

土壤中重金属元素 Pb、Cd 地球化学行为影响因素研究

余涛^{1,2}, 杨忠芳¹, 钟坚¹, 程新彬¹

1. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083

2. 中国地质大学(北京) 地质调查研究院, 北京 100083

Yu Tao^{1,2}, Yang Zhongfang¹, Zhong Jian¹, Cheng Xinbin¹

1. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China

2. Institute of Geological Survey, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China

Yu Tao, Yang Zhongfang, Zhong Jian, et al. Factors affecting the geochemical behavior of heavy metal elements Pb and Cd in soil. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(5):067-073

Abstract: In this paper, we have studied the relationship of lead and cadmium to the organic matter, clay content and pH in the paddy soil in the Dongting lake region, Hunan Province. It shows that the content of organic matter has a distinct relationship to cadmium or lead in soil. The increase in organic matter in soil may obviously lower the content of cadmium or lead in ionic and exchangeable form. Also, the increase in clay content in soil may slightly increase the proportion of the content of cadmium and lead in ionic exchangeable form to the total content of Pb and Cd. The lead or cadmium that is adsorbed in the clay surface may enter into the frond more easily, and would endanger the ecosystem. The soil acidification may increase the content of cadmium in ionic exchangeable form, which has a distinct relationship to the pH in soil, and directly results in the increase in cadmium content in crop, thus it is a good way to avoid ecosystem damage by preventing soil acidification. The proportion of the content of lead in ionic exchangeable form to the total content of lead is distinctly related to the pH in soil; keeping soil pH in a range of less acidity to alkalescence is a better way to prevent soil acidification or basification in the heavily lead-polluted area. It is concluded that the soil organic matter and soil pH are the most important factors controlling the geochemical behavior of heavy metals.

Key words: heavy metal element; organic matter; clay; soil pH

摘要:通过研究湖南洞庭湖地区水稻土中 Pb、Cd 与土壤有机质、粘粒和 pH 值的关系,结果表明,(1)土壤有机质含量与 Cd、Pb 有着显著的正相关性,土壤中有机质含量增加可明显降低 Cd 和 Pb 的离子态和可交换态含量。(2)随着粘粒含量增加,Pb 和 Cd 离子可交换态占全量的比值略有增加,这说明粘粒表面吸附的 Pb 和 Cd 容易进入植物体中,对生态系统安全具有危害的组分。(3)Cd 离子交换态与土壤 pH 值呈显著相关关系,土壤酸化使 Cd 的离子交换态比例上升,可直接导致农作物中 Cd 含量增加,防止土壤酸化是控制 Cd 对生态系统危害的有效途径;Pb 的离子交换态与全量的比值与 pH 值具有显著的相关性,对于 Pb 污染严重的

收稿日期:2008-06-20;修回日期:2008-08-30

基金项目:中国地质大调查项目“湖南洞庭湖区农业生态地球化学评价”(200314200021);中国地质大学(北京)创新团队项目“生态地球化学研究与土地质量评估”

作者简介:余涛(1979—),男,博士研究生,研究实习员,环境地球化学专业,主要从事环境地球化学科研工作。E-mail: yutao@cugb.edu.cn

土壤,保持土壤 pH 值在弱酸性至弱碱性范围,防止土壤酸化和盐碱化,可以降低 Pb 危害。土壤有机质含量、pH 值等是控制重金属元素地球化学行为的重要因素之一。

关键词:重金属元素;有机质;粘粒;土壤 pH 值

中图分类号:P595;X142 文献标识码:A 文章编号:1005-2321(2008)05-0067-07

0 引言

随着工农业的发展,人类赖以生存的环境日益恶化,特别是 Pb、Cd 等重金属元素污染对人类生活带来严重影响^[1-4]。土壤重金属生态地球化学行为取决于其在土壤中的存在方式,而元素在土壤中的存在方式则与土壤的理化性质密切相关。相同含量的元素在不同性质的土壤中,由于土壤酸碱度、土壤有机质和土壤粘粒的不同,可表现出完全不同的地球化学行为。因此,查明影响元素地球化学行为的控制因素具有重要意义。

