

有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述

余贵芬, 蒋 新, 孙 磊, 王 芳, 卞永荣

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 土壤中的低分子有机酸和腐殖酸对镉的有效性有重要作用。根系分泌的低分子量有机酸能提高土壤镉的可提取率、移动性和生物有效性, 但是更大分子量的有机酸 EDTA 却抑制植物对镉的吸收。腐殖酸促进土壤镉的溶解性, 因腐殖酸组分和环境条件, 腐殖酸能够促进也能抑制土壤镉活性, 因此有必要深入研究影响腐殖酸固定镉的因素, 以达到利用有机质抑制土壤镉活性的目的。

关键词 低分子有机酸; 腐殖酸; 镉; 活性

A Review for Effect of Organic Substances on the Availability of Cadmium in Soils

YU Gui-Fen, JIANG Xin, SUN Lei, WANG Fang, BIAN Yong-Rong (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China). *Acta Ecologica Sinica* 2002, 22(5): 770776.

Abstract Low-molecular-weight organic acids (LMWOAs) and humic acids have great effects on the availability of cadmium in the soils. LMWOAs, which was excreted by the plant roots, can increase the extractability, transportation and bio-availability of soil cadmium while the organic acids with higher molecular weight such as EDTA prohibits its adsorption by plant. Humic acids promote the solubility of soil cadmium. Depending on the different fractions of humic acids and environmental factors, humic acids can increase or decrease the availability of cadmium. Therefore, it is necessary to study further the factors which immobilize the soil cadmium so as to prevent soil cadmium activity through organic matter.

Key words low-molecular-weight organic acids; humic acids; cadmium; activity

文章编号: 1000-093X(2002)05-0770-07 中图分类号: X131.3 文献标识码: A

镉, 在低浓度下, 能刺激生物体的生长和发育, 且能部分缓解植物缺锌^[1, 2]。但是镉终归为环境中的一种剧毒重金属元素, 自上世纪 50 年代在日本出现过因食用镉米产生的骨痛病(itaï-itaï)以来, 就引起了全世界人们的关注。据统计, 世界上大多数人的估计日均镉吸收量为 $2575 \mu\text{g}^{[3]}$, 接近 FAO/WHO 建议的可忍耐每日镉吸收量 $70 \mu\text{g}/\text{d}^{[4]}$ 。说明, 人类已经处于环境镉污染的严重威胁, 土壤作为环境中植物镉的重要来源, 研究其中镉的有效性显得尤为关键。

土壤的有效态镉, 或确切地说为可提取态镉, 一般为水溶态和交换态, 及部分有机态, 以 0.005 mol/L DTPA 提取为宜^[5]。植物有效态镉主要受到各种土壤条件诸如 pH、Eh、有机质、磷酸根、阳离子交换量等因子所制约。其中土壤根系分泌的有机酸和土壤中形成的腐殖酸对土壤镉的活性影响比较复杂, 各专家研究得出的结论存在分歧, 值得进一步深入探讨。

1 小分子有机酸对土壤镉的有效性影响

土壤溶液中含有各种由植物残留物降解和根分泌的低分子量溶解性有机酸(LMWOAs), 如柠檬酸、草酸、酒石酸、乙酸、丙二酸、马来酸、水杨酸、琥珀酸^[6], 属于有机物质, 各种有机酸因不同的植物品种和栽培

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999011801-3)

收稿日期: 2001-02-13; 修订日期: 2001-08-17

作者简介: 余贵芬(1973~), 女, 四川人, 博士。主要从事土壤环境化学研究。E-mail: environ@issas.ac.cn

万方数据

变种差异很大^[7]。根分泌有机酸的能力受重金属胁迫的影响很大^[8],而且,这些有机络合剂与重金属络合,形成配合物,能显著影响重金属的行为,在控制金属的溶解性方面起着重要的作用。有机酸的产生,引起微量元素的植物有效性改变,依赖于环境条件,络合剂离子能促进、抑制或者不影响金属的活性。

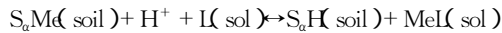
1.1 有机酸提高镉的提取率

金属与低分子量有机酸络合剂形成配合物,即使在高 pH 下都是提高了镉在土壤中的可提取性^[9]。在一定的 pH 下,镉的提取率依赖于配位体浓度和性质,对于所有的土壤和有机物,而随着络合剂溶液的 pH 升高,镉的提取量相应降低。

