

河北主要土壤中 Cd、Pb 形态与油菜有效性的关系

刘 霞¹, 刘树庆², 唐兆宏³

(1. 河北农业大学生命科学学院, 保定 071001; 2. 河北农业大学资环学院, 保定 071001; 3. 河北省科学院微生物研究所, 保定 07100)

摘要: 当今土壤重金属污染日趋严重而表征土壤污染程度的指标不够完善、相关性亦较差。为此, 采用网室盆栽试验, 研究了河北平原主要土壤类型潮土和潮褐土上 Cd、Pb 的化学形态特征及其与油菜植株干物重、油菜吸收重金属含量的关系。结果表明 Cd 对油菜的毒害作用大于 Pb。总量及各形态 Cd、Pb 含量与油菜可食部分干物重呈负相关, 对油菜干物重影响最大的是交换态 Cd、Pb。而对油菜吸收 Cd、Pb 贡献最大的形态是碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态。深入研究重金属形态与植物有效性间的关系, 可为进一步揭示重金属的生物有效性, 为更准确评价土壤重金属污染程度提供理论依据, 具有重要的理论意义和实际应用价值。

关键词: 潮土; 潮褐土; 铅; 镉; 形态; 油菜

The Relationship Between Cd and Pb Forms and Their Availability to Rape in Major Soils of Hebei Province

LIU Xia¹, LIU Shu-Qing², TANG Zhao-Hong³ (1. College of Life Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, China; 2. College of Resources and Environment, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China; 3. Institute of Microbiology of Hebei Academy of Sciences, Baoding 071000, China). *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(10): 1688~1694.

Abstract: Today, the problem of environmental pollution is becoming more and more serious. Specially, contamination of heavy metal has received increased attention with regard to their accumulation in soils and their potential to permanently damage plants, animals, and microorganisms. The effect of heavy metals on soil ecology is not controlled by their total amount; rather, it is determined by their chemical forms. Many studies have showed that the main form of heavy metals in soil that can be taken up by plants is the exchangeable form. Therefore, understanding the characteristics of heavy metals in soil is critical in order to develop a pollution index that can be used to evaluate the extent of heavy metal pollution in soil. The current study adopted the successive extraction method to investigate the characteristics of the chemical forms of cadmium (Cd) and lead (Pb) in the major soil types of Hebei Province. Also studied were the relationships between the forms of Cd and Pb forms and dry weight of the edible fraction of rape as well as the extent of metal accumulation in rape. The goal of the study was to identify the form(s) of heavy metals that can be closely related to their bioavailability as the more accurate index for the evaluation heavy metal pollution in soil.

Two typical soil types (alluvial meadow soil, meadow cinnamon soil) of Hebei province were selected for the potting experiments and rape was used as a representative crop. There were five treatments with Pb concentrations of 0, 100, 300, 500, and 1000mg/kg, Cd treated concentration were 0, 1, 5, 10, and

50mg/kg. Every treatment was replicated three times. Each pot was filled with 5kg of soil. Rape grew 50 days. Plant samples were digested with $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$. Soil samples were fractionated into the following 5 forms: exchangeable, carbonate-bound, Fe-Mn oxide-bound, organic-bound and residual, according to the modified extraction method of Zhu Wan-yan. All solution samples were analyzed for Cd and Pb using the flame atomic absorption spectrophotometry and the results were rectified using Cd and pb standards of the National Environmental Protection Bureau.

The study clearly established the distribution characteristics of the various Cd and Pb forms in two soils investigated. We found that as the concentrations of added Cd and Pb increased, the exchangeable and carbonate-bound forms increased while the organic and residual forms decreased. In soils that were highly polluted with heavy metals, Cd mostly presented as exchangeable and carbonate-bound forms whereas Pb existed mainly in the carbonate-and Fe-Me oxide-bound forms. However, in less polluted soils, most of Cd was in the residual and the organic-bound forms while Pb were present in Fe-Mn oxide-bound and residual forms.

