

Research Progress in the Effect of pH on Pb Bioavailability

Chunxiang Liu

Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin
Email: 1652279029@qq.com

Received: Dec. 7th, 2019; accepted: Dec. 27th, 2019; published: Jan. 3rd, 2020

Abstract

Lead (Pb) is non-essential for plants and animals and is known as one of the five most toxic environmental pollutants. Polluted soil will result in toxin in agricultural products and lead can enter into food chain by soil-crop system, which will hurt human beings. Factors affecting the bioavailability of soil lead have been one of the focuses of environmental science in recent years. The research on the influence of soil physical and chemical properties is mature and has been widely recognized, and pH is one of the most important factors affecting the bioavailability of Pb. In this paper, the source of lead, accumulation and migration in agricultural soil-crop were summarized. The effects of soil pH on Pb bioavailability were analyzed emphasizing three aspects: adsorption-desorption, chemical form and biological activity. Finally, further research in the bioavailability of Pb was proposed, which would provide reference for the migration and transformation of Pb in soil and the repair of Pb contaminated soil.

Keywords

Soil pH Value, Lead, Bioavailability, Mechanism

pH对铅生物有效性的影响研究进展

刘春湘

农业农村部环境保护科研监测所, 天津
Email: 1652279029@qq.com

收稿日期: 2019年12月7日; 录用日期: 2019年12月27日; 发布日期: 2020年1月3日

摘要

铅(Pb)作为土壤重金属“五毒”元素之一, 土壤被污染后会毒害农产品, 并可通过土壤-作物系统进入食物链, 危害人体健康。影响土壤Pb生物有效性的因素已经成为近年来的研究热点, 其中土壤理化性质

的影响的研究较成熟,得到了普遍的认同,而pH是土壤理化性质中影响Pb生物有效性最重要的因素之一。本文简要介绍了土壤中Pb的污染现状、来源及危害,然后在国内外学者研究的基础上,详细论述了Pb的生物有效性,并从吸附解吸、形态变化和生物活性三个方面重点分析了土壤pH对Pb的影响,提出了土壤pH对Pb生物有效性影响的未来研究方向,旨在为土壤中Pb的迁移转化规律及Pb污染土壤的修复与治理提供参考依据。

关键词

土壤pH, Pb, 生物有效性, 机理

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着地球原材料(化石燃料和矿物)的消费、生产和开采日益增加,再加上过去200年世界人口的指数增长,重金属等污染物的排放也逐渐增加,土壤重金属污染的形式将会非常严峻,越来越受到人们的广泛关注[1]。铅是土壤中最常见的重金属污染元素之一。土壤中铅的来源可分为自然来源和人为来源。前者主要来源于矿物和岩石,如方铅矿(PbS)、闪锌矿(ZnS)等[1]。铅存在于各种各样的土壤中,但是由于土壤类型、母岩母质和气候因素的差异,不同类型土壤铅的含量也不同[2]。铅在地壳中的平均丰度为16 mg/kg,土壤含铅量通常在2~200 mg·kg⁻¹之间,变化的平均幅度处于13~42 mg·kg⁻¹范围内[3]。按GB15618-2018农用地土壤污染风险管控标准的要求:对于农用地土壤,当pH值≤5.5时,水田含量应低于80 mg·kg⁻¹,其他土壤应低于70 mg·kg⁻¹;当pH值在5.5~6.5时,水田含量应低于100 mg·kg⁻¹,其他土壤应低于90 mg·kg⁻¹;当pH值在6.5~7.5时,水田含量应低于140 mg·kg⁻¹,其他土壤应低于120 mg·kg⁻¹;对于农用地土壤,当pH值>7.5时,水田含量应低于240 mg·kg⁻¹,其他土壤应低于170 mg·kg⁻¹。铅的人为来源主要有采矿、金属冶炼和汽车尾气排放,以及煤、油漆、含铅肥料和杀虫剂[4]。土壤中的铅主要是二价态,极少数为四价态。铅的溶解度小,具有不可降解性,进入环境后重金属铅由于不能被微生物降解,因此一方面会在土壤中残留、富集;另一方面会被作物吸收,对作物造成毒害[5]。土壤中铅过量会影响作物的生长,还会被作物吸收并在作物中积累,通过食物链进入体内。进入农田生态系统的铅参与了农田生态系统的物质循环,其中大部分积聚在耕作土壤中,可长时间被作物吸收[6]。铅一旦污染土壤,很难去除。铅会对人体的神经系统、血液系统、心血管系统和骨骼系统造成终生损害[7]。