1.2 有机酸促进镉的移动性和生物有效性

有机酸对重金属在土体的活性及生物有效性都产生十分显著的影响。特别是在现代农业中,越来越注重植物残落物的作用,提倡尽量少量的耕作,使得有机酸在活化镉的作用中显得尤为重要^[9]。

植物根系分泌的低分子量有机酸可能有助于溶解性配合物和螯合物的形成^[10]和土壤根际金属移动性的改变^[11]。因为土壤溶液中溶解性有机酸(表达为配位体 L)的存在参与了一系列的平衡^[12]:



从而改变土壤重金属的移动性。

植物根系分泌的低分子量有机酸与金属形成的金属-有机配合物结合态,改变了镉的移动性,提高了土壤镉的生物有效性。此外,有机酸的加入还可使氧化物(Fe、Al)固定的金属释放出来,以及活化腐殖质结合的微量元素来提高它们在土壤溶液中的可溶性。有机酸如缺铁小麦根分泌物、柠檬酸和苹果酸对土壤中镉有一定的活化能力,对小麦地上部分的镉含量有一定的增高作用。对镉活化能力的强弱顺序为:EDTA>麦根酸>柠檬酸>苹果酸>水。主要与各有机酸和镉及微素形成络合物的能力大小有关^[13]。

1.3 有机酸活化土壤镉的动力学

有机酸促进有效性镉从土壤中的释放^[14]。镉从土壤中的释放,开始时升高,经过一个约 2h 的反应阶段后,随着时间缓慢降低。每 2h 后 LMWAs 的更新引起镉从土壤到土壤颗粒释放量越来越高。镉从土壤释放的短期(反应期间为 0.251h)动力学,可以由一个抛物线方程来描述。

1.4 有机酸对镉毒的影响

酒石酸对镉有较明显的解毒作用,使得萝卜根叶内各化学形态镉浓度和相对百分率发生了变化,活性较高的氟化钠提取态镉较对照有显著下降^[15]。然而,添加柠檬酸很显著地降低土壤微生物生物碳和氮量,即增加镉的毒害,在低 pH 下尤为明显^[16]。

1.5 人工合成有机酸对镉进入食物链的影响

人工合成的有机酸 EDTA 能活化土壤镉但却抑制植物对镉的吸收。表现在,添加 EDTA 处理可以明显抑制水稻对镉的吸收,水稻籽粒中镉含量明显降低^[17]。表明,虽然可溶性有机酸的存在提高了镉在土壤溶液中可溶性部分的含量,增加了镉向植物根系的扩散,但复杂结构形态的镉对植物吸收的活性较差。

分析表明,有机酸对镉的活性和植物有效性影响,因不同种类差异很大。一方面,有机酸与镉形成螯合物可增加其在土壤中的可溶性^[18]。可溶复合物可使镉到达根际的机会增加而可能提高植物对镉的吸收。另一方面,溶液中高稳定有机酸-镉复合物会抑制植物对镉的吸收^[19]。

2 有机质对土壤镉的移动性和活性影响

进入环境中的重金属离子会同土壤中的有机质发生物理或化学作用而被固定、富集,从而影响了它们环境中的形态、迁移、转化和生物可得性和毒性。土壤中有机的主要成分为腐殖质,占土壤总有机质的 50%~90%^[20]。腐殖质的主要活性部分为腐殖酸,是土壤中重要的重金属络合剂,其对金属的配合必然影响土壤重金属的活性。因为 Cd(II)易与腐殖质分子形成共价键^[21],而土壤中重金属化学的每一方面都与腐殖质-金属络合物的形成有关。

2.1 有机质中主要成分-腐殖酸与镉的吸附、络合反应机理

腐殖酸对镉的有效性影响必然与腐殖酸结合镉的机制密切相关。

2.1.1 结合实质和各项参数 胡敏酸(HA)对不同金属离子的影响受到胡敏酸的特性和金属离子的本质

影响。胡敏酸含有高比例的 S, 镉离子作为“软”受体, 将优先结合到作为“软”型阴离子络合剂 (CS^- , SH^-) 的 S 上^[22]。pH 对 $Cd(II)$ 的吸附影响与 $Pb(II)$ 不同, $Cd(II)$ 吸附率随 pH 增高而增大, 而 $Pb(II)$ 变化很小^[23]。主要在于不同来源腐殖酸所含羧基、酚羟基等基团的离解难易程度存在差异, 以及不同金属离子对配体选择性等因素相互影响。另外, $Pb(II)$ 形成配合物的趋势大, 并且可能对腐殖酸中易离解的 I 类 $COOH$ 阴离子有较大亲和力, $Cd(II)$ 可能对较难离解的 II 类 $COOH$ 、酚羟基阴离子的结合能力强。

