

土壤 pH 值对冻融黑土重金属 Cd 赋存形态的影响

王 洋^{1,2}, 刘景双¹, 王金达¹, 王国平¹

(1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 吉林 长春 130012; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 冻融作用对不同土壤 pH 值的重金属 Cd 赋存形态的转化产生显著影响, 以 24 h 为一个冻融周期, 对 2.5 mg Cd·kg⁻¹ 的黑土冻融 8 次的实验结果表明, pH 值 6.0~4.5 时, 冻融作用促进重金属交换态和有机结合态 Cd 含量增加, 铁锰氧化物结合态和残渣态 Cd 含量降低; pH 值 6.0~9.5 时, 冻融作用促进交换态和有机结合态 Cd 含量降低, 铁锰氧化物结合态和残渣态 Cd 含量增高。从重金属 Cd 赋存形态的转化可得, 随着土壤 pH 值的升高, 冻融作用促进重金属 Cd 生物有效态含量降低。

关键词: 重金属 Cd; 形态转化; pH 值; 冻融循环; 黑土

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0574-05

Effects of pH on the Fraction Transformations of Cd in Phaeozem Soil at the Condition of Freeze/Thaw Cycles

WANG Yang^{1,2}, LIU Jing-shuang¹, WANG Jin-da¹, WANG Guo-ping¹

(1. Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Freeze/thaw process is one of the important environment factors which can cause the soil physical-chemical and biological properties change. The impacts of pH on the Cd fractions transformation in phaeozem soil at the condition of freeze/thaw cycles (FTCs) were investigated. The results indicate that FTCs can promote Cd fraction transformations at different soil pH. When the pH value is from 4.5 to 6.0, the FTCs promote the increase of exchangeable and organic matter binding fraction Cd and the decrease of iron-manganese oxides binding fraction and residual fraction Cd. Adversely when the pH value is from 6.0 to 9.5, the FTCs promote the decrease of exchangeable and organic matter binding fraction Cd and the increase of iron-manganese oxides binding fraction and residual fraction Cd. The results also indicate that FTCs can cause the decrease of available Cd content with the increase of soil pH.

Keywords: heavy metal Cd; fraction transformations; pH value; freeze/thaw cycles; the phaeozem

冻融作用对土壤的理化性质产生重要影响^[1,2]。冻融作用可改变土壤团聚体的大小和稳定性, 改变土壤松密度和孔隙度。土壤中的水分在冻融过程中发生迁移而重新分布, 并且冰雪融化以及冰冻层阻碍水的排放等原因造成融化后的土壤水分含量显著提高^[3,4], 有利于各种理化作用的发生。我国黑土主要分布在松嫩平原东部及北部, 这里年均气温 3~6 °C, 基本处于中

高纬度区, 土壤在秋冬、冬春季节转换间会发生一系列冻融交替过程^[5]。

由于局部的环境地球化学行为和人类的工、农业活动, 黑土的重金属污染及潜在生态风险逐渐增大^[6], 当重金属进入土壤后, 通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等反应, 在土壤中形成不同的赋存形态, 迁移转化和污染危害程度随着赋存形态的不同而不同^[7]。其中 pH 值是决定土壤重金属存在形态的关键因素^[8,9], 土壤酸碱性受到气候、土壤母质、植被以及人为因素等影响, 通过土壤风化淋溶, 水盐运动, 酸性、碱性肥料的施用等形成不同的土壤 pH 值。冻融作用可改变土壤理化性质^[10], 从而对不同土壤 pH 值的重金属形态转化产生促进或抑制作用, 影响重金属的生物有效性, 改变重金属进入食物链的效率, 进而影响到人类

收稿日期: 2007-05-09

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2004CB418507); 中国科学院东北地理与农业生态研究所学科前沿领域项目(KZCX3-SW-NA3-14)