土壤重金属的生物有效态通常是指土壤中可被生物直接吸收和利用的元素形态。重金属的生物有效性是指土壤中重金属的生物有效含量与土壤中重金属总量的比值[8],该指标主要用于表征土壤中重金属的迁移和转化以及体内的生物毒性。Pb在土壤中的迁移、转化和生物有效性与其存在形式直接相关,只有溶解的离子态才能被植物吸收和积累,总量通常难以直接表征其污染特征和破坏程度。土壤中的铅可分为矿物态、吸附态、水溶态和有机态,矿物铅有红铅(PbO₂)、方铅矿(PbS)、白铅(PbCO₃)和硫酸铅(PbSO₄),吸附状态以铁锰的氧化态为主,水溶性Pb²⁺稀少。土壤中大部分铅以Pb(OH)₂、PbCO₃、Pb(PO₄)₂等难溶性盐及有机络合态存在[9]。影响土壤中重金属生物有效性的因素很多,如土壤有机质、土壤pH、粘土矿物、植物吸收和根际效应[10]。土壤pH值是土壤重金属铅生物有效性最主要的影响因素,当土壤pH发生变化时,重金属铅的吸附位、吸附表面的稳定性、存在形态和配位性能等指标均发生变化,导致土壤重金属铅生物有效性发生变化[11]。

本文在国内外学者研究的基础上,以土壤理化性质中 pH 和土壤中 Pb 元素为论述对象,总结概述了 Pb 的生物有效性及 pH 对土壤 Pb 生物有效性的影响。

2. 土壤中铅的生物有效性

近年来,人们已经认识到重金属的环境行为和生态效应不取决于其在土壤中的总量,而是取决于其存在的形式和各种形式的数量比例。对土壤中重金属总量的分析虽然可以提供有关土壤中重金属富集的信息,然而却不能表明土壤中元素的存在状态,迁移能力和植物吸收的有效性,也不能用作评估其生物学效应的充分标准[12]。关于有效态重金属的研究很多,有的甚至已作为评价土壤污染和建立环境标准的依据[13]。

2.1. 土壤元素有效态的定义

土壤元素的生物有效态通常被定义为植物实际吸收的形式[14]。从土壤化学的角度来看,它不仅包括水溶性,酸溶性,螯合和吸附状态,它还应包括可在短时间内吸收和利用的某些形式,例如某些易分解的有机形式和易风化的矿物态等[15]。土壤重金属元素生物有效态是指土壤中生物可吸收的重金属元素的形态,土壤元素生物有效性是指实验测得的土壤元素生物有效态含量与总量的比值,可用来表征土壤重金属元素对生物产生毒性效应或被生物吸收的性质,包括毒性和生物可利用性。土壤重金属元素生物有效性是衡量重金属元素迁移性和生态影响的关键参数,土壤元素的生物有效性是指实验测得的土壤元素生物有效态与总量的比值[16]。Morel 将土壤微量元素的植物可用性定义为“植物在植物生长过程中可以利用的微量元素的量”,且植物有效性受到土壤因素,气候条件和农业实践的影响[17]。许多研究表明,可交换态重金属是植物可以吸收和利用的主要形式[18],一旦它们被植物吸收,就由其他形式补充,并且在某些条件下植物也可以吸收非残留的重金属,但因土壤和重金属的种类而异[19]。土壤中总铅含量与作物产量和铅吸收量的相关性低于土壤有效铅。因此,在铅进入土壤后,对植物有直接影响的是有效态铅。