镉在高浓度时 ($pCd^{2+} < 6$) 主要与羧基位点结合, 但是弱的酸基团显著有助于在更高 pCd 值的结合; 在高 pH、低 Cd 浓度 ($pCd^{2+} > 10$) 下, 更易结合到酚基位点, 随着 pH 的升高, 酚基位点的分布变得越来越重要。镉和锌的吸附看来更多地受介质 pH 的影响, 其结合趋势与铅和铜与腐殖酸的行为相背离。此差异可能是因为土壤中铅和铜对腐殖酸的强烈配合, 而镉和锌大多通过离子交换吸附。

2.1.2 稳定常数和络合常数 Bruemmer 采用正逆脉冲极谱法、d.c. 和差示脉冲阳极溶出伏安法, 研究了镉和铅与腐殖酸的络合^[24]。表明铅比镉对腐殖酸有大得多的亲和力, 其配合物更加稳定; 且有更加非均相的行为。金属镉与腐殖酸络合的双倒数曲线为非线性, 表明 1:2 配合物的生成。Sahu 采用离子选择性电极的电位滴定方法, 构造双倒数和 Scatchard 图以测定腐殖酸与 $Cd(II)$ 形成的络合物的络合度和条件稳定常数^[25]。发现 $Cd(II)$ 比 $Cu(II)$ 对腐殖酸有更大的亲和力, 水相介质重金属络合物的稳定性随着 pH 的升高而增强。Bolton 用准颗粒模型测定对土壤胡敏酸的质子结合和镉络合常数, 用电位滴定, 考虑了许多静电和非静电平衡模式, 采用计算机程序 FITEQL 中的最优化程序^[26]。发现最适合试验数据的模型是一非静电模型, 并能通过计算得到离解常数和络合常数。

2.1.3 吸附容量 腐殖酸与镉络合容量可通过直接滴定的方法测得。用凝胶过滤色谱 (GFC) 和渗析分析发现, 猪生料中的 DOM 和含有相似浓度羧基的土壤胡敏酸, 其吸附容量 (MCC) 是类似的, 而土壤富里酸 (FA) 含有双倍的羧基浓度, 其 MCC 更高^[27]。镉能通过分子上的各种功能基团与胡敏酸结合。如铜一样, 镉能表面上与羧基形成内-球体 (共价) 配合物^[28], 能与胡敏酸结合的最大镉量相等于可滴定羧基量。对于 2.60 meq $COOH/g$, 最大吸附量约为 83 mg Cd/g $HA^{[22]}$ 。不同植被背景显著地影响了有机土壤对重金属的结合容量^[29]。不同植被下土壤对镉的吸附以云杉 > 松林 > 栎树林 > 泥炭, 这主要归因于土壤物理化学特性差异。pH 对镉吸附容量的影响表现在 pH 升高, 镉吸附容量越大。

2.1.4 等温吸附和吸附动力学 与 $Zn(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Pb(II)$ 在腐殖酸上的等温吸附可由 Freundlich 方程拟合不同, $Cd(II)$ 更适合于 Langmuir 方程。镉的吸附可能是一个单层吸附, 这也可能是 $Cd(II)$ 在 pH 升高时吸附急剧增大的原因之一。因为腐殖酸的活性深受组成分子的团聚或分散状况影响。在高 pH 时腐殖酸会形成具有“外表面”和“内表面”的海绵状结构^[21], 使 $Cd(II)$ 可占据的面积增大, 引起 $Cd(II)$ 在腐殖酸上的吸附量增加。长江口水体和沉积物中的腐殖质, 对重金属的吸附速度很快, 十多分钟内基本上达到平衡^[30]。吸附过程是一吸热过程, 其吸附等温线属于一般类型的吸附等温线, 处于低、中浓度时吸附作用较强, 当浓度达一定值时吸附等温线很快趋于水平, 基本上达饱和。

