

水分及干燥过程对土壤重金属有效性的影响^①

邓林^{1,2}, 李柱², 吴龙华^{2*}, 刘鸿雁¹, 骆永明^{2,3}

(1 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008;

3 中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程重点实验室, 山东烟台 264003)

摘要: 土壤水分变化可显著改变土壤性质进而影响土壤重金属有效性。本试验通过测定土壤溶液和采用薄层凝胶梯度法(DGT)表征的 Zn、Cd、Cu、Ni 浓度, 研究土壤含水量变化对重金属有效性的影响。结果表明, 不同水分处理显著影响土壤溶液中可溶性有机碳(DOC)含量和土壤中重金属的有效性; 随土壤水分降低 DGT 表征的 Zn、Cd、Cu 和 Ni 浓度和土壤溶液中 Cu 和 Ni 浓度呈下降趋势, 且随干湿交替次数增加而降低; 与长期风干土壤相比, 经干湿交替后风干土壤重金属有效性降低或显著降低; 与土壤溶液法相比, DGT 法能反映水分变化对土壤固相金属缓冲补给能力的影响, 能更好地表征土壤金属有效性的变化。在农业生产中可通过适当水分管理措施降低重金属的有效性, 从而缓解重金属的毒害作用。

关键词: 水分; 干燥过程; 重金属有效性; 土壤溶液; DGT

中图分类号: X53

工矿企业“废水、废气、废渣”的超标排放和农业生产中农药、肥料等不合理使用, 致使重金属进入土壤中, 易引起土壤重金属污染。土壤重金属污染不仅危害植物生长, 且可通过地表径流、食物链等影响人类健康。自 20 世纪 70 年代起, 研究者们认识到重金属的生物毒性不仅与其总量有关, 更大程度上取决于其化学形态^[1]。就环境生物地球化学而言, 污染物的生态环境风险是以生物有效态为基础的, 即土壤重金属生物有效性及其风险主要取决于其有效态浓度^[2]。常见的重金属生物有效性表征方法有总量法、化学提取法、植物指示法、土壤孔隙水法、薄层凝胶梯度(DGT)法^[3-5]等。Di Toro 等^[6]认为土壤孔隙水中的金属浓度及形态信息比土壤重金属全量更能有效表征其生物有效性; Selck 等^[7]则认为从土壤固相解吸的重金属也可被生物吸收, 但这部分重金属并不包含在孔隙水重金属浓度中, 也即污染物的生物有效性被低估。DGT 技术模拟了植物根际过程, 当土壤溶液中金属因植物吸收降低后土壤固相金属解吸补充; 该方法对土壤性状的干扰很小, 已应用于研究土壤中重金属的迁移特征和生物有效性, 特别在表征土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 等阳离子的生物有效性方面取得了较好

的结果^[8-9]。

降雨、蒸发和植物蒸腾及农业生产灌溉和排水等可导致土壤水分变化, 影响土壤的物理、化学与生物性质, 如改变土壤的酸碱性(pH)、氧化还原电位(Eh)、氧化物、有机质、碳酸钙及土壤可溶性有机质等, 从而间接影响重金属在土壤固-液两相的分配, 进而影响金属的有效性。水分条件会改变紫色土 pH、Eh 及无定形氧化铁含量, 并增加有机质复合体和碳酸盐对交换态 Pb 的吸附能力, 从而间接影响外源 Pb 在紫色土中的形态转化及分布^[10]。张大庚等^[11]的研究表明施用草炭和猪粪明显降低了土壤中可交换态 Zn、Cd 的含量, 增加了铁、锰氧化物结合态 Zn、Cd 的含量, 且随培养时间的增加其影响逐渐显著, 其中淹水处理的效果优于 65% 相对含水量的处理。淹水土壤样品风干后, 大多数土壤明显地提高了交换态 Cd 的分配系数, 相应降低了其他形态尤其是碳酸盐结合态和紧结有机态 Cd 的分配系数^[12]。在淹水或干湿交替条件下的土壤重金属形态研究, 绝大部分是将其风干后进行测定的^[13-14], 然而风干过程中土壤重金属有效性的变化值得进一步研究。

因此, 本文通过模拟水田和旱田中两种土壤水分

基金项目: 国家自然科学基金项目(41325003、41271326、41461097)资助。

* 通讯作者(lhwu@issas.ac.cn)

作者简介: 邓林(1989—), 女, 湖南常德人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染与植物修复。E-mail: 353291647@qq.com

及干燥模式：淹水-适度干燥、湿润-强烈干燥过程，研究水分变化对土壤重金属有效性的影响；并考察不同干湿交替过程后风干土壤重金属的有效性变化，为农田水分管理技术降低土壤金属迁移性和有效性提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及其理化性质

