

# 土壤重金属化学形态转化影响因素的研究进展

杨凤, 丁克强, 刘廷凤 (南京工程学院环境工程学院, 江苏南京 211167)

**摘要** 阐述土壤中重金属的一般化学形态分布, 并且重点讨论土壤环境中重金属化学形态转化的影响因素, 如重金属总量及来源、pH、氧化还原电位、有机质、阳离子交换量及铁锰氧化物等, 为土壤重金属潜在生态风险评价和治理修复研究提供一定的基础。

**关键词** 重金属; 化学形态转化; 影响因素

**中图分类号** S153.6; X131.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)29-10083-02

## Research Advances of Distribution and Conversion of Heavy Metal Chemical Forms and Their Affecting Factors

YANG Feng, DING Ke-qiang, LIU Ting-feng (School of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing, Jiangsu 211167)

**Abstract** The determination of soil heavy metal chemical forms was described. The distribution and conversion of different form heavy metals and their affecting factors such as gross and source of heavy metal, pH, oxidation-reduction potential, organic matter, cation exchange capacity and iron and manganese oxides were emphatically discussed. The basis was provided for soil heavy metal potential ecological risk assessment and remediation research.

**Key words** Heavy metal; Conversion of chemical forms; Affecting factors

随着工农业生产的迅速发展, 土壤受到来自污水、农药及化肥等方面的重金属污染。土壤重金属污染具有隐蔽性, 是长期迁移、转化及积累的过程。重金属进入土壤后, 通过溶解、沉淀、络合吸附等各种反应, 形成不同的化学形态, 从而产生不同的环境行为和生物效应。因此, 研究土壤重金属化学形态及其形态间的转化规律, 在土壤重金属环境风险评价及重金属污染土壤的治理修复研究方面具有重要意义。

## 1 重金属在土壤中的形态

重金属形态是指重金属元素在环境中的某种离子、分子或其他结合方式存在的物理-化学形式。重金属离子进入土壤后, 与土壤有机质、矿物质及多种微生物发生相互作用, 而被溶解、吸附、络合及氧化还原反应等形成不同的化学形态。目前, 国内外较常用的土壤重金属形态分类及提取方法分别为 Tseeier 五步连续提取法和 BCR 法。Tseeier 五步连续提取法系统地研究土壤中金属元素的迁移和释放。按照其提取顺序, 土壤中金属元素可分为 5 种结合形态, 即金属可交换态、碳酸盐结合态、铁(锰)氧化物结合态、有机质及硫化物结合态、残渣晶格结合态。BCR 法是较新的划分方法, 将重金属的形态分为 4 种, 即酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态。

可交换态重金属易被作物吸收, 对作物危害也最大; 碳酸盐结合态重金属易受土壤理化性质及其他环境条件的影响; 铁锰氧化物结合态重金属能在较低的氧化还原电位条件下被还原, 对土壤存在潜在危害; 有机物及硫化物结合态重金属较稳定, 但是当土壤氧化还原电位升高时, 少量重金属溶出, 对作物产生危害; 残渣态是重金属最主要的结合形式, 活性最小, 不易析出危害作物。因此, 在研究土壤重金属的生物有效性时, 需要考虑重金属总量、土壤理化性质及其他

影响因素。

## 2 土壤重金属化学形态转化的影响因素

**2.1 重金属总量及来源** 土壤重金属的背景值、污染情况调查研究表明, 土壤中重金属以残渣态所占比例较高, 交换态较低; 而污染的土壤中残渣态重金属比例较低, 其他形态的重金属因土壤环境条件的差异而发生不同形态间迁移和转化, 各形态所占比例同时发生变化, 从而产生不同的环境效应。

通常, 向土壤中加入外源重金属后, 仅残渣态重金属含量随投加总量的增加而下降, 而金属可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化结合态重金属含量均有不同程度的增加。钟晓兰等<sup>[1]</sup>研究表明, 重金属投加总量是影响土壤重金属各形态含量的最主要因素。除镉有机结合态比例与其投加比例呈较弱的正相关外, 土壤重金属其他各形态的含量与该形态占投加总量的百分比均呈 0.01 水平显著正相关。

