

# 土壤中镉铅锌单一和复合老化效应的研究

田 园, 王晓蓉, 林仁漳, 于红霞

(南京大学环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘 要:** 重金属的形态随时间变化, 即老化效应, 对评价重金属污染有着重要意义。本实验采用实验室模拟方式人为加入不同浓度的镉铅锌盐溶液, 于污染后的第 3、7、15、30、90、180、360 d 采样, 用  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  提取可利用态。单一老化效应的结果表明: Cd、Pb、Zn 的有效态浓度在开始的 7 d 内迅速减小, 7~30 d 内缓慢减小, 而 30 d 以后浓度趋于稳定, 达到动态平衡。Pb 的有效态减少相对最为显著。在 Zn 或 Pb 存在的条件下, 重金属的交互作用产生的复合老化效应表现为 Cd 的稳态浓度显著高于单一老化效应, 并且达到稳态的时间延长。Pb 比 Zn 对有效态 Cd 含量的增加有着更为显著的影响。

**关键词:** 老化时间; 动力学; 一阶指数衰减; 可提取性; 生物有效性

**中图分类号:** X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)01-0156-04

## Single and Combined Aging of Cadmium, Lead and Zinc in Soil

TIAN Yuan, WANG Xiao-rong, LIN Ren-zhang, YU Hong-xia

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** The changes of metal speciation with time, known as aging, have been considered as an important factor in evaluating risks of metal pollution in soil. The present work investigated the single and combined aging of cadmium (Cd), lead (Pb), and zinc (Zn).  $\text{CaCl}_2$  extraction was employed to examine the bioavailable speciation of Cd, Pb and Zn in soils. Cd, Pb, Zn or their mixture were added into seventeen treatments of soils, respectively. Soils were sampled at 3rd, 7th, 15th, 30th, 90th, 180th, and 360th day after pollution and then extracted using  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ . The results showed that in the single aging the bioavailable concentration of all the three metals decreased sharply during the first 7 days, then mildly from 7th to 30th day, and approached to nearly steady state after 30th day. The decline of concentration of Pb was the most prominent among the three metals. In the combined aging, the presence of Zn or Pb significantly influenced the aging of Cd. Compared with the single aging of Cd, concentration of bioavailable Cd in the steady state was significantly higher and incubation period before equilibrium was significantly longer in the combined aging in the presence of Zn or Pb. The presence of Pb increased the concentration of bioavailable Cd more significantly than that of Zn.

**Keywords:** incubation time; dynamics; first-order exponential decay; extractability; bioavailability

重金属进入土壤之后, 其形态因一系列物理变化和化学反应而改变。重金属与土壤溶液中的无机和有机离子螯合, 在土壤固相发生吸附和沉淀。无论是土壤溶液中的金属配合物, 还是吸附在土壤固相上的金

属, 或是与土壤溶液中的离子沉淀而形成的新的土壤固相成分, 都难以被植物吸收和利用。上述的变化和反应使得重金属的形态由不稳定的形态向稳定形态转变, 因而降低了土壤中重金属的生物可利用性。土壤的理化性质和外界环境因子都与上述过程密切相关。前人的研究表明, 土壤 pH 值升高会导致重金属的吸附, 有机质含量高的土壤比含量低的土壤更容易吸附重金属, 适当的温度有利于重金属与有机离子的螯合<sup>[1]</sup>。时间效应对重金属形态的影响不容忽视。随着时间的推移, 重金属有着向稳定形态转变的趋势, 即为老化效应<sup>[2]</sup>。虽然老化效应的现象已经被证实, 但是老化时间、形态如何变化, 不同重金属之间的相互影

收稿日期: 2007-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20577021); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2004091); 国土资源局调查项目(20031230008; 200312300009-03); 南京大学研究生科研创新基金项目(2005CL09)

作者简介: 田 园 (1983—), 男, 湖北武汉人, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属形态及其对植物的有效性和毒性的研究。

