

干旱区绿洲土壤中重金属的形态分布及生物有效性研究

汪霞, 南忠仁*, 武文飞, 王胜利, 杨一鸣

兰州大学资源环境学院, 甘肃 兰州 730000

摘要: 测定了Cd、Pb、Zn和Ni等重金属在不同处理土壤中的全量和各赋存形态, 以及它们在盆栽试验油菜 (*Brassica cole*) 中的质量分数, 并利用Pearson相关系数分析了该区土壤-油菜体系的生物有效性。结果表明, 供试绿洲土壤原状土中, Cd、Pb、Zn和Ni均以稳定的残渣态形式存在; 而在处理土壤中, 重金属被钝化的量有限, Cd的存在形式主要以碳酸盐态为主, Pb、Zn和Ni则主要以铁锰氧化态为主。根据相关性分析, 油菜根部和叶部的Ni质量分数均与土壤中Ni的各非残渣态分布系数有相关性, 表明当土壤中Ni以非残渣态存在时, 活性Ni的质量分数较高, 其被生物吸收利用的可能性也较大; 油菜根部的Zn质量分数与土壤中Zn的碳酸盐结合态分布系数显著的正相关性; 油菜各部位Cd和Pb的质量分数与土壤中Cd和Pb的各形态分布系数之间无显著相关关系。

关键词: 干旱区绿洲土壤; 重金属; 镉; 铅; 锌; 镍; 形态分布; 生物有效性

中图分类号: X131.3

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2010) 07-1663-05

土壤是环境要素的重要组成部分, 它同时承担着环境中约 90%的各种污染物^[1]。土壤-植物系统是陆地生态系统中最基本的结构单元, 也是生态系统物质能量循环的枢纽^[2]。在土壤-植物系统中, 重金属 (主要包括 Cd、Cr、Hg、Pb、Cu、Ag、Ni 等) 污染不但影响植物产量与品质, 而且会通过食物链危害人类的健康和生命, 更为严重的是这种污染具有隐蔽性、长期性、不可逆性等特点。干旱区绿洲农业是中国西北内陆地区农业的重要组成部分, 随着工矿业的发展以及污灌的普及, 中国干旱区部分城市农田土壤及农作物中都有一定的重金属积累^[3-4]。最近十几年有关作物中的重金属质量分数及其形态分布和影响受到越来越多的关注^[4-6]。重金属污染物在环境土壤中的迁移转化规律, 取决于其化学形态本性, 因此只有借助形态分析才能阐明重金属进入土壤环境的方式、迁徙、转化过程的本质, 才能揭示重金属污染物在土壤中的行为特性, 为重金属污染土壤提供经济、有效的修复方法。对于重金属的形态分析, 具有代表性的形态分析方法是由 Tiesser 等^[7-8]人提出的。而生物有效性的概念首次出现的时候是基于物理化学的概念, 认为它是在水体

环境中, 污染物在生物传输或生物反应中被利用的程度^[9]。

本研究以干旱区绿洲典型受污染土壤-油菜系统为研究对象, 采用实地调查和试验的方法, 重点讨论了干旱区绿洲地区重金属污染对该区蔬菜的污染程度, 为典型区域的农田土壤重金属质量分数阈值的确定及制定区域土壤修复方案和土壤污染防治政策提供科学依据。

1 研究方法

1.1 盆栽试验

试验土壤为甘肃河西城郊绿洲土 (土壤类型为灌淤土), 主要理化性质见表1。采集绿洲耕作土壤晾干后过2 mm筛。按表2设置8个处理水平, 将不同处理水平的重金属硝酸盐溶液加入1.5 kg干土中, 使土壤中的重金属质量分数达到设计的要求, 拌匀装入花盆, 加水使土壤水分质量分数为田间持水量的60%, 按照农作制度播入菜种; 每个处理3个重复。66 d后分别取回土壤和油菜样品。新鲜油菜经清洗后分别称取根、株鲜质量, 并测其根长和株高。鲜样在105 °C杀青2 h后, 再在80 °C下烘干12 h, 恒量后称量、粉碎过60目筛待用。土壤样品经

