

# 重金属的土水分配行为研究——根际土壤溶液采样器的应用<sup>①</sup>

郝汉舟<sup>1</sup>, 靳孟贵<sup>2</sup>, 李瑞敏<sup>3</sup>, 王支农<sup>3</sup>, 刘成武<sup>1</sup>, 陈 志<sup>1</sup>, 钟学斌<sup>1</sup>

(1 咸宁学院资源与环境科学学院, 湖北咸宁 437100; 2 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074;

3 中国地质环境监测院, 北京 100081)

**摘要:** 采用根际土壤溶液采样器(Rhizon-SMS)原位采集河南平原耕地土壤溶液。用土壤溶液中重金属浓度对数作为因变量、土壤溶液理化性质作为自变量, 进行多元线性逐步回归, 结果表明: 只有有机碳进入Cu的相关方程, pH进入Cd的相关方程。土壤溶液pH和土壤中的Zn都作为自变量进入Zn的相关方程。土壤溶液中的Cu与pH没有线性关系, 而Cd和Zn与土壤溶液pH有显著的线性关系( $p < 0.01$ )。计算了土壤中Cu、Cd、Zn在土壤与土壤溶液中的分配系数 $K_d$ 。本研究中, 3种重金属的 $K_d$ 大小顺序为:  $Cu > Zn > Cd$ 。根据Freeze和Cherry模型, 联合 $\log(K_d-Cd)$ 、 $\log(K_d-Zn)$ 与pH的线性关系, 估计了Cd和Zn在土壤中的迁移速度。

**关键词:** 根际土壤溶液采样器; 分配系数; 重金属; 土壤; 河南

**中图分类号:** S153.6; F595

土壤溶液不仅是土壤化学反应发生的场所, 也是植物根系获取养分的源泉。重金属在土壤和土壤溶液之间的分配行为是评价重金属在耕地中环境效应的一个重要方面。研究原位土壤固-液相的相互作用, 对评价重金属的移动性和有效性具有十分重要的意义。

根际土壤溶液采样器(Rhizon-SMS)是美国EPA规定的表征危险废物点的标准方法, 并得到广泛应用。根际土壤溶液采样器采样系统通常由3部分组成: 多孔材料制成的吸杯(suction cup)、采样瓶和抽气容器。

重金属吸附平衡通常用分配系数 $K_d$ 来表示。 $K_d$  (L/kg)表示溶液中某种物质对固体基质的相对亲和附着能力<sup>[1]</sup>, 为土壤中重金属含量 $M_{total}$  (mg/kg)及土壤水中重金属浓度 $M_{solution}$  (mg/L)之比, 即:

$$K_d = \frac{M_{total}}{M_{solution}} \quad (1)$$

已经有报道称土壤Cd的 $K_d$ 值与土壤的理化性质有一定关系。Anderson等<sup>[2]</sup>发现土壤pH是控制Cd的 $K_d$ 最重要的因子。Christensen<sup>[3]</sup>用土壤理化参数如pH、土壤黏粒含量、腐殖质和阳离子交换总量(CEC)以及土壤中活性组分如活性氧化铁、活性Mn、活性Al, 通过逐步回归方法发现平衡时土壤溶液中pH可以解释72%的方差变异。多元线性回归模型发现, 土壤溶

液pH值可以解析方程变异的50%, 但把土壤有机C引入方程中时可以显著提高方程的决定系数( $R^2 = 0.61$ )<sup>[4]</sup>。研究证实pH<sup>[5-7]</sup>、土壤有机C<sup>[8]</sup>、CEC是决定土壤 $K_d$ 的重要因素<sup>[9]</sup>。

Cd属于生物非必需元素, 对植物毒性很强。当其进入植物体后能引起一系列不利于植物生长的反应。1988年FAO/WHO专家委员会提出了Cd的暂定每周可耐受摄入量(provisional tolerated weekly intake, PTWI)为7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (体重)。Cu和Zn是人体健康和植物不可缺少的微量营养素, 但过量对生物则产生危害。

