

典型农耕区黑土和沼泽土团聚体颗粒中 重金属的分布特征解析

龚仓^{1,2}, 马玲玲^{2*}, 成杭新³, 徐殿斗², 刘应汉³,
刘飞³, 张博^{1,2}, 李柏², 刘志明⁴, 郎春燕^{1*}

1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059; 2. 中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100049;

3. 中国地质科学院地球物理与地球化学勘查研究所地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室, 河北 廊坊 065000;

4. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

摘要: 了解重金属在土壤中的富集特征是其风险评价和土壤修复的基础。分别以黑龙江省典型的农耕黑土和沼泽土为研究对象, 采用干筛法获得>4 000、4 000~2 000、2 000~1 000、1 000~250、250~53 和<53 μm 6 个粒级的土壤团聚体颗粒组。利用等离子质谱(ICP-MS)测定了本土和各级团聚体颗粒中 Cr、Cd、As 和 Pb 的含量, 并对其颗粒组分布特征及对有机碳的响应进行了解析。研究表明, 2 种土壤中的重金属 Cr、Cd 和 Pb 的富集因子均大于 1, 而 As 则存在明显的流失。除了黑土中的 As 和 Pb 外, 其他重金属随着团聚体粒径的增加而呈现富集减弱的趋势。其中, Cr 和 Cd 主要趋向分布在粉-黏团聚体(<53 μm) 颗粒中; Pb 在黑土中易赋存于 1 000~2 000 μm 大团聚体中, 在沼泽土中则富集于 53~250 μm 的微团聚体中; As 不但趋向被吸附在 53~250 μm 的微团聚体中, 而且在黑土中也容易被吸附在>1 000 μm 的大团聚体中。金属质量负载计算表明, 大粒径颗粒组对土壤中重金属含量的总体贡献较大。土壤中有有机碳含量均随着团聚体粒径减小而升高, Cr 和 Cd 分布与颗粒有机碳含量正相关, 黑土中 As 的分布与颗粒中有机碳含量负相关而在沼泽土中呈弱正相关, Pb 的分布则与有机碳含量均无明显的相关性。

关键词: 黑土; 沼泽土; 重金属; 团聚体颗粒组; 富集; 有机碳

中图分类号: X131.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2012) 09-1635-05

引用格式: 龚仓, 马玲玲, 成杭新, 徐殿斗, 刘应汉, 刘飞, 张博, 李柏, 刘志明, 郎春燕. 典型农耕区黑土和沼泽土团聚体颗粒中重金属的分布特征解析[J]. 生态环境学报, 2012, 21(9): 1635-1639.

GONG Cang, MA Lingling, CHENG Hangxin, XU Diandou, LIU Yinghan, LIU Fei, ZHANG Bo, LI Bai, LIU Zhiming, LANG Chunyan. Characterization of the particle size fractionation associated heavy metals in typical black and bog arable soils [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(9): 1635-1639.

随着城市化进程和工农业的迅速发展, 重金属污染已经成为危害全球环境质量的主要问题之一, 因而备受关注^[1]。目前, 全国遭受不同程度污染的耕地面积已接近 2 000 万 hm^2 , 约占耕地面积的 1/5^[2]。东北平原是中国 3 大商品粮食生产基地之一, 黑土和沼泽土是东北地区生产潜力较大的 2 种典型农耕土壤, 存在严重的重金属污染, 根据报道黑土中 Pb 和 Cd 质量分数高达 57.48 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 2.31 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 粮食品质恶化, 给经济发展造成重大损失^[3-5]。