表1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the experimental soils

土壤类型	pH值 (土:水=1:2.5)	w(有机质)/ (g·kg ⁻¹)	w(碳酸盐)/ (g·kg ⁻¹)	b(CEC)/ (mol·kg ⁻¹)	w(全量Cd)/ (mg·kg ⁻¹)	w(全量Pb)/ (mg·kg ⁻¹)	w(全量Ni)/ (mg·kg ⁻¹)	w(全量Zn)/ (mg·kg ⁻¹)
灌淤土	8.16	15.4	56.4	8.1	0.55	22.30	53.86	62.97

基金项目: 国家环境保护公益性项目 (NEPCP 200809098); 兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金项目 (lzujbky-2009-65)

作者简介: 汪霞 (1976年生), 女, 博士研究生, 主要从事污染过程与环境政策管理方面的研究。E-mail: wangxia@lzu.edu.cn

*通讯作者: 南忠仁 (1962年生), 男, 博士生导师, 主要从事水土环境污染与生态修复方面的研究。E-mail: nanzongren@lzu.edu.cn

收稿日期: 2010-05-28

表2 盆栽试验中土壤重金属污染物添加浓度

Table 2 Treatments showing concentrations of the selected heavy metals mg kg⁻¹

处理 No.	添加重金属的质量分数			
	w(Cd)	w(Pb)	w(Zn)	w(Ni)
CK	0	0	0	0
1	0.35	75	50	60
2	0.75	150	100	110
3	1.25	230	180	170
4	1.8	320	300	250
5	2.5	450	450	350
6	3.5	700	600	500
7	5	1000	800	750
8	7.5	1350	1000	1100

风干、磨细后过200目筛，四分法取其中50 g待用。

1.2.1 全量分析

土壤重金属全量分析采用 HNO₃-HF-HClO₄ 三酸法消解^[10]。油菜样品经 HNO₃-HClO₄ 体系 (GB/T5009) 消解后进行全量分析。利用美国 Thermo Fisher 的 SOLLAR AA M6 原子吸收光谱仪测定各待测溶液中重属的质量分数。采用 SPSS11.5 统计软件和 Microsoft Excel 软件开展数据处理。

1.2.2 形态分析

按照tessier的五步提取法^[7]开展形态分析,即将重金属形态分为可交换态(EXC)、碳酸盐结合态(CAB)、铁-锰氧化物结合态(FMO)、有机物结合态(OM)和残渣(RES) 5种形态。论文中,“Cd-EXC”表示以可交换态形态存在的镉元素,同样,“Pb-EXC”表示以可交换态形态存在的铅元素等。其中重点分析了Cd、Pb、Zn和Ni在4种水平下(水平0、水平2、水平5和水平8)的赋存形态及其质量分数的变化规律。本实验中,水平0为原状土(undisturbed soils),该试验土壤的理化性质与干旱绿洲区原状土的理化性质一致,水平2的重金属质量分数最接近干旱区绿洲土壤本底值^[1],水平5较接近干旱区绿洲受污染土壤平均质量分数^[1],水平8的添加量最高,以期更准确的指导实践,为土壤污染管理提供依据。

2 结果与分析

2.1 Cd在土壤中的形态分布规律

由图1可看出随着添加量的增加,非残渣态质量分数均呈增长趋势,且都与Cd添加量有着良好的相关性(R²均大于0.9),其中碳酸盐结合态增长幅度最大,接着为铁锰氧化态,可交换态和有机物结合态。碳酸盐结合态增长幅度最大,可能和本试验土壤有关(pH=8.16),即在pH值大于7的石灰性土壤中Cd多以碳酸盐结合态存在。Cd在原状土壤中的各形态分布情况为(图2),残渣态是主要赋存形态,其分布系数为53.09%,其次为碳酸盐结合态以