河南省黄淮平原经济区是我国著名的农业生产基地, 其土壤质量状况直接影响到农业的可持续发展以及人体健康。然而, 对河南省黄淮平原经济区重金属在原位条件下固-液两相分配研究少见报道。本研究采用自制的根际土壤溶液采样器原位采取土壤溶液, 旨在: ①探讨Cu、Cd、Zn在固-液两相的分配行为; ②通过重金属分配系数估计重金属的迁移速度。

## 1 材料与方 法

在研究区选择24个剖面, 每个剖面的规格是长2 m, 宽0.8 m, 深2.2 m的梯形。在剖面的20、40、60、80、130、160、210 cm深度处各采集土壤样品1 kg。

①基金项目: 国家自然科学基金项目(40772155)、咸宁学院重点项目(BK0704)和生物地质与环境地质教育部重点实验室开放基金项目(BGEG0809)资助。

作者简介: 郝汉舟(1970—), 男, 湖北英山人, 博士, 主要从事生态修复的教学与科研工作。E-mail: haohz110@163.com

在开挖的土壤剖面上采用负压式土壤溶液采样器采集土壤溶液。在剖面深度 20、40、60、80、130、160 cm 处理置陶瓷头。土壤溶液采集有以下步骤：①清洗。第一次使用的新仪器，在安装前用稀酸洗干净并用蒸馏水浸泡陶瓷头 24 h 以上。②埋置。用直径略大于陶瓷头的土钻在预定的剖面深度处打孔，打孔时略向下倾斜，将土钻中的土壤取出，过筛去掉粗砂和石砾，加水搅和成泥浆倒回孔中，把陶瓷头放入孔中央，使泥浆没过陶瓷头，加土压实密封防止大气进入。③连接。把陶瓷头通气支管用金属杆堵塞，确保密闭。④润洗。按压真空泵抽气，使瓶内气压为 -0.7 个标准大气压。最初抽取的溶液并不取样，只用于润洗陶瓷头、导管和采样瓶。⑤采样。在负压达到要求时，经过润洗后即可进行采样。

土壤及土壤溶液中 Cu 和 Zn 用 IRIS Intrepid 全谱仪测定（检测方法依据 DZ/T0064-93），Cd 用 M6 石墨炉原子吸收分光光度计测定（检测方法依据 GB5750-85）。土壤溶液 pH 用美国哈希 HACH sensION4 便携式 pH 计测定。土壤有机 C 用重铬酸钾氧化-外加加热法测定。

## 2 分析与讨论

### 2.1 土壤溶液重金属浓度

不同深度土壤溶液中的重金属浓度见表 1，最大值和最小值相差 2 个数量级。其中，在 20 cm 深度上，溶液中的 Cu 浓度范围为 0.001 ~ 0.404 mg/L，平均值为 0.018 mg/L；Cd 浓度范围为 0.01 ~ 0.08 μg/L，平均值为 0.06 μg/L；Zn 浓度范围为 0.034 ~ 0.343 mg/L，平均值为 0.095 mg/L。

表 1 不同深度土壤溶液中 Cu、Cd、Zn 浓度描述统计 (n=24) (mg/L)

Table 1 Cu, Cd and Zn concentrations in soil solution at different depths

深度	Cu (mg/L)				Cd (μg/L)				Zn (mg/L)			
	平均值	最小值	最大值	CV	平均值	最小值	最大值	CV	平均值	最小值	最大值	CV
20	0.018	0.001	0.404	0.004	0.06	0.01	0.08	0.002	0.095	0.034	0.343	0.024
40	0.026	0.001	0.126	0.009	0.10	0.06	0.20	0.003	0.080	0.004	0.260	0.019
60	0.021	0.001	0.059	0.005	0.10	0.07	0.14	0.001	0.092	0.007	0.211	0.017
80	0.023	0.005	0.064	0.005	0.12	0.06	0.14	0.004	0.100	0.031	0.260	0.018
130	0.022	0.002	0.051	0.004	0.08	0.05	0.09	0.002	0.076	0.008	0.189	0.016
160	0.008	0.001	0.019	0.002	0.06	0.04	0.08	0.003	0.059	0.018	0.110	0.008

在对溶液中重金属进行对数转换后作为因变量，用土壤溶液中理化性质作为自变量，进行多元线性回归。自变量进入方程选择逐步回归方法 (stepwise)，有  $\log(C_{org})$ 、pH、 $\log(Zn_{total})$  进入方程。

