g,置于 50 mL 塑料离心管中,然后加入 20 mL 0.5 mol·L⁻¹ MgCl₂(pH=7.0)。在 25 ℃恒温下,振荡 2 h,再以 5 000 r·min⁻¹ 的速度离心 20 min,过滤后取滤液,用原子吸收分光光度计(Zeenit-700P)测定其有效态 Pd、Cd 的含量,重复 2~3 次。

1.4 数据统计方法

有效态 Pb(或 Cd)=人为添加 Pb(或 Cd)土样所测得的有效态 Pb(或 Cd)含量-空白对照土样中所测

表 1 供试土壤基本性质
Table 1 Basic properties of the tested soils

土壤类型	编号	有机质/ g·kg ⁻¹	pH(水土比 2.5:1)	CEC/ cmol·kg ⁻¹	各粒级组分含量/%			全量 Pb/ mg·kg ⁻¹	有效 Pb/ mg·kg ⁻¹	全量 Cd/ mg·kg ⁻¹	有效 Cd/ mg·kg ⁻¹
					砂粒>0.05 mm	粉粒 0.05~0.002 mm	粘粒<0.002 mm				
红壤	R1	16.24	5.77	8.49	8.53	43.03	48.44	55.16	0.480	0.200	0.062
	R2	24.31	5.94	9.78	10.09	45.54	44.37	50.27	0.434	1.480	0.340
	R3	33.77	5.50	10.25	12.76	43.89	43.35	54.63	0.454	1.620	0.372
黑土	B1	26.21	6.80	24.89	13.39	51.59	35.02	31.46	0.831	0.214	0.052
	B2	47.65	7.29	24.00	16.51	46.57	36.92	36.29	0.580	0.402	0.144
	B3	48.52	7.16	23.22	15.48	49.04	35.48	33.83	0.731	0.641	0.215

得的有效态 Pb(或 Cd)含量

试验结果使用 Excel 2003 进行数据处理和标准误差的计算,使用 Origin 7.0 进行数据图形拟合,使用 DPS 2005 进行显著性检验和相关分析。

2 结果与分析

2.1 单一污染土壤中铅、镉的稳定化过程

由图 1 可知,红壤和黑土各土样中有效态重金属的浓度随培养时间的变化趋势基本一致。即在开始的 2~15 d 内迅速减少,随后变化较为缓慢,30 d 后有效态重金属浓度趋于稳定。土壤中有机质含量的差异显著影响了整个稳定化过程中重金属有效态浓度,有机质含量高的红壤和黑土中土样有效 Pb、Cd 的含量较低。红壤有机质含量最低的土样 R1 中,有效态 Pb、Cd 占加入量的百分数分别从培养 2 d 的 28.2%和 79.4%降低到 180 d 后的 10.5%和 41.7%;而在有机质含量最高的土样 R3 中,相应有效态 Pb、Cd 则从 2.3%和 78.1%降低到 0.5%和 27.1%,在黑土中也有类似的现象。因而,在红壤和黑土上,土壤有机质含量的提高增大了土壤对 Pb、Cd 的吸附,尤以对 Pb 的吸附作用增强更多。

在整个单一稳定化过程中,红壤和黑土的有效态 Cd 平均占加入量的 53.4%、32.3%;而有效态 Pb 平均

占加入量的 6.0%、1.3%,因而 Pb 更容易被土壤所吸附固定。两种土壤中以红壤稳定化过程中重金属的有效态浓度较高,有效态 Cd 平均浓度比黑土增加 65.4%;有效态 Pb 平均浓度则为黑土的 4.7 倍。

2.2 复合污染土壤中铅、镉的稳定化过程

Pb-Cd 复合污染条件下,红壤和黑土各土样中重金属有效态浓度随培养时间变化趋势与单一污染相似。分析复合污染与单一污染下 Cd 的稳定化过程的差异可知(图 1 和图 2),添加重金属 Pb 对红壤和黑土 Cd 有效态含量的影响总体表现为促进作用,复合污染下红壤各土样有效态 Cd 的平均浓度比单一污染提高 15.5%~29.7%;黑土 B1、B2 土样中提高了 22.1%和 25.4%。在整个培养期间,与单一污染相比,红壤 R2 土样复合污染的有效态 Cd 极显著增加($P<0.01$);而红壤 R1、R3 及黑土 B2 土样则在稳定化后期即 30 d 之后,呈极显著增加($P<0.01$)。