供试土壤采自浙江省宁波市，为长期施用污泥的 Zn、Cd 污染菜地。采集 0~15 cm 表层土壤，风干、过 2 mm 尼龙筛、备用。其土壤质地为黏壤土，pH 为 6.7，有机质为 62.1 g/kg，全量 N、P、K 分别为 2.86、4.36 和 29.4 g/kg，全量 Cd、Zn 分别为 0.57、606 mg/kg。

1.2 试验设计

准确称取相当于烘干重 20.00 g 的风干土至塑料烧杯中(直径 37 mm、高 60 mm)，将土壤水分调节至最大田间持水量(WHC)的 60%(100% WHC 为土重的 37.0%)，在该水分条件下培养 7 天。培养之后进行下述水分处理：淹水-适度干燥(处理 1，模拟水作土壤淹水-排水过程)：添加去离子水使土壤淹水(超出土面 2 cm)24 h 后，小心去除上覆水(20 ml)、室温(20℃)风干至土壤含水量为 50% WHC，为第一次干湿交替；当土壤风干至 50% WHC 时，进行第二次干湿交替，将之前移除的水重新加到土壤中，保持淹水状态 24 h 后再小心去除上覆水，室温风干至土壤含水量为 50% WHC；每次干湿交替过程为 7 天。在每次循环中，分别在土壤含水量为 125%、100% 和 50% WHC 时取样、测定土壤重金属，分别记为 F1-125%、F1-100%、F1-50% 和 F2-125%、F2-100%、F2-50%。湿润-强烈干燥(处理 2，模拟旱作土壤经浇灌或降雨-干燥过程)：将土壤含水量调到 100% WHC 后，室温下(20℃)自然风干至 30% WHC，此为第一次循环；随即加入去离子水调节土壤含水量至 100% WHC，然后再风干至 30% WHC；每次干湿交替过程为 5 天。在每次循环中，分别在土壤含水量为 80%、50% 和 30% WHC 时取样、测定土壤重金属，分别记为 M1-80%、M1-50%、M1-30% 和 M2-80%、M2-50%、M2-30%。

经过不同水处理的干土(处理 3)：研究风干前不同水分处理过程对金属有效性的影响。将处理 1、2 中经上述两种水分干湿交替后的土壤风干，分别记为 F1，F2 和 M1，M2，以及未经过任何水处理的长期风干土记为 C。上述每个处理中土壤样品均为 3 次重复，共 87 个土样。

1.3 DGT 法表征土壤有效性重金属

用 DGT 表征土壤有效性重金属时，土壤含水量

统一控制为 100% WHC 以上。对于处理 1 和处理 2，当土壤含水量大于 100% WHC 时不做水分调节，当土壤含水量小于 100% WHC 时，先用去离子水调至 100% WHC；对于处理 3 的风干土，先将土壤含水量调至 60% WHC 并平衡两天，然后再调节含水量至 100% WHC。上述处理后的土壤样品，先将土壤搅拌成糊状，置于小型培养皿中；取去离子水洗涤的 DGT 单元，涂抹少许糊状土到 DGT 窗口滤膜表面，然后将 DGT 单元轻轻压入土表，保证其与土壤完全接触；记录准确时间，保持放置时间 24 h，置于密闭环境以减少水分蒸发；24 h 后取回 DGT 单元，用去离子水洗涤，表面水可用抹布或滤纸吸干；然后取出 DGT 中树脂凝胶层，将其放入 1.5 ml 离心管，加 1 ml 1 mol/L HNO₃，确保树脂完全浸入，振荡 24 h；对浸提液进行稀释测定重金属浓度。DGT 表征金属有效性浓度由下述公式计算：

$$C_{DGT} = M\Delta g/DAT$$

式中： C_{DGT} 表示测量期间内 DGT 与土壤或沉积物界面元素的平均浓度($\mu\text{g/L}$)； M 表示被 DGT 富集的某一离子总量(ng)，用酸溶解吸附膜所吸附的待测元素，ICP-MS(美国 Agilent Technologies 7700x)法测定洗脱液中的待测元素，从而获得待测元素的浓度； A 表示 DGT 的开口面积(cm^2)； Δg 表示扩散膜和滤膜的厚度(0.093 cm)； T 表示 DGT 装置的测量时间(s)； D 表示待测元素在扩散膜里的扩散系数(cm^2/s)。