2.2. 重金属铅在土壤中的形态

土壤中的重金属在物理和化学作用下与各种物质结合形成不同形式的重金属,其可迁移性和生物有效性也完全不同[20]。基于土壤重金属和不同组分和溶解特性的组合,使用一系列提取物提取相应的属,称为连续提取法。最广泛使用的 Tessier 方法,根据萃取剂和萃取方法的不同,土壤中的重金属分为可交换状态,碳酸盐结合态,铁锰结合态,有机结合态和残留态[21]。

3. 土壤 pH 对重金属铅的影响

土壤 pH 对土壤重金属生物有效性影响机理主要包括两个方面,一是土壤 pH 决定土壤中各种物质的形态、溶解度及其有效性,二是土壤 pH 影响各离子在固相土粒上的专性吸附[22]。

3.1. pH 值对土壤 Pb 吸附、解吸的影响

乔冬梅[23]等以砂壤土为供试样品,研究了 pH 值对重金属 Pb^{2+} 吸附特性的影响。发现不同 pH 条件下,土壤对 Pb^{2+} 的吸附量随初始质量体积比的增加而增大,吸附率的变化范围随 pH 值的增加而减小,土壤对 Pb^{2+} 吸附的 pH 值影响敏感范围为 $pH < 7$ 。王静[24]等人通过采用基于重金属形态分析的 Tessier 五步连续萃取法,开展了宁夏引黄灌区盐碱化土壤吸附-解吸 2 种典型重金属(Cd^{2+} 、 Pb^{2+})的研究。发现了不同 pH 值下土壤对 Pb^{2+} 的吸附量表现为随着 pH 值的升高,吸附量增加,但 $pH = 7$ 、 $pH = 9$ 条件下的吸附量呈下降趋势。在 $pH < 6$ 的范围内,土壤对 Pb^{2+} 的吸附量随 pH 的升高而增加;在 $6 < pH < 10$ 的范围内,土壤对 Pb^{2+} 的吸附量随 pH 升高呈波动状变化;约在 $pH = 10.0$ 时达最大值。这表明在不同 pH 条件下土壤

对 Pb^{2+} 的吸附主要是专性吸附，专性吸附的选择性随着 pH 值的增加而增加，这与乔冬梅等的研究结果一致。Sauvé [25] 等人以被铅污染的粉砂质粘土为供试样品，通过实验研究了在 3~8 的 pH 范围内调节土壤有机质含量对游离 Pb^{2+} 形态和溶解度的影响，发现 Pb^{2+} 的溶解度从 pH 3 到 6.5 呈线性降低，并且与土壤有机质无关；pH 从 6.5 到 8，较高的 pH 促进有机 Pb^{2+} 复合物的形成和溶解，这增加了 Pb^{2+} 溶解度，在该 pH 范围内，较高的有机质含量导致较高浓度的溶解和不稳定的 Pb。这是因为随着土壤 pH 的增加， H^+ 与 Pb^{2+} 竞争吸附位点的能力降低，数量减少，导致最初由 H^+ 占据的结合位点被释放。土壤中 Pb^{2+} 的交换量会增加， Pb^{2+} 的吸附能力和吸附能力会加强。杨小敏 [26] 等人发现在碱性条件下，铁锰氧化物多带负电荷，增加了对金属元素的吸附作用，使重金属迁移活性变弱，从而使其生物有效性降低。

