

污染源附近农田土壤中铅 镉 铬 砷的分布特征和生物有效性研究

赵兴敏^{1,2}, 董德明¹, 花修艺¹, 董硕飞³, 陈瑜¹

(1. 吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130012 2. 吉林农业大学资源与环境学院, 吉林 长春 130118 3. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘要 对中国东北污染源附近农田土壤中铅、镉、铬和砷化学形态分析的基础上进行了重金属的生物有效性评价, 结果表明, 重金属主要累积在农田表层 0~20 cm 的土壤中, 表层土壤中有一种或两种重金属的总量分别超过国家土壤环境质量相应的标准值。所研究土壤中, 铅、铬和砷以残渣态为主, 其中残渣态铅占 52.9%~80.1%, 铬占 81.0%~90.5%, 砷占 42.1%~82.9%。镉以有机结合态占优势, 相对含量为 19.5%~57%。铅、镉、铬和砷可交换态的相对含量均较低(0.02%~3.67%)。3 种土壤中, 重金属生物有效性的大小顺序均为镉>砷>铅>铬, 迁移能力的大小顺序为镉≥砷>铅≥铬, 镉的生物有效性和迁移能力都是最大的, 说明镉的生物有效性最高, 应给予更多的关注。

关键词 土壤; 重金属; 化学形态; 生物有效性; 植物修复

中图分类号 X833 文献标志码 A 文章编号: 1672-2043(2009)08-1573-05

Distribution Characters and Bioactivity of Lead, Cadmium, Chromium and Arsenic in Farmland Soils Near Pollution Sources

ZHAO Xing-min^{1,2}, DONG De-ming¹, HUA Xiu-yi¹, DONG Shuo-fei³, CHEN-Yu¹

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 3. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Chemical speciation of heavy metals (Pb, Cd, Cr and As) in three farmland soils near pollutant sources in northeast China were analyzed in this study. On the basis of analysis of the chemical speciation, bioactivity and phytoremediation about heavy metals in soils were evaluated and discussed, respectively. The result showed that heavy metal mainly accumulated in subsoil (0~20 cm), and the contents of heavy metals in subsoil in individual region had surpassed different level of standard values "Soil environment quality standard". The majorities of Pb, Cr and Cd were found to be in residual fraction, with the relative concentrations being 52.9%~80.1%, 81.0%~90.5% and 42.1%~82.9%, respectively. Cd existed mainly in the organic phase and the relative concentration ranged from 19.5% to 57.0%. There was a little amount of exchangeable Pb, Cd, Cr and As (0.02%~3.67%). The bioavailability and mobility of heavy metals in the three soils followed Cd > As > Pb > Cr, and Cd ≥ As > Pb ≥ Cr. The highest proportions of bioavailability and mobility of Cd were found among all metals in the three soils, which indicated that cadmium was the most active, and it should be paid more attention to.

Keywords soil; heavy metal; chemical speciation; bioactivity; phytoremediation

多年来, 工业三废的排放、城市生活垃圾、污泥及含重金属农药、化肥的不合理使用, 使土壤受到了污染, 其中, 重金属污染已经成为严峻的环境问题之一。在环境污染研究中, 重金属多指汞、镉、铅、铬以及类

金属砷等生物毒性显著的化学元素。土壤重金属污染可以影响农作物的产量和质量, 并可通过食物链危害人类的健康^[1]。土壤中重金属元素的迁移、转化及其对植物的影响程度, 除了与重金属的总量相关外, 还与重金属元素在土壤中的化学形态有着很大的关系^[2]。已有化学形态分析方法中, Tessier 连续提取法^[3]被广泛地运用在环境科学和土壤学的研究中, 该方法按照生物有效性的大小, 将土壤中重金属分为 5 种不同的化学形态: 可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁

收稿日期 2008-12-27

基金项目 国家重点基础研究发展计划 973 项目(2004CB418505)

作者简介 赵兴敏(1980—)女, 博士研究生, 讲师, 主要从事环境污染控制化学和生态毒理学研究。E-mail zhaoxingmin@email.jlu.edu.cn

