

北京市农田土壤重金属的化学形态 及其对生态系统的潜在危害^①

丛源^{1,2}, 陈岳龙^{1*}, 杨忠芳¹, 侯青叶¹, 胡省英³, 郭莉³

(1 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2 中国地质大学(北京)北京市国土资源信息开发研究重点实验室, 北京 100083; 3 北京市地质勘查技术院, 北京 102218)

摘要: 选取北京市农田 96 件土壤样品, 采用分级提取试验方法研究土壤中重金属元素 Cd、Hg、Pb、As 的化学形态。结果表明, Cd、Hg、Pb、As 的含量远低于国家土壤环境质量二级标准 (GB15618-1995); As、Hg、Pb 主要以残渣态形式存在, Cd 主要以离子交换态存在; As、Pb 各形态的变异系数差异相对较小, Hg、Cd 各形态的变异系数差异较大; 元素总量和土壤有机质含量是影响元素地球化学形态的主要因素; Cd 的迁移能力较强, 容易被植物吸收, 对土壤生态系统的潜在危害性较大。

关键词: 重金属; 化学形态; 影响因素

中图分类号: X825

工业的发展、环境的污染, 引发了一系列的生态问题^[1-3], 目前, 土壤重金属污染已成为全球关注的生态环境问题^[4-6]。研究表明, 重金属在土壤环境中的迁移除了与土壤的理化性质、元素的含量有关外, 与元素的存在方式也密切相关^[7-12]。由于重金属在土壤中一般不易随水淋失, 不能被微生物分解, 所以常常在土壤中累积, 甚至有的可以转化成毒性更强的化合物, 通过食物链在人体内蓄积, 严重危害人体健康。

本文采用分级提取法对重金属元素 Cd、Hg、Pb、As 的地球化学形态进行探讨, 查明重金属元素的赋存状态、影响因素及对环境的潜在危害, 对进一步了解土壤中重金属元素的地球化学行为, 保证粮食品质安全生产具有重要的指导意义。

1 材料和方法

1.1 样品的采集和处理

2006 年采集研究区内有代表性的大面积种植的小麦、玉米根系土共 96 件 (图 1), 样品的采集严格按照中国地质调查局多目标地球化学调查规范要求^[13]采用四分法取样, 样品经风干、研磨过 20 目筛后备用。

1.2 样品的分析

1979 年, Tessier 首先提出连续提取法用于重金属的形态分析, 随后六步提取法、BCR 多级形态分类法等相继被提出和应用^[14-17]。根据生态地球化学评价工

作的要求及目前常用的顺序提取方案, 本研究将元素分为 7 种形态, 即: 以水为提取剂提取水溶态; 以氯化镁为提取剂提取离子交换态; 以醋酸-醋酸钠为提取剂提取碳酸盐结合态; 以焦磷酸钠为提取剂提取弱有机 (腐殖酸) 结合态; 以盐酸羟胺为提取剂提取铁锰结合态; 以过氧化氢为提取剂提取强有机结合态; 以氢氟酸提取残渣态。

提取液由石墨炉原子吸收光谱仪测定, 测试的项目包括 Cd、Hg、Pb、As 元素, 元素的全量采用分析国家一级标准物质进行质量监控。数据质量分析满足中国地质调查局生态地球化学评价样品分析指南^[18], 合格率要求达到 100%。

2 结果与讨论

2.1 重金属元素各形态含量及分布特征

农作物根系土中重金属元素各形态含量及分布 (表 1) 表明, As、Hg、Pb、Cd 的总量远低于土壤环境质量标准 (GB15618-1995) 碱性土壤的二级标准中的推荐值。As 在根系土壤中主要以残渣态形式存在, 平均值为 4.89 $\mu\text{g/g}$, 可占到总量的 64.07%, 其次是铁锰氧化态和有机结合态; 腐殖酸态和各形态 As 含量的变异系数差异较小, 属于中等变异。Hg 在根系土壤中也要以残渣态形式存在, 平均值为 141.03 $\mu\text{g/kg}$, 占总量的 57.81%, 其次为腐殖酸态和铁锰氧化态; 其各