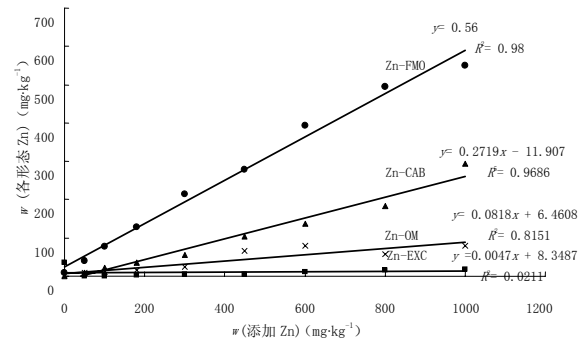


图1 土壤中Cd添加量与Cd各形态质量分数间的关系
Fig.1 Relationship between total amount and each speciation amount of Cd in soils

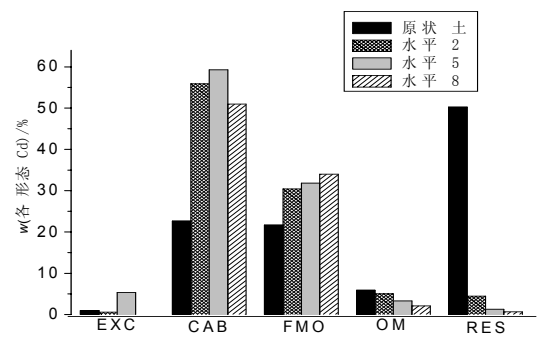


图2 不同水平下Cd的形态分布
Fig.2 The speciation distribution of Cd in different treatments

及铁锰氧化物结合态,分布系数分别为21.87%和20.66%,可交换态所占比例最少,只占0.98%。随着Cd添加量的增加,残渣态和有机物结合态的分布系数均逐步减小,其中残渣态的分布系数呈锐减趋势;可交换态、铁锰氧化态的分布系数呈增长趋势,其中可交换态分布系数显著增加,且在较高的处理情况下,Cd元素的非残渣态的分布都占据绝对优势。这表明土壤中能被固定在晶格内部的Cd的数量有限,大部分Cd(64.61%)还是以酸可提取态(可交换态和碳酸盐结合态)形式存在,酸可提取态Cd的迁移性强,可以直接被生物利用对食物链产生巨大的影响^[11]。

2.2 Pb在土壤中的形态分布规律

由图3可看出随着Pb添加量的增加,各非残渣态质量分数均呈现增长态势。其中,Pb-CAB (R²=0.9928)和Pb-FMO (R²=0.9842)的质量分数与Pb添加量的相关性较好,而Pb-OM和Pb-RES的质量分数与Pb的添加量的相关性较差。和Cd-FMO相比,Pb-FMO的质量分数增长趋势更为明显,这可能是因为土壤中的铁锰氧化物与对Pb²⁺的吸引力较强^[12]。根据不同水平时Pb的各形态分布情况,可知在原状土中,残渣态是Pb的主要赋存形式,其分布系数为68.70%。随着Pb添加量的增加(处理水平的

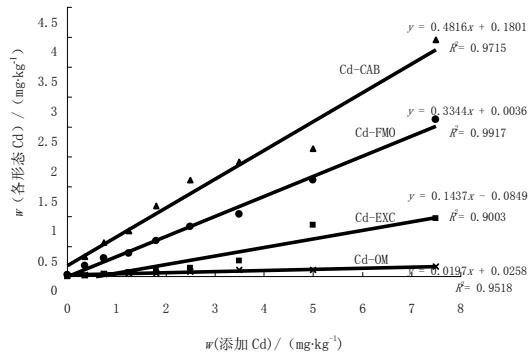


图3 土壤中 Pb 添加量与 Pb 各形态质量分数间的关系
Fig.3 Relationship between total amount and each speciation amount of Pb in soils