通讯作者 董德明 E-mail dmdong@mail.jlu.edu.cn

金属氧化物结合态(F_3)、有机结合态(F_4)和残渣态(F_5)不同化学形态的重金属,其生理活性和毒性水平均有一定的差异。研究表明,植物中重金属的浓度与土壤中交换态和碳酸盐结合态重金属的含量有显著的相关性^[4]。

中国东北地区一直是我国重要的粮食生产基地,但是某些地区由于过去长期的污水灌溉和污泥施用等,使得农田土壤受到了不同程度的重金属污染。本文采用 Tessier 连续萃取法^[3]分析 3 个污染源附近农田土壤中重金属铅、镉、铬和砷的化学形态,探讨重金属在土壤中的生物有效性和植物修复技术,对于深入了解该区域农田土壤中重金属的环境行为,准确评价其对农作物的影响,具有重要指导作用。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集和基本性质的测定

实验所用土壤样品分别采自工业废弃物铬渣堆及两条受污染河流附近的农田,采样点编号分别记为 A、B、C,分别位于 E 123°29'352", N 42°04'001"; E 125°05'839", N 43°53'503"; E 123°4'35", N 41°38'05"。分别采集 0~20、20~40、40~60 cm 的土壤样品,带回实验室充分风干、研磨后,过 100 目尼龙筛备用。土壤的基本物理化学性质见表 1。

1.2 土壤中重金属的总量测定和形态分析方法

准确称取 0.500 0 g 土壤样品,置于 100 mL 烧杯中,用几滴水润湿后,加入 15 mL HNO₃,在电热板上加热蒸至近粘稠状后,加入 5 mL HClO₄,加盖加热至白烟冒尽,土壤分解物呈灰白色。用稀 HNO₃ 溶液冲洗烧杯内壁,温热溶解残渣,冷却后,定容到 50 mL。采用 Tessier 五步连续萃取法^[5]萃取土壤中不同形态的重金属。用 AA700 原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司,配石墨炉装置和 FIAS100 流动注射氢化发生装置)石

表 1 供试土壤的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soils used in this experiment

Soil depth/cm	Number	pH	TOC/ %	BD/ g·cm ⁻³	EC/ μS·cm ⁻¹	CEC/ mol·g ⁻¹	Sand/ %	Silt/ %	Clay/ %
0~20	A1	7.07	14.300	1.346	28	157.06	18	58	24
20~40	A2	7.21	6.940	1.336	42	160.00	26	52	22
40~60	A3	7.20	5.235	1.326	51	137.24	38	45	17
0~20	B1	8.22	9.826	1.668	88	157.99	16	61	23
20~40	B2	8.37	8.904	1.503	102	153.24	21	59	20
40~60	B3	8.16	10.740	1.412	128	164.83	35	48	17
0~20	C1	7.02	10.74	1.531	105	135.49	23	51	26
20~40	C2	6.95	9.077	1.583	75	119.65	31	48	21
40~60	C3	6.99	1.563	1.594	77	100.55	41	41	18

墨炉法测定萃取液中铅、镉和铬的含量,用流动注射氢化发生-原子吸收分光光度法测定砷的含量。

1.3 土壤中重金属的生物有效性评价

土壤中重金属的生物有效性用系数 K 描述^[5]:

$$K = \frac{\text{可交换态} + \text{碳酸盐结合态}}{\text{各形态含量的加和}} = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5}$$

土壤中重金属的迁移能力用迁移系数 M 描述^[6]:

$$M = \frac{\text{可交换态}}{\text{各形态含量的加和}} = \frac{F_1}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5}$$

式中 F_1 、 F_2 、 F_3 、 F_4 和 F_5 分别为土壤中重金属的 5 种形态的含量。

2 结果与讨论

2.1 土壤中铅、镉、铬和砷的总量

图 1 表示的是 3 种土壤中铅、镉、铬和砷的总量分布情况。土壤环境背景值和土壤环境质量标准列于表 2。由图 1 可以看出,表层土壤中重金属的含量均较高,随着土层的加深,土壤中重金属的含量有所降低(个别点位除外)。由于土壤对重金属具有一定的吸