当重金属元素以不同的外源形式进入土壤环境时, 其化学形态分布也明显不同, 且为不同形态的动态转化过程。陈怀满等<sup>[2]</sup>研究表明, 将不同污染源的重金属加入土壤后对重金属形态分布的影响存在明显差异, 且对植物生长产生不同程度的影响。当直接添加重金属化合物时, 对植物生长的影响最大, 而当添加含有重金属的尾矿和污泥时, 所受的影响相对较小, 对植物的产生较低的毒性。莫争等<sup>[3]</sup>研究表明, 可溶态重金属加入土壤后其浓度迅速下降; 可交换态、铁锰氧化态和碳酸盐态重金属浓度变化情况相似, 表现为先上升后迅速下降; 有机态重金属浓度不断上升; 残渣态重金属浓度变化不大。

**2.2 pH 及氧化还原电位** 土壤 pH 是影响土壤重金属吸附和解吸的重要因子。当 pH 发生变化时, 重金属的吸附位、吸附表面的稳定性、存在形态和配位性能等均会相应改变, 导致土壤中重金属化学形态的变化。pH 对重金属形态转化影响机理与其存在的化学形态有关, 化学形态不同机理也不同。相关分析研究表明<sup>[4-7]</sup>, 土壤中可交换态重金属含量随

**基金项目** 南京工程院校青年基金项目(农业土壤重金属污染及其化学形态特征研究, QKJB2010021)。

**作者简介** 杨凤(1981-), 女, 江苏兴化人, 实验师, 硕士, 从事土壤重金属化学分析方面的研究。

**收稿日期** 2014-09-03

pH 升高而降低,且呈 0.01 水平显著负相关,pH 对可交换态重金属含量的影响最大,低 pH 时尤为明显;而碳酸盐态重金属受 pH 的影响最敏感,与 pH 呈 0.01 水平显著正相关,当 pH 下降时易重新释放出来而进入环境中。相反,pH 升高,有利于碳酸盐结合态的生成和重金属元素在矿物上的共沉淀;铁锰氧化物结合态重金属随 pH 的上升而下降,铁锰氧化物结合态重金属含量随 pH 的升高而缓慢增加,当 pH 在 6 以上时,含量随 pH 的升高迅速增加,这可能与土壤氧化铁锰胶体为两性胶体有关;有机态重金属随 pH 升高而升高。由于土壤有机质溶解度随 pH 升高而增大,络合能力增强,大量金属被络合而使得有机态重金属含量增加。

土壤氧化还原电位也是土壤重金属形态变化的关键影响因素。土壤中的碳酸盐态重金属在还原条件下可使得重金属以难溶硫化物形式沉积。相反,在氧化条件下,一些离子则以氧化难溶物形式沉积。齐雁冰等<sup>[8]</sup>对不同氧化还原条件下水稻土中重金属形态变化的研究表明,在 Eh 升高时,Cu、Ni 和 Cd 的残渣态比例显著提高,有机结合态和氧化物结合态比例降低。

**2.3 有机质** 有机质是土壤的重要组成部分,也是影响重金属各形态迁移的重要因素。土壤中动植物残体、腐殖质及矿物颗粒的包裹层等形式存在的各种有机物自身具有较大的吸附和螯合金属离子能力,可通过与土壤重金属离子络合而影响重金属化学形态及其迁移规律。不同性质的有机质对重金属形态转化作用不同,既有正相关,又有负相关。祖艳群等<sup>[9]</sup>研究表明,当土壤有机质含量较低时,随着有机质含量的增加,在一定范围内可使蔬菜中重金属含量降低,而当有机质含量过高时,可能会导致重金属有效性的提高。

有机质对重金属化学形态的影响因重金属种类的不同而有所差异。研究表明,有机质对镉的化学形态分布的影响较小,但对铅的形态分布有很大改变,镉和铅的交换态、吸附态都随着有机质含量的增加而略有增加<sup>[10]</sup>。蒋廷惠等<sup>[11]</sup>研究表明,交换态、铁锰氧化物结合态、有机态锌的比例与有机质含量呈正相关。