This study also clarified the relationship between the chemical forms of Cd and Pb and their availability to rape. We found that the concentration of total and all forms of Cd and Pb in both soils were negatively correlated with the dry weight of the edible fraction of rape and the concentrations of the exchangeable Cd and Pb had the maximum effect. Such a correlation was not significant between Pb concentrations and the total rape dry weight. Both Cd and Pb were found to mainly accumulate in rape roots and the accumulated capability was higher for Cd than for Pb. The accumulated rate in rape decreased as the added Cd and Pb concentrations increased to certain levels in soil. The amount of Cd and Pb uptake by rape was significantly ($r_{0.05}=0.878$) or extremely significantly ($r_{0.01}=0.959$) and positively correlated with the concentration of the various forms of Cd and Pb. We found that the carbonate-and Fe-Mn oxide-bound forms of Cd and Pb by rape were the most available for rape uptake.

Key words: alluvial meadow soil; cinnamon soil; cadmium; lead; form; rape

文章编号:1000-0933(2002)10-1688-07 中图分类号:S152,S154.4,X171.5 文献标识码:A

当今环境污染问题日趋严重,特别是重金属污染已引起国内外极大关注。重金属进入土壤后对植物、动物、微生物形成永久性潜在危害,而土壤中重金属的总量分析可以给出关于土壤中重金属可能富集的信息,但不能表明该元素在土壤中的存在状态、迁移能力以及植物吸收的有效性,也不能作为评估它们对生物影响的充分标准^[1,2]。这是因为重金属在土壤中以不同的方式与各组分相联系,因而形成了不同形态的重金属,从而决定了重金属的移动性和生物利用率,有可能表现出不同的活性和生物毒性^[3,4],其中以水溶态、交换态的活性毒性最大,残留态的活性毒性最小^[5]。许多研究结果表明,交换态重金属是植物可吸收利用的主要形态^[6,7],它一旦被植物吸收而减少时,便从其它形态来补充,非残留态重金属在一定条件下也可以被植物所吸收利用,但因土壤和重金属的种类而异^[8]。“有效态重金属”主要指土壤中能为植物所迅速吸收与同化的那部分重金属含量。人们说重金属的某种形态对植物有效,严格的讲只是某种程度的指示表征作用,和真实的“植物有效态”间不能完全等同^[9]。国内外对土壤中重金属形态与植物有效性关系的研究虽有些报道,但其方法与结果不一致。本文通过盆栽试验和大田取样,研究 Cd、Pb 在不同土壤类型上的形态特征及其与植物有效性的关系,以便为寻求重金属的某种形态作为更确切地评价土壤重金属污染程度的主要生物有效性指标提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验设计

采用网筛筛分数据,以河北冲积平原的主要中壤质潮土和山麓平原的潮褐土为供试土样,潮土取自保定安新,潮褐土取自河北农业大学标本园,基本性质见表 1。试验布置为 5 个处理,3 个重复。Pb 的处理浓

度为 0,100,300,500,1000mg/kg;Cd 的处理浓度为 0,1,5,10,50 mg/kg。用 20×20cm² 塑料桶盛过 3mm 筛的风干土,每桶装土 5kg。重金属 Cd、Pb 以 Cd(AC)₂·2H₂O,Pb(AC)₂·3H₂O 固体形式施入土壤,混匀。供试作物为“华王”一代交配油菜。1 周后播种,出苗后定株为 10 株/盆,50d 后收获。植物分析测定油菜干物重及其地上部、地下部(根部)的 Cd、Pb 含量。土壤风干后,分别制取过 1mm 和 0.25mm 尼龙筛的土样,测定每盆土壤中 Cd、Pb 的总量及其各个形态的含量。

表 1 盆栽试验供试土壤的基本性质

Table 1 Some physical and chemical properties of sample soil for test in pot experiment														
土壤 类型 Soil type	有机质 O. M. (%)	全 N Total N (%)	碱解 N Available N, (mg/kg)	速 P P (mg/kg)	pH*	机械组成						质地 Texture	重金属含量	
						Mechanical composition(%)							Content of heavy metal	
						(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)		Pb	Cd(mg/kg)
潮土 ⁽⁷⁾	1.11	0.035	51.06	2.67	8.30	0.49	15.89	51.58	6.27	7.10	18.67	中壤 ⁽⁹⁾	30.54	0.839
潮褐土 ⁽⁸⁾	1.09	0.060	68.04	1.40	8.18	0.85	16.24	44.07	9.79	8.57	20.48	中壤	33.59	0.692