土壤团聚体是土壤最基本的物质和功能单元, 各粒级颗粒因其组成差异及性质不同而对环境污

染物的吸附特征也存在差异^[6]。污染物在土壤微环境中的行为很大程度上受团聚体分配的制约, 因而影响其迁移性和生物有效性^[7]。根据国内外对团聚体的分级标准, 以>250 μm 为界限, 分为大团聚体(>250 μm , A)和微团聚体(<250 μm , M), 而各团聚体间又可以进一步细分为粗大团聚体(>2 000 μm , A1)、细大团聚体(2 000~250 μm , A2)和微团聚体(250~53 μm , M1)和粉-黏团聚体(<53 μm , M2)。国内外对城市土壤、灰尘和公园土壤等团聚体颗粒中重金属的含量、分布特征及来源有较多报道^[8-12], 研究指出, 土壤重金属的富集与团聚体颗粒的大小存在密切关系^[13], 重金属主要富集于<10 μm 的城

基金项目: 国土资源部行业基金项目 (200911020); 中国地质调查局专项 (1212011087123); 国家自然科学基金项目 (11075171; 10905061)

作者简介: 龚仓 (1987 年生), 男, 硕士研究生, 主要从事环境污染研究。E-mail: gongcang@ihep.ac.cn

*责任作者: E-mail: malingling@ihep.ac.cn

收稿日期: 2012-07-24

市土壤和灰尘中^[9-10]。目前,国内外对农业土壤团聚体颗粒组中重金属的富集特征鲜有报道^[12,14-16],李恋卿等^[12]对水稻土研究指出,重金属 Cd 和 Cr 在明显富集在粒径<2 μm 的颗粒中。

明确重金属在不同尺度土壤颗粒中的富集特征,将有助于明确污染物的环境行为以及对污染土壤进行针对性修复。本文以黑龙江地区代表性的农耕黑土和沼泽土为研究对象,对重金属 Cr、Cd、Pb 和 As 在土壤团聚体颗粒中的含量及其分布特点进行解析,研究将为认识土壤中重金属的环境效应提供科学依据,其结果作为修复污染土壤的依据具有指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

硝酸、高氯酸和氢氟酸(MOS级,北京化工厂);西藏标准土壤(GBW 08302,购于中国计量研究院,北京)。ICP-MS(Thermo-X7);台式干燥箱(DGB/20-002);电动振筛机(8411型)。

1.2 样品采集

2011年分别从黑龙江绥化和同江两地采集典型农耕土壤黑土(126°50',46°37')和沼泽土(132°37',47°39')供试样品,2种土壤都呈弱碱性。采用每平方米1个样品的网格化采样方式,在约0.67 hm²的农田中采集0~20 cm的表层土壤数个,然后组成一个复合样品。同时,采集了附近无耕种扰动的荒地土壤作为对比。本土用样品盒带回实验室后,沿土壤自然结构小心掰成小土块,拣去作物残根和石砾,平摊在通风透气处,自然风干后于-4℃保存。

1.3 土壤团聚体颗粒的分离

利用干筛法分离机械稳定性土壤团聚体。取适量风干后的土样,在电动振筛机上以一定频率筛分15 min,使其依次通过各孔径的套筛,得到6个粒径土壤颗粒(>4000 μm、4000~2000 μm、2000~1000 μm、1000~250 μm、250~53 μm和<53 μm),称量测定各孔筛上土壤的质量,计算土壤的机械稳定性团聚体颗粒粒级组成。各级样品密封于聚乙烯袋中保存待测。

1.4 样品分析

称取本土和不同粒级的土壤样品各1.50 g,用HNO₃/HClO₄/HF消解。每10个样品包括4个重复样品和2个空白样品,消解完全后的样品利用ICP-MS测定重金属镉(Cd)、砷(As)、铬(Cr)和铅(Pb)的含量。

用西藏标准土壤进行质量控制,Cr、As、Cd和Pb的回收率分别为86%~96%、102%~110%、90%~123%和99%~103%。重复样品和空白样品相对标准偏差分别小于10%和5%。数据处理时均扣

去空白值。

土壤总有机碳含量(TOC)的测定:称取0.25 g样品,加入1 mol·L⁻¹ K₂Cr₂O₇-H₂SO₄溶液10 mL和浓H₂SO₄ 20 mL,以邻菲罗啉为指示剂,用0.50 mol·L⁻¹ 硫酸亚铁铵滴定。