而复合污染与单一污染下 Pb 有效态浓度差异较小,添加重金属 Cd 使土壤中 Pb 平均有效态浓度有所减少,但统计分析表明二者没有显著差异($P>0.05$)。这可能是由于 Cd 加入量较少,土壤中 Cd 的有效浓度很低,因而对 Pb 浓度的影响较小。

2.3 土壤铅、镉稳定化过程的动力学拟合

土壤中重金属离子吸附、释放等化学过程可以用

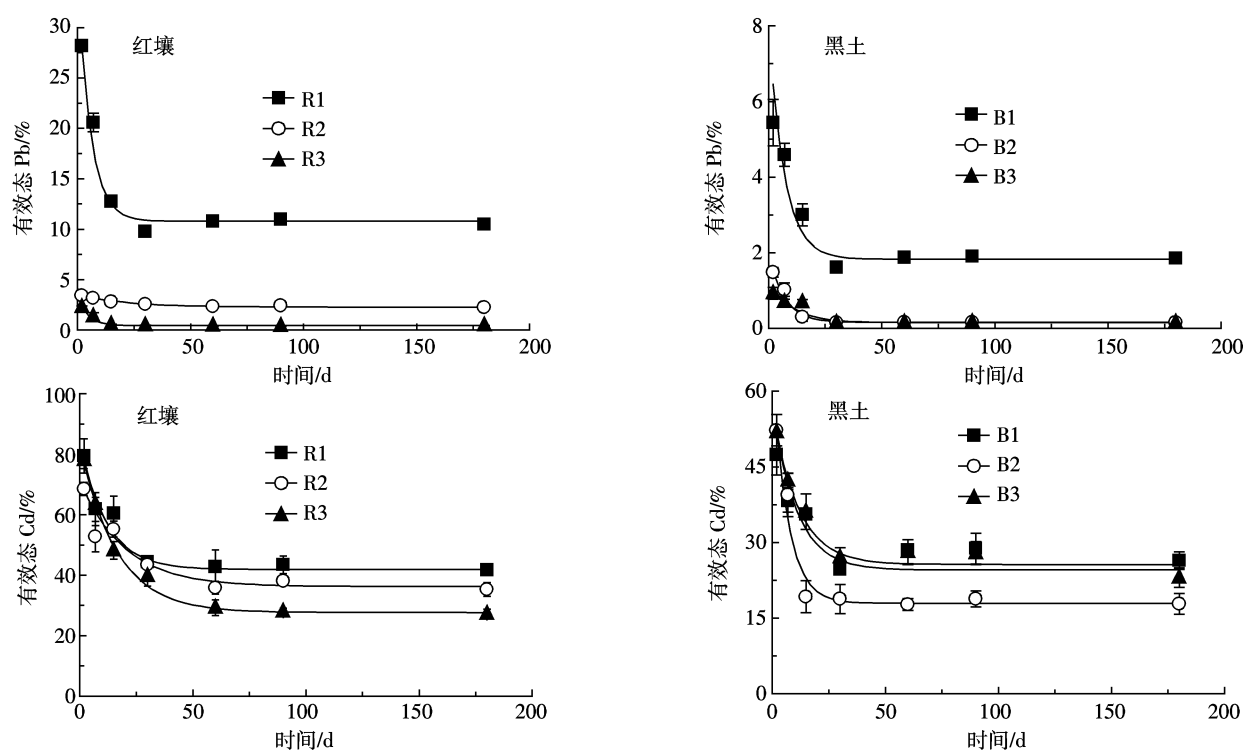


图 1 单一污染下两种土壤中有有效态 Pb、Cd 含量随时间的变化

Figure 1 Changes of available Pb, Cd with incubation time in the single Pb or Cd contaminated soils