(1) >0.25mm; (2) 0.25~0.05mm; (3) 0.05~0.01mm; (4) 0.01~0.005mm; (5) 0.005~0.001mm; (6) <0.001mm; * 水 water : 土 soil = 2.5 : 1; (7) Alluvial meadow soil; (8) Meadow cinnamon soil; (9) Medium soil

1.2 测定方法

(1) 植物样品中 Cd、Pb 的含量用 HNO₃-HClO₄ 消煮,原子吸收法测定^[10],用国家环保总局 Cd、Pb 标准样品校正。

(2) 土壤常规分析项目均按土壤农化常规分析方法测定^[11]。

(3) 土壤中重金属的形态分级采用朱婉 1989 年修改后的 Tessier 连续提取法^[1]。交换态用 MgCl₂ 提取,碳酸盐结合态用 NaCl 提取,铁锰氧化物结合态用 HOAc 提取,有机结合态用 HNO₃, H₂O₂ 提取,残留态以差减法计算。

1.3 数据分析方法

(1) 一元线性回归分析方法,方程模型: $y=a + bx$ 。

(2) 多元逐步回归分析方法(用 SAS 软件统计分析): $y = b_0 + b_1x_i(i=1,2,3,4,5)$ 。

式中, x 为各形态重金属含量, y 为油菜可视部分干物重、各器官吸收重金属含量, i 为形态编号。

2 分析与讨论

2.1 Cd、Pb 在土壤中的形态分布特征

2.1.1 Cd 在土壤中的形态分布特征 由表 2 可知,在潮土和潮褐土中,各形态 Cd 含量均随添加量的增加而增加,且交换态、碳酸盐结合态含量增幅较大,有机结合态含量的变化很小。由各形态 Cd 占全量的百分比分析,Cd 的形态分布特征为:交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态随添加量的增加而增加,有机结合态、残留态随添加量的增加而减少,且残留态呈锐减趋势。当潮土中 Cd 的添加量≤1 mg/kg,潮褐土中≤5mg/kg 时,残留态>碳酸盐结合态>有机结合态>交换态>铁锰氧化物结合态。当潮土中 Cd 的添加量>1mg/kg,潮褐土中>5mg/kg 时,交换态>碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>残留态。

2.1.2 Pb 在土壤中的形态分布 由表 3 可知,在两种土壤中,各形态 Pb 的含量均随添加浓度的增加而升高,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态 Pb 增幅较大,交换态 Pb 浓度很低。随 Pb 添加量的增加,交换态、碳酸盐结合态在土壤中所占百分比增加,其余三态却有减少趋势。其中碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态占绝对优势,两者之和达到 40%~80%,其次为残留态,交换态几乎没有。当 Pb 添加浓度<300 mg/kg 时,铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态;当>300 mg/kg 时,碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态。

2.2 土壤中 Cd、Pb 的形态与油菜生物产量、有效性的关系

2.2.1 与油菜植株干物重的关系 从表 4 可以看出,两种土壤上 Cd、Pb 添加浓度较低时,油菜植株干物重有增加趋势。当 Cd 的添加浓度达 5mg/kg 时,油菜植株干物重有减少趋势,达到 50mg/kg 时,比对照减产 37%~41%。当 Pb 添加浓度到 500 mg/kg 时,油菜植株干物重开始减少,在最高浓度 1000mg/kg 时,油菜植株干物重比对照减产 14%~25%。由此可见,Cd 对油菜植株干物重的影响远远大于 Pb。其原因除了 Cd、