作者简介: 王 洋(1970—), 男, 博士研究生, 助理研究员, 主要从事环境生态与生物地球化学方面的研究。

E-mail: wangyangw@neigae.ac.cn

通讯作者: 刘景双 E-mail: liujingshuang@neigae.ac.cn

的健康。

本文主要通过研究土壤 pH 值对冻融土壤重金属存在形态的影响,可为预测土壤冻融时重金属的形态转化,环境效应以及重金属污染防治、治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

在长春郊区采集表层 0~20 cm 土壤,混合均匀。样品风干,除去石块、树枝、枯叶等杂物,捻碎,过 20 目尼龙筛,装入密封袋中备用。测定土样中重金属 Cd 含量和土壤的理化性质,包括有机质、pH 值、持水量、黏粒含量、铁氧化物(以 Fe_2O_3 计)、锰氧化物(以 MnO_2 计)、碳酸盐含量,如表 1 所示。

1.2 冻融实验

称取 160.00 g 土样,放入 100 mL 聚氯乙烯塑料烧杯中。用去离子水配制一定浓度的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,分别用硝酸和氢氧化钠调节溶液 pH 值,量取一定量的溶液均匀加入到烧杯中,使得土壤 pH 值分别为 4.5、6.0、7.0、8.5、9.5(土水比为 1:2.5),同时土壤相对含水量为 70%。根据重金属 Cd 的自然背景值^[11]、环境标准^[12]和临界污染含量^[13],Cd 的加入量为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。该土壤在 $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的环境下沉化培养 2 周,置于 TRS-50 型高低温实验箱。设定冻结温度为 -15°C 、冻结时间 10 h,融化温度为 10°C ,融化时间为 10 h,采用程序升降温的方式,按表 2 的温度和时间控制过程,以 24 h 为一个冻融交替周期,进行 8 次的冻融交替实验。同时做温度为 10°C 的非冻融对比实验和空白实验。

1.3 测定方法

由于土壤碳酸盐含量很少,按照 Tessier 等^[14]的分类方法,Cd 的赋存形态主要包括交换态、铁锰氧化

物结合态、有机结合态和残渣态,基本不含碳酸盐结合态。经冻融的土壤样品自然风干,按照四分法取其中一份研磨,过 100 目尼龙筛,经逐步提取后^[14],采用 GBC-906 型原子吸收光谱仪测定各形态 Cd 含量,并计算百分含量。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对冻融土壤重金属 Cd 赋存形态的影响

图 1 为土壤 pH 值对交换态 Cd 的影响,随着 pH 值的增加,未冻融土壤交换态 Cd 含量逐渐降低,pH 值 4.5 时,该形态 Cd 含量为 28.23%,pH 值 9.5 时,含量为 17.51%,比 pH 值 4.5 时降低了 10.72%。经冻融作用后,随着土壤 pH 值的增加,交换态 Cd 含量与未冻融时的变化趋势一致,但冻融作用可改变不同 pH 值条件下该形态 Cd 的含量,pH 值 4.5 时,交换态 Cd 含量比未冻融时增加 3.54%,pH 值 9.5 时,比未冻融时约降低 1.77%。pH 值从 4.5 升高到 9.5,交换态 Cd 含量降低 16.03%,比未冻融时的降低幅度增大 5.31%。pH 值 6.0~4.5 时,冻融作用促进交换态 Cd 含量增大,pH 值 6.0~9.5 时,促进该形态 Cd 含量降低。

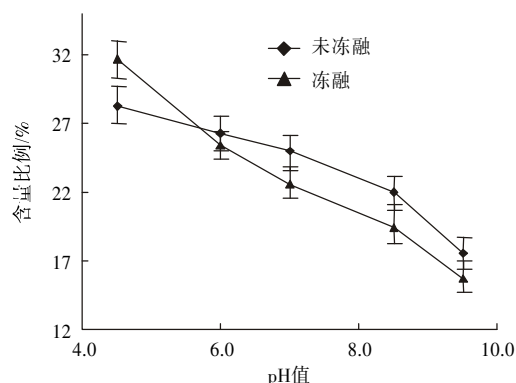


图 1 pH 值对冻融土壤交换态 Cd 的影响

Figure 1 Effects of pH on exchangeable Cd at the condition of FTCs

表 1 实验土壤的理化性质

Table 1 The physical and chemical characters of experiment soil

理化指标	pH 值(土水比 1:2.5)	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	最大持水量/%	黏粒含量/%	$\text{CO}_3^{2-}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{Fe}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{Mn}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{Cd}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
测定结果	7.16	23.0	40.5	26.7	0.54	18 182.86	213.63	0.32