从表 2 可知，对于土壤溶液中 Cu 来讲，只有土壤溶液中有机 C ( $C_{org}$ ) 进入了方程，其他土壤理化性质没有作为自变量进入方程。对于土壤溶液中 Cd 来讲，只有土壤溶液 pH 进入了方程。对于土壤溶液中的 Zn，土壤溶液 pH 和土壤中的 Zn 浓度都作为自变量进入方程。已有资料报道<sup>[10]</sup>，土壤溶液中的重金属 ( $M_{solution}$ )

是土壤溶液 pH、土壤中重金属浓度 ( $M_{total}$ )、土壤有机碳 ( $C_{org}$ ) 的函数：

$$\log(M_{solution}) = a + b \times \text{pH} + c \times \log(M_{total}) + d \times \log(C_{org}) \quad (2)$$

该模型中 a、b、c、d 为常数。该模型前提假设是土壤溶液中的离子和  $H^+$  竞争土壤的吸附位。该模型对来自田间和认为污染的土壤进行回归预测，对土壤溶液中的 Cu、Cd、Zn，方程的决定系数分别为 0.611、0.884、0.618<sup>[10]</sup>。

在本研究中，Cd、Zn 的线性回归方程中，pH 能解释方差变异的 42.3% 和 64.5%。无论是土壤溶液中的有机 C 还是土壤黏粒含量，作为自变量进入方程后不能进一步提高决定系数  $R^2$  的大小。对于 Cd 和 Zn，pH 是最重要的预测土壤溶液中重金属的因子，土壤溶液中的土壤有机质没有相同的预测效果。从回归方程可以看出，土壤溶液中的 Cu 和 Cd、Zn 完全不一样，土壤溶液中的有机质能够解释方程变异的 32.2%，土壤溶液 pH

表 2 土壤溶液中重金属预测方程

Table 2 Prediction equations for heavy metal in soil solution

方程	$R^2$ (p)
$\log(Cu) = 1.56 + 0.13 \log(C_{org})$	0.322 (p < 0.0001)
$\log(Cd) = -0.6317 - 0.1307 \text{pH}$	0.423 (p < 0.0001)
$\log(Zn) = -0.8728 - 0.0407 \text{pH}$	0.645 (p < 0.0001)
$\log(Zn) = -0.211 - 0.0232 \text{pH} + 0.128 \log(Zn_{total})$	0.725 (p < 0.0001)

和土壤中的重金属含量没有进入回归方程。回归分析表明，土壤溶液中的Cu与pH没有显著性关系，而Cd和Zn与土壤溶液中的pH有显著的线性关系 ( $p < 0.01$ )。

$K_d$  取对数后，3种重金属的变化趋势比较明显。随着pH下降，Cu、Cd、Zn的 $K_d$ 也下降。McBride 等<sup>[10]</sup>、Gray 等<sup>[11]</sup>和 Sauv e 等<sup>[4]</sup>用下式表示 $K_d$ 和pH之间的关系：

$$\log K_d = a \times \text{pH} + b \quad (3)$$

$K_d$  可用来表示重金属对固体基质土壤的吸附能

力； $K_d$  越低，表明重金属在土壤中的迁移性越强。由表 3 可见，3种重金属的 $K_d$ 大小顺序为：Cu > Zn > Cd，表示3种重金属在土壤中的迁移性顺序为：Cd > Zn > Cu，Sauv e等<sup>[4]</sup>也有相同的结论。

以土壤pH、 $\log(M_{\text{total}})$ 、 $\log(C_{\text{org}})$ 、 $\log(\text{黏粒})$  作为自变量，采用多元线性回归方程模型，自变量进入方程采用逐步回归方法。最终所建立的模型见表 4。

表 3 表层土壤重金属分配系数及对数分配系数

Table 3 Distribution coefficients and logarithmic distribution coefficients for heavy metals in surface soil

统计值	Cu		Cd		Zn	
	$K_d$	$\log(K_d)$	$K_d$	$\log(K_d)$	$K_d$	$\log(K_d)$
平均值	3143.7	3.24	1028.9	2.98	1405.9	2.97
中间值	1526.7	3.18	854.7	2.93	877.8	2.94
最大值	26584.2	4.41	2080.6	3.32	17701.1	4.25
最小值	90.26	1.96	690	2.84	179.9	2.26
CV	506.8	0.05	212.2	0.07	245.2	0.04

