

土壤中重金属元素的迁移转化规律及其影响因素

韩张雄^{1,3}, 万的军², 胡建平¹, 刘隆¹, 刘强¹, 倪天阳¹

(1. 陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室, 国土资源部西安矿产资源监督检测中心, 陕西 西安 710054;

2. 中国地质科学院水文地质和环境地质研究所, 河北 石家庄 050061;

3. 西北农林科技大学, 资源与环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 重金属元素在土壤中富集和迁移转化是造成土壤污染的重要原因之一, 土壤中的重金属元素在不同的因素影响下进行迁移转化, 其迁移转化的机理在于土壤的物理、化学、生物过程。文章对土壤中重金属的迁移转化机理及其影响因素进行了综述, 以期掌握重金属元素进入土壤的生物化学行为, 为土壤重金属元素污染修复提供理论基础。

关键词: 土壤重金属; 迁移转化; 影响因素

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.06.002

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)06-0005-05

土壤这一复杂的结构体, 不仅包含固相物质, 也包含液相和气相物质。在土壤存在着频繁的养分、盐分及金属离子的迁移转化。大量研究证明了土壤中盐分及养分在土壤溶液中具有迁移转化的能力^[1-2], 随着现代工业的发展、人类对农药化肥的大量使用以及人们对环境质量的要求提高, 人们越来越认识到, 从多种途径进入土壤中的重金属污染物成为污染土壤环境的重要来源, 因此土壤中重金属元素引起了人们极大的关注^[3]。现阶段, 重金属污染既存在于土壤表层, 同时深层土壤、地下水及周围生物、生态环境均受到了不同程度的污染, 因此通过研究土壤中重金属元素的迁移及其形态转化过程更能准确客观地反映出土壤的污染情况, 这方面的研究也成为土壤及生态环境科学研究的前沿热点^[4-6]。

1 土壤中重金属元素迁移及形态转化规律

1.1 土壤中重金属元素迁移及其形态转化机理

重金属元素在土壤中既可以进行水平方向上的迁移, 又可以进行垂直方向上的迁移, 同时, 在物理、

化学及生物的作用下又可以发生形态上的变化, 进而更加容易从土壤中迁移至其他介质中, 而土壤中重金属的迁移转化均会受到土壤溶液的影响。重金属在土壤溶液中迁移时, 会发生形态的转化。因此, 土壤中重金属元素的迁移及形态转化主要包括物理、化学、生物等转变过程^[7]。

1.1.1 土壤中重金属元素的物理迁移

重金属元素在土壤溶液的作用下, 发生水平迁移会引起重金属污染面积的扩大, 而发生自上而下的竖直运动, 则会污染深层土壤或地下水, 同时随着扬尘, 重金属元素又会进入大气, 对大气环境造成污染。在这些污染过程中, 重金属还会与土壤胶体及黏土矿物进行吸附解吸作用, 或者交换吸附及专属性吸附, 与土壤胶体或黏土矿物共同造成土壤及周围环境的污染^[8]。

1.1.2 土壤中重金属元素的化学迁移

重金属元素在土壤中迁移及形态转化是指重金属元素在土壤中的溶解及沉淀作用过程中在空间上的分布形式。土壤中重金属以不同的形态存在, 大体可分为在固相物质中的形态和在液相物质中的形态, 而土壤中重金属的难溶电解质, 会在土壤固相和

收稿日期: 2016-05-04; 改回日期: 2017-02-16

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2014JM5217), 国家重点研发计划“国家质量基础的共性技术研究与应用”重点专项子课题(2016YFF0201100310)。

作者简介: 韩张雄(1982-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事矿区土壤重金属污染治理及植物逆境培育风险评价方面的研究工作。

