

# 重金属 Cu Pb Zn Cr Cd 在土壤中的形态分布和转化

莫 争, 王春霞, 陈 琴, 王子健

(中国科学院生态环境研究中心 环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘 要:** 采用室外小区隔离实验方法, 研究了外源可溶性重金属进入水稻土土壤(乌栅土)后的形态分布及其形态随时间的转化。结果表明, 外源可溶性重金属进入土壤后迅速向各个形态转化, 可溶态重金属的浓度进入土壤后迅速下降; 交换态和碳酸盐态重金属浓度先微弱上升, 然后迅速下降; 铁锰氧化态重金属浓度先上升, 在烤田期达到最大值, 然后迅速下降, 成熟期时又微弱上升; 有机态重金属浓度不断上升; 残渣态重金属变化不大。

**关键词:** 重金属; 形态转化; 土壤

中图分类号: X131.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0267(2002)01-0009-04

## Form Distribution and Transformation of Heavy Metals of Cu, Pb, Zn, Cr and Cd in Soils

MO Zheng, WANG Chun-xia, CHEN Qin, WANG Zi-jian

(State Key Laboratory of Aquatic Environmental Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 100085, P. R. China)

**Abstract:** Distribution of different form and transformation of soluble heavy metals of Cu, Pb, Zn, Cr and Cd in soils (Wushan) has been studied in the present investigation. It was discovered that water soluble heavy metals added to soils were rapidly transformed to other forms. As time went on, soluble fraction of heavy metals decreased rapidly; while exchangeable and carbonate fractions initially rose then decreased. Furthermore, Fe/Mn oxide bounded fraction increased initially and showed a peak at the time of soil drying, then decreased, while rose a little during the period of harvesting. Organic complex fraction rose sequently associating with that the level of residual fraction was relatively stable with little variation.

**Keywords:** heavy metals; form transformation; soil

有关重金属对土壤的污染, 以及重金属从土壤到植物的迁移传输方面已进行了较多的研究工作<sup>[1, 2]</sup>, 但重金属的任何迁移和传输都是以一定的形态进行的。从土壤物理化学角度来看, 土壤中不同形态的重金属是处于各自不同的能量状态的, 它们在土壤中的迁移性不同, 迁移性大小又决定了重金属的生物有效性和对生态环境的危害程度<sup>[3, 4]</sup>。因此研究重金属的环境效应必须研究其在土壤中的形态及形态转化过程的动态变化。但目前对重金属进入土壤环境以后动态分布的研究过多地集中在土壤中重金属各形态的提取方法及各形态的比例, 忽视了转化的方向与时

间进程。重金属进入土壤以后的形态转化方向及其随时间的变化, 将提供土壤中赋存重金属变化趋势及其对生物有效性影响的信息, 对了解重金属在土壤中的迁移转化规律和生物有效性具有重大的意义。

本研究将 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Cd 的可溶性盐混合物投放到受试土壤中, 作为土壤环境的重金属污染源。采用 Tessier 连续提取法划分重金属形态<sup>[5]</sup>, 以探讨重金属在土壤中的形态分布及随时间变化的趋势, 阐述外源重金属进入土壤以后的形态转化规律及时间进程。

## 1 试验部分

受试土壤是中国科学院常熟生态站试验田土壤, 土壤为该地区的主要类型——竖头乌栅土, 其耕作层理化性质见表 1, 其中几种重金属元素的本底值见表 2, 供试污染物的浓度设计见表 3。

收稿日期: 2001-02-22

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999011806)资助

作者简介: 莫 争(1974—), 男, 中国科学院生态环境研究中心的硕士研究生

通讯联系人: 王春霞。

表 1 供试土壤耕作层的基本性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

土壤层次 /cm	砂粒 /g · kg <sup>-1</sup>	粉粒 /g · kg <sup>-1</sup>	黏粒 /g · kg <sup>-1</sup>	有机质 /g · kg <sup>-1</sup>	容重 /g · cm <sup>-3</sup>	孔隙度 /%	结构系数 /%
0-20	229.6	427.1	343.3	35.5	1.22	53.8	89.23