1.5 评价方法

1.5.1 富集因子(EF_x)

富集因子法能够评价土壤重金属的污染程度,计算公式如下^[17]:

$$EF_x = X/X_{ref}$$

式中,X为耕地土壤中重金属元素的质量分数(mg·kg⁻¹);X_{ref}为相应研究区域重金属元素在土壤中的背景值(mg·kg⁻¹)。本文中采用荒地重金属浓度作为背景值。

1.5.2 分布因子(DF_x)

分布因子法能评价每个粒径土壤颗粒中重金属元素的富集情况,计算公式如下^[8]:

$$DF_x = X_{fraction}/X_{bulk}$$

式中,X_{fraction}不同粒径重金属元素的质量分数(mg·kg⁻¹);X_{bulk}为本土中相应重金属元素的质量分数(mg·kg⁻¹)。如果DF_x>1,表示该重金属富集于相应的粒径颗粒中。

1.5.3 金属质量负载法(metals loading)

金属负荷是最重要的污染指数之一,用于评价每个粒径组(GSF)重金属的质量负载,评价各粒径组重金属的贡献。计算公式如下^[18]:

$$DSF_{loading} = (X_i \times GS_i) / (\sum_{i=1}^6 (X_i \times GS_i) \times 100)$$

式中,X_i为各个粒径中的重金属元素浓度;GS_i为相应粒径的质量分数,范围为1%~100%。

2 结果与讨论

2.1 团聚体颗粒及有机碳含量

各团聚体颗粒在土壤中的比例(质量分数)及其有机碳的含量见表1。尽管黑土和沼泽土的团聚体颗粒组的比例有差别,但都具有相似的分布规律,即大团聚体颗粒(>250 μm)占比例最高,黑土和沼泽土中分别占86.22%和82.16%,而<53 μm的粉-黏团聚体占比例都最小,黑土和沼泽土中的分别为2.64%和6.27%。

土壤中有有机碳与污染物的强络合能力已经引起了众多的关注,而团聚体是土壤有机质分解转化和腐殖质形成的最重要场所^[19]。黑土和沼泽土本土中有有机碳(OC)质量分数差异较大,分别为19.40 g·kg⁻¹和42.85 g·kg⁻¹。本研究中,虽然微团聚体(<250 μm)的质量分数不高,黑土和沼泽土中分别只有13.77%和17.91%,但是其有机碳的相对质量分数却

表 1 土壤团聚体颗粒组成及有机碳和重金属含量

Table 1 Soil particles size fraction and their contents of organic carbon and heavy metals

团聚体颗粒组/ μm	黑土						沼泽土					
	w/%	w(OC)/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	w/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)				w/%	w(OC)/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	w/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
			Cr	As	Cd	Pb			Cr	As	Cd	Pb
本土		19.40	52.91	1.94	0.72	20.80		42.85	49.17	1.27	0.62	24.45
<53	2.64	22.71	57.89	0.59	0.86	20.63	6.27	45.67	52.43	3.01	0.71	24.22
53~250	11.13	21.94	56.12	3.09	0.79	22.35	11.64	43.78	49.97	3.49	0.59	26.02
250~1 000	34.69	19.14	56.36	1.81	0.73	21.41	18.27	44.55	51.83	0.61	0.66	25.05
1 000~2 000	12.62	19.82	49.32	3.08	0.75	24.17	15.44	44.58	46.21	1.22	0.58	24.39
2 000~4 000	10.47	19.10	52.98	3.07	0.70	20.00	17.95	43.05	49.41	0.43	0.59	24.17
>4 000	28.44	19.32	48.55	3.04	0.65	18.28	30.50	39.97	47.84	0.96	0.61	23.82