1.4 土壤溶液中重金属测定

将移除 DGT 单元后的土壤转移至 100 ml 离心管中，3 000 r/min 离心 30 min，取部分上清液过 0.45 μm 滤膜，用硝酸酸化(每 100 μl 的溶液用 2 μl 1 mol/L HNO₃ 酸化)，ICP-MS(美国 Agilent Technologies 7700x)测定 Zn、Cd、Cu、Ni 浓度($\mu\text{g/L}$)。

1.5 DOC 的测定

将移除 DGT 单元后的土壤转移至 100 ml 离心管中，3 000 r/min 离心 30 min，取部分上清液过 0.45 μm 滤膜，稀释两倍。分别分光光度计(Genesys 10s, Thermo Scientific, USA)在 340 和 254 nm 波长处进行测定。利用紫外吸收双成分模型(two-component model of UV absorbance)计算溶液中 DOC 浓度^[15]。

1.6 数据分析与统计

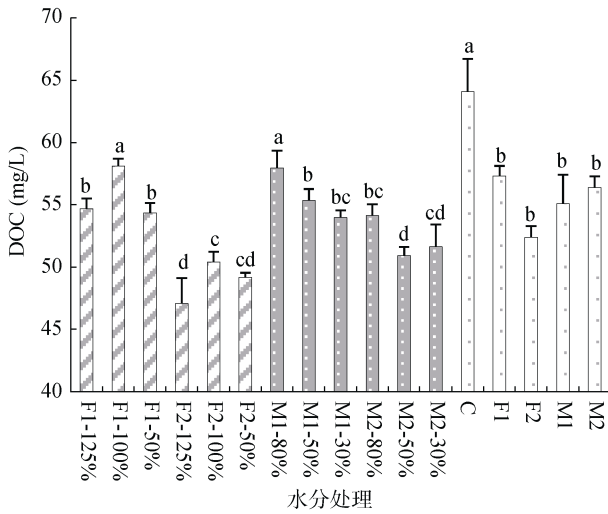
采用 SPSS13.0 软件进行相关数据统计，用最小显著性差异法(LSD)进行差异显著性分析 ($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 水分及干燥过程对土壤可溶性有机碳的影响

处理 1，淹水~50% WHC 干燥过程中，在 100% WHC 含水量的土壤 DOC 浓度最高，且第一次干湿

交替土壤溶液 DOC 要高于第二次(图 1)。处理 2, 100% WHC ~ 30% WHC 干燥过程中,DOC 浓度随土壤含水量的降低呈显著降低趋势。处理 3, 土壤干燥前经不同水分处理, 长期干燥土壤(处理 C)DOC 浓度显著高于其他处理。



(图中不同过程中小写字母不同表示处理之间差异显著 ($P < 0.05$))

图 1 水分处理及干燥过程对 DOC 的影响

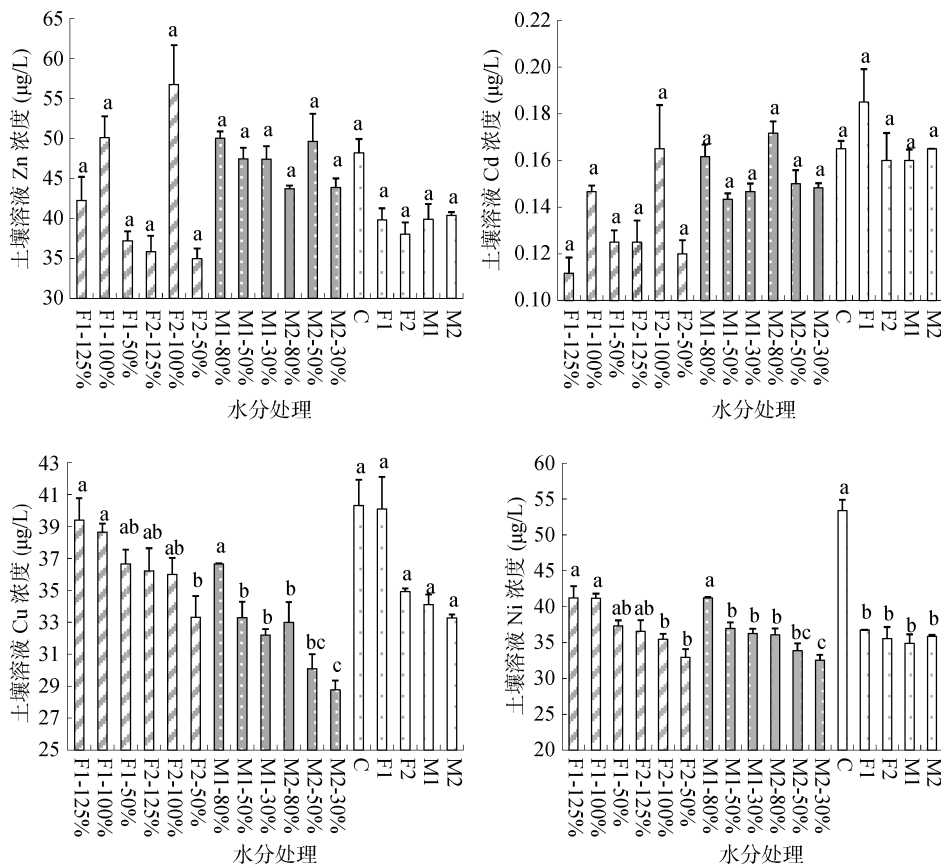
Fig. 1 Effects of soil water treatments and soil drying processes on DOC concentration