液相之间形成多相的平衡,而土壤溶液的 pH 值等变化,又会引起重金属在土壤中的这种平衡,从而形成重金属在土壤中的迁移以及形态的转化。而土壤中的有机质和土壤胶体则是通过络合-螯合反应破坏重金属在土壤中的相态平衡,引起重金属物质迁移转化,土壤对重金属的作用主要有络合-螯合作用以及离子交换吸附,在重金属含量较低时以络合-螯合作用为主,而重金属元素含量较高时则以离子交换吸附为主,两种作用同时存在,共同决定了土壤中重金属污染物的迁移及形态转化^[9]。

1.1.3 土壤中重金属元素的生物迁移

土壤是一个生物体系,土壤中既存在大量的动植物,同时还是微生物最为发育的体系之一,土壤中重金属的生物迁移主要指在土壤生物作用下,重金属元素的迁移及形态转化。土壤中生物既可对有效态重金属吸收固定,也可以通过改变重金属元素的化学形态,造成重金属的迁移转化。重金属元素在土壤中的生物迁移过程相对比较复杂,通过研究土壤中重金属元素在生物作用下形态变化及迁移转化过程已成为现阶段的研究热点和前沿领域,同时可通过生物固化作用来减少土壤中重金属的污染^[10]。

1.2 土壤中重金属元素迁移转化及形态分布研究进展

重金属在土壤中以多种形态存在,而不同的形态分布又决定了重金属在土壤中生物毒性的高低。重金属在土壤中的形态分布的差异会造成不同的环境效应,另外重金属的形态分布也决定了其在土壤中的迁移能力及其在土壤和其他环境之间的交换能力^[4]。

国内的研究主要集中在土壤中重金属形态分布及其迁移能力与其在土壤中的结合研究^[11-12]、特殊条件下重金属形态变化及其生物活性及可迁移性的研究^[13]、重金属元素在土壤中的空间变异及其形态分布特征的研究^[14]、污水灌溉对农田土壤重金属总量及形态分布的研究^[15]、污染源附近农田土壤中重金属含量及其形态分布^[16]、土壤重金属形态变化对其在土壤与植物系统间迁移转化的影响等^[17]。国外的研究多侧重于重金属的形态变化的植物毒性以及植物的可利用性研究^[18],另一方面,也有人认为土壤中重金属总量能说明重金属的富集程度,而土壤中重金属的形态分布可以更好地评估重金属在土壤中的迁移能力以及对生物的影响能力^[19-20]。

重金属元素在土壤中的活跃程度不仅取决于金

属总含量,而其形态分布所起的作用更大^[21],重金属元素在土壤中只有以有效态形式存在时,才能在周围土壤及土壤与生物间迁移转化。重金属在污染土壤与植物根系土壤间形态的变化,是影响重金属在土壤植物间迁移转化的主要原因,但目前其迁移转化的形式还未明确,其作用机理的研究也相对较少,有待进一步研究。另外,在研究土壤中重金属的迁移转化过程不应简单的将重金属置于土壤这一载体中进行研究,土壤本身是一个与多种载体有着复杂联系的多孔介质,他与生物、水、大气有着密切的联系,因此重金属在土壤中的迁移转化及其与生物、水、大气间的转化能力应成为重点研究对象,应进行更深入的研究。

2 影响土壤中重金属元素迁移转化的因素

重金属元素在土壤中迁移及形态转化受到多种因素的影响,这些影响因素归纳起来主要包括土壤的理化性状、金属元素种类、组成肥料的元素种类、伴生阴离子种类、土壤生物等。

2.1 土壤的理化性状

2.1.1 土壤 pH 值

在所有影响因素中,土壤 pH 值对重金属迁移转化的影响最为重要,因为重金属在土壤中的化学形态变化及其生物有效性主要受到土壤的 pH 值影响,同时重金属元素在土壤中的溶解能力也受到土壤 pH 值的调控^[22]。研究表明,土壤 pH 值降低时,土壤中吸附性正电荷增加,氢离子在土壤中的竞争吸附能力增加,使得重金属游离于土壤中,生物有效性增加,迁移转化能力增强,更容易造成污染;当土壤 pH 值增大,土壤中氢离子的竞争吸附能力降低,重金属主要以氢氧化物或碳酸结合态存在,生物有效性降低,不利于其在土壤中迁移转化。因此,受重金属污染的酸性土壤可通过提高 pH 值,来降低其生物有效性,减少土壤重金属污染^[23]。