引自陈效民等. 水土保持通报, 2000, 20(5): 11-12。

表 2 供试土壤耕作层中几种重金属元素的本底含量

Table 2 Concentrations of the background heavy metals in the tested soil

元素	Cr	Pb	Zn	Cd	Cu
浓度/mg · kg <sup>-1</sup>	11.4	28.9	82.9	0.9	19.7

表 3 供试污染物浓度设计(mg · kg<sup>-1</sup>)

Table 3 Designed concentrations for the pollutants

处理	Cd	Pb	Cu	Cr	Zn
对照	0	0	0	0	0
低剂量	0.75	150	50	50	100
中剂量	2.5	450	150	150	300
高剂量	7.5	1350	450	450	900

图 1 土壤中本底重金属的形态分布

Figure 1 Distribution of background heavy metals in the soil

间, 作物根系的分泌作用及根表面理化性质的变化引起的<sup>[6-8]</sup>。

## 2.2 外源重金属进入土壤后的形态分布与转化

外源重金属进入土壤以后, 各形态有不同的变化趋势, 如图 2 所示。可以看出可溶态重金属进入土壤后其浓度迅速下降; 交换态重金属先微弱上升, 然后迅速下降; 碳酸盐态重金属浓度变化情况与交换态重金属变化相似; 铁锰氧化态重金属浓度先上升, 在烤田期达到最大值, 然后迅速下降, 成熟期时又微弱上升; 有机态重金属不断上升; 残渣态重金属或变化不大, 或先上升后逐步稳定, 说明外源重金属在土壤中一直在不断变化, 处于动态的形态转化过程中。

为更明确地了解重金属各个形态的变化, 对投放重金属后, 土壤中重金属各形态的百分比随时间的变化进行观察统计。

从观察统计结果可以看出, 外源重金属投放到土壤以后, 可溶态重金属的百分比迅速下降, 说明实验研究中向土壤中投放的可溶性重金属在土壤中随时间的迁移会迅速向其它形态转化或向其它载体迁移。

实验起始, 交换态重金属百分比先微弱上升, 然后迅速下降。交换态重金属上升可以认为是由可溶性重金属转化来的。交换态重金属迅速下降, 可以认为随时间延长交换态重金属很快地被吸附、络合、矿化已转化成其它形态。

碳酸盐态重金属变化情况与交换态重金属变化相似, 碳酸盐结合态重金属被吸附于碳酸盐表面或者以共沉淀的形式存在。实验起始, 淹水的水稻田 CO<sub>2</sub> 浓度较高, 使得田间水 CO<sub>2</sub> 过饱和, 相应的耕作层碳

实验小区面积为 2 m × 2 m = 4 m<sup>2</sup>, 小区间采用防水人造地板革分割开, 地上高度 20 cm, 地下深度 60 cm, 以防侧渗相互干扰。实验采用 4 个浓度处理, 每个处理 3 个平行小区进行田间实验。

将分析纯的 CdCl<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CrCl<sub>3</sub> 5 种化合物的混合物投放到 0—20 cm 表层耕作层土壤中, 灌水后, 充分混匀, 移栽秧苗 7 d 后, 开始采集水稻不同生长期 0—20 cm 的田间表层土样, 土样自然风干, 采用 Tessier 连续提取后, 采用 HITACHI Z-6100 火焰原子吸收仪、PERHIN-ELMER 3100 石墨炉原子吸收仪测定不同形态重金属含量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 土壤中重金属各形态的分布和含量

图 1 为土壤中本底重金属形态的分布, 可以看出, 不同重金属不同形态百分比不同, 其中本底重金属绝大部分以残渣态存在于土壤中。Cr 的残渣态约占总量的 80% 左右; Cu、Cd、Zn、Pb 等重金属的存在形态也是残渣态优于其它形态, 有机态、铁锰氧化态和碳酸盐态优于交换态和水溶态。

研究中发现土壤中本底重金属各形态的浓度在水稻生长期里随时间有所变化, 重金属 Cu、Zn、Cr、Cd 各形态随时间变化的幅度较小, 表明土壤处于相对稳定的状态, 而 Pb 的不同形态变化较大(见表 4)。本底重金属各形态浓度的变化可以认为是在水稻生长期