2.2 水分及干燥过程中土壤重金属有效性变化

在淹水-干燥过程中(处理 1), 土壤溶液中 Zn 和 Cd 浓度在含水量为 100% WHC 时达到最大值, 但未因含水量变化产生明显差异(图 2); 土壤溶液 Cu 和 Ni 浓度随含水量的减少而呈降低趋势, 差异显著。100% WHC ~ 30% WHC 干燥过程中(处理 2)Zn、Cd、Cu、Ni 浓度随含水量的减少而降低, 但 Zn 和 Cd 浓度未随含水量的变化而显著变化。处理 3, 土壤干燥前经过不同水分处理影响了土壤溶液中重金属浓度, 经干湿交替后风干土样(F1、F2、F3、F4)Zn、Cu、Ni 有效性小于未经水分处理的长期风干土壤(C)。

在两种干湿交替过程中(处理 1 和 2), DGT 表征的土壤 Zn、Cd、Cu、Ni 浓度随土壤含水量的下降而显著降低(图 3)。此外, 处理 3 中, 经干湿交替后的风干土(F1, F2, M1, M2)Cd、Zn、Cu、Ni 有效性小于或显著小于未经水分处理的风干土(C), 即干燥前水分处理降低了 DGT 提取态 Zn、Cd、Cu、Ni 浓度, 且随交替次数的增加而降低。

土壤溶液重金属及 DGT 表征重金属有效态浓度相关性分析见表 1, Cu、Ni 浓度在两种表征方法中显著相关, 而 Zn、Cd 却无显著相关关系; DGT 表征



(图中标准差为平均标准差, 不同过程中小写字母不同表示处理之间差异显著 ($P < 0.05$), 下同)

图 2 水分处理及干燥过程对土壤溶液重金属的影响

Fig. 2 Effects of soil water treatments and soil drying processes on metal concentration in soil solution