江宏 [27] 等人通过使用单金属和二元金属系统研究了 Cd 和 Pb 在红壤土中的吸附 - 解吸行为，发现 pH < 3.0 时 Pb 的解析量达到最大值超过 50.0%；pH 在 3.0~5.0 之间逐渐下降，在 pH > 5.0 时沉淀和解吸趋于稳定。王静 [24] 等人也得到了类似的结论。这是因为在较低 pH 下，更多质子可用于与溶液中的金属离子竞争吸附位点。与高 pH 相比，在低 pH 下金属阳离子从氧化物表面解吸更可逆。此外，pH 值会影响表面电荷，提高 pH 值会增加土壤表面的负电荷，从而减少吸附金属的解吸附。

3.2. pH 值对 Pb 形态变化的影响

pH 的变化会引起土壤电荷特性，吸附解吸，沉淀溶解和配位平衡的变化，这会影响到不同形态重金属含量的变化 [28]。Villaverde [29] 等人发现在土壤弱酸性至弱碱性范围内，Pb 在土壤中主要是残渣态和铁锰氧化态等稳定形态，离子交换态含量很少，对生态系统危害性很小；而当土壤 pH 值 < 7 时，离子交换态 Pb 值占总量的比例会增加，这是由于专性吸附的 Pb 开始解吸造成的。王静 [24] 等人也发现 pH 值影响着土壤溶液中元素的形态，Pb 的有机结合态含量随着 pH 的升高而减小，Pb 可交换态和碳酸盐结合态含量都随着 pH 的升高而增大，Fe/Mn 氧化物结合态和残渣结合态在试验选择的 pH 范围内，受 pH 变化的影响不明显，处于较稳定状态。此外，pH 值可以改变无机碳含量，影响碳酸盐的形成和溶解，因此碳酸盐结合重金属中铅的含量与 pH 和碳酸盐含量成正比 [30]。随着土壤 pH 的升高，重金属铅的铁锰氧化态逐渐增加，原因可能是土壤氧化铁锰胶体为两性胶体 [31]。

3.3. pH 对 Pb 生物活性的影响

Pb 在土壤中的生物有效性和毒性主要取决于自由离子的活性 [32]。对于 Pb 而言，增加土壤的 pH 值，土壤胶体的负电荷会增加， H^+ 的竞争能力会减弱。因此 Pb 离子更容易水解，并且水解产物的亲和力大于 Pb 离子的亲和力，从而结合成更强的难溶性氢氧化物或碳酸盐，磷酸盐 [33]。当土壤 pH < 7 时，土壤中固定的铅尤其是 PbCO_3 容易释放，导致土壤中水溶性铅含量也增加，促进了铅在土壤中的迁移。同时，土壤 pH 值的升高降低了铅的溶解度和流动性，影响了植物对铅的吸收 [34]。此外，土壤 pH 值还可以通过影响土壤微生物的活动来影响铅离子向植物的迁移 [35]。微生物通过自身组分（如几丁质、菌根外菌丝等）吸附重金属元素，并通过其所分泌的有机酸或其他物质使重金属活化，增加植物根部微生物浓度，最终将重金属转运到植物体内或吸附于根际，降低重金属流动性 [36]。

4. 结论及展望

本文主要阐述了 Pb 的生物有效性以及土壤 pH 对 Pb 形态及生物有效性的影响，总而言之，pH 对重金属铅活动性和有效性的作用有：1) 改变土壤溶液中铅的形态，增加铅的溶解度。2) 当 pH 为中性或碱性时，铅与增加的可溶性有机物形成络合物，从而增加溶解度。3) 影响土壤固体的铅阳离子交换量。4) 影响土壤金属铅的生物效应，土壤酸性增强会提高土壤 Pb 的生物有效性。

目前, 铅已成为影响食品安全和人类健康的重要污染物之一, 国内外众多学者致力于作物 Pb 的积累控制的研究。近年来影响 Pb 的生物有效性的研究取得了较大的成就, 尤其是土壤理化性质的影响的研究较早、较成熟, 得到了普遍的认同。目前, 关于土壤 pH 对 Pb 生物有效性的研究主要集中在 pH 对 Pb 的含量、形态及吸附性能方面的影响, 仍有一些问题需要深入研究。如土壤 pH 变化对 Pb 形态转化过程及转化量的大小只进行了定性描述, 具体的转化量预测应建立 pH 与土壤吸附重金属 Pb 的量化模型; 此外, 要进行深入研究需要与其他学科的交叉与结合, 有必要结合生物化学、生物分子等领域的方法和手段, 以取得突破性进展。