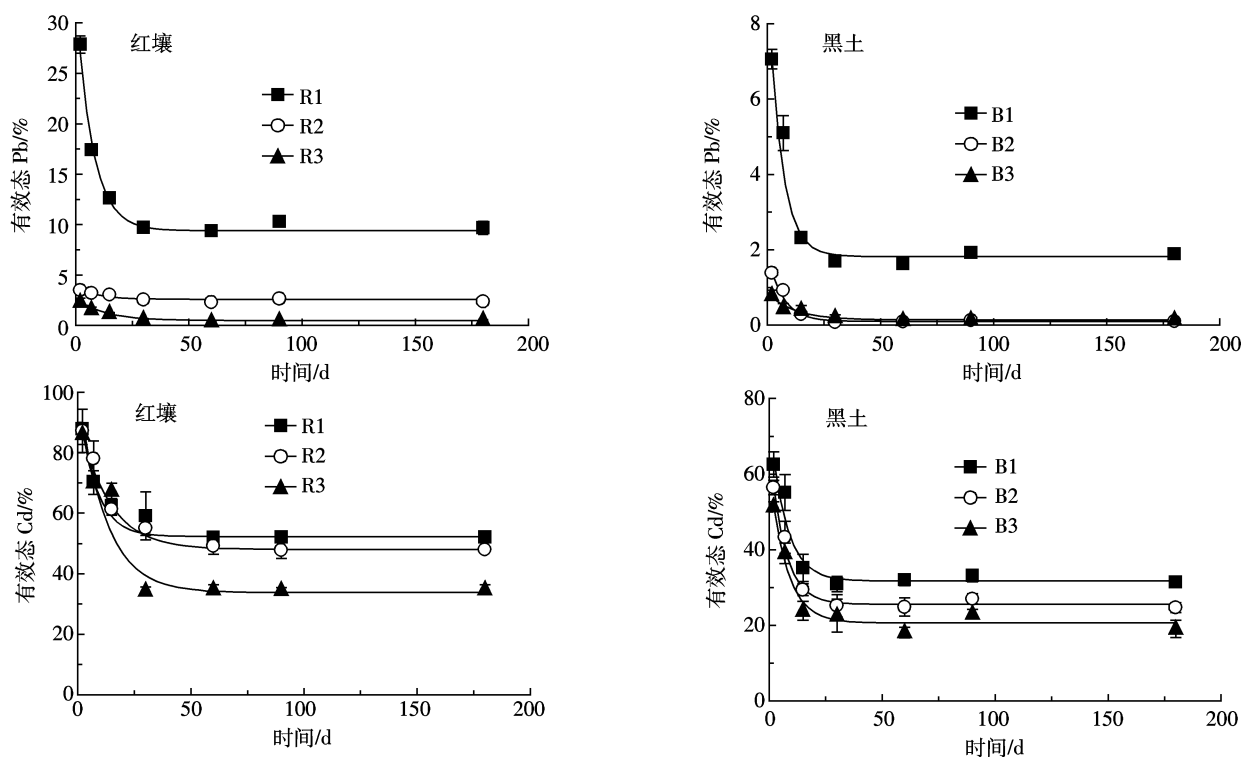


图2 Pb-Cd 复合污染下两种土壤中有有效态 Pb、Cd 含量随时间的变化
Figure 2 Changes of available Pb, Cd with incubation time in the Pb-Cd contaminated soils

不同的动力学方程进行拟合。本研究选用二级动力学方程对 Pb、Cd 在土壤中的稳定化过程进行拟合^[4]。所用的二级动力学方程为:

$$dc/dt = -k_2 \times (c_{\infty} - c_t)^2$$

积分式为:

$$t/c_t = -1/(k_2 \times c_{\infty}^2) + t/c_{\infty} = -1/K + t/c_{\infty}$$

$$\text{即: } c_t = (c_{\infty} \times K \times t) / (K \times t - c_{\infty})$$

式中: c_t 为时间 $t(d)$ 时土壤中重金属的有效态浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_{∞} 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 即土壤外源重金属在达到最大固定量时, 土壤中重金属有效态含量; k_2 (或 $-k_2$ 为离子吸附) 是二级动力学速率常数, $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; $K = k_2 \times c_{\infty}^2$, 表征反应的键合常数。