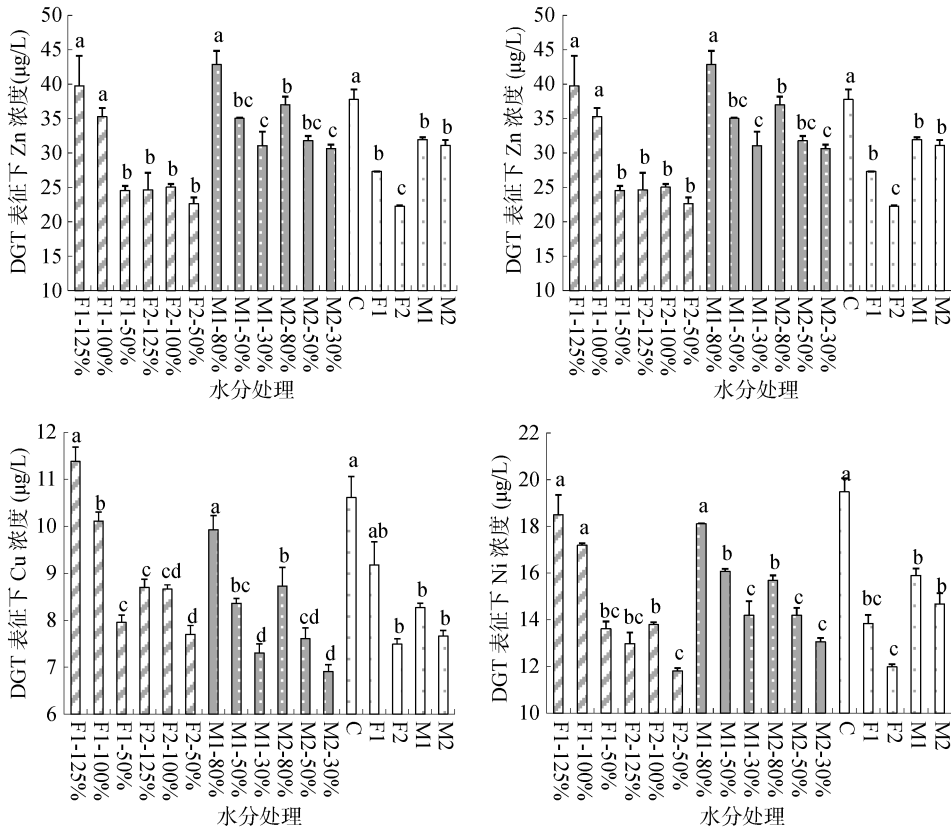


图 3 水分及干燥过程对 DGT 表征重金属浓度的影响

Fig. 3 Effects of soil water treatments and soil drying processes on metal concentration evaluated by DGT

表 1 DOC 与不同表征土壤重金属有效性方法之间的相关性

Table 1 Correlations between DOC, metal concentration in soil solution and evaluated by DGT

	DOC	土壤溶液				DGT 表征			
		Ni	Cu	Zn	Cd	Ni	Cu	Zn	Cd
DOC	1								
土壤溶液	Ni	0.79**	1						
	Cu	0.53*	0.70**	1					
	Zn	0.29	0.29	0.01	1				
	Cd	0.44	0.12	0.08	0.33	1			
DGT 表征	Ni	0.77**	0.80**	0.50*	0.46	0.06	1		
	Cu	0.55*	0.76**	0.83**	0.26	-0.06	0.81**	1	
	Zn	0.63**	0.55*	0.18	0.48	0.07	0.90**	0.62**	1
	Cd	0.79**	0.59*	0.35	0.34	0.42	0.80**	0.56*	0.84**

注：**表示相关性达到 $P < 0.01$ 显著水平，*表示相关性达到 $P < 0.05$ 显著水平。

方法下 4 种元素之间的浓度呈显著相关关系。此外，土壤溶液中仅 Ni 和 Cu 与 DOC 呈显著相关，但 DGT 表征的有效性 Cu、Cd、Ni 和 Zn 浓度均与 DOC 呈显著相关。

2.3 土壤固相的金属缓冲性变化

R 值为 DGT 法测定的有效性金属浓度(C_{DGT})与离心法测定的孔隙水中重金属浓度(C_{soln})的比值($R = C_{DGT}/C_{soln}$)，R 值的大小能够说明土壤固相金属对液相的补给能力。R 值理论上介于 0 ~ 1 之间，越接近 1 表示补给能力越强，反之补给能力越弱^[16]。由表 2

可以看出 Zn 和 Cd 的固相补给能力大于 Ni 和 Cu。固相金属对溶液金属供给能力随土壤含水量的降低表现为降低，并在淹水-干燥过程中固相 Cu 和 Ni 供给能力变化差异显著。土壤干燥前不同水分处理对固相 Cu、Zn、Cd 补给能力影响显著。

3 讨论

3.1 水分及干燥过程对土壤 DOC 的影响及相关机制

淹水-干燥过程中，100% WHC 含水量的土壤中

表 2 水分处理及干燥过程中固相金属对溶液金属供给能力变化(R 值)
Table 2 Effects of soil water treatments and soil drying processes on metal supply ability from soil solid to liquid phase