2.1.2 土壤中的有机质

土壤中的有机质对重金属的迁移能力有两方面的影响,一方面土壤中的重金属元素容易被有机官能团以及有机质分解后产生的有机小分子化合物及腐殖酸所吸附,形成稳定的化合物,其吸附能力大于土壤中其他胶体吸附;另一方面,有机质彻底分解后又会使重金属解脱出来,从而使重金属活性增大。研究发现,增施有机肥可显著增加土壤中有机结合

态的重金属含量,但可降低有效态重金属的含量。有机肥可明显调控土壤中重金属污染物,降低重金属污染物的生物有效性,减少重金属从土壤到植物的迁移转化,从而能有效提高作物的产量,这种作用机制一方面可能施加了有机肥后增加了重金属污染物的有机结合态,另一方面,由于施加有机肥增加了土壤 pH 值,使得重金属主要以结合形态存在,从而固化了土壤中的重金属^[24]。

2.1.3 土壤氧化还原电位(Eh)

氧化还原电位是表征土壤电性的重要因素,也是影响土壤中重金属元素存在状态的重要参数。一方面,土壤中氧化还原作用会影响土壤中有机的分解转化效率,在氧化状态,土壤有机物分解,重金属元素发生解吸反应,在还原状态下,土壤有机物积累,重金属元素发生吸附反应,从而影响重金属的形态分布;另一方面土壤氧化还原反应直接影响重金属元素在土壤中的溶解度,影响重金属在土壤中迁移转化^[25]。同时氧化还原反应的本质是元素的电子得失反应,而重金属本身多为变价元素,在化学反应过程中更容易造成电子得失,从而在土壤中发生价态和形态的变化,易于迁移转化^[26]。

2.1.4 土壤胶体

土壤胶体是土壤的重要组成部分,一般由有机大分子、层状硅酸盐、铁铝氧化物、细菌及病毒组成,一般具有较大的表面积,同时带有电荷^[27-28]。土壤中重金属元素进入土壤后,会被土壤胶体吸附,从而降低重金属的生物有效性,降低其在土壤中迁移转化的能力^[29]。另一方面,土壤胶体像土壤固体以及土壤溶液一样,都属于土壤介质,土壤中重金属元素可将胶体作为载体,在土壤中发生迁移转化^[30]。

2.1.5 土壤阳离子交换量(CEC)

土壤胶体的存在使得土壤具有吸附性,而重金属在土壤中吸附的过程不仅是物理吸附,还伴随着电荷的得失及离子价态的变化。在土壤阳离子交换过程中,重金属与土壤胶体原吸附离子 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 H^+ 、 Al^{3+} 等发生等价交换,从而使重金属固化,而当土壤溶液中大量存在 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 H^+ 、 Al^{3+} 等阳离子时,又会使吸附态的重金属活化,从而影响重金属在土壤中的迁移转化。土壤的吸附性和离子交换性能又使它成为重金属类污染物的主要归宿,因此,土壤交换性能对重金属污染物在土壤中的环境行为有重大意义^[31]。

2.2 土壤中金属元素之间的作用

土壤中单一重金属存在的情况相对较少,多数

情况下多种重金属元素以伴生或共生状态存在,通过多年的研究认为,影响重金属元素在土壤与土壤间、土壤与植物系统间迁移转化的金属元素主要包括与重金属元素核外电子结构相似的元素、化学性状相似的元素、对植物有益的元素等。根据目前国内大量研究,其表现主要包括拮抗作用和协同作用。