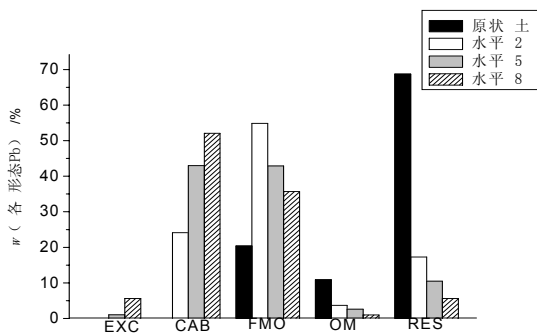


图4 不同水平下 Pb 的形态分布
Fig.4 The speciation distribution of Pb in different treatments

提高), 残渣态和有机物结合态的分布系数也是逐步减小, 其中残渣态呈锐减趋势; 可交换态、碳酸盐结合态分布系数呈增长趋势, 在水平5和水平8的土壤中, 铁锰氧化态是Pb的主要存在形式之一, 这同Pb易与铁锰氧化物形成稳定的螯合物有关^[12]。

2.3 Zn在土壤中的形态分布规律

由图5可知, 在原状土中, 残渣态Zn的质量分数仍然最高, 碳酸盐结合态的质量分数最低。随着

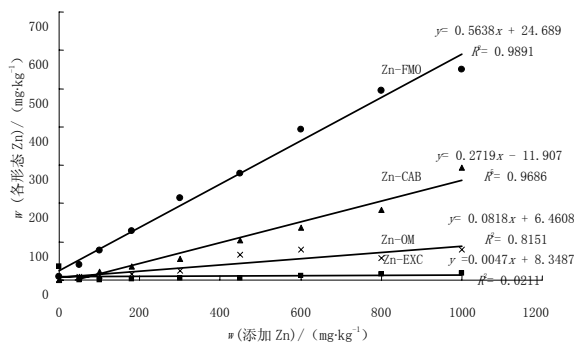


图5 土壤中 Zn 添加量与 Zn 各形态质量分数间的关系
Fig.5 Relationship between total amount and each speciation amount of Zn in soils

添加量的增加, 各非残渣态的质量分数均呈现增长态势, 其中, Zn-FMO($R^2=0.9891$)与Zn-CAB($R^2=0.9686$)的质量分数与Zn的添加量的相关性较好。值得注意的是, Zn-RES的质量分数增长幅度较大, 可能是因土壤pH值较高所致。在图6中随着处理水平提高, 残渣态Zn的分布系数快速降低。其中, 在原状土壤中, 残渣态Zn的分布系数为78.58%, 其次为铁锰氧化态(16.48%)和有机物结合态(4.91%), 碳酸盐结合态分布系数为1.91%, 而可交换态的分布系数仅为0.03%。在中、高处理水平土壤中, Zn的非残渣态, 尤其是铁锰氧化态在形态分布上占据明显优势, 残渣态Zn的分布系数呈现出锐降趋势, 分别降至12.76%和6.7%。

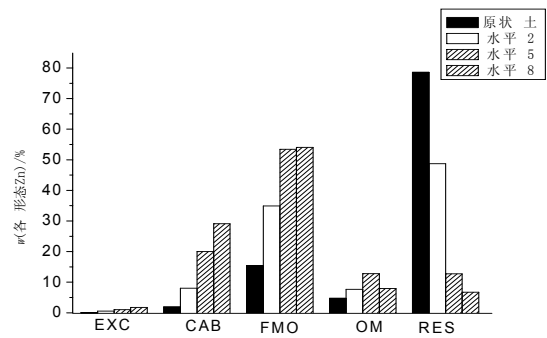


图6 不同水平下 Zn 的形态分布
Fig.6 The speciation distribution of Zn in different treatments