分别高达 36.59%和 34.19%。若将微团聚体细分，有机碳含量随着微团聚体粒径减小而升高。

微团聚体颗粒特别是粉黏颗粒易在雨水及耕种等因素的影响下携带持有的重金属飘到大气中或迁移至深层土壤和地下水中，因此具有更强的环境危害^[17]，应该引起足够的重视。

2.2 重金属分布与富集

供试土壤本土中重金属的富集因子如图 1 所示。总体来讲，黑土及沼泽土中 Cr、Cd 和 Pb 的富集因子都大于 1，特别值得关注的是 Cd 的含量已经超出了为保障农业生产和维护人体健康而制定的

国家农业土壤环境质量二级标准($0.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。而 As 在黑土和沼泽土中的富集因子分别为 0.59 和 0.27，表明研究区域耕地表层土壤中，As 的流失比较严重，这可能会对当地的大气和地下水造成污染危害。

不同粒径土壤团聚体颗粒中重金属分布的特点，将影响土壤中重金属的环境行为。不同粒径颗粒中重金属分布因子如图 2 所示，无论是黑土和还是沼泽土，Cr 和 Cd 主要赋存于粉-黏团聚体(<53 μm)中，Pb 在黑土中多富集于大颗粒(1 000~2 000 μm)中，在沼泽土中富集于微团聚体中(53~250 μm)中。黑土中，As 主要被吸附在 53~250 μm 的微团聚体和>1 000 μm 的大团聚体中，而在<53 μm 的粉黏团聚体颗粒中出现严重的亏缺；沼泽土中，As 主要被富集于<250 μm 微团聚体中，而在 250~1 000 μm 和 2 000~4 000 μm 的大颗粒中则呈现出明显的 As 亏缺。土壤颗粒组分中重金属富集程度的较大变异，说明其在土壤颗粒间活动活跃而容易迁移。

总体来讲，除了黑土中的 As 和 Pb 外，其他重金属随着团聚体粒径的增加而呈现富集减弱的趋势，这表明来源于农业活动等人为引入的重金属在土壤中最终倾向被吸附在小粒径的团聚体颗粒中。相关研究中指出，小粒径颗粒比表面积大以及负电荷的存在使得重金属元素最终被保护起来而较难