运用该方程进行拟合, 所得参数 c_{∞} 、 k_2 及决定系数 R^2 见表 2 和表 3。无论是单一污染土壤还是复合污染土壤中, 二级动力学方程都能很好地拟合外源 Pb、Cd 加入土壤后的稳定化过程 ($R^2 \geq 0.983$, $P < 0.01$)。

方程中 c_{∞} 值越大表示外源重金属稳态平衡浓度越大, 土壤对外源重金属固定能力越弱, 反之越强。在 Pb、Cd 单一及复合污染土壤中, 所加入外源 Pb 的平衡浓度在 $0.517 \sim 52.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 差异很大, 最高值为最低值的 101.2 倍; 外源 Cd 的平衡浓度在 $0.166 \sim 0.514 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内, 最高值为最低值的 3.1 倍。同一类型土壤不同有机质含量土样之间, 有效态重金属

平衡浓度差异明显, 以有机质含量低的土样中为最高。在红壤上, 有机质含量高的 R2、R3 土样中有有效态 Cd 的平衡浓度比有机质含量低的 R1 土样中减少了 15.5% 和 35.9%; 有效态 Pb 的平衡浓度比有机质含量低的 R1 土样中减少了 78.3% 和 96.2%。黑土有机质含量对重金属平衡浓度的影响与红壤一致, 其中有机质含量高的 B2、B3 土样中有有效态 Cd 的平衡浓度比有机质含量低的 B1 土样降低了 37.3% 和 12.7%; 有效态 Pb 的平衡浓度比有机质含量低的 B1 土样降低了 91.2% 和 92.0%。Pb-Cd 复合污染下, 各土样的变化趋势与单一污染基本一致, 而 Pb 的存在提高了各土样中 Cd 的平衡浓度 (黑土 B3 除外), 在红壤中提高 22.2%~35.4%, 黑土中提高 18.4%、48.6%。外源 Cd 加入土壤的量少, 对各土样中 Pb 的平衡浓度则几乎没有影响。两种土壤的平衡浓度都以红壤中为最高, 有效态 Cd 平均值比黑土高 65.2%, 有效 Pb 平均值是黑土的 5.9 倍。

方程中 k_2 值的大小表示土壤对外源重金属固定的快慢。由表 2 可知, 相比 Cd 单一污染, Pb-Cd 复合污染加速了外源 Cd 的固定, k_2 值比单一污染高 7.0%~54%。外源 Pb、Cd 在不同土壤中稳定化速率有差异明显, 酸性红壤对外源 Pb、Cd 稳定化速率小, Cd 的 k_2 为 $0.708 \sim 1.09 \text{ kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, Pb 的 k_2 为 $0.010 \sim 0.126$

$\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; 而黑土中稳定化速率较大, Cd 的 k_2 为 $1.42 \sim 1.84 \text{ kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, Pb 的 k_2 为 $0.167 \sim 0.752 \text{ kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 不同类型土壤中稳定化速率的差异可能与土壤性质有关, 而有研究表明 pH 变化对稳定化过程有显著的影响, pH 升高加速了稳定化的速率^[9]。本研究中红壤 pH 较低, 各土样变化在 $5.50 \sim 5.94$ 之间, 而黑土 pH 较高, 变化在 $6.80 \sim 7.29$ 之间, 低 pH 值可能是红壤稳定化速率小的原因。