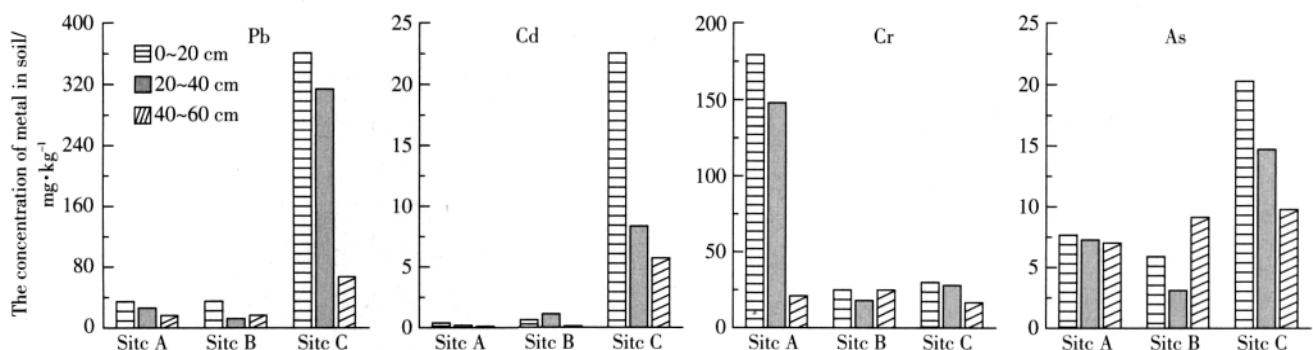


图 1 不同深度土壤中重金属的总量随深度的变化情况

Figure 1 Total content of Pb, Cd, Cr and As in soils at different depth

附能力，且各采样点表层土壤的粘粒含量均较高，因而重金属易在表层土壤中大量蓄积。C1、C2 中铅的含量(360.9、314 mg·kg⁻¹)显著高于其他土壤中铅的含量，且与表 2 中的土壤环境质量标准值对照可以发现，C1、C2 中铅的含量已经超过了二级标准值。各采样点表层土中镉含量均较高，A1 中镉含量(0.393 mg·kg⁻¹)超出了一级标准值，A2、A3 中镉未超标，B1、B2 中镉含量也超过了二级标准值，而 C 采样点 0~60 cm 土壤中镉含量均超出了三级标准值。A1、A2 中的铬含量(179.2、148 mg·kg⁻¹)超过土壤环境质量一级标准值。对于砷而言，只有 C1 中的含量(20.29 mg·kg⁻¹)超出了土壤环境质量一级标准值，其他均未超标。

与表 2 中的土壤环境背景值对照发现，A 点和 C 点 0~60 cm 土壤以及 B 点 0~20 cm 土壤中铅和镉的含量均超过背景值，且 C 点土壤中铅和镉的含量很明显超出背景值。A 点 0~40 cm 土壤中的铬含量以及 A 点和 C 点 0~60 cm 土壤中的砷含量也超出了当地

土壤中该元素的背景值。这说明上述土壤中某些重金属含量较高是由外源污染引起的。在距离 A 采样点约 200 m 处为一个 30 万 t 左右的铬渣堆，采样点与储存铬渣浸出液的污水池距离为 20 m 左右，土壤受到铬渣浸出液的影响较大，因此 A 采样点表层土壤中铬的含量较高。C 采样点位于市郊农灌区，该灌区有 30 多年的污灌史，虽然现在已经停止污灌，但是大部分土壤重金属污染程度已经很严重，尤其是镉污染^[7]。而 B 采样点受污染河流的影响程度较小，因此重金属的含量基本未超标。

