

浅谈影响重金属元素在土壤中迁移转化的因素*

李文博, 廖超, 石建凡

成都理工大学, 成都, 610059;

土壤中的重金属较难迁移, 具有残留时间长、隐蔽性强、毒性大等特点, 并且可能经作物吸收后进入食物链, 从而威胁人类的健康(周启星, 2001) 研究土壤中的重金属元素不但要研究各种重金属在土壤中总量的高低。而且也应该研究重金属有效态及其含量, 因为重金属赋存形态直接影响重金属元素的迁移转化及其被植物吸收的效果。要讨论影响重金属元素在土壤中的迁移转化因素就不得不先讨论其在土壤中的赋存形式。

1 土壤中重金属元素存在形式及其主要影响因素

土壤中重金属元素主要存在形式有水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机络合态和残渣态(Tessier, 1979; Tretry, 1985), 它们主要受土壤的 pH 值、Eh 值、有机质含量、农作物根际环境条件以及土壤间隙水移动速率等因素的影响。这里重点讨论 pH 值和农作物根际环境条件的影响。

1.1 土壤不同 pH 值对重金属元素存在形态的影响

土壤 pH 值直接影响重金属元素的存在形态, 一般当值 $\text{pH} < 6.5$, 重金属元素易呈水溶态或可交换态, pH 值越低, 重金属元素的有效态含量越高; 而当 pH 值升高到某一界限内, 重金属元素则呈氢氧化物沉淀, 但 pH 值过高, 重金属元素则呈带负电荷羟基络合物而可溶。酸性环境和强碱性环境, 重金属元素主要呈有效态易被农作物吸收利用, 碱性环境呈难溶态而被土壤固定, 农作物难吸收利用。总之, 土壤 pH 值对重金属元素的存在形态具显著影响。

1.2. 根际环境对重金属存在形态的影响

发农作物生长过程在根际周围将分泌大量有

机物(陈龙池, 2002), 如低分子量有机酸(包括乙酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸等)以及糖类和氨基酸, 加以根际周围环境中存在非常丰富的微生物, 这些微生物可降解根际周围微域内植物残体, 也产生低分子量有机酸, 使根际周围土壤中低分子量有机酸量达 $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{mol/L}$, 这些低分子量有机酸主要是通过改变根际环境 pH 值和氧化还原的状况参与土壤中许多物理化学反应, 如:

(1) 沉淀与溶解反应

根际周围微域的 pH 值要比土体 pH 值低, 因而根际周围土壤溶液易浸取土壤中重金属元素而发生淋溶作用, 改变重金属存在形态, 形成水溶态而易被农作物所利用。

(2) 吸附与解吸反应

根际周围微域内的低分子量有机酸含量明显高于土体, 在低分子量有机酸存在条件下, 土壤对重金属元素的吸附能力都有明显降低, 降低程度取决于低分子量有机酸与重金属元素的络合常数以及低分子量有机酸的浓度。作物根系分泌的低分子量有机酸主要通过和重金属元素产生络合反应, 使重金属元素易于转入土壤溶液中而产生解吸作用, 于是也就容易被农作物吸收利用而进入食物链。

(3) 氧化—还原反应

根际周围发生的氧化—还原反应将会影响根际环境中变价重金属元素的价态, 于是也就影响重金属元素的存在形态, 如氧化反应将使 Cr^{3+} 转化为 Cr^{6+} , 而 Cr^{3+} 易被粘土颗粒吸附, Cr^{6+} 则呈 CrO_4^{2-} 或 HCrO_4^- 转入土壤溶液, 同样 As 为还原态 As^{3+} 易沉淀而被土壤固定, 氧化态 As^{5+} 则转变为有效态而易被农作物吸收利用。

(4) 生化反应

根际微域内丰富的微生物可把大分子量分泌

注: 本文为中国地质调查局科研项目“西南地区表层土壤镉等重金属元素的来源识别与风险评估方法研究”资助成果。

收稿日期: 2015-02-27; 改回日期: 2015-03-01; 责任编辑: 周健。

作者简介: 李文博, 男, 1988 年生。硕士, 地球化学专业。Email: eltonlee@vip.qq.com。

物(糖类、氨基酸)降解转化为小分子量有机酸,同时改变土壤溶液的 pH 值,于是也就改变重金属元素在土壤中的存在形态,使其易于被农作物吸收。根际微生物有的还可以与某些金属元素发生生化反应,使重金属元素毒性发生很大改变,如 Hg(II) 可被许多微生物通过生化反应形成甲基汞剧毒物。