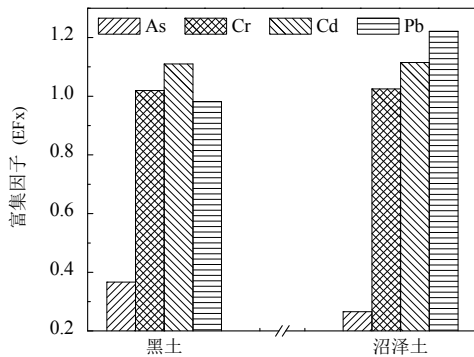


图 1 2 种耕地土壤中重金属的富集因子

Fig.1 Enrichment factors of heavy metals in two arable surface soils

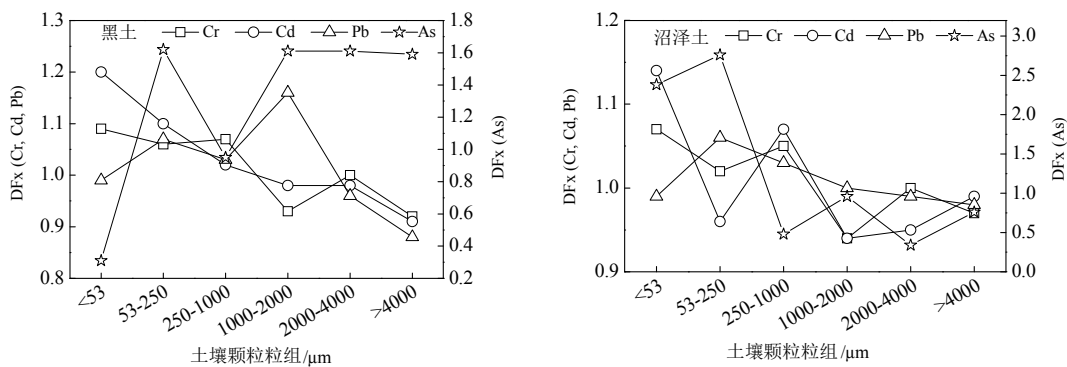


图 2 土壤颗粒组中重金属的分布因子

Fig.2 Distribution factors of heavy metals at the various grain size fractions

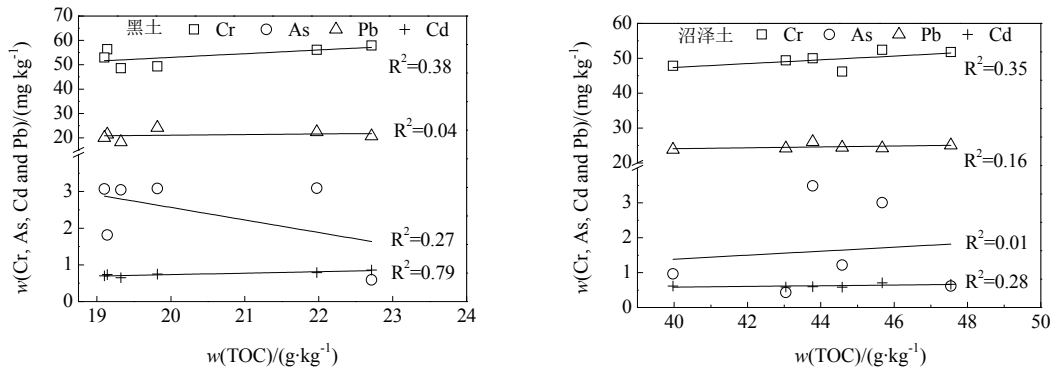


图3 土壤颗粒中重金属与有机碳含量的关系
Fig.3 The correlation of heavy metals with organic carbon in soil particles

被消耗^[8,10,20]。外源重金属元素不仅被束缚在比表面积大的细粒径颗粒中,而且在粗颗粒中也存在明显的富集现象,这可能是由于新输入的重金属最初先被吸附在大颗粒土壤中,并且含重金属的细颗粒在一定条件下可聚合成粗团聚体等复合因素造成的^[14,17,21-22]。

土壤有机碳是原状土壤颗粒中重金属移动和分配的驱动与控制因素^[23]。本研究中,黑土和沼泽土颗粒中重金属与有机碳含量的关系如图3所示,颗粒中有机碳含量与Cr和Cd分布正相关,其中黑土中有机碳含量与Cd分布相关性显著($r^2=0.79$)。郭观林等对土壤中Cd解析行为的研究指出,高含量有机碳的吸附作用是土壤中Cd解析缓慢的影响因素之一^[24]。黑土和沼泽土中Pb的分布与有机碳含量相关性不大;但是,As在有机碳含量较少的黑土中与有机碳的含量负相关,即在碳含量较多的粉黏微团聚体中亏缺,其消耗大于富集,而在富含有机碳的沼泽土中则与有机碳含量弱相关。以上说明,As在有机碳贫瘠的土壤中不易被有机碳吸附“固持”,从而容易在颗粒间迁移,这也是As在土壤微域环境中分布差异较大的原因。

2.3 金属质量负载

由图4可见,2种土壤中每个粒径组的重金属

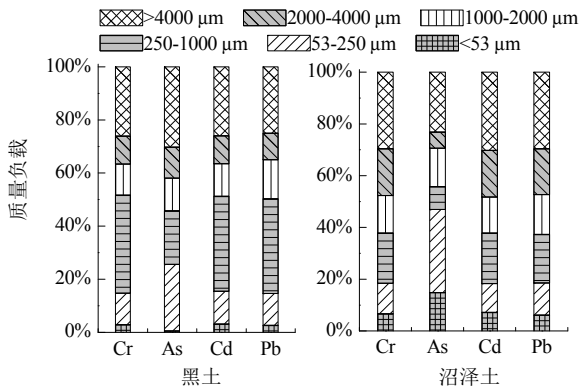


图4 重金属在土壤颗粒组中的质量负载(%)
Fig.4 Heavy metal mass loading (%) of six soil size fractions