前人就 pH 值、有机质、粘粒含量等对 Cd、Pb 等重金属元素的影响研究颇多^[5-19]。土壤 pH 值是影响土壤中镉吸附与解吸,控制其有效性与移动性的重要因素。廖敏等人^[20]的研究则表明,随着 pH 值的升高,镉的吸附量和吸收能力急剧上升,最终发生沉淀。土壤镉的有效性或植物对镉的吸收与土壤 pH 值成反比,有机质加入土壤中会显著降低植物吸收土壤中的重金属元素^[21-22]。

本次研究工作中,以典型地区为例,分析探讨了 Pb、Cd 与土壤有机质、粘粒和 pH 值的关系,对影响重金属元素地球化学行为的控制因素进行了研究。

1 研究区域及研究方法

本文选取了自古就有“鱼米之乡”之称的湖南洞庭湖地区作为研究区,按照不同的成土母质分别采集了 180 件水稻及其根系土壤样品(图 1),经风干过筛等前处理后,送安徽地质实验中心分析测试。样品分析严格按照《DD 2005-1 多目标区域地球化学调查规范》和《DD 2005-3 区域生态地球化学评价样品分析技术要求》进行,各测试项目本次分析与内检分析测量值的相对偏差($RE = \frac{A-B}{(A+B)} \times 100\%$),完全满足表 1 的要求。土壤有机质含量, pH 值, Cd、Pb 等元素全量及各形态含量分析结果均符合规范要求,数据质量可靠。

表 1 检查分析监控限

Table 1 Analyzing inspection limits	
含量范围/ 10^{-6}	RE/%
≤三倍方法检出限	40
>三倍方法检出限	30

土壤粘粒含量分析由中国地质大学海洋中心完成,仪器型号为 Mastersize2000 激光粒度仪。分析时称取少量 20 目筛的土壤样,用 5%的 H_2O_2 浸泡样品,除去有机质,加入分散剂后,在 Mastersize2000

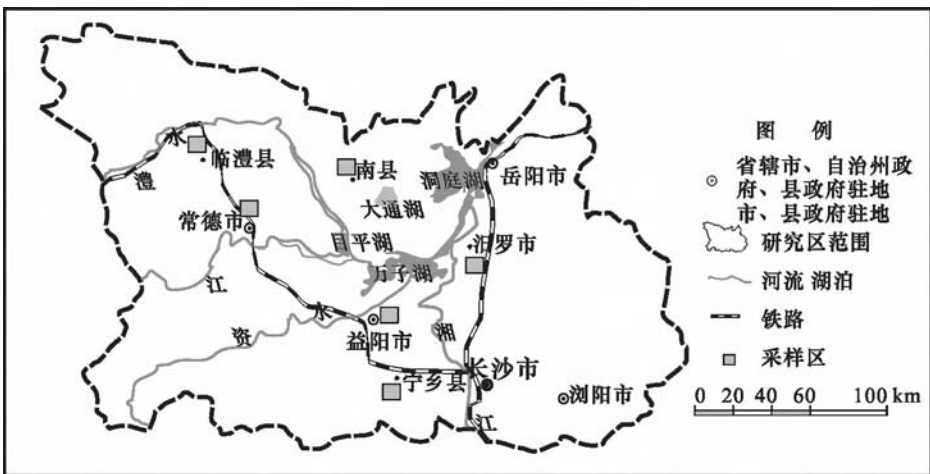


图 1 研究区位置图
Fig. 1 Location of the study area in Hunan Province

激光粒度仪重复测试,直到粒度分布形态一致为止。

2 土壤有机质含量对 Cd、Pb 元素行为的影响

土壤有机质包括生物分子和腐殖质。生物分子主要来源于生物死亡的细胞和排泄物或植物被雨水淋滤冲洗进入到土壤中的部分生物分子。此外,土壤有机质还包括大的动物和微生物释放出的分泌液,这些分泌液可以被土壤中的有机和无机成分分解吸收,这些化合物对土壤酸化和风化有一定影响。