表 4 本底重金属各形态浓度的变化

Table 4 Range of speciation concentration of background heavy metals

元素		可溶态	交换态	碳酸盐态	铁锰氧化态	有机态	残渣态
Cr	最小值	0.0	0.0	0.2	0.0	0.6	8.5
	最大值	0.1	0.1	1.3	0.0	0.9	11.0
	平均值	0.0	0.0	0.6	0.0	0.7	10.0
Pb	最小值	0.0	0.0	0.8	4.8	0.1	10.4
	最大值	0.0	0.6	7.5	11.3	7.5	20.6
	平均值	0.0	0.4	4.0	7.4	4.4	12.7
Zn	最小值	0.1	0.4	6.7	17.6	15.4	30.9
	最大值	0.4	0.9	13.1	22.0	18.1	36.1
	平均值	0.2	0.6	11.3	20.1	16.8	33.9
Cd	最小值	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2
	最大值	0.1	0.1	0.1	0.5	0.2	0.3
	平均值	0.0	0.0	0.1	0.3	0.2	0.3
Cu	最小值	0.0	2.1	0.0	2.0	0.9	9.8
	最大值	0.1	3.2	2.5	2.7	2.8	12.4
	平均值	0.0	2.5	1.7	2.3	2.2	11.0

A: 450 mg · kg<sup>-1</sup> 铅处理; B: 7.5 mg · kg<sup>-1</sup> 镉处理; C: 450 mg · kg<sup>-1</sup> 铬处理; D: 300 mg · kg<sup>-1</sup> 锌处理; E: 150 mg · kg<sup>-1</sup> 铜处理

图 2 外源重金属在土壤中各形态浓度随时间的变化

Figure 2 Variation of concentration of heavy metals species according to time

酸盐浓度较高,由可溶性、可交换态金属转化来的碳酸盐结合态重金属也就越来越多;但随时间延长碳酸盐态又可能会向其它形态转化,如:铁锰氧化态、有机和残渣态,故而下降。

碳酸盐态重金属的迁移活动能力受土壤 pH 的影响很大,随土壤 pH 值的降低,移动性和生物活性显著增加。Mench<sup>[9]</sup>等发现,随时间延长,占植物种类 80% 的菌根植物,如燕麦等谷类作物根系酸性分泌物能够溶解碳酸盐态和氧化态重金属,使可溶态和交换态“最有效”的重金属成分增加;而 Shuman 等<sup>[10]</sup>研

究发现水稻等谷类作物在栽培期间,通过将土壤中 Zn 等重金属转化成碳酸盐态或氧化态而降低重金属的生物有效性。本研究认为,可溶态和交换态生物有效性最强的重金属形态在土壤中存在着一个向碳酸盐态、铁锰氧化态等形态转化的过程;同时,土壤中作物根系的分泌物不断溶解碳酸盐态、铁锰氧化态重金属,使金属的迁移性和有效性增强。两个过程相互可逆,重金属迁移转化最终的方向决定于这两个过程的强弱比较,而它们又可能和土壤类型、作物种类、重金属浓度大小有关,进一步的机理探讨尚在研究之

中。

铁锰氧化物结合形态的重金属在土壤中被结合的较紧, 研究中发现铁锰氧化态重金属的百分比不断上升, 在 7 月 21 日第一次烤田期, 达到最大值, 此时的耕作层土壤表面干燥, 土壤表面四周可见细小的缝隙, 烤田时随着土壤水分含量的降低和大气氧向土壤的不断扩散, 土壤处于极度好气状态, Eh 不断升高<sup>[11]</sup>, 故铁锰氧化态重金属含量急剧上升; 烤田后, 田间又处于灌水状态, Eh 有所下降, 铁锰氧化态重金属可能会向有机或残渣次生矿物状态转化。铁锰氧化态重金属成熟期时又微弱上升; 因为成熟期时, 稻田里也处于好气状态, Eh 较高。