2.4 Ni在土壤中的形态分布规律

Ni的添加量与土壤中Ni的各种形态质量分数的线性回归分析结果见图7。随着Ni添加量的增加, 各形态的质量分数的增长幅度依次为FMO > CAB >

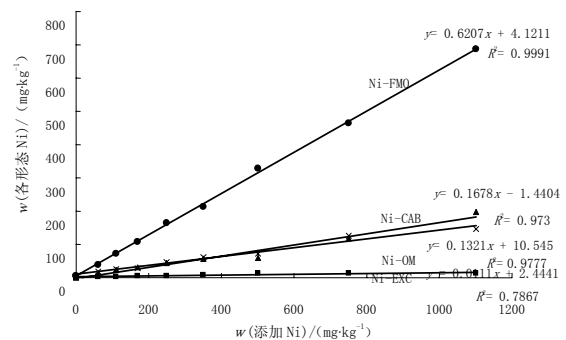


图7 土壤中 Ni 添加量与 Ni 各形态质量分数间的关系
Fig.7 Relationship between total amount and each speciation amount of Ni in soils

OM > EXC > RES。其中, Ni-FMO($R^2=0.9991$)、Ni-CAB ($R^2=0.973$)与Ni-OM($R^2=0.9777$)的质量分数与Ni的添加量的相关性较好。图8给出了在不同水平时Ni的各形态分布情况。可知, 在原状态土壤中,

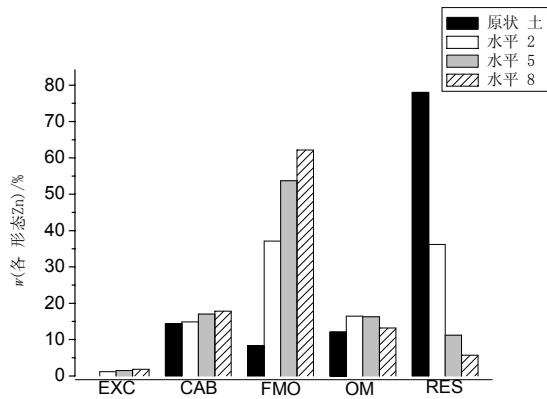


图8 不同水平下Ni的形态分布

Fig.8 The speciation distribution of Ni in different treatments

Ni的主要存在形态也是残渣态(分布系数为78%),其次为有机物结合态(12.08%),而可交换态的分布系数近似为零。随着处理水平的提高,残渣态Ni的分布系数迅速降低,而可交换态分布系数增大,表明随着污染的加重,Ni对食物链产生的影响也越来越大。

3 重金属化学形态分布以及生物有效性

Tessier^[8]认为,重金属在土壤中有5种赋存形态,且各形态在水中的溶解程度不同。与土壤矿物结合的强度从小到大排列为:可交换态,碳酸盐结合态,铁锰氧化物结合态,有机结合态,残留态。而排列较后面的形态通常可以转化为排列较靠前的形态。例如有机结合态可以转化为可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态等。植物对重金属的吸收并不能简单地以土壤中重金属全量的减少或者某一种形态质量分数的减少来衡量^[13]。本研究主要以油菜吸收重金属的量和土壤中各形态分布系数之间的相关分析来讨论Cd、Zn、Pb和Ni 4种重金属的生物有效性,结果见表3。

由表3可知,在显著性水平下($P < 0.05$),油菜根部和叶部Ni质量分数与土壤中Ni的各非残渣态分布系数几乎都存在显著相关性,表明当土壤中Ni以非残渣态存在时,活性Ni的质量分数高,其被生物吸收利用的可能性也最大。油菜根部的Zn质量分数与土壤中Zn的碳酸盐结合态分布系数有显著的正相关性,表明Zn的碳酸盐结合态容易被油菜的根部吸收。同时,油菜根部的Zn和Ni质量分数与土壤中的Zn和Ni残渣态分布系数呈显著负相关关系,说明土壤中残渣态Zn和Ni基本不能够被油菜吸收利用。此外,油菜各部位对Cd和Pb的吸收量与土壤中各形态分布系数之间无显著相关关系,这可能是由于绿洲碱性土壤中Cd和Pb活性因共存元素的相互作用而减少。同时,从表3也可看出,重金属在油菜各部位中的累积遵循了根系>茎叶的一般累积规律^[14],即油菜根部重金属质量分数与土壤中金属各赋存形态分布系数的相关性更为紧密。