2.4 土壤有机质对外源铅、镉稳定化的影响分析

利用相关性分析进一步研究不同类型土壤中有有机质与 c_∞, k_2 的关系。如表 4 所示, 在黑土中, 有机质与 Pb 平衡浓度达到显著的负相关水平 ($R^2=0.998^*$), 在红壤中, 有机质与 Pb 平衡浓度虽未达到显著的负相关水平, 但仍有较大的负相关系数 ($R^2=0.891$); 而在红壤和黑土中有机质与 Cd 平衡浓度均达到显著的负相关水平 (红壤: $R^2=0.995^*$, 黑土: $R^2=0.996^*$)。所以在

红壤和黑土中通过采取施用有机肥等提高土壤有机质含量的措施, 可以降低进入土壤中外源 Pb、Cd 的有效性。研究表明, 有机质每增加 $1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 红壤中重金属达到稳定态时 Pb、Cd 的有效态含量分别降低 2.70 、 $(9.7 \times 10^{-3}) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 黑土中则分别降低 0.40 、 $(3.70 \times 10^{-3}) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因而, 红壤上有机质含量的增加对外源 Pb、Cd 有效性的抑制作用比黑土中更为显著。另外, 红壤上有机质含量对外源重金属 Pb 的稳定化速率有一定的影响, 相关性分析虽未到达显著水平, 但较大的正相关系数 ($R^2=0.936$) 也表明红壤上提高有机质的含量, 能增加外源 Pb 在土壤中的稳定化速率, 缩短 Pb 达到稳定状态所需要的时间。

3 讨论

3.1 铅与镉的稳定化过程的异同

土壤外源重金属的稳定化是一个长期的过程, 是

表 2 土壤中 Pb 二级动力学方程拟合的参数值及决定系数 (R^2)

Table 2 Parameters and Decision coefficient (R^2) modeled by a second-order equation for the stabilization of Pb added to soils

土壤	Pb 单一污染			Pb-Cd 复合污染		
	$c_\infty/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$k_2/\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	R^2	$c_\infty/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$k_2/\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	R^2
红壤 R1	52.4	0.011	0.999**	48.1	0.010	0.999**
红壤 R2	11.4	0.032	0.998**	11.8	0.037	0.999**
红壤 R3	1.98	0.126	0.998**	2.25	0.120	0.992**
黑土 B1	9.68	0.167	0.996**	9.31	0.315	0.999**
黑土 B2	0.763	0.317	0.999**	0.517	0.752	0.998**
黑土 B3	0.767	0.331	0.992**	0.677	0.310	0.991**

注: ** 表示相关关系达到极显著 ($P \leq 0.01$), * 表示相关关系达到显著 ($P \leq 0.05$), 下同。

表 3 土壤中 Cd 二级动力学方程拟合的参数值及决定系数 (R^2)

Table 3 Parameters and Decision coefficient (R^2) modeled by a second-order equation for the stabilization of Cd added to soils

土壤	Cd 单一污染			Cd-Pb 复合污染		
	$c_\infty/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$k_2/\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	R^2	$c_\infty/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$k_2/\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	R^2
红壤 R1	0.413	0.906	0.999**	0.514	1.01	0.999**
红壤 R2	0.348	0.766	0.999**	0.443	0.819	0.997**
红壤 R3	0.264	0.708	0.997**	0.323	0.78	0.999**
黑土 B1	0.265	1.65	0.998**	0.313	1.84	0.995**
黑土 B2	0.166	1.64	0.997**	0.247	1.80	0.983**
黑土 B3	0.227	1.42	0.995**	0.191	1.52	0.994**

表 4 红壤和黑土上有机质 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、稳定化速率 ($\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) 的相关关系

Table 4 Correlations between organic matter and equilibrium concentration and stabilization velocity ($n=3$)

土壤	参数	有机质与 Pb 稳定化常数的关系		有机质与 Cd 稳定化常数的关系	
		直线方程	R^2	直线方程	R^2
红壤	c_∞	$y = -2.695 x + 88.09$	0.891	$y = -0.009 7x + 0.624 7$	0.995*
	k_2	$y = 0.006 5x - 0.105 1$	0.936	$y = -0.012 0x + 1.127$	0.887
黑土	c_∞	$y = -0.402 4x + 20.03$	0.998*	$y = -0.003 7x + 0.385 7$	0.996*
	k_2	$y = 0.008 2x - 0.030 0$	0.469	$y = -0.007 3x + 1.943$	0.372