土壤有机质对土壤重金属化学形态的影响较复杂。除了与有机质含量种类、重金属含量种类有关,它同时受到土壤性质、微生物种类及作物类型等综合因素的影响。

**2.4 阳离子交换量(CEC)** 土壤阳离子交换量是指土壤胶体所能吸附和交换各种阳离子的总量(包括交换盐基  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等)。由于不同土壤胶体类型、质地及 pH 之间存在差异,其阳离子交换量亦表现出不同,对重金属离子的吸附也不同。王翠红等<sup>[12]</sup>研究表明,在投加相同浓度 Cd 时,玉米中的 Cd 含量随着 CEC 的升高而降低,土壤质地越黏重,Cd 的有效性越低。Zhou 等<sup>[13]</sup>发现,CEC 可以影响土壤对 Cd 的吸附,其原因可能是由于阳离子交换容量的上升,土壤对重金属离子的吸附作用增大,从而降低土壤重金属的有效性。

**2.5 铁锰氧化物** 铁、锰氧化物广泛存在于土壤中,两者可以共生形成混合态的铁锰复合氧化物,对重金属在土壤中的

形态、转化和生物活性具有重要影响。大量研究表明,土壤中的重金属元素铅、铜、锌等与铁氧化物和锰氧化物的含量具有显著正相关性或直接与其相结合。各重金属元素的残渣态含量与铁氧化物含量均呈 0.01 水平显著的正相关。这是因为铁氧化物主要存在于土壤颗粒物中,铁氧化物与颗粒物内各物质结合形成难溶解的化合物,从而形成较多的难溶解的残渣态重金属。

**2.6 微生物** 土壤微生物对土壤重金属化学形态分布较土壤动植物敏感。微生物可通过带电荷的细胞表面吸附重金属离子,或通过摄取必要的营养元素主动吸收重金属离子,将重金属离子富集在细胞表面或内部;同时,微生物能与土壤中的其他组分竞争吸附重金属离子。土壤微生物代谢还能产生多种低分子量有机酸(如甲酸、乙酸等),通过一系列的生物生化作用改变土壤 pH,实现重金属不同形态间的转换和迁移<sup>[14-15]</sup>。

王春雷<sup>[16]</sup>研究表明,将黄头孢霉和头孢霉属 2 种菌接种到 Pb、Cd 污染的土壤中,均能促使土壤 Pb、Cd 交换态呈降低的趋势,而有机结合态、铁锰氧化物和碳酸盐结合态含量增加。马小凡<sup>[17]</sup>研究表明,微生物作用强度不同,对土壤中重金属的各种化学形态影响不同,土壤生物氨化作用可与交换态 Zn、Cu、Ni 呈正相关,固氮作用与土壤重金属化学形态相关性不显著,呼吸作用与交换态 Cu、铁锰氧化物结合态 Pb 金属形态均具有显著的相关性。

**2.7 作物特性** 土壤种植作物特性不同,植物吸收、根际生物活动及生物降解等作用存在显著差异。这种差异可以影响重金属在土壤中的形态和生物有效性。Tao 等<sup>[18]</sup>研究表明,玉米地土壤中铜形态分布为有机结合态 > 残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态。王豹等<sup>[19]</sup>研究淹水稻田土壤重金属形态及作物有效性的变化规律时发现,淹水状态下各形态分布为有机结合态 > 残留态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态。

### 3 结论

土壤中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结合态优于可交换态。土壤重金属总量、pH 及氧化还原电位、有机质、阳离子交换量及铁锰氧化物等可影响土壤重金属的化学形态。目前,国内外研究者对土壤重金属污染物的形态研究已取得一定进展,但还应考虑大田条件下不同物种之间的差异,建立形态与土壤微生物及酶的关系。这对于更深刻地研究土壤重金属风险评价、治理具有更现实的意义。

### 参考文献

- [1] 钟晓兰,周生路,黄明丽,等.土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J].生态环境学报,2009,18(4):1266-1273.
- [2] 陈怀满,郑春荣,王慎强,等.不同来源重金属污染的土壤对水稻的影响[J].农村生态环境,2001,17(22):35-40.
- [3] 莫争,王春霞,陈琴,等.重金属 Cu Pb Zn Cr Cd 在土壤中的形态分布和转化[J].农业环境保护,2002,21(1):9-12.
- [4] 刘霞,刘树庆,王胜爱,等.河北主要土壤中重金属镉,形态与土壤酶活性的关系[J].河北农业大学学报,2001,25(1):33-37.