Yu 研究了“集中的 (lumped)”非线性动力学在测定金属吸附于腐殖质上的动力学应用^[31]。应用一种基于 Langmuir-Hinshelwood 模式 $dC/dt = \kappa_1 C / (1 + \kappa_0 C)$ 上的动力学和“集中的”参数模型, 采用了空间分析技术、Laplace 转化、Gamma 分布以分析金属离子在腐殖质上的吸附动力学特征。结果表明, 在起始反应阶段, 最活性的形态 $Cd(III)$ 、 $Pb(II)$ 在“集中的”参数值中占优势, 表现为一级反应。在更长的期间, 那些具更弱亲和力的金属如 $Cd(II)$ 、 $Ag(I)$ 、 $Li(I)$ 变成对“集中”参数值的主要贡献者。“堆”服从二级衰减; 集中的”参数模式提供了有关金属离子混合物与腐殖质的整体动力学行为的有价值的信息。

2.2 腐殖质增加镉的移动性

腐殖质对于金属离子在自然环境中的行为和去向起着重要作用, 能控制土壤和天然水体中重金属离子浓度, 影响土壤和蓄水层中金属的移动性、微量金属对植物的有效性和活性微生物的有效性及毒性。

Kuzel 观察到土壤镉与有机质有相同的空间分异, 二者含量存在较好的相关^[32]。并一致表明, 施有机肥是镉污染的一种可能来源。而且在与土壤非均相相关的镉的空间分布模式中, 土壤的总镉含量主要受到有机质含量和 pH 的控制^[33]。关于土壤有机质和酸度的信息, 在判断农业土壤中提高了的镉含量时显得

非常重要。表明镉对土壤有机质的一致性和依存性。

有机质能增加镉的提取率^[9]、活化土壤镉,并受温度、时间的影响^[34]。在有机质处理土壤中,¹⁰⁹Cd移动性组分显著增加,惰性组分相应地降低。施用4%的有机质在任何温度下都能活化¹⁰⁹Cd,增加土壤溶液中2~3个数量级的镉浓度。温度在9℃时有机质的影响尤为明显。并随着时间和温度的增加,有机质对土壤中¹⁰⁹Cd的活化效应降低^[35]。

作为溶解性有机物(DOM),腐殖酸提高了金属的溶解性^[36],抑制金属在固相的存留。这种抑制程度依赖于两种有机-金属(HA-HM和FA-HM)形态的相对稳定性^[6]。

腐殖酸促进了土壤镉的溶解性,但在高pH下效果并不非常显著^[37]。因为一方面,在高pH时腐殖酸的溶解度增加,表现在溶解性胡敏酸和富里酸,能抑制微量金属在硅酸盐、氧化物上的吸附,促进微量金属从粘土矿物的吸附点位上解离、溶解^[38];另一方面,高pH条件下,腐殖酸-金属配合物的稳定性更高,阻遏了金属从配合物中的释放。

分析土壤溶液中的镉,发现应用石墨炉-AAS或ICP测得的镉含量高于阳极溶出伏安法(DPASV)或离子选择性电极法测得的镉含量,表明这些土壤中含有较高量的有机质和相应的腐殖酸结合镉^[39]。前者可称为总溶解性(dissolved)镉,后者可称为可给态(labile)镉^[37]。因为可给态镉主要为自由水化离子、离子对和可给态金属-有机配合物,所以二者之差主要为富里酸结合态镉(FA-Cd)。添加有机质提高了溶解性镉,从而导致了镉淋失至地下水中,而对可给态镉几乎无影响。

2.3 有机质增加了镉的植物有效性

土壤有机质的金属结合能力影响金属的转化,从而影响其生物有效性^[40]。0.01M CaCl₂溶液产生土壤溶液镉含量Cd_s,其数量即可显示淋洗潜势和植物吸收潜力,与0.43M HNO₃溶液提取产生土壤总的可逆吸附镉含量Cd_T相区别^[41]。

田间调查影响土壤和燕麦、冬小麦中镉水平的因子,包括土壤pH、有机质和粘粒含量。发现土壤有机质、粘土、HNO₃提取态镉,与植物吸收的镉含量呈现显著性相关。有机土壤一般比矿质土壤含有更高量的镉和更低的pH值,生长在有机土壤上的植物易含有更高量的镉^[42]。腐殖化水葫芦的结合,提高了镉的生物积累和毒性^[43],是腐殖质促进水生生物镉有效性的最好例证。