Pb元素性质不同以及土壤对Pb的吸持能力强于Cd,在很大程度上降低了铅污染对植物的直接危害外,主要与Cd、Pb在土壤中存在的形态有关。

表2 潮褐土、潮土中各形态镉的分布

Table 2 Distribution of each Cd form in alluvial meadow soils and meadow cinnamon soils											
添加浓度 Added content (mg/kg)	土壤类型 Soil type	交换态 (Ⅰ)		碳酸盐结合态 (Ⅱ)		铁锰氧化物结合态 (Ⅲ)		有机结合态 (Ⅳ)		残留态 (Ⅴ)	
		Exchangeable form		Carbonate form		Fe-Mn oxide form		Organic form		Residual form	
		(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
0		—	—	0.06	7.60	—	—	0.16	19.17	0.62	73.23
1	潮褐土	0.12	9.15	0.25	18.19	0.05	3.32	0.26	19.33	0.68	50.02
5	Meadow	1.11	19.77	1.32	23.61	0.83	14.87	0.34	6.05	2.00	35.69
10	cinnamon	3.59	34.04	3.58	33.96	2.03	19.27	0.44	4.17	1.34	12.72
50	soils	17.83	35.39	14.5	28.83	10.65	21.14	0.74	1.48	6.64	13.17
0		0.02	2.52	0.06	8.24	—	—	0.14	17.54	0.56	71.70
1	潮土	0.19	13.24	0.22	15.44	0.02	1.54	0.19	14.81	0.79	54.98
5	Alluvial	1.89	35.66	1.20	22.71	0.76	14.30	0.29	5.43	1.16	21.90
10	meadow	4.51	42.71	3.00	28.38	1.89	17.88	0.36	3.45	0.80	7.59
50	soils	23.69	47.05	13.80	27.42	9.01	17.89	0.71	1.40	3.15	6.25

表3 潮褐土、潮土中各形态铅的分布

Table 3 Distribution of each Pb form in alluvial meadow soils and meadow cinnamon soils											
添加浓度 Added content (mg/kg)	土壤类型 Soil type	交换态 (Ⅰ)		碳酸盐结合态 (Ⅱ)		铁锰氧化物结合态 (Ⅲ)		有机结合态 (Ⅳ)		残留态 (Ⅴ)	
		Exchangeable form		Carbonate form		Fe-Mn oxide form		Organic form		Residual form	
		(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
0		—	—	2.06	7.96	9.02	34.89	3.89	15.02	10.90	42.11
100	潮褐土	0.26	0.22	35.06	29.64	55.30	46.47	7.12	6.02	20.56	17.38
300	Meadow	1.18	0.38	100.90	32.81	127.52	41.48	8.54	2.78	59.39	19.31
500	cinnamon	3.12	0.62	236.70	46.45	206.11	40.44	13.14	2.58	50.50	9.91
1000	soils	12.84	1.27	477.48	47.36	324.44	33.97	49.03	4.86	126.39	12.54
0		0.22	1.01	1.98	9.14	6.27	28.84	5.44	24.99	7.84	36.01
100	潮土	1.50	1.34	34.63	30.95	53.84	48.13	9.26	8.27	12.65	11.31
300	Alluvial	4.62	1.46	122.80	38.79	143.21	45.23	22.76	7.19	23.20	7.30
500	meadow	6.63	1.28	241.00	46.48	195.00	37.61	34.32	6.62	41.58	8.02
1000	Soils	36.89	3.62	513.20	50.32	272.78	26.75	54.95	5.32	141.17	13.84

表4 Cd、Pb处理下油菜植株干物重及其根、茎叶的重金属含量,累积率

Table 4 Rape dry weight and the concentration of Cd and Pb, and the accumulation rate of heavy metals in rape root and stem under Cd and Pb pollution

重金属 Heavy metal	处理浓度 Added content (mg/kg)	潮土干物重		潮褐土干物重		根 Root (mg/kg)	茎叶 Stem (mg/kg)	累积率 Accumulation rate (%)
		Rape yield in	Rape yield in meadow					
		alluvial meadow soil	cinnamon soil					
		(g/pot)	(g/pot)					
Cd	0	7.27	3.43	1.72	0.99	117.30		
	1	8.35	4.30	5.67	4.02	259.59		
	5	8.24	3.82	21.11	8.91	159.20		
	10	7.65	3.37	27.26	11.10	105.11		
	50	4.53	2.03	91.81	44.30	87.93		
	0	7.27	3.43	14.35	11.48	44.38		
Pb	100	7.30	4.09	66.65	15.39	13.01		
	300	7.89	4.15	98.90	19.97	6.49		
	500	6.62	3.52	127.31	24.80	4.87		
	1000	6.23	2.60	255.17	33.27	3.30		

两种土壤中 Cd、Pb 的总量和各形态含量与干物重均呈负相关。但各形态 Pb 含量对油菜植株干物重的影响不显著(表 5)。相比之下,潮土中的碳酸盐结合态 Pb,潮褐土中的交换态 Pb 与干物重的相关性较好。两种土壤上除有机结合态 Cd 外,其它各形态 Cd 均与干物重显著负相关。为进一步更确切地找出哪一种形态的 Cd、Pb 对干物重的影响最大,将油菜植株干物重与各形态 Cd、Pb 含量做了逐步回归分析,其结果见表 6。