E-mail: fied210@hotmail.com

通讯联系人: 王晓蓉 E-mail: ekxr@nju.edu.cn

响尚未研究清楚。

本文采用实验室模拟的方法,对人为污染土壤的重金属老化效应进行研究。通过在土壤中加入 Cd、Pb、Zn 的盐溶液,分析加入后的 1 年内不同时期 3 种重金属的形态,探讨重金属单一和复合的老化效应。

## 1 材料和方法

### 1.1 土壤制备和理化分析

本实验采集南京市八卦洲水稻种植地土壤,经风干后,研磨过 2 mm 筛。土壤子样品用于基本理化性质的测定,方法如下:(a) pH:土壤与水的比为 1:5 (V:V),分别经振荡和静置后用 pH 计测定(雷磁 pHS-3C,上海,中国),遵循标准 ISO 10390:2005;(b) 可溶性有机碳:测定完成 pH 后的混合液经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后,滤出液用 TOC 仪(Shimadzu TOC 5000, Kyoto, Japan)分析;(c) 土壤有机质:采用高锰酸钾-浓硫酸氧化法;(d) 阳离子交换量:采用铵盐法;(e) 重金属总量:样品用盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸等混合酸消解,经合适的定量稀释,用 ICP-AES (Jarrell-Ash J-A1100, Colorado, USA)或 ICP-MS (PerkinElmer Elan 9000, Massachusetts, USA)测定;(f) 粘粒含量:去除样品有机质和钙,经过充分的分散后,用粒度分析仪(Malvern Mastersizer 2000, Worcestershire, UK)测定。

### 1.2 重金属老化

上述土壤分为 17 个处理组,每个处理组 3 个平行样,每平行样 500 g 土壤。Cd、Pb、Zn 硝酸盐溶液用去离子水配制,单一和复合浓度如表 1 所示。与土壤充分混匀后放入预先经酸浸泡并超声清洗过的广口塑料实验瓶中,置于阴暗处,以避免光照对重金属形态产生影响,温度控制在  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,在土壤表面的上方罩一个塑料膜,但必须保持充足的空气,以避免土壤微生物的厌氧活动的影响。保持 40% 最大含水量,并每 2~3 d 称量实验瓶的重量,以补充定量的去离子水。

### 1.3 形态分析

在人为污染后的第 3、7、15、30、90、180、360 d,采

集污染土壤样品。经冷冻干燥(Labconco FreeZone 12, Missouri, USA) 24 h 至恒重,在玛瑙研钵中研磨(避免重金属在研磨过程中吸附),过 0.25 mm 筛。称取 2 g 的土壤样品,置于 50 mL 塑料离心管中,然后加入 20 mL  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  (pH=7.0)。在恒温  $20^\circ\text{C}$  下,振荡 2 h,然后以  $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度离心 20 min,上清液经  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤后,酸化并于  $4^\circ\text{C}$  保存直至测定<sup>[9]</sup>。滤出液中的 Cd、Pb、Zn 经合适的定量稀释后,用 FAAS (Hitachi Z-8100, Tokyo, Japan) 或 ICP-MS (PerkinElmer Elan 9000, Massachusetts, USA) 测定。

### 1.4 统计分析

实验结果采用 SPSS 13.0 for windows (SPSS Inc., Illinois, USA) 作描述性统计,显著性分析和回归分析。显著性水平为 0.05。

## 2 结果和讨论

### 2.1 土壤理化性质

经上述方法测定,土壤 pH 为 5.3,可溶性有机碳含量为  $44.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,有机质含量为  $17.5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,阳离子交换量为  $21.4 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,重金属总量: Cd 为  $0.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , Pb 为  $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , Zn 为  $68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,粘粒含量(0~2  $\mu\text{m}$ )为 5.8%,粉粒含量(2~50  $\mu\text{m}$ )为 55.7%,砂粒含量(50~2 000  $\mu\text{m}$ )为 38.5%。