同时,有机质是土壤肥力的一个重要指标,不同类型土壤有机质含量差异很大;耕作土壤中,表层有机质的含量通常在 5% 以下。表 2 为研究区不同地区水稻土中有机质含量,从中可以看出,砂砾沉积物母质的土壤有机质质量分数均值最高,为 4.44%;而第四系红土母质的有机质质量分数均值最低,为 3.18%。总体来看不同成土母质形成的水稻土中有机质含量差异不大,变化范围在 2.20%~6.74%,平均值为 3.77%。

表 2 不同地区水稻土中有机质质量分数

Table 2 Paddy soil organic matter content in different areas

地区	成土母质	w(有机质)/%			样品数/个
		最小值	最大值	均值	
宁乡	砂砾沉积物	2.81	6.74	4.44	30
益阳	板页岩	2.23	5.62	3.68	30
南县	湖相沉积物	2.92	5.13	4.15	30
汨罗	河流冲积物	2.29	4.81	3.49	30
临澧	第四系红土	2.20	4.78	3.18	30
常德	第四系红土	2.84	4.86	3.68	30

土壤中有机质含量的高低,控制着土壤中重金属的地球化学行为,它不仅对土地生产力有着十分重要的意义,而且对土壤中重金属生态效应有着重要的影响。

图 2 为水稻土有机质与 Cd、Pb 元素含量关系图,从中可以看出,土壤中有机质含量与 Cd、Pb 元素含量有着显著的正相关性,说明表层土壤有机质对有害元素的累积有直接的控制作用。

有机质对重金属离子的作用,主要是离子交换、络合和吸附作用。Bolton^[23] 研究发现,在一定的 pH 值下,土壤 Cd 的最大吸附量与有机质、铁铝氧化物等有明显的相关性($R^2=0.804$,置信度 $P<0.05$)。

有机质与重金属相互作用类型不同,对重金属

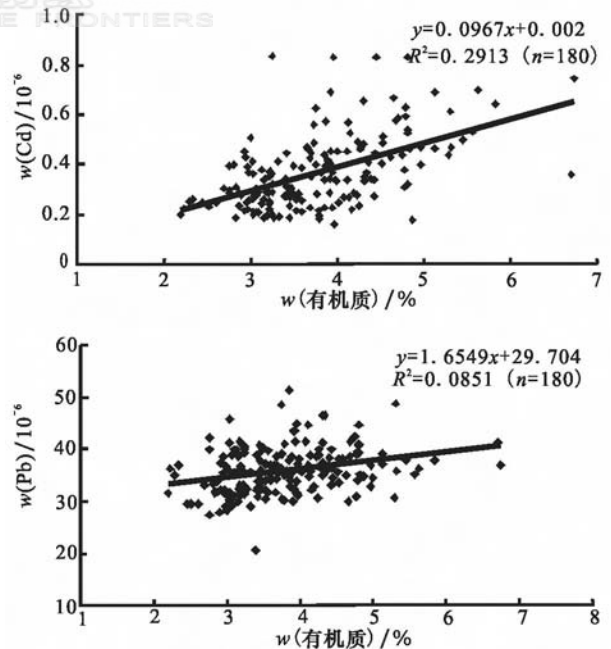


图 2 研究区土壤有机质与 Cd、Pb 元素含量关系

Fig. 2 Relation between soil organic matter and Cd, Pb content in the study area

的行为影响也不同,一般来讲,腐殖质中含有大量的官能团,如氨基、偶氮化合物($-N=N-$)、环形氮化物、羧基、醚和酮等,在螯合物形成过程中具有重要的作用。实验研究表明微量金属元素-腐殖质络合物的总稳定常数的范围为 10^5 (Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Ni^{2+}) 到 10^{10} (Cu^{2+})^[24-25]。这部分被腐殖质螯合的金属离子可牢牢地固定在土壤中,对于减轻重金属对生态系统的危害具有重要作用。