正因为有机酸对镉的活化和促进植物对镉的吸收。因此利用有机物质作为镉污染土壤的改良剂,是有风险的。因为有机物质在刚施入土壤时可以增加土壤中镉的吸附和固定,降低土壤中镉的有效性,减少植物的吸收,但有机物质在土壤中易矿化和分解成有机酸类物质而影响到金属的有效性,影响植物对金属的吸收。已有研究表明,施用有机物质作为改良剂,在后茬作物中反而促进了镉的吸收^[44]。

2.4 有机质对镉的活性抑制和应用

虽然有许多研究表明土壤有机质,特别是溶解性有机质促进镉的溶解,然而也有大量的研究证明有机物料和有机肥对重金属有固定作用。不同有机物料,如紫云英和稻草,对镉行为的影响不同,可能是它们本身的化学组成和腐解产物不同。有机肥对镉活性的影响在不同土壤表现不一,如紫云英对青黑土和黄棕壤与对红壤和砖红壤的影响不同^[45],这可能与植物物料的腐解产物的土壤组成(特别是Fe)之间相互作用不同的结果^[46]。于土壤中添加紫云英的量越多,青黑土和黄棕壤的pH下降越快;而砖红壤和红壤的pH则上升越快,这可能是造成上述差别的重要原因。

根据有机络合原理,利用土壤有机质为原料,可以净化镉对农田土壤造成的污染,具有较大的经济和环境效应,既克服了传统方法中的需消耗大量资金、造成元素流失、二次污染等问题,也可为提高土壤肥力,改善土壤物理及化学性质等起到积极作用。华珞研究表明,施入有机肥后土壤中有效态镉的含量明显降低,通过络合淋洗后土壤中的镉总量显著减少,因而能够显著减轻镉对植物的毒害。并且随着有机肥施入量的增加,玉米生物量显著增加,故在镉污染的土壤上增施有机肥是一种十分有效的改良方法^[47]。

有机质不仅对改良土壤重金属污染有重要作用,且对提高土地生产力也具有十分重要的意义。其取材方便、经济,这也是治理重金属污染的其它无机改良物质所无以比拟的,所以有机物质在土壤改良中具有广泛的利用前景和重要意义^[48]。此外,腐殖酸煤类,如褐煤,是一种储量很丰富的天然腐殖酸类物质,

对重金属具有良好的吸附能力,已广泛用于重金属离子的吸附剂^[49]。

2.5 腐殖酸对金属毒性影响是有条件的

胡敏酸能降低镉对微生物的毒害^[16]。有机络合试剂可以大大降低重金属的毒性,归因于重金属与有机试剂的结合降低了游离形态的浓度。最近,Oikari 研究天然水中的腐殖酸可增加 Cd 的毒性^[50]。Stackhouse 发现当 0.5mg/L 腐殖酸加入水中时,大型水蚤可以富集更多的镉,而当腐殖酸浓度更高(5~50mg/L)时,金属的富集将减少^[51]。前述讨论可见,腐殖酸既能钝化又能活化镉的活性,说明腐殖酸对金属毒性的影响是多方面的。有必要研究影响腐殖酸吸附、固定镉的条件,以达到钝化土壤镉的效果。

影响腐殖酸络合镉的因素很多,包括环境 pH、Eh、OM 含量,及有机质中各成分特性。作为有机质主要成分的腐殖酸,不仅其含量会影响土壤中 Cd 的形态和含量,而且性质不同也会产生不同的影响^[52]。未解离羧基和酚羟基可能是腐殖酸-Cd 的主要络合位点,该络合物的稳定性随腐殖酸芳构化程度的增加而增加。因此利用此原理,施用泥炭等芳构化程度较高的有机物质,来降低土壤中金属元素对作物的危害是可行的。原因在于,腐殖酸的不同组分如胡敏酸与富里酸与 Cd 形成络合物的溶解性差异大,芳构化程度相对更高的胡敏酸易与镉形成不溶性络合物,能起到固定镉的作用。

3 腐殖酸促进粘土矿物对重金属的吸附

溶解态有机质不仅容易生成金属-有机络合物,而且容易与粘土、氧化物形成颗粒有机物或有机膜而显示出大的表面和高度的表面活性,能有效地络合金属离子。

腐殖酸的存在,增强了粘土对重金属的吸附,主要是由于腐殖酸发生离解后与重金属络合,其络合物与粘土有一定的结合能力,增强了粘土对重金属的吸附能力^[53]。同时,富里酸结合在粘粒的表面活性位置上,形成对微量金属作用更强的离子交换中心。这些作用均加强了粘粒对重金属的吸附。在酸性条件下,主要是富里酸的作用,而在中性及弱碱性范围内,富里酸和胡敏酸共同对粘粒吸附重金属产生正效应。