2.2.1 拮抗作用

金属元素的拮抗作用主要表现为有大量元素存在时,微量重金属元素在土壤中迁移转化会受到限制^[32],其影响机制主要表现为土壤胶体、土壤微生物及植物对金属元素的选择吸附和吸收,这些元素主要有钾、钙、铁、锰、镁等。另一种拮抗作用表现为性状相似、结构相同的金属元素间的相互竞争。大量研究表明,在土壤中增施一种重金属元素时,会显著抑制植物对另一种元素的吸收,例如在土壤中增施锌元素,会显著降低土壤中的镉元素向植物中迁移^[33]。这种作用的机制在于植物对重金属元素的选择性吸收,有益元素更易于被植物吸收利用,但当有益元素含量降低时,植物对有害重金属元素的吸收量会增加,从而改变其在土壤中的迁移转化。

2.2.2 协同作用

当重金属元素含量都很低的情况下,土壤中的几种重金属元素的迁移转化会在一定浓度范围内,随着某种重金属元素的含量增加而增加^[34],其机理可能在于,土壤中某种重金属元素的含量增加会影响土壤中离子间的平衡,从而造成重金属离子的迁移转化更加活跃。土壤中各种重金属元素含量达到平衡时,随着一种重金属元素的增加,各金属为了达到新的平衡稳定,其在土壤中迁移转化能力显著增加。

2.3 施肥的影响

土壤中施加肥料,不仅增加土壤中 N、P 等营养元素,而且在施肥的过程中也会将重金属元素引入土壤中,导致重金属元素在土壤中积累。同时施加肥料可以改变土壤的 pH 值、土壤离子强度等,从而影响重金属元素在土壤中的迁移转化^[35]。同时研究还认为,施肥方式的不同,会导致重金属元素在土壤中形态发生变化,条播较撒播更利于重金属元素在土壤中迁移转化,从而引起植物体的显著积累^[36]。通过施加氮、磷、钾等肥料对红壤中重金属元素的影响研究发现,土壤中施加 200 mg/kg 的氮肥可显著降低可交换态重金属含量,但又增加了弱

吸附态和氧化物结合态重金属的含量;土壤中施加 80 mg/kg 磷肥时,可有效降低重金属的可交换态含量;而施加 100 mg/kg 钾肥时,则可增加土壤中重金属的可交换态含量,但降低了弱吸附态重金属含量^[37]。

2.4 土壤中伴生阴离子的影响

土壤系统中除了含有大量阳离子,还有许多阴离子,在重金属元素的迁移转化过程中起着重要的作用。研究证明,土壤中氯离子、硫酸根离子是影响重金属元素在土壤-植物间迁移的重要因素^[38]。其在土壤中一方面可与重金属元素形成稳定的化合态,从而降低重金属元素在土壤中迁移转化的能力,另一方面,这些伴生阴离子的存在又可以通过化学反应使土壤重金属元素由固态向土壤溶液中转化,在土壤植物系统中发生迁移转化^[39]。

2.5 土壤生物的影响

土壤本身是一个生物体系。土壤中存在大量的生物,微生物占到主导地位。土壤微生物可通过分解有机质改变土壤性质,从而影响土壤中重金属的迁移转化,另一方面,土壤中某些专属性吸附的微生物可通过自身吸附重金属,降低重金属在土壤中的活性,从而影响重金属在土壤中迁移转化的能力,土壤微生物虽然不直接降解重金属,但土壤微生物通过改变周围环境影响土壤中重金属迁移转化^[40]。

土壤中另一个重要的生物群体就是土壤植物和动物,土壤中的植物通过吸收,可将土壤中活效态的重金属吸收到植物体内,从而将重金属带离土壤,引起重金属在土壤植物系统中的迁移转化;而土壤动物则是通过食物链使土壤中重金属发生转移,引起重金属元素的迁移转化。