烤田后, 由于抑制无效分蘖, 水稻田间会产生大量的有机腐植酸类物质, 它们可能会不断地从碳酸盐态和铁锰氧化态重金属那里竞争作用位点, 螯合或络合成有机态或残渣态重金属, 所以研究中发现这两态重金属总的趋势是增加。从以上结果来看, 外源重金属 Cu、Pb、Cr、Cd、Zn 进入土壤以后主要是在铁锰氧化态、有机态和残渣态间积累, 有些还会在碳酸盐态存在一定积累。结合重金属在作物载体、径流载体上的分布结果, 此研究将会对这 5 种重金属的归趋和生物有效性提供信息。

### 3 结论

土壤中本底重金属以不同的形态分布, 其中绝大部分以残渣态存在于土壤中, 有机态、铁锰氧化态和碳酸盐态优于交换态和水溶态。

外源重金属进入土壤以后会不断地发生形态转化, 可溶态重金属进入土壤后其浓度迅速下降; 交换态和碳酸盐态重金属先微弱上升, 然后迅速下降; 铁锰氧化态重金属先上升, 在烤田期达到最大值, 然后迅速下降, 成熟期时又微弱上升; 有机态重金属不断

上升; 残渣态重金属或变化不大, 或先上升后逐步稳定, 水稻田里的重金属主要是在铁锰氧化态、有机态和残渣态间进行积累。

#### 参考文献:

- [1] 吴燕玉, 王 新. Cd、Pb、Cu、Zn、As 复合污染在农田生态系统的迁移动态研究[J]. 环境科学报, 1998, 18(4): 407 - 414.
- [2] 章 申, 王立军, 张朝生. 中子活化分析技术和稀土元素环境生物地球化学[A]. 见: 现代核分析技术及其在环境科学中的应用[C]. 北京: 原子出版社, 1994.
- [3] Xan X. Effect of chemical forma of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants[J]. *Plant and soil*. 1989, 113 (2): 257.
- [4] Sroerbeck D R. The nickel uptake from different soils and its prediction by chemical extractants[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 57/58 (1/4): 861.
- [5] Tessier A, Campbell P G G, Bisson M. Sequential extraction procedue for the speciation for particulate trace trace metal[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844 - 850.
- [6] Fergusson J E. The Heavy Element: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects[M]. London: Pegraron Press, 1990.
- [7] Gao Z - M ed. Study on pollution ecology of soil - plant system[M]. Beijing: China Science and Technology Press(in Chinese), 1986.
- [8] Liou Z - Y. Review of study on nutrition environment in soil - root region [J]. *Advanc in Pedology (土壤学进展)*, 1980, 8(3): 1 - 11 (in Chinese).
- [9] Mench M J and Fargue S. Mental uptake by iron - efficient and in inefficient oats[J]. *Plant Soil*, 1994, 165: 227 - 233.
- [10] Shuman L M and Wang J. Effect of VAM and zinc, cadmium iron and manganese content in rhizosphere and non - rhizosphere soil fractions [J]. *Comm Soil Sci Plant Anal*, 1997, 28: 23 - 36.
- [11] 徐 华, 蔡祖聪, 李小平. 烤田对种稻土壤甲烷排放的影响[J]. 土壤学报, 2000, 37(1): 70 - 76.

致谢: 本研究得到了中国科学院常熟生态站王德建、江苏安镇年余农场平培良老师的支持, 并得到了南京土壤所曹志洪、朱建国和张焕朝的指导 and 帮助, 在样品的测定过程中得到本室分析组孙景芳、田宝珍、赵丽辉老师的鼎力协助, 在此表示感谢。

## 欢迎订阅《中国农业环境保护大事记》

由农业部科技教育司和中国农业生态环境保护协会共同编写的《中国农业环境保护大事记》已于 2000 年 6 月出版发行。该书收录了 1970 年 12 月至 2000 年 4 月与农业环境保护工作有关的重大事件。内容包括: 领导指示, 方针政策, 法律法规, 机构建设, 重要会议, 考察及培训, 国际交流, 科技成果, 典型污染事故等。该书具有重要的参考价值, 每册 20 元, 欢迎大家订阅。

地 址: 300191 天津南开区复康路 31 号 中国农业生态环境保护协会办公室

联系人: 潘淑君 胡 梅 电 话: 022 - 23674336 E - mail: caep@public.tpt.tj.cn; caed@public.tpt.tj.cn