4 结论

(1) 原状土壤中Cd、Pb、Zn和Ni均以稳定的残渣态形式存在;随着可溶态金属处理量的增加,非残渣态质量分数逐渐增大,所占比例也明显提高,而残渣态质量分数变化幅度均不大,即在处理土壤中,重金属被钝化的量有限,Cd的存在形式主要以碳酸盐态为主,Pb、Zn和Ni则主要以铁锰氧化态为主。

(2) 油菜根部和叶部Ni质量分数均与土壤中Ni的各非残渣态分布系数均有相关性,表明当土壤中Ni以非残渣态存在时,活性Ni的质量分数高,其被生物吸收利用的可能性也最大;油菜根部的Zn质量分数与土壤中Zn的碳酸盐结合态分布系数有显著的正相关性;油菜根部的Zn和Ni质量分数与土壤中的Zn和Ni残渣态分布系数呈显著负相关关系;油

表3 油菜各部位重金属质量分数与土壤中重金属的各形态分布系数的Pearson相关系数

Table 3 The Pearson coefficients between the concentration of heavy metals in tissues of *brassica campestris* and speciation distribution coefficients of the heavy metals in soils

元素赋存形态	Cd		Pd		Zn		Ni	
	root	leaves	root	leaves	root	leaves	root	leaves
EXC	0.449	-0.05	-0.206	-0.353	-0.098	-0.037	0.785*	0.557
CAB	0.059	0.267	0.175	-0.538	0.724*	0.467	0.740*	0.733*
FMO	0.179	-0.221	0.33	-0.305	-0.079	0.045	0.771*	0.981*
OM	0.151	-0.191	0.441	-0.197	0.105	0.223	0.773*	0.964*
RES	-0.077	-0.335	0.270	-0.588	-0.751*	-0.334	-0.705*	-0.920*
EXC+CAB	0.111	-0.141	0.141	-0.527	0.702	0.698	0.723*	0.739*

*表示 $P < 0.05$

菜各部位对Cd和Pb的吸收量与土壤中Cd和Pb的各形态分布系数之间无显著相关关系。这可能是与油

菜(*Brassica cole*)属十字花科(*Brassicaceae*),是Ni的超积累植物种类有关。

参考文献:

- [1] 丁海霞, 南忠仁, 刘晓文, 等. 金昌市郊农田土壤重金属的污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2183-2188.
DING Haixia, NAN Zhongren, LIU Xiaowen, et al. Characteristics of selected heavy metal pollution in suburb cropland, Jinchang City, Gansu, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(6): 2183-2188.
- [2] 李艳霞, 徐理超, 熊雄, 等. 典型矿业城市农田土壤重金属含量的空间结构特征-以辽宁省阜新市为例[J]. 环境科学学报, 2007, 27(4): 679-687.
LI Yanxia, XU Lichao, XIONG Xiong, et al. The spatial structure feature of heavy metals in agricultural soil of mining city: A case study of Fuxin, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(4): 679-687.
- [3] HUANG S S, LIAO Q L, HUA M, et al. Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China[J]. Science Direct, 2007, 67: 2148-2155.
- [4] 秦文淑, 邹晓锦, 仇荣亮. 广州市蔬菜重金属污染现状及对人体健康风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1638-1642.
QIN Wenshu, ZOU Xiaojin, QIU Rongliang. Health risk of heavy metals to the general public in Guangzhou, China via consumption of vegetables[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(4): 1638-1642.
- [5] 丁爱芳, 潘根兴. 南京城郊零散菜地土壤与蔬菜重金属含量及健康风险分析[J]. 生态环境, 2003, 12(4): 409-411.
DING Aifang, PAN Genxing. Contents of heavy metals in soils and Chinese cabbages (*Brassica chinensis*) from some urban vegetable fields around Nanjing and the human health risks[J]. Ecology and Environment, 2003, 12(4): 409-411.
- [6] 马瑾, 周永章. 广东汕头市农业土壤和蔬菜铅含量及健康风险评估[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(6): 77-79.
MA Jin, ZHOU Yongzhang. Investigation in Shantou city, Guangdong, over the lead content in the soil and vegetables[J]. Journal of Safety and Environment, 2007, 12(7): 7-9.
- [7] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [8] MICHAEL D, KAMINSKI, S L. Heavy metals in urban soils of East Stl Louis, IL, Part II: Leaching characters and models[J]. Journal of the Air and Waster Management Association, 2000, 50(9): 1680-1687.
- [9] BENSON W H, ALBERTS J J, ALLEN H E, et al. Bioavailability: Physical, chemical, and bioavailability interactions[M]. Boca Raton, Lewis Publishers, 1994: 63-71.
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学出版社, 1999: 147-211.
LU Rukun. The agriculture chemistry analysis method of soil[M]. Beijing: Chinese Agriculture Science Technology Press, 1999: 147-211.
- [11] 许超, 夏北成, 吴海宁, 等. 酸性矿山废水灌区水稻土重金属的形态分布及生物有效性[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 901-905.
XU Chao, XIA Beicheng, WU Haining, et al. Speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soil irrigated by acid mine drainage [J]. Environments Science, 2009, 30(3): 901-905.
- [12] LI X D, SHEN Z G, ONYX W H, et al. Chemical forms of Pb Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary[J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, 42(3): 215-223.
- [13] 郑明霞, 黄斌, 陈明. 土壤中铬对油菜生物有效性的研究[J]. 有色金属, 2007, 59(2): 97-99.
ZHENG Mingxia, HUANG Bin, CHEN Ming. Research on bioavailability of chromium in soil to cole plant[J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(2): 97-99.
- [14] 陈同斌, 宋波, 郑袁明, 等. 北京市菜地土壤和蔬菜铅含量及其健康风险评估[J]. 中国农业科学, 2006, 39(8): 1589-1597.
CHEN Tongbin, SONG Bo, ZHENG Yuanming, et al. A survey of lead concentrations in vegetables and soils in Beijing and their Health risks[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2006, 39(8): 1589-1597.

Experiments on speciation and bioavailability of selected heavy metals in arid oasis soil, northwest China

WANG Xia, NAN Zhongren, WU Wenfei, WANG Shengli and YANG Yiming

College of Resource and Environment Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: Pot experiments were conducted on cole (*Brassica cole*) grown in amended soils treated with the four heavy metals: cadmium, lead, zinc, and nickel. The metal contents and speciation distribution coefficients of the four heavy metals were investigated in amended soils. Accumulation of the selected heavy metals in the tissues of cole were also measured, and the bioavailability of the selected metals in soil to cole was analyzed by employing Pearson coefficients. The results showed that the metal content of the amended soils was higher than that of the unamended soil for all the selected heavy metals. The findings suggested that cadmium, lead, zinc, and nickel were not uniformly absorbed by cole in arid oasis soils. According to the results of the Pearson coefficients, by comparing accumulations of heavy metals in the tissues of cole and the speciation distribution coefficients of the heavy metals in soil, the exchangeable fractions of cadmium, lead, zinc and nickel and the carbonate bound fractions of zinc and nickel were the most bioavailability to cole.

Key words: arid oasis soil; heavy metals; Cd; Pb; Zn; Ni; speciation; bioavailability