3 结 语

重金属在土壤中的迁移转化,主要依赖于重金属在土壤中的吸附、解吸、溶解、沉淀、络合、螯合等作用。在掌握重金属在土壤中迁移转化机理的基础上,对影响重金属在土壤中迁移转化主要因素进行分析,有利于确定重金属在土壤中的污染机理,为合理控制土壤中重金属元素的分布提供理论支撑。

参考文献:

[1]徐力刚,杨劲松,徐南军,等. 农田土壤中水盐运移理论与模型的研究进展[J]. 干旱区研究,2004,21(3):254-258.
 [2]李保国,胡克林,黄元仿,等. 土壤溶质运移模型的研究

及应用[J]. 土壤,2005,37(4):345-352.
 [3]王晓钰. 土壤环境重金属污染风险的综合评价模型[J]. 环境工程,2013,31(2):115-118.
 [4]陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京:科学出版社,2005.
 [5]郑国璋. 农业土壤重金属污染研究的理论与实践[M]. 北京:中国环境科学出版社,2007.
 [6]Kumpiene, J., Lagerkvist A, Maurice, C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review[J]. Waste Management, 2008, 28(1):215-225.
 [7]房存金. 土壤中主要重金属污染物的迁移转化及治理[J]. 当代化工,2010,39(4):458-460.
 [8]刘春娟. 农田土壤中有毒重金属的形态分离分析技术[J]. 广东化工,2008,35(5):52-55.
 [9]阎吉昌,徐书绅,张兰英. 环境分析[M]. 北京:化学工业出版社,2002. 633-640.
 [10]林肇信,刘天齐,刘逸农. 环境保护概论[M]. 北京:高等教育出版社,2006. 158-164.
 [11]吴新民,潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因素的关联度分析[J]. 土壤学报,2003,40(6):921-929.
 [12]杨元根, Paterson E, Campbell C. 城市土壤中重金属元素的积累及微生物效应[J]. 环境科学,2001,22(3):44-48.
 [13]雷鸣,廖柏寒,秦普丰,等. 矿区污染土壤 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的形态分布及其生物活性的研究[J]. 生态环境,2007,16(3):807-811.
 [14]李亮亮,张大庚,依艳丽,等. 葫芦岛市连山区? 龙港区土壤重金属垂直分布与迁移特征[J]. 安徽农业科学,2007,35(13):3916-3918,3978.
 [15]王建玲,张春燕,王学峰,等. 长期灌溉池废水对麦田土壤重金属形态分布的影响[J]. 土壤通报,2009,40(5):1181-1184.
 [16]何勇田,熊先哲. 复合污染研究进展[J]. 环境科学,1994,15(6):79-84.
 [17]孙敬亮,武文钧,赵瑞雪,等. 重金属土壤污染及植物修复技术[J]. 长春理工大学学报,2003,26(4):46-48.
 [18]Petruzzelli G. Recycling wastes in agriculture: heavy metal bioavailability[J]. Agricultural Ecology and Environment, 1989,27:493-503.
 [19]Ramos L, Hernandez L M, Gonzalez M J. Sequential Fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Do? ana National Park[J]. Journal of Environmental Quality, 1994,23:50-57.
 [20]Narwal R, Singh B. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil[J]. Water, Air, Soil Pollut, 1998,103:405-421.
 [21]Sauvé S, Dumestre A, McBride, M B, et al. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb²⁺ and Cu²⁺ [J]. Environmental Toxicology and Chemis-