由表 6 中方程可知,潮土中的交换态 Cd、碳酸盐结合态 Pb 和潮褐土中的交换态 Cd、交换态 Pb 对油菜干物重的负作用贡献最大。这是因为植物主要吸收土壤中的水溶态和交换态重金属,而交换态 Cd、碳酸盐结合态 Pb 在土壤中占主要地位,且碳酸盐结合态 Pb 在一定条件下可向交换态转化。当油菜体内积累了过量的重金属,便对植物的许多生理特性产生破坏作用,且抑制土壤中 N、P 化合物的矿质化,因此植物生长发育受阻,导致收获量减少。若以油菜减产 10% 作为确定土壤重金属临界含量的依据,据交换态 Cd 含量与油菜干物重的关系可计算出此时潮土、潮褐土中交换态 Cd 浓度分别为 10.59、7.43 mg/kg。因此,要降低 Cd、Pb 对油菜的危害,就要控制土壤中交换态 Cd、Pb 含量的增加。这可以通过控制其它形态向交换态转化的条件,如稳定土壤的酸碱度,稳定土壤的氧化还原状况等得以实现。

表 5 土壤中各形态 Cd、Pb 含量与油菜植株干物重及各器官吸收重金属量的相关关系

Table 5 The correlationship between the concentration of Cd and Pb forms in soil and rape dry weight and the amount of Cd and Pb uptake by rape organs

重金属 Heavy metal	形态序号 No. of form	潮土 Alluvial meadow soil	潮褐土 Meadow cinnamon soil		
		油菜植株干物重 Dry weight of rape	油菜植株干物重 Dry weight of rape	根部 Root	茎叶部 Stem
Cd	总量 Total amount	-0.9407 *	-0.9218 *	0.9924 **	0.9967 **
	I	-0.9479 *	-0.9258 *	0.9891 **	0.9938 **
	II	-0.9446 *	-0.9252 *	0.9926 **	0.9946 **
	III	-0.9457 *	-0.9247 *	0.9906 **	0.9953 **
	IV	-0.8595	-0.8339	0.9784 **	0.9680 **
	V	-0.8923 *	-0.8877 *	0.9847 **	0.9893 **
	总量 Total amount	-0.7633	-0.7730	0.9833 **	0.9890 **
	I	-0.7450	-0.8606	0.9614 **	0.9169 *
	II	-0.7916	-0.7999	0.9722 **	0.9810 **
	III	-0.6519	-0.7029	0.9729 **	0.9990 **
Pd	IV	-0.7438	-0.8404	0.9604 **	0.8996 *
	V	-0.7850	-0.6879	0.9807 **	0.9513 *

I 交换态 Exchangeable form; II 碳酸盐结合态 Carbonate form; III 铁锰氧化物结合态 Fe-Mn oxide form; IV 有机结合态 Organic form; V 残留态 Residual form; $n=5$ $r_{0.05}=0.878$ $r_{0.01}=0.959$

表 6 土壤中各形态 Cd、Pb 含量对油菜干物重的逐步回归分析结果

Table 6 The result of step regression analysis of the concentrations of Cd and Pb forms in soils to the rape dry weight

重金属 Heavy metal	土壤类型 Soil type	逐步回归方程 Equation of step regression	R 值 R value	R ² 值 R ² value
Cd	潮土 ^①	$y = 8.1027 - 0.1476 x_1$	0.9479	0.8985
	潮褐土 ^②	$y = 3.8587 - 0.1034 x_1$	0.9257	0.8570
Pb	潮土	$y = 7.5147 - 0.0025 x_2$	0.7916	0.6267
	潮褐土	$y = 3.9083 - 0.1003 x_1$	0.8606	0.7406

x_1 交换态 Exchangeable form; x_2 碳酸盐结合态 Carbonate form; ①Alluvial meadow soil; ②Meadow cinnamon soil

2.2.2 土壤中 Cd、Pb 的化学形态与油菜有效性的关系 由表 4 中潮褐土上根和茎叶吸收 Cd、Pb 的量可以看出,重金属 Cd、Pb 在油菜体内的累积量根>茎叶。土壤污染后油菜根部、茎叶部 Cd 含量的比值平均为 2.08;Pb 含量的比值平均为 5.40。与 Cd 相比,Pb 主要积累在油菜根部,向茎叶迁移累积的量很少。且随添加浓度的增加,茎叶吸收 Pb 的量变化不大。在最高浓度时茎叶吸收 Pb 的量仅是对照的 3 倍,而吸收 Cd 的