图 3 为土壤 Cd、Pb 离子可交换态占总量百分比与有机质关系图,从中可明显地看出,土壤中有机质含量增加可明显地降低 Cd 和 Pb 的离子态和可交换态含量,而以离子可交换态存在的 Cd、Pb 元素极易迁移进入农作物中。因此,对于存在 Cd、Pb 等重金属污染的地区,增施有机肥可有效地提高农产品安全性。

3 粘粒对 Cd、Pb 元素行为的影响研究

土壤中,直径 $<0.2 \mu m$ 具有胶体性质的粘土矿物或腐殖质,在其表面均携带大量负电荷(图 4),可交换阳离子数量大于可交换的阴离子,这些阳离子通常是 H^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 等^[26]。

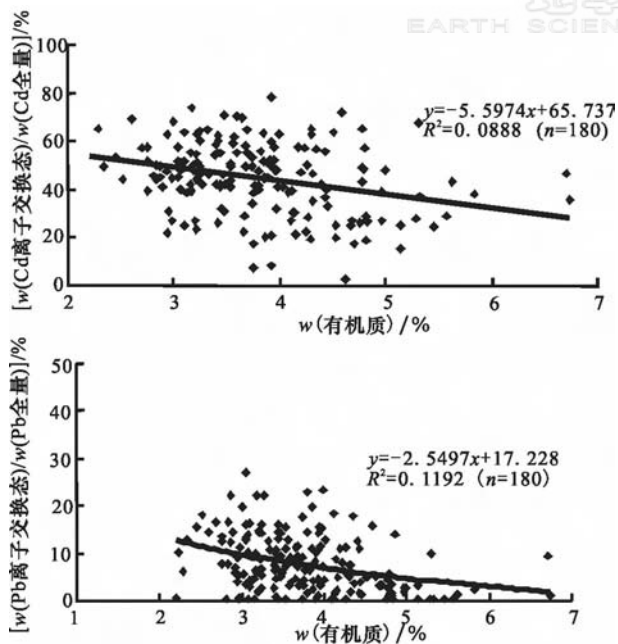


图3 研究区土壤有机质与 Cd、Pb 离子可交换态含量/全量比值关系
Fig. 3 Relation between soil organic matter and Cd, Pb in ion exchangeable form content vs. full content in the study area

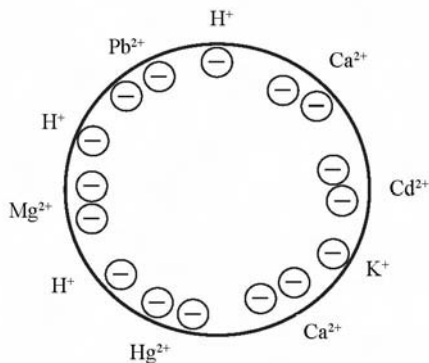


图4 土壤胶体颗粒吸附阳离子示意图
Fig. 4 Sketch map showing cation absorbed by soil colloid particle

表3为研究区不同地区水稻土中粒径 $<2.0\mu\text{m}$ 组分的含量百分比,从中可以看出,不同地区水稻土中粘粒含量差异不大,含量范围为17.81%~8.29%,其中以南县湖相沉积物为成土母质的水稻土中粘粒含量最小,汨罗河流相沉积物为成土母质的水稻土中粘粒含量最大。南县粘粒含量最小的主要原因是该地区主要为湖潮土,而湖潮土的质地比较复杂,有的泥层和沙层相间多次重叠,有的因长期耕作表土沙层消失,有的受河床沉积或堤坝溃决后

洪积影响而上下沙粒组成均匀,有的因粘粒不断向下淋溶淀积在犁底层。

表3 不同地区水稻土粘粒含量特征表
Table 3 The characteristic of paddy soil clay content in the different area