- try, 1998, 17: 1481-1489.
- [22] 李俊莉, 宋华明. 土壤理化性质对重金属行为的影响分析[J]. 环境科学动态, 2003(1): 24-26.
- [23] Murray B, McBride M B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH[J]. Soil Science, 2002, 167(1): 62-67.
- [24] 华 络, 白铃玉, 韦东普, 等. 有机肥-镉-锌交互作用对土壤镉锌形态和小麦生长的影响[J]. 中国环境科学, 2002, 22(4): 346-350.
- [25] 于童, 徐绍辉, 林 青. 不同初始氧化还原条件下土壤中重金属的运移研究 I. 单一 Cd、Cu、Zn 的土柱实验[J]. 土壤学报, 2012, 49(4): 688-697.
- [26] 窦贻俭, 李春华. 环境科学原理[M]. 南京: 南京大学出版社, 1997.
- [27] Hesham B, Ahmed H. Two-dimensional modeling of contaminant transport in porous media in the presence of colloids[J]. Advances in Water Resources, 2005, 28(12): 1320-1335.
- [28] Lis Wollesen J, Charlotte K, Per M. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: An introduction [J]. Vadose Zone Journal, 2004, 3(2): 321-325.
- [29] 刘培桐. 环境学概论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.
- [30] 刘冠男, 刘新会. 土壤胶体对重金属运移行为的影响[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1308-1317.
- [31] 徐明岗, 安战土. 陕西土壤的矿物组成与阳离子交换量关系的研究[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 1989, 17(2): 87-92.
- [32] 酃逸根, 薛生国, 吴小勇. 重金属在土壤-水稻系统中的迁移转化规律研究[J]. 中国地质, 2004, 31(z): 87-92.
- [33] Mckenna I M, Channey R L, Williams F M. The effect of cadmium and zinc interactions on the accumulation and tissue distribution of zinc and cadmium in lettuce and spinach[J]. Environmental Pollution, 1993, 79: 113-120.
- [34] Abdelilah C, Mohamed H G, Eaaedine E F. Effects of cadmium-zinc interactions on hydroponically grown bean (*Phaseolus vulgaris* L.) [J]. Plant Science, 1997, 126: 21-28.
- [35] 杨志敏, 郑绍键, 胡霁堂. 不同磷水平和 pH 值对玉米和小麦体内 Cd 含量的影响[J]. 南京农业大学学报, 1999, 22(1): 46-50.
- [36] Sparrow L A, Salardini A A, Bishop A C. Field studies of cadmium in potatoes (*Solanum tuberosum* L.). I. Effects of lime and phosphorus on cv. russet burbank [J]. Australian Journal of Agricultural Research, 1993, 44(4): 845-853.
- [37] Tu C, Zheng C R, Chen H M. Effect of applying chemical fertilizers on forms of lead and cadmium in red soil [J]. Chemosphere, 2000, 41: 133-138.
- [38] Li Y M, Chaney R L, Schneiter A A. Effect of soil chloride level on cadmium concentration in sunflower kernels [J]. Plant and Soil, 1994, 167: 275-280.
- [39] Norvell W A, Wu J, Hopkins D G, et al. Association of cadmium in durum wheat grain with soil chloride and chelate-extractable soil cadmium [J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64: 2162-2168.
- [40] 王新, 周启星. 重金属与土壤微生物的相互作用及污染土壤修复[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(11): 1-5.

Migration and Transformation of Heavy Metals in Soil and Its Influencing Factors

Han Zhangxiong^{1,3}, Wan Dejun², Hu Jianping¹, Liu Long¹, Liu Qiang¹, Ni Tianyang¹

(1. Provincial Key Laboratory of Mineral Exploration and Utilization, Shaanxi, PRC, Xi'an Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products, The Ministry of Land and Resource, Xi'an, Shaanxi, China;

2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang, Hebei, China;

3. College of Environment and Resource, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi, China)

Abstract: Enrichment and migration of heavy metals in the soil is one of the important causes of soil pollution. The migration and transformation of heavy metals are affecting by different factors in soil. Its mechanism of migration transformation lies in the physical, chemical and biological processes in the soil. In this paper, the migration and transformation mechanism and its influence factors of heavy metals in soil were summarized. Understanding of the biochemical behavior of the heavy metals in soil provides the theoretical foundation of pollution repair in soil heavy metals pollution.

Keywords: Heavy metals in soil; Migration and transformation; Impact factor