污染黑土中重金属的形态分布与生物活性研究*

郭观林^{1,2} 周启星^{1,2**}

(1 中国科学院沈阳应用生态研究所,中国科学院陆地生态过程重点实验室,沈阳,110016;2 中国科学院研究生院,北京,100039)

摘 要 通过对污染和清洁黑土的耕层、非耕层分层采样分析,比较了 Cd, Pb, Cu 和 Zn 等在同一土壤耕 层和非耕层以及不同采样点土壤中的形态分布和生物活性.结果表明,无污染黑土中这些重金属的形态分 布一般为:残渣态 > 有机结合态 > 铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态,外源污染则使可交换态重金属 的含量增加.以生物有效性系数和迁移系数进行重金属生物活性评价,其在黑土中生物活性大小的顺序为: Cd > Cu > Zn > Pb. 污染愈严重的土壤,重金属的生物活性和自身的淋溶能力相对较强,在非耕层中也表现 出较高的生物活性.综合重金属在土壤中的含量和生物活性,发现 2 个污染点的黑土中 Cd 和 Pb 对当地农 业生产和地下水安全已构成潜在的威胁.

关键词 污染黑土,重金属,形态,生物活性.

前期的调查结果表明,黑土中 Cd, Pb, Cu 和 Zn 等重金属的含量水平有较明显的上升趋势,尤 其是在一些工农业活动比较密集的城区和城乡结合地带,土壤中重金属的含量升高趋势更为明显,部 分地点甚至远远超过了当地的背景水平和国家土壤环境质量标准(GB-1995)^[1].只有以不同形态表 征污染土壤的评价方法,才能准确反映污染土壤的环境影响^[2]和重金属在土壤中的生物活性特征,评 估重金属污染对水-土壤-植物系统的潜在危害^[3-5].

本文结合前期的调查结果,对2个污染最为明显的黑土耕层与非耕层中重金属的形态分布和生物 活性进行研究,以了解污染黑土中重金属的形态分布规律,同时结合金属在污染土壤中的生物活性和 土壤淋溶性能,评估污染黑土中重金属对水-土壤-植物系统的潜在危害.

1 实验部分

1.1 供试土壤

污染黑土采自黑龙江省哈尔滨市化工路的玉米地(45°45′N,126°43′E)和海伦市污灌土(47°28′N,126°57'E),其重金属(Cd,Pb和Zn)的污染指数均大于1^[1].清洁黑土(对照样品)采自中国科学院海伦农业生态实验站内的休耕地(47°26′N,126°38′E),8年内未施用任何农用化学品.

两个污染土壤采样点和清洁土壤样点分别按照梅花型采集耕层和非耕层土壤样品 10 个,共计 60 个,每个采样点的采样面积约 200m².采样深度耕层为 0—20cm,非耕层为 20—40cm.待测土壤挑去 沙砾和动植物残体后自然风干,过 100 目 (0.17 mm) 筛备用.

土壤的基本理化性质和重金属 Cd, Pb, Cu, Zn 的含量见表 1.

| Table 1 Basic physiochemical properties of the tested phaiozem | | | | | | | | | |
|--|-------|-------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------------|-------|------|--------|
| 土壤 | рН | 有机质 | 总 N | 总 P | 总 K | 含量/mg・kg ⁻¹ | | | |
| | | (g • kg ⁻¹) | (g · kg ^{- i}) | $(g \cdot kg^{-1})$ | $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{kg}^{-1})$ | 镉 | 铅 | 锏 | 锌 |
| 哈尔滨污染黑土 | 6.33 | 29.7 | 3. 32 | 0.54 | 19. 3 | 2. 29 | 57.5 | 18.2 | 214. 3 |
| 海伦污灌土 | 6. 47 | 32. 4 | 2. 93 | 0.52 | 20. 4 | 0, 32 | 22. 1 | 15.5 | 103.2 |
| 清洁黑土 | 6. 58 | 45.8 | 2. 56 | 0.61 | 26 . 0 | 0.15 | 11.1 | 13.0 | 58.7 |

表1 供试黑土基本理化性质

2004年9月11日收稿.

* 国家杰出青年科学基金(20225722);中国科学院知识创新重要方向项目(KZCX2-SW-416).**通讯人:Zhouqixing2003@yahoo.com

1.2 形态分级分析

采用 Tessier 方法^[6]进行形态分级:可交换态(F_1)用 MgCl₂(1mol·l⁻¹, pH 为 7.0)提取;碳酸盐 结合态(F_2)用 NaOAc(1 mol·l⁻¹, pH 为 5.0)提取;铁锰氧化物结合态(F_3)用 NH₄OH·HCl (0.04 mol·l⁻¹)和HOAc(25%, *V/V*)提取;有机结合态(F_4)用 HNO₃(0.04 mol·l⁻¹)和 6ml H₂O₇(30%)及 NH₄OAc(3.2 mol·l⁻¹)提取;残渣态(F_5)用 HNO₃和 HClO₄消解.

实验过程中,每完成一个提取步骤后,其残渣用 10ml 去离子水淋洗 2 次. 以 5000 r · min⁻¹离心 分离,取上清液,用石墨炉法测定 Cd, Pb, Cu 和 Zn 的形态含量.