表 4 表层土壤重金属分配系数的对数与土壤理化性质的相关方程

Table 4 Correlative equations of logarithmic distribution coefficients of heavy metals and physiochemical properties of surface soil

重金属	方程	$R^2$
Cu	$\log(K_d) = 0.21 + 0.39 \times \log(Cu_{\text{total}})$	0.51
Cu	$\log(K_d) = 0.371 + 1.14 \times \log(Cu_{\text{total}}) - 0.47 \times \log(C_{\text{org}})$	0.67
Cd	$\log(K_d) = -4.4834 + 1.137 \times \text{pH}$	0.74
Cd	$\log(K_d) = -1.71 + 0.39 \times \text{pH} + 0.32 \times \log(Cd_{\text{total}})$	0.81
Zn	$\log(K_d) = 1.2866 + 0.249 \times \text{pH}$	0.62
Zn	$\log(K_d) = -0.38 + 0.20 \times \text{pH} + 1.37 \times \log(Zn_{\text{total}})$	0.78

从表 4 中可知，对于Cu的 $K_d$ ，除了 $\log(Cu_{\text{total}})$ 和 $\log(C_{\text{org}})$ ，没有其他变量进入方程。回归方程能够解释

$K_d$  方差变异的 67.0%。

对于Cd和Zn，pH和 $\log(M_{\text{total}})$  都能进入线性方程。在所建立的模型中，对于Cd和Zn，pH分别能够解释方差变异的 74% 和 62%。在许多研究中，引入第二个变量能够显著增加决定系数 $R^2$ 的大小。在本研究中，引入第二个变量 $\log(M_{\text{total}})$  能够使决定系数大幅提高：对于Cd， $R^2$ 达到 0.81；对于Zn， $R^2$ 达到 0.78。在表 1 中，用pH对Cd、Zn建立的简单线性模型中，其pH前面的系数分别为 1.137 和 0.249；图 1 中 $\log(K_d\text{-Cd})$ 与pH直线斜率要大，pH每增加 1 个单位，Cd和Zn的 $K_d$ 分别是原来的 4.93 倍和 1.59 倍。这说明pH作为控制重金属在土-水之间分配的一个重要因素，其对Cd更敏感。Christensen等<sup>[12]</sup>采用相似的研究

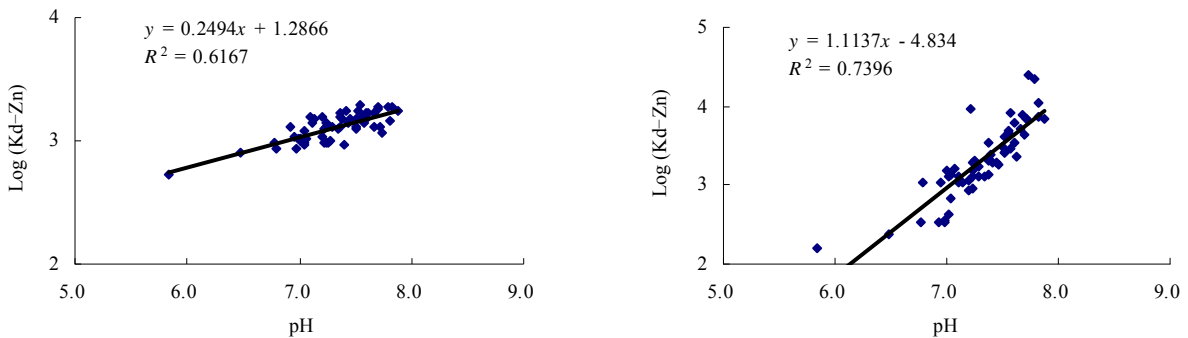


图 1 土壤 Cd、Zn 的对数分配系数与 pH 关系

Fig. 1 Relationship between logarithmic distribution coefficients of soil Cd and Zn and soil pH value

方法对Cu、Zn进行研究,土壤pH对Zn的 $K_d$ 比Cu要敏感得多。综上所述,在本研究中,对于因变量 $\log(K_d\text{-Cd})$ 、 $\log(K_d\text{-Zn})$ , pH作为自变量能够建立简单的线性关系,并且方程显著有效 ( $p < 0.01$ )。