响也不容忽视。

### 3 结论与讨论

研究表明,在一定氮肥施用范围(0~600 kg/hm<sup>2</sup>)内,冬小麦群体质量与氮素水平呈正相关,冬小麦产量与当前季实际氮肥施用量呈极显著正相关( $R=0.867^{**}$ ),与在小麦、玉米间氮肥分配比例呈显著正相关( $0.462^{*}$ ),全年施氮肥(尿素)600 kg/hm<sup>2</sup>,同时在小麦、玉米5:5的分配比例有利于冬小麦高产(7 550 kg/hm<sup>2</sup>),也利于全年高产(16 886.8 kg/hm<sup>2</sup>)。

氮肥水平可影响作物生长和养分的积累与转运<sup>[6]</sup>。前人对此已经做了大量的研究。黄正来等<sup>[7]</sup>指出,随着氮肥用量的增加,小麦开花期干物质积累量也显著增加。陆增根等<sup>[8]</sup>研究认为,施氮量对花前转运量、转运率、花后同化量、花后贡献率均有较大的影响,但品种间有所不同,同时指出施氮量对冬小麦氮素吸收有显著影响。氮素是作物需求最多的营养元素。增施氮肥,土壤耕层有效氮含量增加,有利于植株对氮素的吸收,有利于提高作物产量,但过量施氮,作物产量反而降低<sup>[9]</sup>。研究表明,小麦籽粒产量与施氮量呈二次曲线关系;在一定范围内,植株氮素吸收总量与施氮量呈正相关<sup>[10]</sup>。该研究结果也得出小麦各品种籽粒产量与施氮量呈二次曲线关系,与以上研究结果相符。目前,由于农村种养结构的调整,实际生产中越来越多的农户不再施用有机肥,原有的240 kg/hm<sup>2</sup>施氮量<sup>[11-12]</sup>可能无法满足冬小麦的氮素需求。该研究连续3年在同一试验地进行,发现全年氮肥需求量高于前人研究的240 kg/hm<sup>2</sup>,在同一氮素施水平下不同分配比例全年总产量存在差异。

作物氮营养的来源主要包括氮肥和土壤,而土壤氮素又可以分为前茬残留肥料氮和土壤当季矿化氮<sup>[13]</sup>。不施氮肥作物吸收的氮只能来自于土壤。由于生产上多年过量施氮,土壤中氮残留量大<sup>[14]</sup>,近年来常出现不施氮不减产或施氮增产不明显和氮肥利用率低的现象<sup>[15]</sup>。也有研究认为,作物对前茬施入氮肥的利用率较低<sup>[16]</sup>。这与该研究结果相似。这与以下原因有关:①这些研究都是在后茬作物正常施氮的前提下进行的,减少了对前茬残留氮的吸收;②由于微

生物的固持和有机氮的矿化,肥料氮与土壤氮不断地进行置换,相当一部分残留氮素被固持为有机氮而不能直接被作物吸收利用,导致残留氮素的回收率偏低<sup>[17]</sup>;③黄淮地区夏季雨水偏多,整个夏季(夏玉米生长季)为全年降雨量的70%,大量的雨水造成水溶性氮大量的淋融,部分氮素随地下水下渗,从而减少了耕作层氮素的积累,也减弱了对下一季作物的后效。