2.2 土壤中铅、镉、铬和砷的化学形态

图 2 为铅、镉、铬和砷在不同土壤中的形态分布情况。由图 2 可以看出，每种重金属在 3 种土壤中的形态分布规律基本相同，且重金属的形态分布随土壤深度的变化也不大。在重金属的 5 种形态中，可交换态的金属元素是靠扩散作用和外层络合作用非专性地吸附在土壤胶体表面的，很容易通过离子交换从土壤中萃取出来^[8]。所研究土壤中铅、镉、铬和砷可交换态的相对含量均较低(0.02%~3.67%)，但是对于重金属总量较高的土壤，交换态重金属的绝对含量也较高，其对环境的影响也应加以重视。

碳酸盐结合态通常指与碳酸盐共沉淀存在的那部分重金属，土壤 pH 值较低时，容易发生迁移转化^[8]。比较而言，4 种重金属中镉的碳酸盐结合态相对含量较高(4.05%~17.9%)，其他 3 种重金属碳酸盐结合态的相对含量较低(0.36%~14.2%)。

铁锰氧化物结合态是重金属与铁锰氧化物结合

表 2 土壤环境质量标准值(mg·kg⁻¹)

Table 2 The values of soil environmental quality standard and soil environment background

Element	Soil environmental quality standard/mg·kg ^{-1a}			Background value/mg·kg ^{-1b}
	First level	Second level	Third level	
Pb	≤35	≤300	≤500	21.60
Cd	≤0.20	≤0.60	≤1.00	0.112
Cr	≤90	≤200	≤300	53.40
As	≤15	≤30	≤40	9.22

注 a. Soil environmental quality standard (No. GB156198—1995);
b. 《Environment Background value Handbook》by Li Jian, et al, 1989.

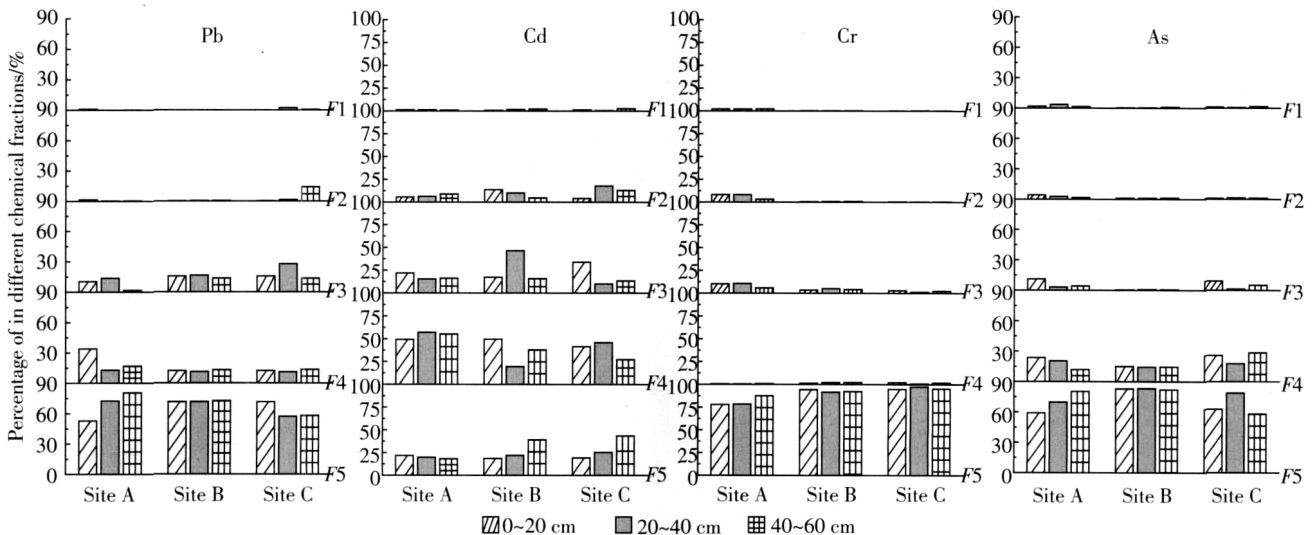


图 2 不同深度土壤中 4 种重金属(Pb, Cd, Cr and As)的形态分布情况

Figure 2 Speciation distribution of Pb, Cd, Cr and As in soils at different depth