在大多数土壤 pH 范围内,归因于镉为一种过渡金属,其外层电子结构为 $4d^{10}5s^2$,镉以二价阳离子存在,从而会被粘土和有机质强烈吸持。研究表明,含胡敏酸的高岭石比纯粘土对镉的吸附量大得多^[54]。随着络合物中的胡敏酸含量的增加,其对镉的吸附增加。吸附也受到周围环境外加电解质的本质和溶液的离子强度的影响,都归因于溶液 pH 和离子强度对高岭石和胡敏酸的电荷特征影响。

看来,将粘土矿物与有机物质结合起来,形成一种改良剂,用于土壤,既能改良土壤结构,又能吸附重金属,治理土壤污染。实际上在发达国家已制成产品应用于生产,如德国的 Terra Humin。

4 结语与研究展望

土壤中低分子量有机酸能增加土壤镉的活性和生物吸收量,但是更高分子量的有机酸 EDTA 却抑制植物吸收镉,土壤中腐殖酸能提高镉的溶解性和活性,但是芳构化程度高的高分子量组分胡敏酸,能固定土壤镉,可用于土壤镉的抑制,说明土壤有机物质中成分差异对土壤镉活性的影响不同,从而可以解释不同学者在腐殖酸对可给态镉的影响上存在的分歧。增加腐殖酸可以提高溶解性镉,而对于可给态无影响或者抑制,这主要是针对腐殖酸中胡敏酸组分与离子态的结合降低了离子态含量,增加了不易移动的胡敏酸络合态含量。而腐殖酸中富里酸组分,因溶解矿物结合态镉而生成溶解性的 FA-Cd,增加了土壤中镉的有效性。

有机质可用于固定土壤镉,作为土壤的改良剂,但同时因为低分子量的有机酸和低分子量的腐殖酸组分对土壤镉的活化,有机物质用于治理土壤重金属是有风险的。说明有机质可以钝化也可活化土壤镉,关键在于腐殖酸组分和土壤环境条件。只有深入系统地研究包括 pH、Eh、质地等的土壤条件,以及温度、湿度、时间等对腐殖酸结合镉的影响,及不同分子量的腐殖酸组分结合镉的移动性和生物有效性,才能利用环境中大量的有机物料,治理和改良镉及其它重金属污染土壤。

参考文献

- [1] Wang X (王元), Wei F S (魏复盛). *Soil Environmental Chemistry* (in Chinese) (土壤环境化学). Beijing: Science Press, 1993. 10-3871.