表 2 冻融交替实验的温度和时间

Table 2 Temperature and time of one freeze/thaw cycle

段数	1	2	3	4	5	6
时间/h	1	1	10	1	1	10
温度/ $^\circ\text{C}$	10~0	0~-15	-15	-15~0	0~10	10

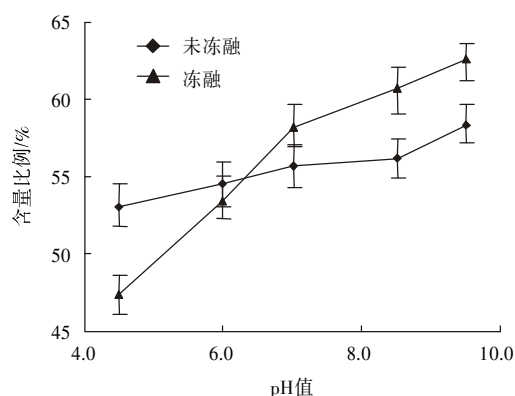


图2 pH 值对冻融土壤铁锰氧化物结合态 Cd 的影响

Figure 2 Effects of pH on Fe-Mn oxides binding Cd at the condition of FTCs

图2为土壤pH值对铁锰氧化物结合态Cd的影响,随着pH值的增加,未冻融土壤铁锰氧化物结合态Cd含量逐渐增大,pH值4.5时,该形态Cd含量为53.05%,pH值9.5时,含量为58.34%,比pH值4.5时增加5.29%。经冻融作用后,随着土壤pH值的增加,铁锰氧化物结合态Cd含量与未冻融时的变化趋势一致,但冻融作用可改变不同pH值条件下该形态Cd的含量,pH值4.5时,该形态Cd含量比未冻融时降低5.65%,随着pH值的升高,铁锰氧化物结合态Cd含量升高较快,pH值9.5时,比未冻融增加4.24%。pH值从4.5增加到9.5,该形态Cd含量增加15.18%,比未冻融时的增幅提高9.89%。pH值4.5~6.0时,冻融作用促进铁锰氧化物结合态Cd含量降低;pH值6.0~9.5时,冻融作用促进该形态Cd含量增加。

图3为土壤pH值对有机结合态Cd的影响,随着pH值的增加,未经冻融土壤有机结合态Cd含量逐渐增加,pH值4.5时,该形态Cd含量为13.23%,pH值9.5时,为16.09%。经冻融作用后,随着土壤pH值的增加,有机结合态Cd含量变化趋势与未冻融时的变化趋势相反,pH值4.5时,该形态Cd含量比未冻融时增加4.74%,pH值9.5时,降至9.84%,比未冻融时降低了6.25%。pH值4.5~6.5时,冻融作用促进有机结合态Cd含量增加;pH值6.5~9.5时,促进该形态Cd含量降低。

图4为土壤pH值对残渣态Cd的影响,随着pH值的增加,未经冻融土壤残渣态Cd含量逐渐增加,pH值4.5时,该形态Cd含量为5.48%,pH值9.5时,含量为8.06%。经冻融作用后,随着土壤pH值的升高,残渣态Cd含量的变化趋势与未经冻融时变化趋