包裹于铁锰结核表面,或者本身就成为氢氧化物沉淀的部分。这部分重金属是较强的离子键结合的化学形态,当环境中的氧化还原电位降低或缺氧时,可能造成二次污染^[8]。铅和镉的铁锰氧化物结合态相对含量(平均20%)较铬和砷的高(平均3.2%),这是因为铁锰氧化物具有较大的比表面积,可与Pb²⁺和Cd²⁺形成较强的离子键,对铅和镉有很强的专性吸附能力^[9]。

有机结合态为与有机质结合的重金属,当有机质分解时会逐渐释放^[8]。镉以有机结合态占优势,相对含量占19.5%~57%(平均为43%)。4种重金属有机结合态相对含量的大小顺序依次为镉>砷>铅>铬。

残渣态金属一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,性质稳定,正常条件下不易被释放,故在整个土壤生态系统中对食物链的影响较小^[8]。铅以残渣态为主,占52.9%~80.1%。镉的残渣态相对含量则较低,平均为25.0%。3种土壤中铬和砷的残渣态含量均较高,土壤中大部分铬与矿物牢固结合,在腐殖质层中80%~90%的铬为残渣态^[10]。本研究中B、C点位各层土壤及A3土壤中铬的残渣态所占比例均在90%左右,而A1、A2土壤中残渣态铬所占比例为80%左右,较其他土壤的低。此外土壤中有42.1%~82.9%(平均比例为71%)的砷以残渣态形式存在,与

土壤自然背景值比较,砷的总量并不高,说明砷主要来源于地壳岩石的风化,因此大部分存在于土壤中的硅酸盐、原生和次生矿物等晶格中^[8]。

2.3 土壤中铅、镉、铬和砷的生物有效性

铅、镉、铬和砷的生物有效性以及迁移性分别如图3和图4所示。由图3可以看出,4种重金属中,镉的生物有效性最高,K值高达0.19,铬的生物有效性最低,K值仅为0.003~0.013。总体而言,4种重金属生物有效性的大小顺序为镉>砷>铅>铬(C点中铅的生物有效性除外)。镉在土壤中具有有限向下移动的能力,即在表土层中长期保留的性质,具有较高的有效性^[11],植物很容易吸收这部分形态的重金属。

土壤中重金属的迁移系数,反映出不同重金属的迁移能力。由图4可以看出,4种重金属中镉和砷的迁移能力相当,镉的迁移系数M为0.007~0.027,砷的迁移系数M为0.004~0.037。而铅和铬的迁移能力则较小,铅的迁移系数M为0.0002~0.023,铬的迁移系数M为0.001~0.004。

同一采样点不同深度,以及不同采样点相同深度土壤中每种重金属的生物有效性和迁移能力均具有一定的差异,这可能是因为土壤的理化性质和土壤的污染程度等对重金属在土壤中的生物有效性和迁移

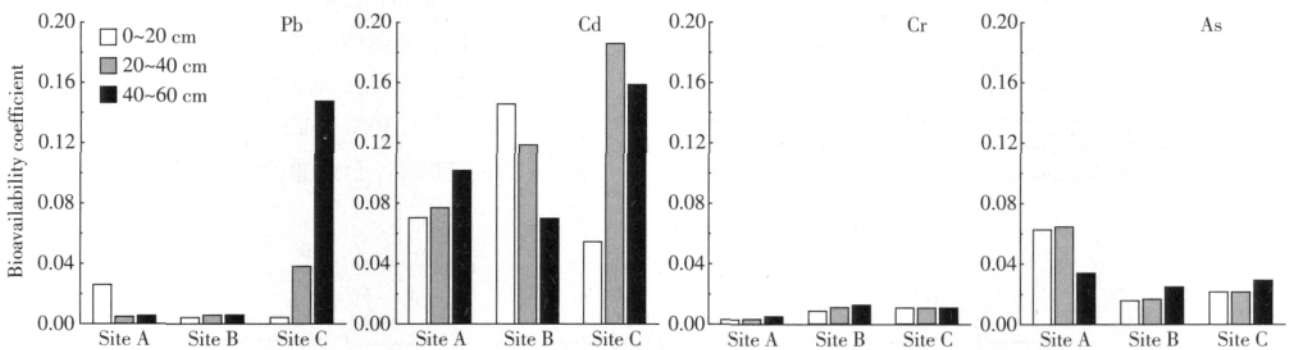


图3 土壤中铅、镉、铬和砷的生物有效性
Figure 3 Bioavailability characteristic of Pb, Cd, Cr and As in soils