参考文献

- [1] 肖楚, 李礼, 查忠勇. 铅污染土壤的修复技术研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2012, 29(3): 99-104.
- [2] 张丽君. 彭州市土壤污染防治技术的研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 四川师范大学, 2010.
- [3] 程新伟. 土壤铅污染研究进展[J]. 地下水, 2011, 33(1): 65-68.
- [4] Du, Y.J., Wei, M.L., Reddy, K.R., *et al.* (2014) Effect of Acid Rain pH on Leaching Behavior of Cement Stabilized Lead-Contaminated Soil. *Journal of Hazardous Materials*, **271**, 131-140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.002>
- [5] Harrison, R.M. and Lsxn, D.P. (1981) Lead Pollution—Cause and Control. Chapman and Hall Ltd., London.
- [6] 金忠民. 植物组合技术修复铅、镉污染土壤的研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013.
- [7] Harvey, P.J., Handley, H.K. and Taylor, M.P. (2016) Widespread Copper and Lead Contamination of Household Drinking Water, New South Wales, Australia. *Environmental Research*, **151**, 275. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.07.041>
- [8] 袁园. 理化性质对土壤-农作物系统重金属生物有效性影响研究进展[J]. 地球科学前沿, 2014, 4(4): 214-223.
- [9] Tai, Y., McBride, M.B. and Li, Z. (2013) Evaluating Specificity of Sequential Extraction for Chemical Forms of Lead in Artificially-Contaminated and Field-Contaminated Soils. *Talanta*, **107**, 183-188. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.008>
- [10] 王海波. 荷花在硝酸铅环境下的生理变化及对铅吸收效应的研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 河南农业大学, 2009.
- [11] 吴利军. 梯度扩散薄膜技术(DGT)应用于土壤重金属有效态测定的分析研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2017.
- [12] 颜世红, 吴春发, 胡友彪, 等. 典型土壤中有效态镉 CaCl₂ 提取条件优化研究[J]. 中国农学通报, 2013, 29(9): 99-104.
- [13] 石汝杰, 陆引罡, 丁美丽. 植物根际土壤中铅形态与土壤酶活性的关系[J]. 山地农业生物学报, 2005, 24(3): 225-229.
- [14] Li, J., Li, K., Cave, M., *et al.* (2015) Lead Bioaccessibility in 12 Contaminated Soils from China: Correlation to Lead Relative Bioavailability and Lead in Different Fractions. *Journal of Hazardous Materials*, **295**, 55-62. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.061>
- [15] Zhang, K.J., Wei, Y.C. and Xu, Y.N. (2014) Analysis of Bioavailability and Affecting Factors of Heavy Metals in the Soils over Xiaqingling Gold Mining Region. *Geological Bulletin of China*, **33**, 1182-1187.
- [16] Guo, X., Wei, Z., Penn, C.J., *et al.* (2013) Effect of Soil Washing and Liming on Bioavailability of Heavy Metals in Acid Contaminated Soil. *Soil Science Society of America Journal*, **77**, 432. <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0371>
- [17] Morel, J.L. (1997) Assessment of Phytoavailability of Trace Elements in Soils. *Analisis*, **25**, 70-72.
- [18] Zhang, J., Li, H., Zhou, Y., *et al.* (2018) Bioavailability and Soil-to-Crop Transfer of Heavy Metals in Farmland Soils: A Case Study in the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution*, **235**, 710-719. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.106>
- [19] Adamo, P., Iavazzo, P., Albanese, S., *et al.* (2014) Bioavailability and Soil-to-Plant Transfer Factors as Indicators of Potentially Toxic Element Contamination in Agricultural Soils. *Science of the Total Environment*, **500-501**, 11-22. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.085>
- [20] Hu, Y., Liu, X., Bai, J., *et al.* (2013) Assessing Heavy Metal Pollution in the Surface Soils of a Region That Had Undergone Three Decades of Intense Industrialization and Urbanization. *Environmental Science & Pollution Research*