地区	成土母质	w(粘粒)/%			样品数量
		最大值	最小值	平均值	
宁乡	砂砾沉积物	16.29	9.92	13.55	30
益阳	板页岩	15.92	10.26	12.88	30
南县	湖相沉积物	14.89	8.29	11.41	30
汨罗	河流相沉积物	17.81	10.70	14.01	30
临澧	第四系红土	17.09	9.61	13.14	30
常德	第四系红土	16.64	11.10	13.75	30

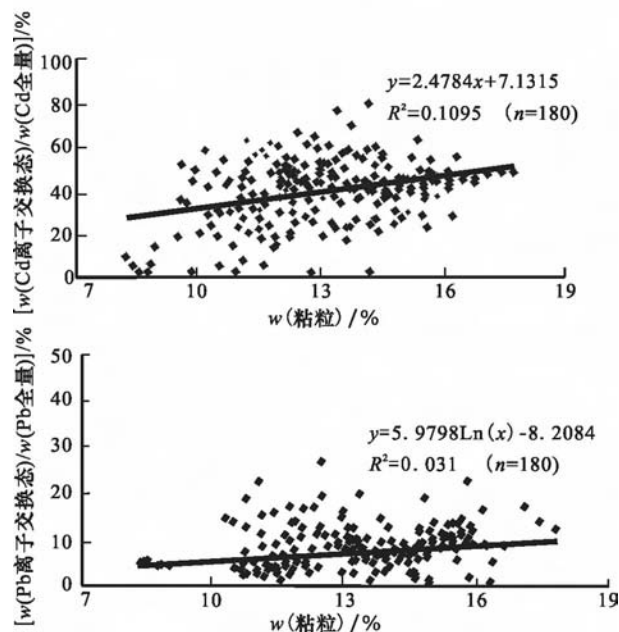


图5 研究区水稻土粘粒与 Cd、Pb 离子可交换态含量/全量比值关系图
Fig. 5 Relation between paddy clay content and Cd, Pb in ion exchangeable form content vs. full content in the study area

图5为研究区水稻土中粘粒与 Pb、Cd 离子可交换态含量/全量关系图。从中可以看出,重金属元素 Pb 和 Cd 离子可交换态占全量的比值与粘粒含量也表现出一定的相关性,随着粘粒含量增加,离子可交换态含量占总量的比值略有增加,尤其是 Cd 元素。这说明,粘粒表面可以吸附一定量的重金属离子,对于重金属元素地球化学行为有一定影响。

4 Cd、Pb 元素不同形态随土壤 pH 值变化规律研究

为研究土壤酸化过程中重金属元素离子交换态含量变化趋势,对 180 件土壤样品 pH 值和 Cd、Pb 相应的离子交换态进行了回归拟合后,将离子交换态占总量的百分比与土壤 pH 值作了变化趋势图。由图 6 可见,Cd 离子交换态与土壤 pH 值呈显著相关关系,关系方程为 Cd 离子交换态/总量(%) = $-11.273 \times \text{pH} + 112.06$,相关系数 $R^2_{\text{Cd-pH}} = 0.5189$ 。

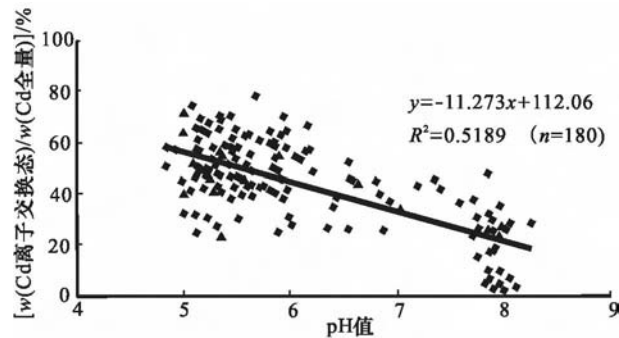


图 6 Cd 离子交换态随土壤 pH 值变化趋势图
Fig. 6 The trend of Cd in ion exchangeable form content with soil pH changing