上述可见重金属元素在根际微环境中通过各种化学反应过程而改变其存在形态,于是也直接影响重金属元素在土壤——农作物之间迁移转化及其生物可给性。

2 重金属元素在土壤中的迁移特性

重金属元素在土壤中的迁移(包括土壤溶液中的迁移、固液界面的转移、土壤颗粒间孔隙中的迁移),都是静态扩散式迁移。当重金属元素从外界进入土壤表层,随之向土壤深层迁移,其迁移过程将受土壤类型、土壤的 pH 值、氧化还原电位、离子交换作用、络合作用以及植物、微生物可利用性所制约(刘霞,2003;丁疆华,2001)。

2.1 土壤类型及其含水率对土壤中重金属元素迁移转化的影响

重金属离子在各种土壤中的迁移能力,在相同条件下却有很大差别,其中如重金属离子在红壤、黄土、潮土、黑土中迁移能力的顺序为红壤>黄土>潮土>黑土,不过重金属离子在各种土壤中的迁移是很慢的,60%以上都是被吸附在土壤表层 0~4cm 的土层中。但是重金属元素向土壤深层扩散将随着土壤水分含量的增加而增加。许多重金属离子在土壤中的迁移距离随土壤 pH 值降低而增大,二者呈负相关关系。因为土壤随 pH 值降低,土壤中粘土带正电荷增加,pH 值越低,带正电荷越多,由于土壤对重金属离子的吸附主要是静电吸引,于是它吸附重金属离子能力越低,这便有利于重金属离子向土壤溶液转移而增加迁移能力。

2.2 不同配体对重金属元素迁移转化的影响

土壤中存在无机配体和有机配体,不同配体与重金属离子的络合能力是不同的,于是对重金属元素迁移转化的影响也就不同,土壤中重金属形态也是在不断的变化(莫争,2002)。

土壤溶液中存在 F^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 等无机配体,它们可以与重金属离子发生化学反应而形

成配位体,抑制或促进重金属离子迁移。

同时土壤中也存在低分子量有机酸和腐殖酸等有机配体,这些有机配体的存在将影响重金属元素在土壤中的迁移转化(丁疆华,2001)。低分子量有机酸可与土壤中重金属离子反应生成可溶性络合物,这直接影响重金属元素的被淋滤能力和生物可给性,有助于重金属离子向植物的茎、叶、果输送,对重金属元素的迁移转化起重要的作用。腐植酸主要含羧基、酚羟基、羰基和甲氧基等主要官能团,这些官能团中的氢在不同 pH 值条件,可以不同程度的离解;pH 值越高,离解度越大,离解的各类有机酸官能团都能与重金属离子发生络合反应,形成可在土壤和水中溶解的水溶性络合物,这在很大程度上影响重金属离子迁移转化和生物可给性。

3 小结

重金属元素进入土壤后,大部分被土壤表层(0~4cm)吸附固定,仅有少部分呈离子态、可溶的有机或无机络合态存在土壤溶液中而被农作物直接吸收利用,只有在土壤粒度、含水量、土壤 pH 值等有利物化条件下尚可向下迁移,这些可溶态重金属离子随着时间的进程,也将逐渐转化为吸附态、氧化物态、碳酸盐态及残渣态存在于土壤固相中。在其后的迁移过程中主要受土壤类型、含水率、pH 值以及土壤配体影响为主。

参 考 文 献 / References

- 陈龙池,廖利平,汪思龙,等.2002.根系分泌物生态学研究.生态学杂志,21(6):57~62.
- 丁疆华,温琰茂,舒强,等.2001.土壤环境中镉、锌形态转化的探讨.城市环境与城市生态,14(2):1~10.
- 刘霞,刘树庆,王胜爱,等.2003.河北主要土壤中 Cd 和 Pb 的形态分布及其影响因素.土壤学报,40(3):393~401.
- 莫争,王春霞,陈琴,等.2002.重金属 Cu, Pb, Zn, Cr, Cd 在土壤中的形态分布和转化.农业环境保护,21(1):9~12.
- 周启星,黄国宏.2001.环境生物地球化学及全球环境变化.北京:科学出版社,15-25.
- Tessier A. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate, trace met als. Anal. Chem., 51(7):844~851.
- Trety J H, Met Z S. 1985. A decline in lead transport by the Mississippi. Riv. Sci., 230:439~441.