①基金项目: 中国地质调查局《北京市平原区农田生态系统区域生态地球化学评价》(13100) 项目资助。

* 通讯作者 (chyuelong@163.com)

作者简介: 丛源 (1980—), 女, 山东招远人, 博士研究生, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: congyuan97@sohu.com

表 1 土壤中重金属元素各形态含量
Table 1 Form contents of heavy metals in soils

元素	总量	形态	最小值	最大值	平均值	中数	标准差	变异系数 (%)	百分比* (%)
As	9.1	水溶态	0.05	0.40	0.18	0.17	0.08	41.81	2.39
		离子交换态	0.02	0.26	0.11	0.11	0.05	40.89	1.48
		碳酸盐态	0.07	0.63	0.24	0.23	0.10	41.50	3.12
		铁锰氧化态	0.75	2.61	1.42	1.39	0.35	24.48	18.89
		有机结合态	0.41	1.60	0.89	0.86	0.25	28.28	11.84
		腐殖酸态	0.02	0.20	0.05	0.05	0.02	47.42	0.67
		残渣态	2.22	8.44	4.89	4.83	1.13	23.15	64.07
Hg	226	水溶态	0.55	5.42	1.66	1.40	0.93	56.22	2.11
		离子交换态	0.56	1.74	0.98	0.96	0.16	16.70	1.62
		碳酸盐态	0.39	1.33	0.90	0.92	0.13	14.98	1.47
		铁锰氧化态	4.70	81.90	12.73	9.35	10.24	80.42	13.84
		有机结合态	0.58	3.98	1.00	0.97	0.31	31.16	1.61
		腐殖酸态	2.52	195.09	32.92	14.17	40.19	122.08	22.75
		残渣态	5.99	1421.83	141.03	47.10	240.19	170.31	57.81
Cd	0.217	水溶态	0.002	0.020	0.003	0.002	0.710	70.99	1.59
		离子交换态	0.005	0.412	0.052	0.038	1.013	101.33	23.55
		碳酸盐态	0.005	0.167	0.036	0.027	0.825	82.47	17.17
		铁锰氧化态	0.005	0.263	0.036	0.027	1.047	104.72	16.33
		有机结合态	0.005	0.242	0.021	0.014	1.556	155.59	8.81
		腐殖酸态	0.005	0.069	0.017	0.015	0.537	53.72	9.07
		残渣态	0.020	0.143	0.032	0.030	0.365	36.51	18.58
Pb	31.28	水溶态	0.02	0.27	0.10	0.10	0.04	44.76	0.37
		离子交换态	0.15	1.59	0.55	0.45	0.29	52.59	2.06
		碳酸盐态	0.15	5.48	1.53	1.13	1.06	68.91	5.28
		铁锰氧化态	0.65	13.65	2.65	2.25	1.82	68.70	9.02
		有机结合态	2.90	30.92	8.07	7.05	4.16	51.62	27.92
		腐殖酸态	0.15	1.85	0.74	0.70	0.32	43.57	2.73
		残渣态	9.73	31.68	14.43	14.11	2.93	20.28	52.66

注: Hg 含量单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$; Pb、Cd、As 含量单位为 $\mu\text{g}/\text{g}$; *为重金属各形态占总量的百分比

形态的变异系数相差较大,其中,残渣态Hg的变异系数为 170.31%,腐殖酸态Hg的变异系数为 122.08%。Cd在根系土中主要以离子交换态存在,平均含量为 0.052 $\mu\text{g}/\text{g}$,其次为残渣态和碳酸盐态,值得关注的是,Cd在离子交换态中的含量比例均高于其他元素;其各形态的变异系数差异也相对较大,有机结合态、铁锰氧化态和离子交换态的变异系数分别为 155.59%, 104.72%, 101.33%。Pb在根系土中主要以残渣态为主,其次是有机结合态和铁锰氧化态;其各形态的变异系数差异相对较小。