当 pH 值 < 6.0 时,Cd 离子交换态占总量的比例基本稳定在 60% 上下,变化范围为 40%~60%。在土壤为酸到弱酸性,即 pH 值 > 6.0 时,Cd 离子交换态占总量的比例从 40% 呈直线下降至 20% 左右。

土壤酸化使 Cd 的离子交换态比例上升,可直接导致农作物中 Cd 含量增加。图 7 为研究区水稻籽实 Cd 的富集系数[富集系数 = (水稻籽实中 Cd 含量/土壤中 Cd 的含量) $\times 100$]与土壤 pH 值变化趋势。从中可以看出,水稻籽实中 Cd 的富集系数与土壤 pH 值呈负相关关系。

在土壤中性—碱性环境中,水稻籽实 Cd 的富集系数一般在 20% 以下,随着土壤酸化,pH 值 < 6.0 时富集系数可迅速上升,在强酸性条件下,可达 80% 以上。因此,在 Cd 含量高且土壤酸化严重的土壤,籽实 Cd 超标将是危害农产品安全性的主要原因。

可见,土壤 pH 值为 6.0,是土壤 Cd 离子交换态含量变化的突变点,对于存在 Cd 污染严重的土壤,在碱性和弱酸性条件下,防止土壤酸化是控制

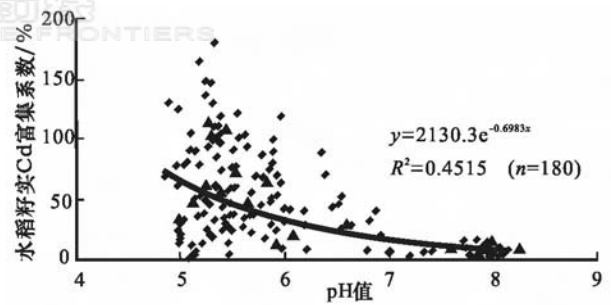


图 7 水稻籽实 Cd 富集系数与土壤 pH 值变化趋势图
Fig. 7 The trend of Cd enrichment factor in rice with soil pH changing

Cd 对生态系统危害的有效途径。

由图 8 可见,Pb 元素的离子交换态与土壤 pH 呈显著相关关系,关系方程为 Pb 离子交换态/总量(%) = $3.5636 \times (\text{pH})^2 - 50.364 \times \text{pH} + 178.22$,相关系数 $R^2_{\text{Pb-pH}} = 0.6417$ 。

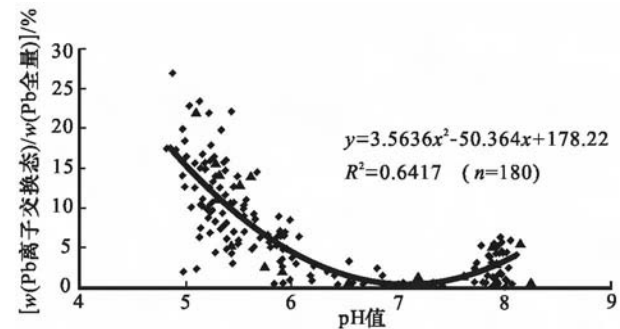


图 8 Pb 离子交换态值随土壤 pH 值变化趋势图
Fig. 8 The trend of Pb in ion exchangeable form content with soil pH changing

Pb 的离子交换态占总量的比例与 pH 值的变化规律与 Cd 有较大差异。在土壤弱酸性至弱碱性范围内,Pb 在土壤中主要呈残渣态和铁锰氧化态等稳定形态,离子交换态含量基本在 2% 以下,对生态系统危害性很小;而当土壤开始酸化时,即 pH 值 < 7 时,离子交换态 Pb 值占总量的比例呈直线上升,pH 值为 5 时,可达到 20% 左右。当土壤呈碱性时,Pb 离子交换态占总量的比例也有上升趋势,这是由于专性吸附的 Pb 开始解吸造成的。因此,对于 Pb 污染严重的土壤,保持土壤 pH 值在弱酸性至弱碱性范围,防止土壤酸化和盐碱化,可以降低 Pb 危害。