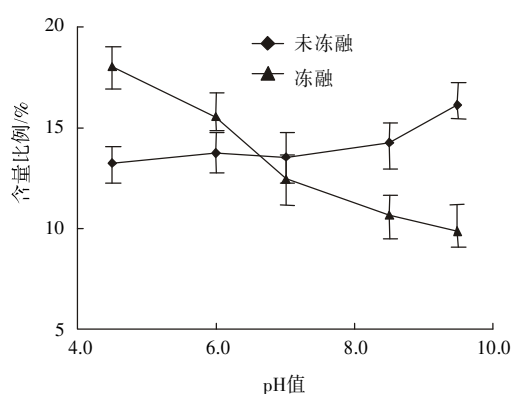


图3 pH 值对冻融土壤有机结合态 Cd 的影响

Figure 3 Effects of pH on organic matter binding Cd at the condition of FTCs

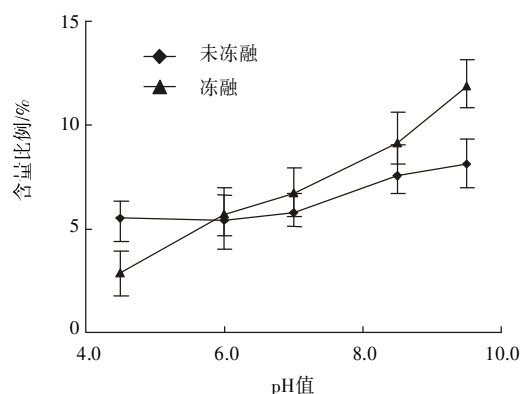


图4 pH 值对冻融土壤残渣态 Cd 的影响

Figure 4 Effects of pH on residual Cd at the condition of FTC

势一致,pH值4.5时,该形态Cd含量比未冻融时降低了2.62%,pH值9.5时,比未冻融时增加了3.78%。pH值4.5~6.0时,冻融作用促进残渣态Cd含量降低,pH值6.0~9.5时,促进该形态Cd含量增加。

不同pH值条件下,未冻融土壤重金属Cd各赋存形态的含量关系表现为:铁锰氧化物结合态>可交换态>有机结合态>残渣态;随着土壤pH升高,可交换态Cd含量逐渐降低,铁锰氧化物结合态和残渣态Cd含量逐渐升高,有机结合态Cd含量缓慢升高。经冻融作用后,随着土壤pH值的升高,除有机结合态Cd含量的变化趋势与未冻融时的变化趋势相反外,其他各赋存形态含量的变化趋势与未冻融时一致,但在酸性和碱性条件下,冻融作用均促进重金属Cd赋存形态含量的变化趋势增强,主要表现为:pH值4.5~6.0时,冻融作用促进交换态和有机结合态Cd含量增加,铁锰氧化物结合态和残渣态Cd含量降低;pH值6.0~9.5时,冻融作用促进交换态和有机结合态Cd

含量降低,铁锰氧化物结合态和残渣态 Cd 含量增加。

2.2 重金属 Cd 形态转化的影响因素分析

pH 值是土壤化学性质的综合反映,pH 值改变可导致土壤中重金属赋存形态的变化。土壤 pH 值不仅决定各种矿物的溶解度,而且影响着土壤溶液中各种离子在固相上的吸附程度,随土壤 pH 值升高,重金属在土壤固相上的吸附量和吸附能力增强,其生物有效性随着 pH 值升高而降低^[15]。

随着 pH 值的增加,交换态 Cd 含量逐渐降低。pH 值影响土壤中溶解性金属离子浓度^[8],通常其浓度随着 pH 值升高而减小^[16]。由于 pH 值的升高,土壤中黏土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,因对重金属离子的吸附力增强,导致 Cd²⁺的吸附增加,同时由于 H⁺浓度减小,降低了 H⁺和 Cd²⁺在吸附点位上的竞争。而低 pH 值土壤对 Cd²⁺的吸附量小,是由于有更多的 H⁺和 Cd²⁺竞争吸附点位所导致。实验得出,低 pH 值时,冻融作用促进交换态 Cd 含量增加,高 pH 值时,促进交换态 Cd 含量降低,说明冻融作用促进 H⁺和 Cd²⁺对吸附点位的竞争作用。