### 2.2 单一老化效应

Cd、Pb、Zn 的有效态随着时间的推移而减少。 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  提取用来测定重金属对植物的有效态<sup>[4]</sup>。作为盐溶液提取,  $\text{Ca}^{2+}$  能够把重金属以离子交换的方式提取出来,这个过程也正是植物的根系吸收重金属的主要方式。因而,该提取法能够成功地预测重金属对植物的有效性并获得了广泛的认可。有效态重金属浓度与老化时间的相关关系按一阶指数衰减函数 ( $y = A \times \exp(-x/t) + y_0$ ) 拟合,该拟合方法用于描述变量先显著减小后趋于稳定的动力学过程。在显著水平 0.05 下,拟合曲线均有显著的统计学意义,相关系数如图 1、图 2、图 3 所示。Cd、Pb、Zn 单一老化曲线的结果表明,有效态浓度在开始的 7 d 内迅速减小,7~30 d 内缓慢减小,而 30 d 以后浓度趋于稳定,

表 1 17 个处理组中加入的重金属浓度( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Table 1 Concentration of Cd, Pb and Zn spiked with soils in seventeen treatments( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

| 金属/处理组 | 1 | 2 | 3  | 4   | 5   | 6     | 7   | 8   | 9     | 10  | 11  | 12    | 13  | 14  | 15  | 16  | 17    |
|--------|---|---|----|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Cd     | 1 | 5 | 25 | 0   | 0   | 0     | 0   | 0   | 0     | 5   | 5   | 5     | 1   | 25  | 5   | 5   | 5     |
| Pb     | 0 | 0 | 0  | 0   | 0   | 0     | 200 | 500 | 1 250 | 0   | 0   | 0     | 0   | 0   | 200 | 500 | 1 250 |
| Zn     | 0 | 0 | 0  | 200 | 500 | 1 250 | 0   | 0   | 0     | 200 | 500 | 1 250 | 500 | 500 | 0   | 0   | 0     |

达到动态平衡。加入污染的第 7 d, 3 个浓度组的有效态 Cd 为加入的重金属总量的 41%~60%, Zn 为 36%~42%, 而 Pb 仅仅为 20%~45%。从第 3 d 的有效态浓度来看, Pb 是 3 种重金属中在前 3 d 浓度减少最多的重金属。这可能是因为 Pb 相对于 Cd 和 Zn 更易吸附在 Fe、Mn 等矿物表面<sup>[5]</sup>, 而不易被 CaCl<sub>2</sub> 提取出来, 即 Pb 的可利用性显著降低。这一点对评价 Pb 对环境产生的危害有着重要的意义。忽略老化效应的影响, 可能会高估其危害, 从而在控制和治理上造成严重的浪费。相反, Cd 的有效态浓度减小得最慢。Tang 等人发现在 120 d 老化之后, Cd 主要以可交换态存在<sup>[6]</sup>。这可能是因为 Cd 的有效态主要是以水合 Cd<sup>2+</sup> 存在, 它被土壤表层的配合物吸附<sup>[7]</sup>, 从而无法进一步转化为更稳定的形态。

2.3 复合老化效应

在 Zn 存在的条件下, Cd 的 3 个浓度组的 Cd-Zn 复合老化效应与 Cd 单一老化效应存在显著差异。具体表现为: 复合效应的稳态浓度显著高于单一老化效应, 并且达到稳态的时间延长。从图 1 (b) 可以看出, 随着复合加入的 Zn 浓度的增加, Cd 的有效态浓度相对显著增加, 未加入 Zn 时, Cd 的平衡浓度为 1.7 mg·kg<sup>-1</sup>, 而加入 1 250 mg·kg<sup>-1</sup> Zn 时, Cd 的平衡浓度为 2.5 mg·kg<sup>-1</sup>, 同时, 可以观察到开始的 30 d 内迅速减小, 30~60 d 内缓慢减小, 而 60 d 以后浓度才趋于稳定,