## 2.2 用 $K_d$ 估计重金属在土壤中的迁移速度

据Freeze和Cherry<sup>[13]</sup>报道, $K_d$ 值可以用来指示重金属在土壤中的迁移速度,其采用的方程如下:

$$V_m/V_w = [1 + (\rho/\varepsilon)K_d]^{-1} \quad (4)$$

式中, $V_m$ 是重金属在土壤中的垂直迁移速度, $V_w$ 是土壤水在孔隙中的迁移速度, $V_m/V_w$ 定义为重金属的相对迁移速度。 $\rho$ 是土壤容重,即土壤体积质量, $\varepsilon$ 是土壤的孔隙率。Christensen等<sup>[14]</sup>在研究砂质含水层时,取5 kg/L ( $\rho = 1.6$  kg/L,  $\varepsilon = 0.32$ )。

在本研究中大多数的亚砂土,在表层20 cm处, $\rho = 1.68$  kg/L,  $\varepsilon = 0.35$ ,据此计算 $\rho/\varepsilon$ 平均为4.8 kg/L,代入式(4)中,因为4.8  $K_d$ 远远大于1,故式(4)可以写成

$$V_m/V_w = (4.8K_d)^{-1} \quad (5)$$

根据以上研究,Cd、Zn的 $\log(K_d)$ 可以用土壤溶液pH的值建立简单的线性回归方程:

$$\log(K_d) = b + a \times \text{pH} \quad (6)$$

由式(5)和式(6),可以建立重金属在土壤中的迁移速度与土壤pH关系式:

$$V_m/V_w = (4.8 \times 10^{(b+a \times \text{pH})})^{-1} \quad (7)$$

或者经过对数转换后变为下式:

$$\log(V_m/V_w) = -b - a \times \text{pH} - 0.68 \quad (8)$$

根据式(7)可以研究不同pH条件下重金属的相对迁移速度,其结果见图2。从图2可以看出,pH为8左右时,Zn的相对迁移速度约为0.0001。一般地,如果取土壤水流动速度为100 m/a<sup>[15]</sup>,计算得到Zn迁移速度为0.02 m/a。在pH=5时,Cd的相对迁移速度是Zn的50倍左右。当pH>6.5时,Zn的迁移速度明显比Cd在土壤中的迁移速度要大,即pH>6.5时,Cd与土壤之间的吸附要比Zn要大得多。Cd的较小的相对迁移速度,决定了吸附的Cd主要在表层土壤富集(0~15 cm),而Zn可以向下迁移较远的距离。

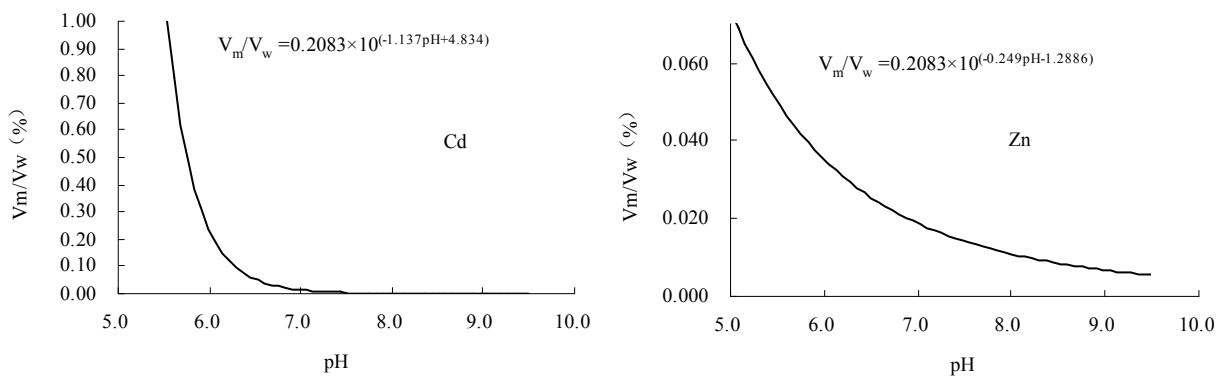


图2 土壤中Cd、Zn的相对迁移速度与土壤pH的关系

Fig. 2 Relationship of relative migration velocities of Cu, Cd and Zn in soil with soil pH