质量负载。其中,在黑土中除As外的3种重金属贡献最大粒径是250~1000 μm (Cr、Cd和Pb分别是36.96%、35.71%、和35.70%),而<53 μm粒组的金属贡献量最小(Cr、Cd和Pb分别是2.89%、3.19%、和2.62%),As的最大贡献是>4000 μm粒组(30.31%),<53 μm粒组贡献只有0.50%。沼泽土中重金属Cr、Cd和Pb贡献量最大的都是>4000 μm粒组,分别是29.68%、30.27%、和29.66%,最小的都是<53 μm粒组(Cr、Cd和Pb分别是6.69%、7.19%、和6.20%),但As贡献量最大和最小的粒组分别是53~250 μm(32.07%)和1000~2000 μm(6.09%)。总体上看,4种土壤的各粒组中,大粒径重金属贡献量较大,贡献量最小的都是<53 μm粉黏团聚体(沼泽土中的As除外)。

3 结论

除As外, Cr、Cd和Pb在研究区的耕地表层土壤中都有明显的富集,虽然从大粒径团聚体的对土壤中重金属总量贡献较大,但重金属都有向微团聚体富集的趋势。重金属在各粒级团聚体中的分布差异明显,说明其在土壤颗粒间容易迁移。除了Pb外, Cr、Cd和As在土壤颗粒间的富集与土壤有机碳含量都有关联,并且As有机碳总含量贫瘠的黑土中容易流失。不同土壤颗粒中重金属元素的有效性及其在环境变化下的移动、迁移特征尚待进一步研究。

参考文献:

[1] HUANG S W, JIN J Y. Status of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 139: 317-327.
 [2] 丁真真. 中国农田土壤重金属污染与其植物修复研究[J]. 水土保持研究, 2007, 14(3): 19-20.
 [3] 郭观林, 周启星. 中国东北北部黑土重金属污染趋势分析[J]. 中国科学院研究生院学报, 2004, 21(3): 386-392.
 [4] 张迪, 韩晓增. 东北黑土区污染现状及研究进展[J]. 农业系统科学与综合研究, 2008, 24(3): 319-322.
 [5] 缪驰远, 汪亚峰, 魏欣, 等. 黑土表层土壤颗粒的分形特征[J]. 应用生态学报, 2007, 18(9): 1987-1993.