- [2] Pakaline D, Nallendorf A F, and Upites V. Little investigated trace elements in *Chlorella* cultures: Cadmium. *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis*, 1970, **11**: 16.
- [3] Friberg L, Piscator M, Nordberg G, et al. *Cadmium in the environment*. 2nd ed. Cleceland, Ohio. CRC Press, 1974. 248.
- [4] FAO/WHO Expert committee. Evaluation of certain food additives and the contaminants, mercury, lead, and cadmium. *WHO Tech. Report. Series No. 505*. WHO, Geneva, 1972. 42.
- [5] Chen H M (陈怀满), Zheng C R (郑春荣). Cadmium. In Chen H M (陈怀满) ed. *Heavy metals pollution in soil-plant system* (in Chinese). Beijing: Science Press, 1996. 71125.
- [6] Harter R D, and R N Naidu. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Adv. Agron.*, 1995, **55**: 219263.
- [7] Cieslinski G, K C J Van Rees, A M Szmigielska, et al. Plant growing conditions for collection of low molecular weight organic acids from root exudates. In: *Agronomy Abstracts*. ASA, Madison, WI, 1994. 264.
- [8] Chen H M, Lin Q, Zhang C R. Interaction of Pb and Cd in soil-water-plant system and its mechanism: II Pb, Cd interaction in rhizosphere. *Pedosphere*, 1998, **8**: 237244.
- [9] Naidu R and Harter R D. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, **62**: 644650.
- [10] Mench M, Martin E. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zeamays* L., *Nicotiana tabacum* L. and *Nicotiana rustica* L. *Plant and Soil*, 1991, **132**: 187196.
- [11] Zang F, Romheld V, and Marschner M. Release of zinc mobilizing root exudates in different plant species as affected by zinc nutritional status. *J. Plant Nutri.*, 1991, **14**: 675686.
- [12] Unger M T, and H E Allen. In: M. Astruc and J. N. Lester ed. *Heavy metals in the hydrological cycle*. London: Selper, 1988. 481488.
- [13] Wang J, Bill P E, Mark T N, et al. Computer-simulated evaluation of possible mechanism for quenching heavy metal ion activity in plant vacuoles. *Plant Physiol.*, 1991, **97**: 11541160.
- elease from soils as influenced by organic acids: Implication of Cd availability. *Journal of Environmental Quality*. 1997, **26** (1): 271277.
- [15] Chen Y X (陈英旭), Lin Q (林琦), Lu R (陆芳), et al. Study on detoxication of organic acid to raddish under the stress of Pb and Cd. *Acta Scientiae Circumstantiae* (in Chinese) (环境科学学报), 2000, **20**(4): 467472.
- [16] Liao M (廖敏). Effects of pH on toxicity of Cadmium towards soil microbial biomass in the presence of organic acids. *Agro-environmental Protection* (in Chinese) (农业环境保护), 2000, **19**(4): 236238.
- [17] Zhang J S (张敬锁), Li H R (李花粉), Yi C Z (衣纯真), et al. Effect of organic acids on mobilization of cadmium in soil and cadmium uptake by wheat plant. *Acta Pedologia Sinica* (in Chinese) (土壤学报), 1999, **36**(1): 6166.
- [18] Uren N C, Reisenauer H M. The role of root exudates in nutrient acquisition. *Adv. Plant Nutr.*, 1988, **3**: 79114.
- [19] Delhaize E, Ryan P R, Randall P J. Aluminium tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.) II Aluminiumstimulated excretion of malic acid from root apices. *Plant Physiol.*, 1993, **103**: 695702.
- [20] Schnitzer M. Soil organic matter-The next 75 yrs. *Soil Sci.*, 1991, **151**: 4158.
- [21] Stevenson F J. Organic matter reactions involving metal ions in soil. In: Stevenson F. J. ed. *Humus Chemistry*. New York. Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, 1982. 337354.
- [22] Arland S, Metal complexes present in Seawater In: E. Goldberg ed. *Dahlem Workshop on the Nature of seawater*. Abakon Verlag, Berlin, 1975: 219.
- [23] Li K H (李克斌), Liu W H (刘维屏), Shao Y (邵颖). Adsorption of heavy metal ions on humic acids. *Environmental Pollution & Control* (in Chinese) (环境污染与防治), 1997, **19**(1): 911.
- [24] Bruemmer B W, Gerth J, and Tiller K G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite: I Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.*, 1988, **39**: 3752.
- [25] Sahu S, Banerjee D K. Complexation properties of typical soil and peat humic acids with copper (II) and cadmium (II). *Intern. J. Environ. Chem.*, 1990, **42**: 3544.
- [26] Bolton K A, Sjöberg S, and Evans L J. Proton binding and cadmium complexation constants for a soil humic acid using a quasi-particle model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, **60**: 10641072.
- [27] Businelli M, Altier R, Giusquiani P L, et al. Complexation capacity of dissolved organic matter from pig slurry: a gel filtration and dialysis study. *Water, air and soil pollution*, 1999, **113**(1/4): 385389.
- [28] Swift R S, Rate A W, and McLaren R G. Interactions of copper and cadmium with soil humic substances. In: *Abstract, International Society of Soil Science Working Group MO, First Workshop*, Edmonton, Alberta, Canada, 1992.
- [29] Krosshavn M, Steinnes E, Varskog P. Binding of Cd, Cu, Pb and Zn in soil organic matter with different vegetational background. *Water, air and soil pollution*, 1993, **71**: 185193.