土壤处理	代号	Ni	Cu	Zn	Cd
淹水-干燥过程	F1-125%	0.45 ± 0.01 a	0.29 ± 0.00 a	0.94 ± 0.09 a	0.86 ± 0.11 a
	F1-100%	0.42 ± 0.01 ab	0.26 ± 0.01 ab	0.70 ± 0.16 a	0.62 ± 0.03 a
	F1-50%	0.36 ± 0.00 b	0.22 ± 0.00 d	0.66 ± 0.06 a	0.60 ± 0.03 a
	F2-125%	0.36 ± 0.05 b	0.24 ± 0.02 bc	0.69 ± 0.26 a	0.55 ± 0.09 a
	F2-100%	0.39 ± 0.01 ab	0.24 ± 0.01 bc	0.44 ± 0.06 a	0.42 ± 0.15 a
	F2-50%	0.36 ± 0.02 b	0.23 ± 0.01 bc	0.65 ± 0.16 a	0.53 ± 0.02 a
干湿交替过程	M1-100%	0.44 ± 0.00 a	0.27 ± 0.01 a	0.86 ± 0.16 a	0.79 ± 0.06 a
	M1-50%	0.43 ± 0.02 a	0.25 ± 0.01 ab	0.74 ± 0.10 ab	0.72 ± 0.05 ab
	M1-30%	0.39 ± 0.04 a	0.23 ± 0.01 b	0.66 ± 0.18 b	0.64 ± 0.07 bc
	M2-100%	0.43 ± 0.01 a	0.26 ± 0.01 a	0.85 ± 0.06 ab	0.61 ± 0.05 bc
	M2-50%	0.42 ± 0.01 a	0.25 ± 0.00 ab	0.64 ± 0.17 b	0.61 ± 0.04 bc
	M2-30%	0.40 ± 0.01 a	0.24 ± 0.01 ab	0.70 ± 0.06 ab	0.55 ± 0.02 c
干燥前不同水分处理	C	0.36 ± 0.01 bc	0.26 ± 0.01 a	0.78 ± 0.09 a	0.70 ± 0.06 a
	F1	0.38 ± 0.02 bc	0.23 ± 0.00 ab	0.69 ± 0.12 a	0.58 ± 0.04 ab
	F2	0.34 ± 0.02 c	0.21 ± 0.00 b	0.59 ± 0.12 a	0.42 ± 0.12 b
	M1	0.46 ± 0.01 a	0.24 ± 0.00 ab	0.80 ± 0.09 a	0.60 ± 0.06 ab
	M2	0.41 ± 0.03 ab	0.23 ± 0.01 ab	0.77 ± 0.00 a	0.57 ± 0.04 ab

注：表中不同过程中小写字母不同表示处理之间差异显著 ($P < 0.05$)。

DOC 浓度最高,这可能是由于淹水向 100% WHC 干燥过程,土壤 Eh 显著升高,好氧微生物活性增强致使矿化增加大于对原本 DOC 的消耗。100% WHC ~ 30% WHC 干燥过程中,DOC 随土壤含水量的降低而呈显著降低趋势。这是因为土壤湿润促进了微生物生物量的转化和生物产物的浓缩,干燥过程中土壤中的微生物为了维持渗透压而从溶液中获取低分子量的有机物质;同时,加水增湿后微生物的数量和活性也明显增加,导致矿化速率迅速增大^[17],而干燥阶段 DOC 的生物可利用性降低^[18]。土壤干燥前经不同水分处理,长期干燥土壤(C)的 DOC 浓度最高,这可能是长期干燥导致微生物死亡或活性低,大量可利用有机质积累。随着交替次数的增加显著降低,这可能是与重新加入水分后土壤出现激发效应,使得土壤微生物的新陈代谢速度加快,土壤有机碳的逐渐被消耗^[19]。

3.2 水分及干燥过程对重金属有效性影响及相关机制

土壤水分变化会影响土壤的 pH、Eh、碳酸钙、土壤可溶性有机质含量以及土壤表面电化学性质,间接影响重金属在土壤固-液两相的分配,进而影响金属有效性。土壤 pH 改变可直接影响重金属沉淀和溶解平衡或通过改变土壤表面电荷影响重金属在土壤

上的吸附,进而影响重金属有效性^[20-21]。DOC 可通过与土壤重金属离子和有机物之间的离子交换、吸附、氧化还原等反应改变重金属活性,充当着许多微量有机或无机污染物的主要迁移载体。诸多难溶污染物如重金属和疏水性有机污染物可与 DOC 结合,增加了其在土壤和水环境中的迁移或扩散,提高其生物有效性^[22]。姜培坤等^[23]研究水溶性有机碳与重金属的关系时发现,土壤水溶性有机碳作为重金属的有机配体,DOC 的增加使土壤 Cd、Zn、Ni 的活性明显提高。Boyle 和 Fuller^[24]、Dunnivant 等^[25]的研究也表明,提高土柱或砂柱淋溶液中 DOC 浓度能增加 Zn、Cd、Cu 的溶解性。其他相关研究也发现土壤有机质含量与土壤有效态重金属含量大多呈显著正相关^[26-31]。在淹水 ~ 50% WHC 干燥过程中,土壤溶液中的 Zn、Cd 浓度在田间持水量 100% 时达到最大值,这可能是在淹水状态下,水田处于还原条件,有机质不易分解,DOC 降低,厌氧条件下 Eh 降低易产生 S^{2-} ,易使 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 变成 ZnS、CdS,降低金属有效性;而当排水造成氧化淋溶环境时,硫化物易氧化成硫酸而引起 pH 降低,Zn、Cd 溶解于土壤溶液中,有效性增大^[32]。DOC 与土壤溶液中的 Cu、Ni 以及 DGT 表征的 Zn、Cd、Cu、Ni 浓度有显著相关关系(表 1)。本研究中 DOC 随土壤含水量的降低而降低,这可能