- [6] LJUNG K, SELINUS O, OTABBONG E, et al. Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21: 1613-1624.
- [7] 孙文娟, 黄耀, 张稳, 等. 农田土壤固碳潜力研究的关键科学问题 [J]. *地球科学进展*, 2008, 23(9): 996-1004.
- [8] ACOSTA J A, CANO A F, AROCENA J M, et al. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain) [J]. *Geoderma*, 2009, 149: 101-109.
- [9] MARSAN A F, BIASIOLI M, KRALJ T, et al. Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152: 73-81.
- [10] WANG X S, QIN Y, CHEN Y K. Heavy metals in urban roadside soils, part 1: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning [J]. *Environmental geology*, 2006, 50: 1061-1066.
- [11] 康丹, 卢新卫, 罗大成, 等. 西安市公园土壤重金属粒径分布特征与污染水平 [J]. *陕西师范大学学报: 自然科学版*, 2010, 38(4): 104-108.
- [12] 李恋卿, 潘根兴, 张平究, 等. 太湖地区水稻土颗粒中重金属元素的分布及其对环境变化的响应 [J]. *环境科学学报*, 2001, 21(5): 607-611.
- [13] FORSTNER U, SALOMONS W. Trace metal analysis of polluted sediments part 1, assessment of sources and intensities [J]. *Environmental Technology Letters*, 1980, 1(11): 494-505.
- [14] QIAN J, SHAN X Q, WANG Z J, et al. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil [J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 187: 131-141.
- [15] 张良运, 李恋卿, 潘根兴, 等. 重金属污染可能改变稻田土壤团聚体组成及其重金属分配 [J]. *应用生态学报*, 2009, 20(11): 2806-2812.
- [16] FEDOTOV G N, OMEL'YANYUK G G, BYSTROVA O N, et al. Heavy-metal distribution in various types of soil aggregates [J]. *Doklady Chemistry*, 2008, 420: 125-128.
- [17] ACOSTA J A, KALBITZ K, JANSEN B, et al. Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13: 3087-3096.
- [18] SUTHERLAND R A. Lead in grain size fractions of road-deposited sediment [J]. *Environmental pollution*, 2003, 121: 229-237.
- [19] CARAVACA F, LAX A, ALBALADEJO J. Aggregate stability and carbon characteristics of particle-size fractions in cultivated and forested soils of semiarid Spain [J]. *Soil & Tillage Research*, 2004, 78: 83-90.
- [20] SEMLALI R M, OORT F V, DENAIX L, et al. Estimating distributions of endogenous and exogenous Pb in soils by using Pb isotopic ratios [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(21): 4180-4188.
- [21] VARRICA D, DONGARRA G, SABATINO G, et al. Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy [J]. *Environmental Geology*, 2003, 44(2): 222-230.
- [22] BARBERIS E, MARSAN A F, BOERO V, et al. Aggregation of soil particles by iron-oxides in various size fractions of soil b-horizons [J]. *Journal of Soil Science*, 1991, 42(4): 535-542.
- [23] 李恋卿, 潘根兴, 张平究, 等. 植被恢复对退化红壤表层土壤颗粒中有机碳和 Pb、Cd 分布的影响 [J]. *生态学报*, 2001, 21(11): 1769-1774.
- [24] 郭观林, 周启星. 重金属镉在黑土和棕壤中的解吸行为比较 [J]. *环境科学*, 2006, 27(5): 1013-1019.

Characterization of the particle size fractionation associated heavy metals in typical black and bog arable soils

GONG Cang^{1,2}, MA Lingling^{2*}, CHENG Hangxin³, XU Diandou², LIU Yinghan³, LIU Fei³,
ZHANG Bo^{1,2}, LI Bai², LIU Zhiming⁴, LANG Chunyan^{1*}

1. College of Materials and Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei 065000, China;

4. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: Understanding the distribution characters of heavy metals in soil is the premise of risk assessment and soil remediation. In this study, the typical black and bog arable soils from Heilongjiang Province were collected and six particle size fractions (>4 000, 4 000-2 000, 2 000-1 000, 1 000-250, 250-53 and <53 μm) were separated by using standard dry-sieving procedure. The contents of heavy metals in both bulk soils and particle size fractions were determined by ICP-MS. The distribution characters and response to the organic carbons were discussed as well. Except for As, the enrichment factors of Cr, Cd and Pb were higher than 1 in both soils. Generally, the distribution of heavy metals increased with decrease of particle size except for As and Pb in black soil. The accumulation of Cr and Cd was predominantly in particles finer than <53 μm , and Pb was mainly in particles of 1 000-2 000 μm in black soil and of <250 μm in bog soil, while As not only enriched in particle of 53-250 μm but also in >1 000 μm size soils in black soil. The mass loading showed that large size particles contributed more to the total contents of heavy metals due to their high fraction in bulk soil. Results of correlation analysis between heavy metals with organic carbon in soil particle size fractions showed that the residues of Cr and Cd were positively correlated with the contents of organic carbon in both soils, and As were weak positively correlated in bog soil and negatively correlated in black soil. In addition, no correlation between Pb and organic carbon was found in both soils.

Key words: black soil; bog soil; heavy metal; particle size fractions; accumulation; organic carbon