- [30] Liao W (廖文卓), Chen S (陈松), Pan J (潘皆再), *et al.* Adsorption of Pb and Cd onto humic substances extracted from Changjiang estuary. *Environmental Science* (in Chinese) (环境科学), 1986, **7** (2) : 3235.
- [31] Yu S Y, Bailey G W, Jin X C. Application of a Lumped, nonlinear kinetics model to metal sorption on humic substances. *J. Environ. Qual.*, 1996, **25** : 552561.
- [32] Kužel S K, Ndl V, Kolář L. Spatial variability of cadmium, pH, organic matter in soil and its dependence on sampling scales. *Water, air and soil pollution*, 1994, **78** : 5159.
- [33] Boerkhold A E, Van Der Zee S E A T M and De Haan F A M. Spatial patterns of cadmium contents related to soil heterogeneity. *Water, air and soil pollution*, 1991, **5758** : 479488.
- [34] Almås Å, Singh B R, Salbu B. Mobility of cadmium-109 and zinc-65 in soil influenced by equilibration time, temperature, and organic matter. *J. Environ. Qual.*, 1999, **28** : 17421750.
- [35] Stevenson F J. Organic acids in soil. In : McLaren A. D. and Peterson G. H. ed. *Soil biochemistry*. New York : Marcel Dekker, 1967. Vol. **1** : 119149.
- [36] McBride M B. *Environmental chemistry of soils*. New York : Oxford Univ. Press, 1994.
- [37] Almås Å R, McBride M B and Singh B R. Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter. *Soil Science*, 2000, **165** (3) : 250259.
- [38] Zachara J M, Resch C T and Smith S C. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral-separate and its mineralogic components. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, **58** : 553566.
- [39] Street J J, Lindsay W L, Sabey B R. Solubility and uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 1977, **6** (1) : 7277.
- [40] Ulehlova B. *Pond Littoral Ecosystems, Structure and functioning*. Berlin : Springer-Verlag, 1978. Section 5, 341353
- [41] Houba V J G, Van der lee J J, Novozamaky I, *et al.* In : *Soil and plant analysis part 5 soil analysis procedures*. Agricultural university, Wageningen, the Netherlands, 1988.
- [42] Eriksson J E. A study on factors influencing Cd levels in soils and in grain of oats and winter wheat. *Water, air and soil pollution*, 1990, **53** (12) : 6981.
- [43] Moore J W, Ramamoorthy S. *Heavy metals in natural waters : Applied monitoring and Impact Assessment*. New York : Springer-Verlag, 1984.
- [44] Wang X (王新), Wu Y Y (吴燕玉), Liang R L (梁仁禄). Effect of various modifiers on migration and accumulation of heavy metals. *Chinese Journal of Applied Ecology* (in Chinese) (应用生态学报), 1994, **5** (1) : 8994.
- [45] Chen L L (程励励), Wen Q X (文启孝), Wu S L (吴顺令), *et al.* The effect of chemical composition and decomposition conditions of plant materials on the newly formed humus. *Acta Pedologica Sinica* (in Chinese) (土壤学报), 1981, **18** : 360367.
- [46] Bai X M (保学明), Yu T R (于天仁). Stability constants of $\text{Fe}(\text{II})$ -complexes in soils. *Acta Pedologica Sinica* (in Chinese) (土壤学报), 1986, **23** : 4043.
- [47] Hua L (华珞). A melioration of soils polluted by Cadmium and Zinc by organic matter. *Agro-environmental Protection* (in Chinese) (农业环境保护), 1998, **17** (2) : 5559 62.
- [48] Chen S H (陈世宝). Application of organic matter in treatment of heavy metal-polluted soil. *Agro-environ. and Develop* (in Chinese) (农业环境与发展), 1997, **14** (3) : 2629.
- [49] Du Y M (杜仰民), Chen Y Q (陈筱琴). Study on treatment of zinc contained wastewater with humic acids purification. *Chinese Feed-water & Drainage* (in Chinese) (中国给排水), 1990, **6** (2) : 2225.
- [50] Sillanpää M, Orama M, Rämö J, *et al.* The importance of ligand speciation in environmental research : a case study. *The Science of the Total Environment*, 2001, **267** (1-3) : 2331.
- [51] Stackhouse R A, *et al.* *Ecotox. Environ. Saf.*, 1989, **17** : 105
- [52] Lu C Q (陆长青), Zhu Y W (朱燕婉). Stability constants of humic acids-cadmium complexes. *Environmental Chemistry* (in Chinese) (环境化学), 1982, **1** : 365368.
- [53] Bai Q Z (白庆中), Song Y Y (宋燕光), Wang H (王晖). Effect of organic acids on heavy metal migration in clay. *Environmental Science* (in Chinese) (环境科学), 2000, **21** (5) : 6467.
- [54] Taylor M D, Theng B K G. Sorption of cadmium by complexes of kaolinite with humic acid. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1995, **26** (5&6) : 765776.