5 结论和建议

(1) 土壤有机质含量的高低,控制着土壤中重

金属的地球化学行为。土壤中有有机质含量增加可明显降低 Cd 和 Pb 离子态和可交换态含量,因此,对于存在 Cd、Pb 等重金属污染的地区,增施有机质肥可有效地提高农产品安全性。

(2)随着粘粒含量增加,Cd 离子可交换态含量占总量的比值略有增加,粘粒表面可以吸附一定量的重金属离子,对于重金属元素地球化学行为有一定影响。

(3)pH 值是控制 Cd 等重金属元素地球化学行为的重要因素,较低的土壤 pH 值会加剧 Cd 等有害元素离子交换态含量的增加,从而产生严重生态风险。采取一些提高土壤 pH 值的措施,如施撒生石灰,可减少土壤中离子交换态 Cd 含量,减轻对生态系统的危害。

References:

- [1] Pyatt F B, Pyatt A J, Walker C, et al. The heavy metal content of skeletons from an ancient metalliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2005, 60: 295-300.
- [2] Tandon S K, Chatterjee M, Bhargava A, et al. Lead poisoning in Indian silver refiners[J]. *Sci Total Environ*, 2001, 281: 177-182.
- [3] Zhu F M, Liu F, Zou X X. Impact of cadmium pollution on human health in the western suburban of Kunming[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2002, 12(5): 602-603(in Chinese).
- [4] Lu Y. Analyzing of lead and cadmium pollution by some food in Shanghai, 2003[J]. *Sh J Prev Med*, 2004, 16(10): 486-487(in Chinese).
- [5] Allace A. Dose-response curves for zinc, cadmium and nickel in combination of one, two or three[J]. *Soil*, 1989, 147: 401-410.
- [6] Mcbr I Dem B. Reactions controlling heavy metal solubility in soil[J]. *Advances in Soil Science*, 1989, 10: 1-56.
- [7] Zhu B, Qing C L, Mu S S. Bioavailability of exotic zinc and cadmium in purple soil[J]. *Chin J Appl Ecol*, 2002, 13(5): 555-558.
- [8] Li Z L, Xue C Z. Study of the formation of lead and cadmium in the soils irrigated sewage[J]. *Agro-environmental Protection*, 1994, 13(4): 152-157(in Chinese).
- [9] Song F, Guo Y W. Effect of compound pollution of cadmium, zinc and lead on spinach in brown earth[J]. *Agro-environmental Protection*, 1996, 18(1): 9-14(in Chinese).
- [10] Lin Q, Zheng C R, Chen H M, et al. Transformation of cadmium species in rhizosphere[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(4): 461-467(in Chinese).
- [11] Nan Z R, Cheng G D. Behaviors of heavy metals (Cd and Pb) in crops grown in land of arid regions irrigated by wastewater[J]. *Agro-environmental Protection*, 2001, 20(4): 210-213(in Chinese).
- [12] Zhu H J, Cheng F M, Zhu Z W. Lead pollution in soil-rice system[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2004, 19(5): 4-7(in Chinese).
- [13] Zhou Q X, Wu Y Y, Xiong X Z. Compound pollution of Cd and Zn and its ecological effect on rice[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1994, 5(4): 438-441(in Chinese).
- [14] Andersson A, Siman G. Levels of Cd and some other trace elements in soils and crops as influenced by lime and fertilizer levels[J]. *Acta Agric Scand*, 1991, 41: 3-11.
- [15] Mclaughl N M J, Tiller K G, Nadu R, et al. Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers[J]. *Aust J Soil Res*, 1996, 34: 1-54.
- [16] Sng B R, Narwal R P, Jeng A S, et al. Crop up-take and extractability of cadmium of cadmium in soils naturally high in metals at different pH levels[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1995, 26(13-14): 2133-2142.
- [17] Wang X T. Effect of soil acidity on distribution and chemical forms of heavy metals in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28(1): 103-107(in Chinese).
- [18] Yu T, Yang Z F, Tang J R, et al. Soil acidification impact on soil quality in the Dongting lake region in Hunan province[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 104-112(in Chinese).
- [19] Yang Z F, Chen Y L, Qian X, et al. A study of the effect of soil pH on chemical species of cadmium by simulated experiments[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(1): 252-260(in Chinese).
- [20] Liao M, Huang C Y, Xie Z M. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil-water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantia*, 1999, 19(1): 81-86(in Chinese).
- [21] Eriksson J E. The influence of pH, soil type and time on adsorption and by plants of Cd added to the soil[J]. *Water, Air and Pollut*, 1989, 48: 317-335.
- [22] Heq B, Singh B R. Crop up take of cadmium from phosphorus fertilizers: I. Yield and cadmium content[J]. *Water, Air and Soil Pollut*, 1994, 74: 251-265.
- [23] Bolton A. Cadmium adsorption capacity of selected on trio soils[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1996, 2: 183-187.
- [24] Buffle J. Complexation reactions in aquatic systems [M]. Chichester: Ellis Horwood, 1988: 692-694.
- [25] Zuehlke R, Kester D. Copper speciation in marine waters [M]. New York: Plenum Press, 1983: 773-788.
- [26] Huang C Y. Pedology [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000(in Chinese).