重金属在氧化物表面的专性吸附随土壤 pH 值的升高而增强,pH 值上升导致大部分被吸附的重金属转变为专性吸附。铁锰氧化物结合态 Cd 含量随着 pH 值的升高而升高,这与土壤中铁锰氧化物为两性胶体有关,铁锰氧化物对重金属的吸附主要取决于表面负电荷。土壤中铁锰氧化物零点电荷(ZPC)时的 pH 值一般大于 6.5,当 pH 值小于零点电荷时,胶体表面带正电,产生的专性吸附作用随正电荷的增加而减弱,从而对重金属的吸附能力减弱,当 pH 值升高到氧化物的零点电荷以上时,胶体表面带负电荷,对重金属的吸附能力逐渐增加,结合能力也逐渐增强。随着 pH 值升高,土壤溶液 Cd²⁺的一级水解常数(pK_1)增大,加速离子水解,形成羟基化金属形态 CdOH⁺,该形态在土壤吸附点位上的亲和力高于金属离子 Cd²⁺,可导致 Cd 吸附量显著增加^[17]。随着 pH 值升高,土壤溶液中 H⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Mn²⁺浓度减小,与重金属 Cd 竞争吸附减弱,形成的铁锰氧化物进一步增强了 Cd 的吸附。冻融作用可使部分相互包裹的铁锰氧化物以及金属阳离子从土壤团聚体释放出来而变为有效形态^[18],由于大部分 Cd 处于未被包裹状态,加速了重金属 Cd 的形态转化。因此,冻融作用使得铁锰氧化物结合态 Cd 含量增高,同时可交换态含量降低。

随着 pH 值的升高,有机结合态 Cd 含量缓慢增

高。土壤有机质/金属络合物的稳定性随 pH 值的升高而增大,增强 Cd 在有机质表面的结合和专性吸附。由于冻融作用可使水稳性聚集体减少,有机质易于从土壤团聚体中释放,促进有机质和细菌的接触,一定程度上增强了有机质的矿化速度^[19],部分不溶性有机质通过冻融作用所造成的矿化作用增强变为可溶态物质,与有机质络合或螯合的重金属离子从非溶解状态转化为溶解状态,促进重金属发生形态转化。不同 pH 值条件下,微生物活性有很大差异,pH 值小于 5.5 的土壤环境,微生物活性明显降低,pH 值 7.5~8.5 的中性至微碱性环境中活性较高,易使有机质矿化^[20],但 pH 值超过 8.5 时微生物活性下降^[21],有机质矿化减弱。冻融作用增加土壤松密度,改善土壤通气状况,促进微生物的种类和数量产生显著变化,也可促进有机质的矿化。因此,pH 值较低时,冻融作用促进有机结合态 Cd 含量增高;pH 值中性和微碱性时,冻融作用使得有机结合态 Cd 含量明显降低。

硫化物是主要的重金属残渣态存在形式,MS 型硫化物在不同 pH 值条件下的溶解规律表明,当 pH≤6.0,溶解的 S²⁻大部分水解为 H₂S。当 H₂S 浓度达到 0.1 mol·L⁻¹时,H₂S 气体逸出,只要有足够的酸,硫化物将继续溶解^[22]。因此,pH≤6.0 时,对于 CdS 来讲,随着 H₂S 的产生,残渣态 CdS 发生转化,可与经冻融作用而有效化的有机质或铁锰氧化物结合,因此,pH 值 4.5 时,残渣态 Cd 含量下降,而有机结合态 Cd 含量升高。pH 值高于 6.0 时,上述反应不会发生,而且冻融作用使得土壤中被团聚体包裹的 S²⁻、PO₄³⁻等阴离子释放成为有效态,部分不稳定的结合态 Cd 可转化为残渣态。

3 结论

(1)不同土壤 pH 值条件下 Cd 各赋存形态的含量关系表现为:铁锰氧化物结合态>可交换态>有机结合态>残渣态;随着土壤 pH 升高,可交换态 Cd 含量逐渐降低,铁锰氧化物结合态和残渣态 Cd 含量逐渐升高,有机结合态 Cd 含量缓慢升高。