与稳定时间的长短紧密相关的。McLaughlin 通过试验证明,与土壤重金属相关联的时间参数,是决定重金属稳定化进程以及重金属有效性高低的重要因素之一^[15]。重金属在土壤中的时间越长,其有效态含量越低,并逐渐趋于稳定^[16]。本研究结果表明,Pb、Cd 单一污染及复合污染条件下,外源重金属加入土壤后都表现为:培养前期有效态含量迅速下降,然后下降趋势变缓,培养 30 d 后基本达到动态平衡。

在加入外源重金属后,外源 Pb 被土壤固定的比例(97.5%)远远大于 Cd(68.8%)。由于 Cd^{2+} 主要通过静电作用吸附于土壤颗粒表面,而 Pb^{2+} 更多的是通过共价键作用吸附于土壤颗粒表面,难以被解吸下来^[17-18]。另有研究表明,金属离子水解后形成的羟基金属离子比金属离子本身更易被土壤所吸附^[19]。 Cd^{2+} 的一级水解常数(pK_1^*)为 10.1,而 Pb^{2+} 的 pK_1^* 为 7.9,说明 Pb^{2+} 比 Cd^{2+} 更易水解,因而更易被土壤颗粒所吸附。在 Pb-Cd 复合污染中,有效态 Cd 含量比单一污染增加。其原因可能是当 Cd、Pb 共存时,由于土壤对 Pb 具有更强的吸持能力,故 Pb 易于固定在土壤中^[20],难于迁移,同时 Pb 与 Cd 竞争土壤中的吸附点位,使 Cd 活性增加^[21]。而外源 Cd 的加入对于土壤中有有效态 Pb 则几乎没有影响,这与 Cd 的加入量($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)较少也有关。

3.2 有机质含量对铅、镉稳定化过程的影响

很多研究认为土壤有机质对于重金属在土壤中的吸附反应具有重要作用^[6,8,16]。土壤有机质中的腐殖质是一类带有多种含氧功能团,如羧基、酚羟基和醇羟基等的高分子有机混合物,占有机质总量的 50%~90%^[22]。腐殖质易与重金属元素发生络合或螯合反应,从而固定进入土壤中的外源重金属^[9];并且还会和土壤中的粘土矿物、氧化物等无机颗粒结合成有机胶体和有机-无机复合胶体,增加了土壤的表面积和表面活性,使得他对 Pb、Cd 离子的吸附能力远远超过任何其他矿质胶体^[23]。

本研究也发现,同一土壤上有机质含量的差异显著影响到外源重金属 Pb、Cd 的稳定化过程,表现为有机质含量的增加显著降低了 Pb、Cd 的平衡浓度。在红壤和黑土上,有机质含量高的土样中有有效态 Cd 的平衡浓度分别比有机质含量低的土样中低 12.7%~37.3%;有效态 Pb 的平衡浓度也分别比有机质含量低的土样低 78.3%~96.2%。而 Cd、Pb 的稳定速率也受到有机质的影响,以红壤中 Pb 受到的影响最大,有机质含量增加显著缩短其达到稳定所需的时间。另

外,研究表明,土壤有机质中的固相大分子,如胡敏酸(HA)等能增加腐殖质的芳香结构,提供更多可以与重金属络合的吸附点位^[24],从而吸附固定了重金属,降低其有效性和迁移性^[25]。因此,在改良和治理土壤重金属污染过程中,可以通过提高有机质含量和增加胡敏酸和富里酸比值(HA/FA)等措施进行。