2.2 重金属元素各形态含量的影响因素及对生态系

统的潜在危害

重金属元素在土壤中的地球化学行为除了与其在土壤中的存在方式有关外,与土壤的理化性质也密切相关,重金属在土壤中存在的形态和各种形态的比例是决定其对环境以及周围生态系统造成影响的关键因素^[19]。研究表明^[20],水溶态、离子交换态与碳酸盐结合态的重金属在土壤中易于迁移转化,被植物吸收,对人类和环境的危害最大;铁锰氧化物结合态和有机结合态的重金属较为稳定,残渣态重金属来源于土壤矿物,性质稳定,能长期稳定在沉积物中,不易为植物吸收,对整个土壤生态系统的潜在危害较

小。

研究区土壤中总 As 含量、TOC 含量增加，As 离子交换态含量也有所增加（表 2）。As 碳酸盐态含量和腐殖酸态含量均与 As 总量呈正相关关系，但变化趋势较为缓慢。随着土壤中 TOC 含量的增加，As 的强有

机结合态含量所占比例增加。As 的铁锰氧化态含量和残渣态含量与 As 总量呈显著正相关关系。随着 As 总量的增加，铁锰氧化态和残渣态的 As 明显增高；而活动态 As 的含量增加较少；这意味着土壤中 As 含量的变化对土壤生态系统的潜在危害性不是很大。

表 2 土壤中重金属元素各形态含量 (y) 与元素总量 (x) 和 TOC 含量 (z) 相关关系

Table 2 Correlation between forms of heavy metal elements and total content of heavy metals and TOC in soils

元素	形态	相关方程	相关系数	显著水平
As	离子交换态	$y = 0.002 + 0.008x + 0.037z$	0.518	0.01
	碳酸盐态	$y = 0.028x^{1.0062}$	0.46	0.01
	腐殖酸态	$y = 0.1203x + 0.4824$	0.469	0.01
	铁锰氧化态	$y = 0.1618x^{0.818}$	0.55	0.01
	强有机结合态	$y/x = 0.3174z + 0.2631$	0.55	0.01
	残渣态	$y = 0.4756x^{1.1326}$	0.91	0.01
Cd	水溶态+离子交换态	$y = 0.3487x - 0.0143$	0.96	0.01
	碳酸盐态	$y = 0.0587 \ln x + 0.1393$	0.87	0.01
	腐殖酸态	$y = 0.0733 \ln x + 0.1649$	0.84	0.01
	铁锰氧化态	$y = 0.1497x^{1.3306}$	0.79	0.01
	残渣态	$y = 0.032 - 0.003z + 0.024x$	0.27	0.01
Hg	水溶态	$y = 0.906 + 0.002x + 0.314z$	0.71	0.01
	离子交换态	$y/x = -1.9455 \ln z + 1.9177$	0.59	0.01
	碳酸盐态	$y/x = -1.7667 \ln z + 1.7355$	0.61	0.01
	腐殖酸态	$y = 0.03x + 6.8919$	0.85	0.01
	强有机结合态	$y = 0.1269x + 9.0431$	0.89	0.01
	残渣态	$y = 0.161x^{1.2651}$	0.98	0.01
Pb	碳酸盐态	$y = 0.0922x - 1.0894$	0.69	0.01
	腐殖酸态	$y = 0.0075x^{1.733}$	0.76	0.01
	铁锰氧化态	$y = 0.4774x - 5.3495$	0.92	0.01
	残渣态	$y/x = -13.393z + 69.799$	0.52	0.01

注：Hg 含量单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；Pb、Cd、As 含量单位为 $\mu\text{g}/\text{g}$ ；TOC 含量单位为：%（质量分数）。