- International*, **20**, 6150-6159. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1668-z>
- [21] Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analyst Chemistry*, **51**, 844-851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- [22] Zheng, S.Y., et al. (2006) Effects of Dissolved Organic Matter and pH on Toxicity and Bioavailability of Lead. *Journal of Agro-Environment Science*, **25**, 1413-1418.
- [23] 乔冬梅, 庞鸿宾, 齐学斌, 等. pH 值对重金属 Pb~(2+)吸附特性的影响[J]. 灌溉排水学报, 2010, 29(6): 23-28.
- [24] 王静, 肖国举, 毕江涛, 等. pH 对宁夏引黄灌区盐碱化土壤重金属吸附-解吸过程的影响[J]. 生态环境学报, 2017, 26(10): 1782-1787.
- [25] Sauvé, S., McBride, M. and Hendershot, W. (1998) Soil Solution Speciation of Lead (II): Effects of Organic Matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, **62**, 618-621. <https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200030010x>
- [26] 杨小敏, 简红忠, 何文, 等. 土壤中重金属生物有效性研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(8): 103-106.
- [27] Jiang, H., Li, T., Han, X., et al. (2012) Effects of pH and Low Molecular Weight Organic Acids on Competitive Adsorption and Desorption of Cadmium and Lead in Paddy Soils. *Environmental Monitoring & Assessment*, **184**, 6325-6335. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2422-y>
- [28] 殷丽萍, 张博, 李昂, 等. 土壤酸碱度对重金属在土壤中行为的影响[J]. 辽宁化工, 2014(7): 865-867.
- [29] 余涛, 杨忠芳, 唐金荣, 等. 湖南洞庭湖区土壤酸化及其对土壤质量的影响[J]. 地学前缘, 2006, 13(1): 98-104.
- [30] 毛竹, 王浩. 土壤重金属形态分布特性及其影响因素[J]. 科技资讯, 2013(8): 163-164.
曹勤英, 黄志宏. 污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展[J]. 生态科学, 2017, 36(6): 222-232.
- [31] Noh, Y.D., Kim, K.R., Kim, W.I., et al. (2015) Effect of Soil Chemical Properties on Phytoavailability of Arsenic, Cadmium and Lead in Medicinal Plant Fields. *Journal of Agriculture & Life Science*, **49**, 267-277. <https://doi.org/10.14397/jals.2015.49.5.267>
- [32] Olajire, A.A., Ayodele, E.T., Oyedirdan, G.O., et al. (2003) Levels and Speciation of Heavy Metals in Soils of Industrial Southern Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, **85**, 135-155. <https://doi.org/10.1023/A:1023613418727>
- [33] Appel, C. and Ma, L. (2002) Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils. *Journal of Environmental Quality*, **31**, 581-589. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.5810>
- [34] Klitzke, S. and Lang, F. (2009) Mobilization of Soluble and Dispersible Lead, Arsenic, and Antimony in a Polluted, Organic-Rich Soil—Effects of pH Increase and Counterion Valency. *Journal of Environmental Quality*, **38**, 933-939. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0239>
- [35] 赵云杰, 马智杰, 张晓霞, 等. 土壤-植物系统中重金属迁移性的影响因素及其生物有效性评价方法[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2015, 13(3): 177-183.
- [36] 何小燕, 周国英. 植物-微生物联合修复重金属污染土壤研究[J]. 湖南林业科技, 2004(5): 28-29.