3.3 不同类型土壤中铅、镉稳定化过程的差异

红壤和黑土中 Pb、Cd 的平衡浓度及稳定化速率有明显的差异。本研究中,有效 Pb、Cd 的平衡浓度大小顺序为红壤>黑土,且重金属在红壤中稳定化速率最小。红壤和黑土在 Pb、Cd 稳定化过程中的差异可能是由于两种土壤有机质和 pH 值的差异所引起的。本文中黑土 B1、B2、B3 土样的有机质含量分别高于红壤 R1、R2、R3 土样,由上文分析有机质含量的增加能显著抑制 Pb、Cd 的活性,因而红壤上有效态 Pb、Cd 平衡浓度较高。另外,在酸性条件下土壤中 Pb、Cd 主要以阳离子状态存在,吸附反应起主控作用。由于 H^+ 较高, H^+ 对重金属阳离子存在竞争吸附,使土壤中 Pb、Cd 有效态浓度比例较高,且向其他形态转化较慢。同时,土壤有机质-金属络合物的稳定性也随 pH 升高而增强^[9]。而在本文中红壤的 pH 值(5.50~5.94)显著低于黑土的 pH 值(6.80~7.29),因而外源 Pb、Cd 在红壤中的有效态浓度最高,稳定化速率最小,达到动态平衡所需的时间也最长。

4 结论

(1)Pb、Cd 单一及复合污染条件下,土壤中有有效态 Pb、Cd 浓度在培养前期迅速减少,随后减少速率变缓,培养 30 d 后趋于平衡。Pb-Cd 复合污染条件下,Pb 的存在增加了红壤和黑土中 Cd 的有效性。

(2)红壤和黑土中有机质含量的增加能显著降低有效态 Pb、Cd 的平衡浓度 c_{∞} 值,减少土壤环境中 Pb、Cd 的污染风险。利用二级动力学方程对 Pb、Cd 稳定化过程进行拟合,在红壤和黑土上,有机质含量高的土样有效态 Cd 的平衡浓度 c_{∞} 比有机质含量低的土样中降低 12.7%~37.3%;有效态 Pb 的平衡浓度 c_{∞} 也比有机质含量低的土样中降低 78.3%~96.2%。而且,在红壤上增加有机质含量更容易固定土壤中的外源 Pb、Cd,减少其有效态含量。

(3)两种土壤对 Pb 的吸附性较强,培养过程中有效态 Pb、Cd 占加入量的百分数大小顺序为 $\text{Cd} > \text{Pb}$ 。与黑土相比,红壤上外源 Pb、Cd 的有效性高,且稳定化速率 k_2 小,达到稳定状态所需要的时间长。

参考文献:

- [1] 刘景, 吕家珑, 徐明岗, 等. 长期不同施肥对红壤 Cu 和 Cd 含量及活化率的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 914-919.
LIU Jing, LV Jia-long, XU Ming-gang, et al. Effect of long-term fertilization on content and activity index of Cu and Cd in red soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(3): 914-919.
- [2] 李正文, 张艳玲, 潘根兴, 等. 不同水稻品种籽粒 Cd、Cu 和 Se 的含量差异及其人类膳食摄取风险[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 112-115.
LI Zheng-wen, ZHANG Yan-ling, PAN Gen-xing, et al. Grain contents of Cd, Cu and Se by 57 rice cultivars and the risk significance for human dietary uptake[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(3): 112-115.
- [3] 陈炳卿, 孙长颢. 食品污染与健康[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 149-152.
CHEN Bing-qing, SUN Chang-hao. Food contamination and health[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 149-152.
- [4] 柴世伟, 温琰茂, 张云霓. 广州郊区农业土壤重金属含量与土壤性质的关系[J]. 农村生态环境, 2004, 20(2): 55-58.
CHAI Shi-wei, WEN Yan-mao, ZHANG Yun-ni. Relationship between heavy metals and property of agricultural soil in Guangzhou suburb[J]. *Rural Eco-Environment*, 2004, 20(2): 55-58.
- [5] 王新, 周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改良剂的影响[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 541-545.
WANG Xin, ZHOU Qi-xing. Distribution of forms for cadmium, lead, copper and zinc in soil and its influences by modifier[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(5): 541-545.
- [6] 史锟, 徐虹, 田艳芬. 酸和有机质对土壤镉影响的研究[J]. 垦殖与稻作, 2003(2): 30-34.
SHI Kun, XU Hong, Tian Yan-fen. Effect of acid and organic matter to Cr in soil[J]. *Reclaim and Rice Cultivation*, 2003(2): 30-34.
- [7] Lock K, Janssen C R. Influence of aging on metal availability in soils[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 178(1): 1-21.
- [8] 余贵芬, 蒋新, 孙磊, 等. 有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述[J]. 生态学报, 2002, 22(5): 771-776.
YU Gui-fen, JIANG Xin, SUN Lei, et al. A review for effect of organic substances on the availability of cadmium in soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(5): 771-776.
- [9] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 102-107.
YANG Jin-yan, YANG Xiao-e, HE Zhen-li, et al. Advance in the studies of Pb adsorption and desorption in soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2005, 14(1): 102-107.
- [10] Clemente R, Bernal M P. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1264-1273.
- [11] Mench M, Bussiere S, Boisson J, et al. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(1): 187-202.
- [12] Rutens A, Colpaert J V, Mench M, et al. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(2): 533-539.
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
LU Ru-kun. Analysis methods on soil agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [14] 徐明岗, 王宝奇, 周世伟, 等. 外源铜锌在我国典型土壤中的老化特征[J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3213-3218.
XU Ming-gang, WANG Bao-qi, ZHOU Shi-wei, et al. Aging characteristics of copper and zinc added to typical soils of China[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(11): 3213-3218.
- [15] Jalali M, Khanlari Z V. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran[J]. *Geoderma*, 2008, 143(1-2): 26-40.
- [16] 田园, 王晓蓉, 林仁漳, 等. 土壤中镉铅锌单一和复合老化效应的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 156-159.
TIAN Yuan, WANG Xiao-rong, LIN Ren-zhang, et al. Single and combined aging of cadmium, lead and zinc in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1): 156-159.
- [17] Serrano S, Garrido F, Campbell C G, et al. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain[J]. *Geoderma*, 2005, 124(1-2): 91-104.
- [18] Usman A R A. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt[J]. *Geoderma*, 2008, 144(1-2): 334-343.
- [19] McKeague J A, Day J H. Dithionite and oxalate extractable iron and aluminum as aids in differentiating various classes of soils[J]. *Soil Sci*, 1966, 46: 13-32.
- [20] 徐明岗, 李菊梅, 张青. pH 对黄棕壤重金属解吸特征的影响[J]. 生态环境, 2004, 13(3): 312-315.
XU Ming-gang, LI Ju-mei, ZHANG Qing. Effect of pH on desorption of heavy metals from yellow brown earth[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2004, 13(3): 312-315.
- [21] 王新, 梁仁禄, 周启星. Cd-Pb 复合污染在土壤-水稻系统中生态效应的研究[J]. 农村生态环境, 2001, 17(2): 41-44.
WANG Xin, LIANG Ren-lu, ZHOU Qi-xing. Ecological effect of Cd Pb combined pollution on soil-rice system[J]. *Rural Eco-Environment*, 2001, 17(2): 41-44.
- [22] Schnitzer M. Soil organic matter: The next 75 years [J]. *Soil Science*, 1991, 151: 41-58.
- [23] 白庆中, 宋燕光, 王晖. 有机物对重金属在粘土中吸附行为的影响[J]. 环境科学, 2000, 21(5): 64-67.
BAI Qing-zhong, SONG Yan-guang, WANG Hui. Effect of organic acids on heavy metal migration in clay[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2000, 21(5): 64-67.
- [24] 熊雄, 李艳霞, 韩杰, 等. 堆肥腐殖质的形成和变化及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2137-2142.
XIONG Xiong, LI Yan-xia, HAN Jie, et al. Formation and transformation of humus in composting and its impacts on bioavailability of toxic metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6): 2137-2142.
- [25] Brown S L, Chaney R L, Hallfrish J G, et al. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc and cadmium[J]. *Journal of Environment Quality*, 2004, 33: 522-531.