### 参考文献

- [1] 赵荣芳,陈新平,张福锁. 华北地区冬小麦—夏玉米轮作体系的氮素循环平衡[J]. 土壤学报,2009,46(4):684-687.
- [2] 陆增根,戴廷波,姜东,等. 不同施氮水平和基追比对弱筋小麦籽粒产量和品质的影响[J]. 麦类作物学报,2006,26(6):75-80.
- [3] 吴永成. 华北地区冬小麦—夏玉米节水种植体系氮肥高效利用机理研究[D]. 北京:中国农业大学,2005.
- [4] 李虎,王立刚,邱建军. 传统施肥下农田土壤氮素累积特征研究[J]. 中国农学通报,2011,27(27):141-147.
- [5] 巨晓棠,刘学军,张福锁. 冬小麦与夏玉米轮作体系中氮肥效应及氮素平衡研究[J]. 中国农业科学,2002,35(11):1361-1368.
- [6] 刘新宇,巨晓棠,张丽娟,等. 不同施氮水平对冬小麦季化氮去向及土壤氮素平衡的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2010,16(2):296-303.
- [7] 黄正来,姚大年,马传喜,等. 氮素供应对不同类型小麦籽粒产量和品质性状的影响[J]. 安徽农业大学学报,1999,26(4):414-418.
- [8] 陆增根,戴廷波,姜东,等. 不同施氮水平和基追比对弱筋小麦籽粒产量和品质的影响[J]. 麦类作物学报,2006,26(6):75-80.
- [9] 赵广才,常旭虹,刘利华,等. 施氮量对不同强筋小麦产量和加工品质的影响[J]. 作物学报,2006,32(5):723-727.
- [10] 曹承富,孔令聪,汪建来,等. 施氮量对强筋和中筋小麦产量和品质及养分吸收的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2005,11(1):462-470.
- [11] 倪红山,郑钦玉,李锋. 氮肥不同基追比对郑麦004生理生态特性的影响[J]. 安徽农业科学,2010,38(21):11080-11083.
- [12] 刘凤楼,宋美丽,冯毅,等. 施肥量与氮肥基追比对西农979产量和品质的效应[J]. 麦类作物学报,2010,30(3):482-483.
- [13] 孙丽梅,李季,董章杭. 冬小麦—夏玉米轮作系统化肥农药投入调查研究[J]. 农业环境科学学报,2005,24(5):935-939.
- [14] 卜容燕,任涛,鲁剑巍,等. 水稻—油菜轮作条件下氮肥效应及其后效[J]. 中国农业科学,2012,45(24):5049-5056.
- [15] 巨晓棠,刘学军,张福锁. 冬小麦与夏玉米轮作体系中氮肥效应及氮素平衡研究[J]. 中国农业科学,2002,35(11):1361-1368.
- [16] 李俊良,张瑞清,赵荣芳,等. 华北地区冬小麦—夏玉米轮作体系的农田养分平衡模式[J]. 中国农业科技导报,2003,5(S1):40-44.
- [17] 高忠霞,杨学云,周建斌,等. 小麦—玉米轮作期间不同施肥处理氮素的淋溶形态及数量[J]. 农业环境科学学报,2010,29(8):1624-1632.
- [18] ZHOU D M, WANG Y J, CANG L, et al. Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics [J]. Chemosphere, 2004, 57(10):1237-1244.
- [19] 丁永祯,李志安,邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能[J]. 土壤, 2005, 37(3):243-250.
- [20] WANG C L, MARATAKULAM P D, LUM A M, et al. Metabolic engineering of an aerobic sulfate reduction path way and its application to precipitation of cadmium on the cell surface[J]. Appl Environ Microbiol, 2000, 66(10):4497-4502.
- [21] 王春雷. 耐Pb、Cd真菌对污染土壤中Pb、Cd形态的影响[J]. 农业科技通讯, 2010(9):79-82.
- [22] 马小凡,贾胜兰,侯旭,等. 长春市土壤微生物生化作用与重金属化学形态关系研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(5):1092-1096.
- [23] TAO S, CHEN Y J, XU F L, et al. Changes of copper speciation in maize rhizosphere soil [J]. Environmental Pollution, 2003, 122:447-454.
- [24] 王豹,黄标,齐雁冰,等. 风干对淹水稻田土重金属形态及其作物有效性的影响[J]. 农业机械学报, 2013, 44(5):89-95.

(上接第10084页)

- [5] 万红友,周生路,陈杰,等. 苏南经济快速发展区昆山市土壤铅形态含量及其影响因素[J]. 中国生态农业学报,2012,20(1):87-92.
- [6] 王昌全. 成都平原城市化土壤重(类)金属演变及其环境效应研究[D]. 重庆:西南农业大学,2005:111-116.
- [7] 杜彩艳,祖艳群,李元. pH和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究[J]. 云南农业大学学报,2005,20(4):539-543.
- [8] 齐雁冰,黄标, DARILEK J L, 等. 氧化与还原条件下水稻土重金属形态特征的对比[J]. 生态环境,2008(6):114-119.
- [9] 祖艳群,李元,陈海燕,等. 蔬菜中铅镉铜锌含量的影响因素研究[J]. 农业环境科学学报,2003,22(3):289-292.
- [10] 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.
- [11] 蒋廷惠,胡霞堂,秦怀英. 土壤中锌的形态分布及其影响因素[J]. 土壤学报,1993(3):34-40.
- [12] 王翠红,周清,黄启为,等. 不同类型水稻土上外源镉对玉米生长发育影响的研究[J]. 农业环境保护,2001,20(5):293-296.