从pH值对迁移速度影响大小来讲,pH对Cd土壤中迁移影响最大。在pH为5时,Cd的相对迁移速度是0.02936左右,即Cd此时的迁移速度是土壤孔隙水的2.936%,意味着Cd在此pH条件下有较大的迁移。Cd在土壤中的迁移速度随pH由酸性到碱性的迅速减小,意味着Cd在土壤中有高pH时固定,低pH活化的环境风险。

土壤中的Cd可被胶体吸附。被吸附的Cd一般在0~15 cm的表层土壤累积,20 cm以下含量显著减少。大多数土壤对Cd的吸附率在80%~90%。土壤对Cd的吸

附同pH值呈正相关;被吸附的Cd可被水所溶出而迁移,pH越低,Cd的溶出率越大。如pH 4时,Cd的溶出率超过50%;pH 7.5时,Cd很难溶出<sup>[16]</sup>。

## 3 结论

对河南省黄淮平原24个剖面采用根际土壤溶液采样器采集土壤溶液进行重金属土水分配行为的研究,可以得出如下几点结论:

(1)用溶液中重金属浓度作为因变量,用土壤溶液中理化性质作为自变量的多元线性逐步回归,结果

表明: 对于土壤溶液中的 Cu, 只有土壤溶液中有有机 C 进入方程, 其他土壤理化性质没有作为自变量进入方程。对于土壤溶液中的 Cd, 只有土壤溶液 pH 进入方程。对于土壤溶液中的 Zn, 土壤溶液中的 pH 和土壤中的 Zn 含量都作为自变量进入方程。土壤溶液中的 Cu 与 pH 没有线性关系, 而 Cd 和 Zn 与土壤溶液中的 pH 有显著的线性关系 ( $p < 0.01$ )。

(2) 计算了土壤中 Cu、Cd、Zn 在土壤与土壤水中的分配系数  $K_d$ : Cu 为  $90.26 \sim 26584.2$  L/kg, 平均值为  $3143.7$  L/kg, 中位数为  $1526.7$  L/kg; Cd 为  $690 \sim 2080.6$  L/kg, 平均值为  $1028.9$  L/kg, 中位数为  $854.7$  L/kg; Zn 为  $179.9 \sim 17701.1$  L/kg, 平均值为  $1405.9$  L/kg, 中位数为  $877.8$  L/kg。本研究中, 3 种重金属的  $K_d$  大小顺序为:  $Cu > Zn > Cd$ , 表示 3 种重金属在土壤中的迁移性顺序为:  $Cd > Zn > Cu$ 。

(3) 用  $\log(K_d-Cd)$ 、 $\log(K_d-Zn)$  作为因变量, pH 作为自变量能建立简单的线性方程, 方程显著有效 ( $p < 0.01$ )。

(4) 根据 Freeze 和 Cherry 模型, 联合  $\log(K_d-Cd)$ 、 $\log(K_d-Zn)$  与 pH 的线性关系, 估计了 Cd 和 Zn 在土壤中的迁移速度。在 pH 为 8 左右, Zn 的相对迁移速度约为 0.0001, 在此情况下得到 Zn 迁移速度为  $0.02$  m/a; 当 pH  $> 6.5$  时, Zn 的迁移速度明显比 Cd 在土壤中的迁移速度要大, 即 pH  $> 6.5$  时, Cd 与土壤之间的吸附要比 Zn 大得多。在 pH = 5 时, Zn 的相对迁移速度是 Cd 的 50 倍左右。Cd 的较小的相对迁移速度, 决定了吸附的 Cd 主要在表层土壤富集 ( $0 \sim 15$  cm), 而 Zn 可以向下迁移较远的距离。