导致“淹水 ~ 50% WHC 干燥过程”及“100% WHC ~ 30% WHC 干燥过程”中,土壤溶液中 Cu、Ni 浓度, DGT 表征的 Zn、Cd、Cu、Ni 浓度均随土壤持水量的下降而降低。同样对于不同水分处理的干燥土壤,长期干燥土壤(C)DOC 浓度最高,这也可能是导致其土壤溶液和 DGT 提取态重金属高的原因。

3.3 水分及干燥过程对土壤溶液和 DGT 表征的重金属浓度的影响及机制

两种方法所测定的重金属浓度存在差异,主要是由于两种方法评价土壤重金属生物有效性的原理不同。离心法得到土壤溶液重金属是基于一定条件下土壤固相和液相金属平衡;而 DGT 表征重金属浓度是结合土壤溶液金属及当溶液金属因 DGT 富集减少后固相解吸补充动力过程。由表 1 可以看出土壤溶液中金属除 Ni 和 Cu 外,其他金属间没有显著相关关系,这表明水分条件变化对土壤溶液 Ni、Cu 和土壤溶液中 Zn、Cd 浓度影响存在不同的机制。但是 DGT 表征金属间均有很好的相关关系(表 1),表明水分条件变化对于所研究几种金属土壤固相缓冲补性影响具有相似机制。此外,DGT 表征的 Ni、Cu 及土壤溶液 Ni、Cu 具有显著的相关关系,但两种方法表示 Zn、Cd 间却没有相关性(表 1),这表明水分处理下两种方法表征 Zn 和 Cd 有效性差异要大于 Ni 和 Cu。这主要是由于土壤固相 Zn、Cd 比 Cu、Ni 有更强的补给能力(表 2)。从上述讨论中,可得出土壤水分变化显著影响土壤中重金属的有效性,而对固相缓冲性的影响不同金属元素间存在差异,DGT 技术能够很好反映土壤水分对固相金属补给液相能力影响,更能很好地指示土壤水分变化对重金属有效性的影响。

4 小结

土壤干燥降低了土壤溶液的 DOC 浓度,显著降低 DGT 表征 Cu、Cd、Zn 和 Ni 有效性,但土壤溶液中仅 Cu 和 Ni 浓度呈降低趋势。利用两种方法评价土壤 Zn 和 Cd 生物有效性时具有较大差异,DGT 能反映土壤水分对固相向液相补给重金属能力的影响,能更好地表征重金属的有效性变化。在农业生产中可采取适当水分管理措施降低土壤重金属的有效性,从而降低重金属的毒害作用。

参考文献:

[1] 任理想. 土壤重金属形态与溶解性有机物的环境行为[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(7): 69-73
 [2] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 79-134

[3] 刘玉荣, 党志, 尚爱安. 污染土壤中重金属生物有效性的植物指示法研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(4): 215-217
 [4] 陈宏, 刘玉静, 包德才, 刘连利. 薄膜梯度扩散技术在重金属形态分析中的应用[J]. 化学通报, 2012, 75(12): 1109-1112
 [5] Zhang H, Zhao FJ, Sun B, Davison W, McGrath SP. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(12): 2602-2607
 [6] Di Taro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Carlson AR, Ankley GT. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments[J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26: 96-101
 [7] Selck H, Palmqvist A, Forbes VE. Uptake, depuration, and toxicity of dissolved and sediment-bound fluoranthene in the polychaete, *Capitella* sp[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(10): 2354-2363
 [8] Nolan AL, Zhang H, McLaughlin MJ. Prediction of zinc, cadmium, lead and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin film, extraction and isotopic dilution techniques[J]. Journal of Environment Quality, 2005, 34(2): 496-507
 [9] Mundus S, Lombi E, Tandy S. Assessment of the Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) Technique to Assess the Plant Availability of Mn in Soils[C]. Australia: 19th World Congress of Soil Science, 2010
 [10] 郑顺安, 郑向群, 张铁亮, 刘书田. 水分条件对紫色土中铅形态转化的影响[J]. 环境化学, 2011, 30(12): 2080-2084
 [11] 张大庚, 依艳丽, 李亮亮, 袁德玲. 水分和有机物料对土壤锌-镉形态及化学性质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 939-944
 [12] 郑绍建, 胡霏堂. 淹水对污染土壤镉形态转化的影响[J]. 环境科学学报, 1995, 15(2): 142-146
 [13] 曾敏, 廖柏寒, 曾清如, 张永, 欧阳彬. 3 种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 979-982
 [14] 李红伟, 李立平, 邢维芹. 不同小尺度下潮土重金属有效性空间变异研究[J]. 土壤, 2006, 38(6): 782-789
 [15] Cater HT, Tipping E, Koprivnjak JF, Miller MP, Cookson B, Hamilton-Taylor J. Freshwater DOM quantity and quality from a two-component model of UV absorbance[J]. Water Research, 2012, 46: 4532-4542
 [16] 罗军, 王晓蓉, 张昊, Davison W. 梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用: 工作原理、特性与在土壤中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2): 205-213
 [17] 周本智, 傅懋毅. 竹林地下鞭根系统研究进展[J]. 林业科学研究, 2004, 17(4): 535-540
 [18] Lundquist EJ, Jackson LE, Scow KM. Wet-dry cycles affect dissolved organic carbon in two California agricultural soil[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1999, 31: 1031-1038