Cd 的水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态和腐殖酸态含量均与总 Cd 含量呈显著正相关关系；铁锰氧化态和残渣态 Cd 含量也与总量呈正相关，但其相关性较差；同时随着 TOC 含量的增高，根系土中 Cd 的残渣态含量会骤然降低；表明若土壤中 Cd 含量增加，则其活动态含量会显著增加，迁移能力强，具有较高的生物有效性和较大的潜在危害。周国华^[21]通过对北京东南郊自然土壤的研究和模拟，发现水溶态 Cd 含量与 Cd 总量间有着显著的正相关关系，碱性土壤中 Cd 污染对动植物、人体健康的影响不可低估。研究区 Cd 的不同形态含量均与 pH 无相关性，说明目前在研究区的 pH 条件下，土壤的酸碱程度不会影响 Cd 的活动性。

Hg 水溶态含量与总量和 TOC 呈显著正相关，而离子交换态和碳酸盐态含量所占比例与总量关系不大，主要与 TOC 含量呈负相关。因此，土壤中 Hg 活动态含量所占比例基本保持稳定，与 Hg 总量、土壤酸碱度的关系不大。随土壤中 Hg 总量增加，Hg 的腐殖酸态、强有机结合态和残渣态含量也明显增加；且残渣态含量与总量的关系最为密切。Hg 的残渣态含量的高低主要与总量有关。若土壤中 Hg 总量增加，那么大部分为残渣态，而活动态含量的增加量可以忽略不计，即随着土壤 pH 值和 TOC 含量的增高或降低，土壤中 Hg 被植物吸收的量并不发生变化（或改变量很小）。Hg 在土壤中易形成稳定的矿物：辰砂（HgS），其生

态效应不敏感,因此,目前条件下,土壤中 Hg 含量增高,其潜在危害性较小。

水溶态和离子交换态 Pb 的含量与总量、pH、TOC 均无相关性,说明 Pb 大部分是被土壤固定的,在土壤中的迁移能力十分微弱。碳酸盐结合态和腐殖酸态 Pb 的含量与 Pb 总量呈正相关,但其含量较低。在 pH 降低的情况下,碳酸盐结合态的 Pb 也可以释放出来,被植物吸收利用。土壤中有有机质对 Pb 的吸附力很强,土壤中有有机 Pb 螯合物的溶解度很低,植物也难以吸收。Pb 铁锰氧化态的含量与总量呈显著正相关,Pb 残渣态虽然与总量相关,但其相关性较差,不如铁锰氧化态与总量的关系;但残渣态含量所占比例随 TOC 含量的降低而增高。

根据各形态含量与总量的相关性可知,若土壤中 Pb 含量增加,碳酸盐结合态、腐殖酸态和铁锰氧化态的含量均有所增加,但由于在碱性条件下碳酸盐结合态的 Pb 主要以 $PbCO_3$ 和 $PbSO_4$ 等难溶性的化合物形式存在,使 Pb 的移动性和对作物的有效性都降低;并且有机 Pb 螯合物的溶解度很低,植物也难以吸收,因此研究区土壤中 Pb 的潜在危害性很低。

3 结论

(1) 研究区 Cd、Hg、Pb、As 的浓度远低于土壤环境质量标准 (GB15618-1995) 碱性土壤的二级标准,As、Hg、Pb 在土壤中主要以残渣态形式存在,Cd 主要以离子交换态存在;As、Pb 各形态的变异系数差异相对较小,Hg、Cd 各形态的变异系数差异较大。

(2) 土壤中各重金属元素的地球化学形态与元素总量具有明显的正相关关系,与土壤有机质的含量也关系密切;Cd 元素的迁移能力较强,对土壤生态系统的潜在危害性较大。

参考文献:

- [1] 欧阳志远. 生态化—第三次产业革命的实质与方向. 北京: 中国人民大学出版社, 1994: 225-226
- [2] 郑笑梅编译. 物种大灭绝. 国外科技动态, 2000(5): 6-8
- [3] 殷浩文. 生态风险评价. 上海: 华东理工大学出版社, 2001: 1-2
- [4] Plontinga AJ. The effect of agricultural policies on land use and environmental quality. *American Journal of Agricultural Economics*, 1996, 78(4): 1082-1091
- [5] Gupta SR. Soil ecology and sustainability. *Tropical Ecology*, 1996, 37(1): 43-55
- [6] 徐晟徽, 郭书海, 胡筱敏, 李凤梅, 王弘, 叶汉峰, 钟爱平, 史长华. 沈阳张士灌区重金属污染再评价及镉的形态分析. *应用生态学报*, 2007, 18(9): 2144-2148
- [7] 郭观林, 周启星. 污染黑土中重金属的形态分布与生物活性研究. *环境化学*, 2005, 24(4): 383-389
- [8] 许嘉琳, 杨居荣. 陆地生态系统中的重金属. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 157-231
- [9] 地里拜尔, 苏里坦, 艾尼瓦尔·买买提, 蔺娟. 土壤中铁锰的形态分布及其有效性研究. *生态学杂志*, 2006, 25(2): 155-160
- [10] 张辉, 马东升. 南京地区土壤沉积物中重金属形态研究. *环境科学学报*, 1997, 17(3): 346-352
- [11] 成杰民, 潘根兴, 郑金伟. 太湖地区水稻土 pH 及重金属元素有效态含量变化影响因素初探. *农业环境保护*, 2001, 20(3): 141-144
- [12] 白世强, 卢升高. 洛阳城区及郊区土壤中铅的分布特征及化学形态研究. *土壤通报*, 2007, 38(3): 544-549
- [13] 杨忠芳, 成杭新, 周国华, 李瑞敏, 祁士华, 冯海艳. 区域生态地球化学评价技术要求 (试行). 中国地质调查局, 2005, <http://www.cgs.gov.cn/YWguanli/BZguifan/>
- [14] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 1979, 51: 844-851
- [15] Shuman LM. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 1985, 140: 11-22
- [16] Forstner U, Kemsten M. *Chemistry and Biology of Solid Waste*. Berlin: Springer-Verlag, 1988: 219-237
- [17] Quevauviller P, Rauret G, Griepink B. Single and sequential extraction in sediments and soils. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 1993, 51 (1-4): 231-235
- [18] 叶家瑜, 李锡坤, 刘棕, 熊采华, 姚岚. 区域生态地球化学评价样品分析技术要求 (试行). 中国地质调查局, 2005, <http://www.cgs.gov.cn/YWguanli/BZguifan/>
- [19] 何园, 王宪, 陈丽丹, 郑盛华, 蔡真珍. 泉州走马埭典型土壤重金属的赋存形态分析. *土壤*, 2007, 39 (2): 257-262
- [20] 梁彦秋, 潘伟, 刘婷婷, 邢志强, 臧树良. 沈阳张士灌区土壤重金属元素形态分析. *环境科学与管理*, 2006, 31(2): 43-46
- [21] 周国华, 黄怀曾, 何红蓼, 王蕾. 北京市东南郊自然土壤和模拟 Cd 赋存形态及其变化. *农业环境科学学报*, 2003, 22(1): 25-27

Chemical Forms of Heavy Metals in Soils and Potential Hazards to Ecosystem in Beijing Farmlands

CONG Yuan^{1,2}, CHEN Yue-long¹, YANG Zhong-fang¹, HOU Qing-ye¹, HU Sheng-ying³, GUO Li³

(1 School of Earth Science and Mineral Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2 Beijing Key Laboratory of Research and Exploration Information of Land Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

3 Beijing Institute of Geo-exploration Technology, Beijing 102218, China)

Abstract: In this paper, 96 soil samples in Beijing farmlands were studied for chemical forms of heavy metals of Cd, Hg, Pb and As by sequential extraction method. The results showed that total concentrations of Cd, Hg, Pb, and As were much lower than the corresponding limits of national standards. As, Hg and Pb were dominated by residual forms, while Cd in exchangeable forms. The variation coefficients of chemical forms of As and Pb were comparatively smaller, whereas, the variation coefficients of each chemical forms of Hg and Cd were comparatively larger. The total concentrations of heavy metals and soil organic matter content were the main factors that affect chemical forms of heavy metals. Cd was comparatively mobile and readily absorbed by plants. The potential hazard of Cd to farmland ecosystem was serious.

Key words: Heavy metals, Chemical speciation, Influential factors