#### 参考文献:

- [1] Oscarson DW, Hume HB. Effect of solid: liquid ratio on the sorption of  $Sr^{2+}$  and  $Cs^+$  on bentonite // Jenne EA. Adsorption of Metals by Geomedia. London: Academic Press, 1998: 277-289
- [2] Anderson PR, Christensen TH, Anderson PR, Christensen TH. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. J. Soil Sci., 1988, 39: 15-22
- [3] Christensen TH. Cadmium soil sorption at low concentrations VII. Correlation with soil parameters. Water Air Soil Pollut., 1989, 44: 71-82
- [4] Sauvé S, Hendershot W, Allen HE. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. Crit. Rev. Environ. Sci. Tech-nol., 2000, 34: 1125-1131
- [5] Buchter B, Davidoff B, Amacher MC. Correlation of freundlich  $k_d$  and  $n$  retention parameters with soils and elements. Soil Sci., 1989, 148: 370-379
- [6] Gerritse RG, van Driel W. The relationship between adsorption, organic matter and pH in temperate soils. J. Environ. Qual., 1984, 13: 197-203
- [7] Naidu R, Bolan NS, Kookana RS, Tiller KG. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. Eur. J. Soil Sci., 1994, 45: 419-429
- [8] Gray CW, McLaren RG, Roberts AHC, Condon LM. Sorption and desorption of cadmium from some New Zealand soils: Effect of pH and contact time. Aust. J. Soil Res., 1998, 36: 199-216
- [9] Sanchez-Camazano M, Sanchez-Martin MJ, Lorenzo LF. Significance of soil properties for content and distribution of cadmium and lead in natural calcareous soils. Sci. Total Environ., 1998, 218: 217-226
- [10] McBride M, Sauvé S, Hendershot W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. Eur. J. Soil Sci., 1997, 48: 337-346
- [11] Gray CW, McLaren RG, Roberts AHC, Condon LM. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand. European Journal of Soil Science, 1999, 50: 127-137
- [12] Christensen TH, Astrup T, Boddum JK, Hansen B, Redemann S. Copper and zinc distribution coefficients for sandy aquifer materials. Wat. Res., 2000, 34 (3): 709-712
- [13] Freeze RA, Cherry JA. Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1979
- [14] Christensen TH, Lehmann N, Jackson T, Holm PE. Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy aquifer materials. J. Contamin. Hydrol., 1996, 24: 75-84
- [15] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996
- [16] Keller C, Vedy JC. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. J. Environ. Qual., 1994, 23: 987-999

## Study on Soil-Water Distribution Coefficients of Heavy Metals by Rhizon-SMS

HAO Han-zhou<sup>1</sup>, JIN Meng-gui<sup>2</sup>, LI Rui-min<sup>3</sup>, WANG Zhi-nong<sup>3</sup>, LIU Cheng-wu<sup>1</sup>, CHEN Zhi<sup>1</sup>, ZHONG Xue-bin<sup>1</sup>

(1 *Resources and Environment College, Xianning University, Xianning, Hubei 437100, China;* 2 *School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;* 3 *China Institute of Geo-environment Monitoring, Beijing 100081, China*)

**Abstract:** In situ soil solutions in cultivated land in Henan Plain were sampled by rhizon soil moisture sampler (Rhizon-SMS). The heavy metal concentration in soil solution was predicted by semi-experience model which were obtained by statistical method. A function including organic carbon content of soils was obtained for Cu in soil solution, a function including soil pH for Cd in soil solution, and a function including soil pH and total Zn content in soil for Zn in soil solution. Cu concentration in soil solution showed no linear correlation with soil pH, but Cd and Zn concentrations in soil solution showed positive correlation with soil pH. The distribution coefficient ( $K_d$ ) for Cu, Cd, and Zn in soil-solution phase were calculated. The  $K_d$  for Cu, Cd, and Zn was in order as  $Cu > Zn > Cd$ . Those showed that the mobility of Cu, Cd, and Zn in soil was in order as  $Cd > Zn > Cu$ .  $\log(K_d-Cd)$  and  $\log(K_d-Zn)$  showed simple linear correlations with soil pH and the obtained functions were significant ( $p < 0.01$ ). Based on Freeze and Cherry model, combined with  $\log(K_d-Cd)$  and  $\log(K_d-Zn)$  linear correlations with soil pH, Cd and Zn migration velocities in soil were estimated. The lower migration velocity of Cd in soil suggested most Cd accumulated in 0 ~ 15 cm topsoil, but Zn migrated further downward in soil profile.

**Key words:** Rhizon-SMS, Distribution coefficient, Heavy metal, Soil, Henan