参考文献:

- [3] 朱凤鸣,刘芳,邹学贤. 昆明西郊镉污染对人体健康的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(5): 602-603.
- [4] 陆屹. 2003年上海市部分食品中铅、镉污染情况分析[J]. 上海预防医学, 2004, 16(10): 486-487.
- [8] 李宗利,薛澄泽. 污灌土壤中Pb、Cd形态的研究[J]. 农业环境保护, 1994, 13(4): 152-157.
- [9] 宋菲,郭玉文. 镉、锌、铅复合污染对菠菜的影响[J]. 农业环境保护, 1999, 18(1): 9-14.
- [10] 林琦,郑春荣,陈怀满,等. 根际环境中镉的形态转化[J]. 土壤学报, 1998, 35(4): 461-467.
- [11] 南忠仁,程国栋. 干旱区污灌农田作物系统重金属Cd、Pb生态行为研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(4): 210-213.
- [12] 朱海江,程方民,朱智伟. 土壤-水稻体系中的铅及其污染效应研究[J]. 中国粮油学报, 2004, 19(5): 4-7.
- [13] 周启星,吴燕玉,熊先哲. 重金属Cd-Zn对水稻的复合污染和生态效应[J]. 应用生态学报, 1994, 5(4): 438-441.
- [17] 王孝堂. 土壤酸度对重金属形态分配的影响[J]. 土壤学报, 1991, 28(1): 103-107.
- [18] 余涛,杨忠芳,唐金荣,等. 湖南洞庭湖区土壤酸化及其对土壤质量的影响[J]. 地学前缘, 2006, 13(1): 104-112.
- [19] 杨忠芳,陈岳龙,钱薰,等. 土壤pH对镉存在形态影响的模拟实验研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(1): 252-260.
- [20] 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, 9(10): 81-86.
- [26] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.

《地学前缘》征订启事

致《地学前缘》订户:

《地学前缘》由天津全国非邮发报刊联合征订服务部负责征订工作(联订代号:5198),需要订购我刊的客户可直接与天津联合征订服务部联系。2009年订价为300元/年(全年6期,50元/期)。

联系地址:天津市大寺泉集北里别墅17号

邮政编码:300385

电话:022-23962479,022-23973378

传真:022-23973378

网址:www.LHZD.com

E-mail:LHZD@public.tpt.tj.cn