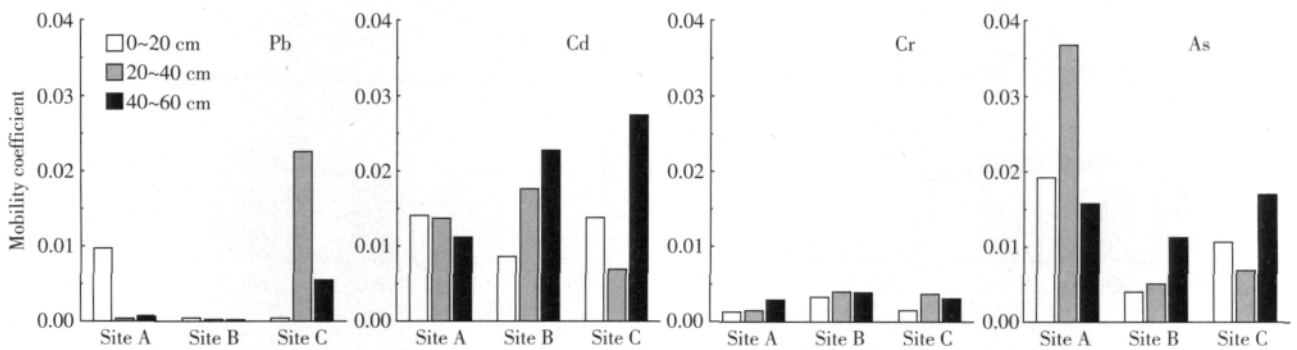


图4 土壤中铅、镉、铬和砷的迁移性
Figure 4 Mobility characteristic of Pb, Cd, Cr and As in soils

能力具有一定的影响。铅、镉、铬和砷4种重金属中,镉的生物有效性是最大的,而且土壤环境因素(如pH、氧化还原电位及共存离子等)对镉的形态分布、迁移转化和生物毒性均有很大的影响,镉又是骨痛病的致病因素,因此应该对镉给予特别关注,严格控制它在土壤中的含量。

自然环境中污染的发生常常是多组分的,多组分复合污染时在不同浓度范围内可能存在重金属的生物有效性被放大或者缩小,毒性上表现为协同效应或拮抗效应。如As+Cd复合污染对浮萍叶绿素的毒性增强,表现为协同作用,加强了对浮萍叶细胞的伤害^[12]。因此,对于某种重金属含量超标的土壤,即使这种重金属在土壤中的生物有效性较小,但是由于复合污染的作用,此种重金属对于农作物的危害可能被增大,对安全生产具有不利的影响。

2.4 重金属污染农田植物修复的可行性

在农业生产中,重金属污染不仅使土壤肥力下降,而且会使农产品质量不符合安全食用的要求,危害人畜健康。本研究的4种重金属中,镉的生物有效性最高,且镉在C点土壤中的总量也很高,属于超3类土壤,因而C点周围的农田已经不能满足农业生产的要求,应选择一些镉超累积植物对其进行修复后再使用。在土壤重金属修复中,植物修复是目前应用最广泛、效果最好的一种技术。研究表明,在众多植物中,苜蓿和龙葵是两种吸收镉很强的经济作物,天然污染土壤条件下,苜蓿和龙葵在生长周期内富集的镉含量为土壤中的4~5倍^[13-14],满足植物修复技术应达到的提取效率,因此苜蓿和龙葵可以用于C点土壤中镉的修复。