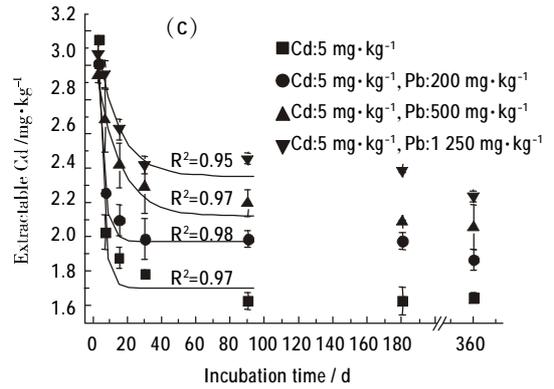
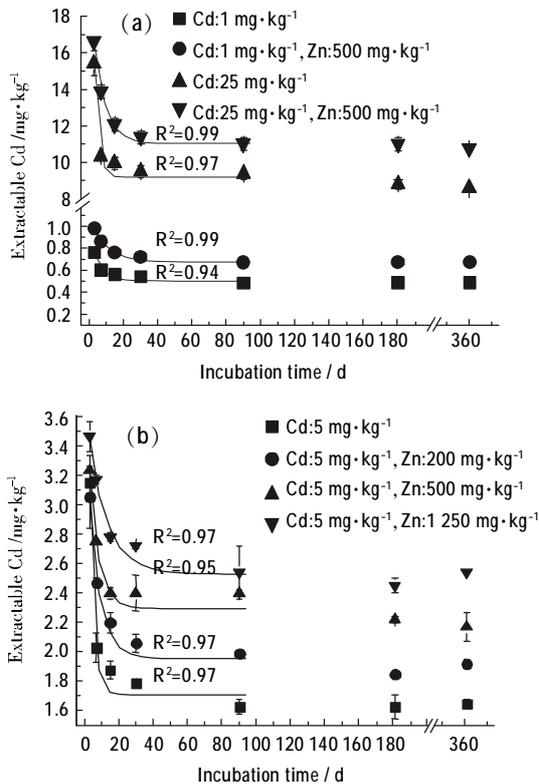


图 1 Cd 的单一老化效应以及 Zn、Pb 存在下 Cd-Zn, Cd-Pb 复合老化效应

Figure 1 Single aging of Cd, combined aging of Cd-Zn in the presence of Zn and combined aging of Cd-Pb in the presence of Pb Dependence of extractable Cd concentration on incubation time is described by first-order exponential decay function. R<sup>2</sup> indicates regression coefficient.

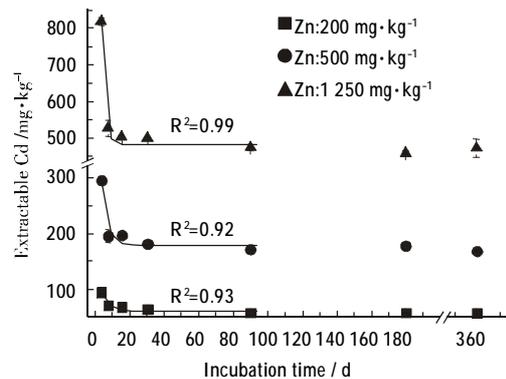


图 2 Zn 的单一老化效应

Figure 2 Single aging of Zn Dependence of extractable Zn concentration on incubation time is described by first-order exponential decay function. R<sup>2</sup> indicates regression coefficient.

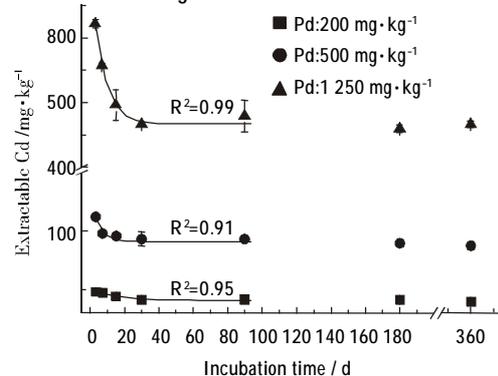


图 3 Pb 的单一老化效应

Figure 3 Single aging of Pb Dependence of extractable Pb concentration on incubation time is described by first-order exponential decay function. R<sup>2</sup> indicates regression coefficient.