量却是对照的 45 倍。说明 Cd 的毒害作用大于 Pb。因此,土壤的 Pb 污染经食物链而引起人体铅中毒的现象极少,而在 Cd 污染的土壤上,叶菜类植物极易受到 Cd 的生理毒害,因而 Cd 也极易危害人体健康。可以进一步从 Cd、Pb 在土壤中存在的形态来讨论它们对油菜的有效性和生物毒性。

将各形态 Cd、Pb 的含量与油菜根、茎叶累积重金属的量做一元线性回归,可以看到其相关系数几乎全部为极显著正相关,只有少数几个为显著正相关(表 5)。有人认为相关性仅仅是对两个变数之间对应关系的量度,并不能反映它们之间的内在联系。因此,与植物吸收相关的形态并不意味着它就一定为植物所吸收^[12]。那么究竟哪一种形态的 Cd、Pb 对油菜各器官吸收 Cd、Pb 量的贡献最大呢?由表 7 可以看出,对油菜整株及根部吸 Cd 量贡献最大的都是碳酸盐结合态 Cd,对油菜茎叶部吸 Cd 量贡献最大的是铁锰氧化物结合态 Cd。而对油菜各器官吸收 Pb 量贡献最大的均为铁锰氧化物结合态 Pb。这种结果可能是因为植物根系由于重金属的胁迫作用改变了根系分泌物的总量和组成,如改变了根系土壤的 pH、Eh、有机酸含量等,这反过来又重新调节重金属在根际中的化学过程。土壤重金属水溶性部分与其它部分处于动态平衡之中,水溶性部分的重金属一旦被植物吸收而减少时,主要从粘粒和腐殖质所吸附的部分来补充。而且由于污水灌溉,土壤的 pH 易改变,碳酸盐态重金属的溶解能力很有可能增大。而在碱性土壤中,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态为主要存在形态。所以植物吸收 Cd、Pb 的量主要与这两种形态有关。尽管植物直接吸收的是交换态 Cd、Pb,可能因为交换态与植物吸收间的相关性不够大而被筛选掉了。

表 7 潮褐土土壤中各形态 Cd、Pb 含量对油菜各器官吸收 Cd、Pb 量的逐步回归分析结果
Table 7 The results of step regression analysis of the concentrations of Cd and Pb forms in meadow cinnamon soil to the amount of Cd and Pb uptake by rape organs

重金属		逐步回归方程	R 值	R ² 值
Heavy metal		Equation of step regression	R value	R ² value
Cd	根部 Root	$y = 6.0370 + 5.9450 x_2$	0.9926	0.9853
	茎叶部 Stem	$y = 3.4117 + 3.8533 x_3$	0.9953	0.9907
	总量 Total amount	$y = 8.6104 + 8.8052 x_2$	0.9908	0.9877
Pb	根部 Root	$y = 12.8421 + 0.6728 x_3$	0.9841	0.9685
	茎叶部 Stem	$y = 11.4580 + 0.0643 x_3$	0.9989	0.9979
	总量 Total amount	$y = 21.8621 + 0.7401 x_3$	0.9858	0.9719

x_2 碳酸盐结合态 Carbonate form; x_3 铁锰氧化物结合态 Fe-Mn oxide form

2.2.3 土壤中 Cd、Pb 的存在形态与重金属累积率的关系 累积率是植物可食部分的重金属含量与土壤重金属全量的比值,能表现出植物对重金属的吸收和累积能力。从表 4 可以看出,随 Cd 添加浓度的升高,其累积率先升后降,而随 Pb 添加浓度的升高,其累积率明显下降。尽管 Pb 浓度增加到 500 和 1000 mg/kg,其累积率也只有 4.78%和 3.30%;而 Cd 在 1 和 5mg/kg 时,其累积律分别为 259.6%和 159.2%。可见,Cd 对人类的潜在危害远大于 Pb。