3 结论

中国东北地区污染源附近农田土壤中铅、镉、铬和砷4种重金属主要累积在表层0~20 cm的土壤中。其中,铬渣堆附近农田土壤中铬含量较高,污灌区附近农田土壤中铅和铬含量较高,3种农田土壤中砷的含量均不高。3种土壤中铅、铬和砷均以残渣态为主,镉则以有机结合态占优势,铅、镉、铬和砷可交换态的相对含量均较低。重金属生物有效性的大小顺序为镉>砷>铅>铬,迁移能力的大小顺序为镉≥砷>铅≥铬,镉的生物有效性和迁移能力都是最大的,而铬的生物有效性和迁移能力则最小。对于镉含量超过土壤环境质量三类标准的土壤C,建议应对其种植一些镉超累积植物,如苜蓿、龙葵进行修复合格后再使用。

参考文献:

- [1] 王慎强, 陈怀满, 司友斌. 我国土壤环境保护研究的回顾与展望[J]. 土壤, 1999(5): 255-260.
WANG Shen-qiang, CHEN Huai-man, SI You-bin. Review and forecast of soil environment protection research in China[J]. *Soil*, 1999(5): 255-260.
- [2] Richard J R, Martin A A S. Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2006, 64: 59-113.
- [3] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51: 844-851.
- [4] Gerhardt A. Review of impact of heavy-metals on stream invertebrates with special emphasis on acid conditions[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1993, 66: 289-314.
- [5] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals[M]. 2nd Edn. Springer, New York 2001: 61-90.
- [6] Maiz I, Arambarri I, Garcia R, et al. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis[J]. *Environ Pollut*, 2000, 110: 3-9.
- [7] 铁梅, 张朝红, 邢志刚, 等. 工业污染土壤中Cd的分布特征及化学形态分析[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(3): 67-69.
TIE Mei, ZHANG Chao-hong, XING Zhi-gang, et al. Characteristics of cadmium distribution and chemical speciation in industrial polluted soil[J]. *Environmental Science and Management*, 2006, 31(3): 67-69.
- [8] 王云, 魏复盛, 杨国志, 等. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 92-93.
WANG Yun, WEI Fu-sheng, YANG Guo-zhi, et al. Soil environment element chemistry[M]. Beijing: Environmental Science of China Press, 1995: 92-93.
- [9] Urasa I T, Macha S F. Speciation of heavy metals in soils, sediments, and sludge using DC-plasma atomic emission spectrometry coupled with ion chromatograph[J]. *Intern J Environ Anal Chem*, 1996, 64(2): 83-95.
- [10] He G H, Gao L C. Studies on solubilization and transformation of species Cu, Pb, Zn and Cr in stimulant acid rain[J]. *Chin Chem Lett*, 1994(5): 93-94.
- [11] Kuo S. Cd buffering capacity and accumulation in Swiss chard in some sludge-amended soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1990, 54: 86-91.
- [12] 钱湛, 孙健, 铁柏清, 等. 铜、镉、砷单一及其复合污染对浮萍的毒性效应[J]. 中国生态农业学报, 2006, 14(3): 135-137.
QIAN Zhan, SUN Jian, TIE Bai-qing, et al. The toxic effect of Cu, Cd, As and their compound pollution on the duckweed[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2006, 14(3): 135-137.
- [13] 代剑平, 揭雨成, 冷 鹃, 等. 镉污染环境中镉在苜蓿植株各部分分布规律的研究[J]. 中国麻业科学, 2003, 5(6): 279-282.
DAI Jian-ping, JIE Yu-cheng, LENG Juan, et al. Study on the cadmium distributing regulation in different parts of plant of different ramie germplasm[J]. *Plant Fiber Sciences in China*, 2003, 5(6): 279-282.
- [14] 魏树和, 周启星, 王 新, 等. 一种新发现的镉超累积植物龙葵 (*Solanum nigrum* L.) [J]. 科学通报, 2004, 49: 2568-2573.
WEI Shu-he, ZHOU Qi-xing, WANG Xin, et al. *Solanum nigrum* L., a promising plant for phytoremediation of Cu-polluted soil[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49: 2568-2573.