其达到稳态的时间相对于 Cd 的单一老化效应的时间延长。这说明 Zn 与 Cd 在配合物上的吸附发生显著的竞争,这种竞争使得 Cd 的吸附显著减小,从而能被  $\text{CaCl}_2$  提取的 Cd 显著增加,即有效态的 Cd 显著增加。VanGestel 在研究人为污染土壤 6 周老化效应的时候,发现 Zn 的存在增加水溶态 Cd 的含量<sup>[8]</sup>。Kuo 发现 Zn 的存在增加菟耳体内 Cd 的蓄积<sup>[9]</sup>,表明外源的 Zn 使得生物可利用态的 Cd 含量增加。

类似的现象也出现于 Pb 存在下 Pb-Cd 的复合老化效应中,并且 Pb 的存在对有效态 Cd 含量的增加较之 Zn 更为显著。显著性检验的结果表明:在  $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  浓度水平时,Pb 的存在与 Zn 的存在对有效态 Cd 含量的增加没有显著性差异 ( $p=0.258$ ),而在  $500, 1250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  浓度水平时,二者差异显著 ( $p=0.080/14; p=0.004$ )。这说明,当外源 Pb 增加时,土壤中的有效态 Cd 含量显著增加,并且增加量比外源 Zn 存在时更为显著。Lin 发现土壤中加入的 Pb 影响 Cd 的形态,其可交换态含量增加<sup>[10]</sup>。由于 Pb 在矿物表面的吸附能力比 Zn 强<sup>[11]</sup>,所以相对于 Zn 来说,Pb 的竞争更为显著地减小 Cd 的吸附量,从而 Cd 的交换态和水溶态等形态的含量更为显著的增加。

### 3 结论

(1) Cd、Pb、Zn 单一老化效应是其有效态浓度在开始的 7 d 内迅速减小,7-30 d 内缓慢减小,而 30 d 以后浓度趋于稳定,达到动态平衡。Pb 的有效态减少相对最为显著,这可能与其对有机质强烈的亲和力有关。

(2) 在 Zn 或 Pb 存在的条件下,Cd-Zn、Cd-Pb 复合老化效应与 Cd 单一老化效应存在显著差异,其稳态浓度显著高于单一老化效应,并且达到稳态的时间延长。Pb 比 Zn 对有效态 Cd 含量的增加有着更为显

著的影响。

#### 参考文献:

- [1] Peijnenburg W, T Jager. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003, 56(1): 63-77.
- [2] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(20):4259-4265.
- [3] Houba V J G, Lexmond T M, Novozamsky I, et al. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 178(1-3): 21.
- [4] Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, et al. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31 (9-10): 1299-1396.
- [5] Martinez C E, M B McBride. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in aged ferrihydrite-organic matter systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(5): 745-750.
- [6] Tang X Y, Zhu Y G, Cui Y S, et al. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China [J]. *Environment International*, 2006, 32(5): 682-689.
- [7] Lim T T, Tay J H, Teh C I. Contamination time effect on lead and cadmium fractionation in a tropical coastal clay [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(3): 806-812.
- [8] VanGestel C A M, Hensbergen P J. Interaction of Cd and Zn toxicity for *Folsomia candida* Willem (Collembola:Isotomidae) in relation to bioavailability in soil[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, 16(6): 1177-1186.
- [9] Kuo S, Huang B, Bembek R. The availability to lettuce of zinc and cadmium in a zinc fertilizer[J]. *Soil Science*, 2004, 169(5): 363-373.
- [10] Lin Q, Chen Y X, Chen H M, et al. Chemical behavior of Cd in rice rhizosphere[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(6): 755-761.
- [11] Xu C Y, Schwartz F W, Traina S J. Treatment of acid-mine water with calcite and quartz sand[J]. *Environmental Engineering Science*, 1997, 14(3): 141-152.