- [19] 李海鹰, 潘剑君, 孙波. 土壤水分对水稻土和菜园土有机碳分解的影响[J]. 土壤通报, 2007, 38(5): 853–855
- [20] Appel C, Ma L. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils[J]. Journal of Environmental Quality, 2002, 31: 581–589
- [21] Naidu R, Kookana RS, Sumner ME, Harter RD, Tiller KG. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26: 602–617
- [22] 林滨, 陶澍. 沉积物中天然有机物吸着系数的动态测定[J]. 地理科学, 1996, 12(5): 165–169
- [23] 姜培坤, 徐秋芳, 杨芳. 雷竹土壤水溶性有机碳及其与重金属的关系[J]. 浙江林学院学报, 2003, 20(1): 8–11
- [24] Boyle M, Fuller HW. Effect of municipal solid waste leachate composition on zinc immigration through soil[J]. Journal of Environment Quality, 1987, 16: 357–360
- [25] Dunnivant FM, Jardine PM. Transport of naturally occurring dissolved organic carbon in laboratory columns containing aquifer material[J]. Environmental Science and Technology, 1992, 56: 437–441
- [26] 李晓宁, 高明, 慈恩. 重庆市植烟土壤有效态微量元素含量评价[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(3): 25–28
- [27] 许黎. 浙江省北部地区农业土壤微量元素有效态及影响因素研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2005
- [28] 王昌全, 李冰, 龚斌, 杨娟, 张锡洲, 蔡艳. 西昌市土壤 Fe、Mn、Cu、Zn 有效性评价及其影响因素分析[J]. 土壤通报, 2010, 41(2): 447–451
- [29] 董国涛, 张爱娟, 罗格平. 三工河流域绿洲土壤微量元素有效含量特征分析[J]. 土壤, 2009, 41(5): 726–732
- [30] 董国政, 刘德辉, 姜月华. 湖州市土壤微量元素含量与有效性评价[J]. 土壤通报, 2004, 35(4): 474–478
- [31] 谭长银, 吴龙华, 骆永明, 徐礼生, 徐建明, 谢小立. 不同肥料长期施用下稻田镉、铅、铜、锌元素总量及有效态的变化[J]. 土壤学报, 2009, 46(3): 412–417
- [32] 刘绮, 宁晓宇, 张甲利, 赵昕, 姜林生, 吕林增, 赵立山. 丹东地区农业土壤污染及防治研究[J]. 环境科学进展, 1993, 1(6): 29–40

Influence of Moisture and Drying Process on Soil Heavy Metal Availability

DENG Lin^{1,2}, LI Zhu², WU Long-hua^{2*}, LIU Hong-yan¹, LUO Yong-ming^{2,3}

(1 College of Resources and Environment Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3 Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)

Abstract: Soil moisture changes can significantly affect soil properties and lead to the change of soil heavy metal availability. In this study, the effects of moisture and drying process on soil heavy metal availability were studied by investigating Zn, Cd, Cu, Ni concentrations represented by DGT and in soil solution. The results showed that soil drying process could decrease DOC concentration of soil solution and change soil heavy metal availability. Zn, Cd, Cu, Ni availability evaluated by DGT and concentrations of Cu, Ni in soil solution decreased with the soil water content decreasing during soil drying processes; compared with the soil with long dry duration, the dry soil subjected with dry-wet cycle decreased or significantly decreased in heavy metal availability. Compared with the method evaluating metal availability by determining metal in the soil solution, DGT can reflect on the effects of soil moisture on metal buffer supply ability from the solid metal, and give much better evaluation to soil metal. In agricultural production, appropriate water management can be used to reduce the availability of heavy metal, thus alleviate the toxicity of heavy metal.

Key words: Soil moisture, Dry process, Heavy metal availability, Soil solution, DGT