(2)随着土壤 pH 值的增加,冻融作用使得有机结合态 Cd 含量的变化趋势相反,而其他形态 Cd 的变化趋势相同,但冻融作用可促进其变化趋势增强,主要表现为:pH 值 4.5~6.0 时,冻融作用促进交换态和有机结合态 Cd 含量增加,铁锰氧化物结合态和残渣态 Cd 含量降低;pH 值 6.0~9.5 时,促进交换态和有机结合态 Cd 含量降低,铁锰氧化物结合态和残渣

态 Cd 含量增高。

(3)重金属 Cd 赋存形态的含量变化趋势表明,随着土壤 pH 值的升高,冻融作用促进 Cd 生物有效性降低。

参考文献:

- [1] Lehrs G A. Freeze-thaw cycles increase near-surface aggregate stability [J]. *Journal of Soil Science*, 1998, 163:63-70.
- [2] Taskin O, Ferhan F. Effect of freezing and thawing processes on soil aggregate stability [J]. *CATENA*, 2003, 52:1-8.
- [3] 龚家栋,祁旭升,谢忠奎,等.季节性冻融对土壤水分的作用及其在农业生产中的意义[J]. *冰川冻土*, 1997, 19(4): 328-333.
- [4] Shoop S A, Bigl S R. Moisture migration during freeze and thaw of unsaturated soils: modeling and large scale experiments [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 1997, 25:33-45.
- [5] 赵 林,程国栋,丁永建.中国冻土研究进展[J]. *地理学报(英文版)*, 2004, 14(4):411-416
- [6] 王铁宇,汪景宽,周 敏,等.黑土重金属元素局地分异及环境风险[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(2):272-276.
- [7] 王 新,周启星.土壤重金属污染生态过程、效应及修复[J]. *生态科学*, 2004, 23(3):278-281.
- [8] Alloway B J. Soil processes and the behavior of heavy metals[M]//Heavy metals in soils, (Second Edition)(Alloway B J, ed.) Blackie, New York. 1995.11-37.
- [9] Brummer R S, Gerth J, Tiller G. Reaction kinetics of the adsorption of nickel, zinc, and cadmium by goethite: I. Adsorption and diffusion of metals [J]. *Journal of Soil Science*, 1988, 23:134-142.
- [10] 王 洋,刘景双,王国平,等.冻融作用与土壤理化效应的关系研究[J]. *地理与地理信息科学*, 2007, 23(2):91-96.
- [11] 孟献玺,李生智.吉林省土壤元素背景值研究[M].北京:科学出版社, 1995.101-102.
- [12] GB15618-1995, 土壤环境质量标准[S].
- [13] 夏增禄.中国土壤环境容量[M].北京:地震出版社,1992.37-38.
- [14] Tessier A, Campbell P G, Blsson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analysis Chemical*, 1979, 51:844-851.
- [15] 廖 敏,黄昌勇,谢正苗.pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. *环境科学学报*, 1999, 19(1):81-86.
- [16] El-Falaky A A, Abouloos S A, Lindsay W L. Measurement of cadmium activities in slightly acidic to alkaline soil [J]. *Science Society of America Journal*, 1991, 55:974-979.
- [17] Benjamin M M, Leckie J O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 1981, 79:209-221.
- [18] Hassink J. Effects of soil texture and structure on carbon and nitrogen mineralization in grassland soils [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1992, 14:126-134.
- [19] Schimel J P, Clein J S. Microbial response to freeze-thaw cycles in tundra and taiga soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1996, 28:1061-1066.
- [20] Wang Z, Delaune R D, Masschelegn P H, et al. Soil redox and pH effects on methane production in a flooded rice soil [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57:382-385.
- [21] Groeneweg J, Sellner B, Tappe W. Ammonia oxidation in nitrosomonas at NH₃ concentrations near Km: effects of pH and temperature [J]. *Water Research*, 1994, 28(12):2561-2566.
- [22] 贾建业,兰斌明,谢先德,等.硫化物矿物溶解度与溶液 pH 值的关系[J]. *长春科技大学学报*, 2001, 31(3):241-246.