油菜对 Cd、Pb 的累积能力都随添加浓度增加而降低是因为重金属离子对细胞膜的机能造成损害,使其通透性改变,金属离子以无序状态通过,浓缩率反而下降的原因。无论是对照还是各个处理,油菜对 Cd 的累积率都远远大于 Pb。因此,油菜对 Cd 的累积能力要大于 Pb,说明 Cd 比 Pb 易被作物吸收,危害要大。原因可以从 Cd 在土壤中存在的状态和试验条件下油菜对 Cd、Pb 不同形态的吸收特性加以解释。一般认为交换态是最易被植物利用的形态,是对植物的有效形态,而土壤中交换态 Cd 的量远远大于交换态 Pb 的量。且在根系微区土壤中 Cd 的迁移能力远大于 Pb,进入土壤中的 Pb 绝大部分被土壤固定很少移动。所以,油菜吸收 Cd 的能力远大于 Pb,其对人体健康的潜在威胁也更大。

3 结 论

首先,探明了 Cd、Pb 在潮土和潮褐土上的形态分布特征,即随着 Cd、Pb 添加浓度的增加,其交换态、碳酸盐结合态增加,而有机结合态、残留态减少。当高浓度重金属污染土壤时,Cd(潮土>1mg/kg,潮褐土>5mg/kg)交换态和碳酸盐结合态存在,Pb 主要以碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态存在。在低浓度重金属污染的土壤中,Cd 的残留态和有机结合态所占比例增加,甚至超过交换态 Cd,而 Pb 主要以铁

锰氧化物结合态和残留态存在。

其次,阐明了土壤中 Cd、Pb 的化学形态与对油菜有效性间的关系;Cd 对油菜产量有强烈抑制作用,而 Pb 对油菜产量有一定刺激作用。潮土中各形态 Cd、Pb 对油菜干物重的抑制作用大于潮褐土。对油菜干物重影响最大的是交换态 Cd、Pb,其次是碳酸盐结合态 Pb。可以把潮土、潮褐土中交换态 Cd 量分别为 10.59,7.43mg/kg 作为油菜减产的临界含量的生物指标。Cd、Pb 在油菜体内主要积累在根部,且油菜对 Cd 的累积能力高于 Pb。土壤中各形态 Cd、Pb 与油菜根、茎叶吸收 Cd、Pb 的量均呈显著或极显著正相关。而碳酸盐结合态 Cd、铁锰氧化物结合态 Cd、Pb 对油菜吸收 Cd、Pb 的贡献最大。

参考文献

[1] Zhu Y W (朱 婉), *et al.* Successive extraction method of five fractions of heavy metals in soils. *Soil* (in Chinese) (土壤), 1989, **21**(3): 163~166.

[2] Ramos L,*et al.* Sequential fractionation of copper, cadmium and zinc in soils from or near Donana National Park. *J. Environ. Qual.*, 1994, **23**:50~57.

[3] Kong Q X (孔庆新). The distribution of a few heavy metals' chemical forms in soil body. *Environmental Protection of Agriculture* (in Chinese)(农业环境保护), 1994, **13**(4): 152~157.

[4] Stumin W, *et al.* Chemical speciation in riley. In: J. P. Skirrow G. ed. *Chemical Oceanography*. Ch. 3. New York : Academic Press, 1975. 173~279.

[5] Li T J (李天杰). *Soil Environmental Science*(in Chinese). Bei jing: Higher Education Press,105.

[6] Tu C (涂从). The study of biological availability of Ni forms in soils. *Acta Environ. Sci.* (in Chinese)(环境科学学报), 1997, **17**(2) : 179~185.

[7] Peng Wang, *et al.* Fractions and availability of nickel in Loessial soil amended with sewage sludge or sewage. *J. Eviron. Qual.*, 1997, **26** : 795~800.

[8] Xu J(许嘉琳), Yang J R(杨居荣). *Heavy metals in ecological system of land*(in Chinese). Beijing ; Environ. Sci. Press of Chinese,1990. 158.

[9] Zhou L k (周礼凯). Heavy metal pollution in soils and soil enzymic activities. *Acta Environ. Sci.* (in Chinese)(环境科学学报), 1985, **5**(2):176~184.

[10] Scientific Research Cooperation Group (科学研究协作组). *Analysis Method of Environmental Pollution* (in Chinese). Beijing : Science Press,1980. 49~51.

[11] Li Y K(李酉开) ed. *Routine Analysis Method of Agricultural Chemistry in Soils*(in Chinese). Beijing ;Science Press, 1984.