1.3 生物活性评价

土壤中重金属的生物活性包括生物可利用性、迁移和淋溶能力.其中,生物可利用性可用系数 *k* 来描述^[7]:

重金属在土壤中迁移能力的大小,可通过迁移系数来描述^[8,9]:

$$M_{j} = \sum_{i=1}^{n} \frac{F_{i}/T_{i}}{n}$$
 (2)

式中, *M*_i为重金属 *j* 的迁移系数, *i* 为被采样土壤, *F*_i为 *j* 元素在土壤 *i* 中可交换态的含量, *T*_i是元素 *j* 在土壤 *i* 中的全量, *n* 为土壤采样点的数量. 而重金属在土壤中淋溶能力的大小, 可采用淋溶系数进行反映:

$$L_i = \sum_{j=1}^4 M_j \tag{3}$$

式中, L,为土壤的淋溶系数, M,为土壤中 j 种元素的迁移系数.

2 结果与讨论

2.1 黑土中镉 (Cd) 的形态分布

相同地点的黑土中,Cd 在耕层和非耕层的形态分布存在明显差异.在哈尔滨污染黑土的耕层中, Cd 主要以交换态、碳酸盐结合态和铁锰结合态形式存在,其中,可交换态和铁锰结合态分别占全量 的 31.1% 和 32.8%,碳酸盐结合态占 22.3%,有机结合态和残渣态含量较低,只占 9.4% 和 4.4%; 而在非耕层土壤中,则主要以可交换态和残渣态形式存在,碳酸盐结合态和有机结合态的含量非常 低,甚至难以检出.通过土壤耕层和非耕层中 Cd 全量和各形态的比较,可以推断污染点耕层土壤中 Cd 的主要来源不是来自成土母质,而是人类活动造成大量含 Cd 外源物质进入土壤.在海伦污灌土 中,耕层和非耕层中可交换态和铁锰结合态 Cd 所占的百分比相当,但非耕层中碳酸盐结合态和有机 结合态低至难以检出,大部分以残渣态形式存在.清洁黑土耕层和非耕层中 Cd 的形态分布极为相似, 主要以残渣态存在于土壤中,可交换态和铁锰结合态分别占全量的 20% 和 9% 左右.

不同采样点的黑土中,Cd的形态分布也不相同.在哈尔滨污染黑土中Cd的有效态含量较高,而 残渣态较少,耕层土壤中Cd的形态分布为:铁锰结合态>可交换态>碳酸盐结合态>有机结合态> 残渣态;而海伦污灌土耕层中Cd的形态分布为:残渣态>可交换态>有机结合态>碳酸盐结合态> 铁锰结合态;清洁黑土中的Cd主要以残渣态形式存在,其中残渣态>可交换态>铁锰结合态,见图 1.根据重金属在土壤中形态分布的特点,一般随着风化和成土过程的增长,土壤重金属可交换态的 含量很难超过残渣态的含量,重金属的大部分形态被结合在土壤矿物中以残渣态的形式存在^[10].通 过测定,清洁黑土中Cd的形态分布符合表生地球化学过程中微量元素的基本特点,化学行为相对稳 定的铁锰氧化物态、有机结合态和残留态占总量的80%.比较污染黑土和清洁黑土,可以推断不同 的污染来源可能是造成Cd不同形态分布的主要原因.从Cd在不同地点的形态分布可以看出,两处 污染点均处于工厂附近,一些企业的含镉废水直接进入土壤,化工厂的一些农药废弃品和酸气沉降等 原因直接造成了Cd在土壤中较高的生物有效性. 2.2 黑土中铅(Pb)的形态分布

Pb 在 3 种土壤耕层和非耕层中主要以残渣态形式存在. 在哈尔滨污染黑土中, 耕层和非耕层 Pb 各个形态的分布比例总体趋势为: 残渣态>铁锰结合态>有机结合态>碳酸盐结合态>可交换态. 耕 层和非耕层中某一形态 Pb 所占全量的百分比有较大的差异, 耕层中残渣态的含量为 36.2%, 而非耕 层残渣态达 72.2%. 但在耕层中铁锰结合态和有机结合态 Pb 要高于非耕层, 见图 1. 通过土壤上下 层 Pb 全量的比较, 耕层土壤 Pb 全量 (51.5 mg·kg⁻¹) 高出非耕层全量 (16.4 mg·kg⁻¹) 三倍多, 说明在人为扰动土壤的过程中已经造成耕层土壤 Pb 全量不断升高的趋势. Pb 在海伦污灌土及清洁黑 土耕层和非耕层的形态分布符合残渣态 > 有机结合态 > 铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态的特 征. 海伦污灌土非耕层土壤中碳酸盐结合态几乎没有检出, 而有效态的百分比含量高于耕层, 通过计 算, 上下土层中可交换态 Pb 含量相当, 这与当地污水灌溉造成的淋溶有关. 清洁黑土耕层和非耕层 中 Pb 的全量和各个形态的分布比例大体相同.

在 3 个不同黑土样点中, Pb 的形态分布也有一定的差别. 在哈尔滨污染黑土中有机结合态 Pb 的 百分含量要低于另外两个地点的黑土,主要原因是该地点的土壤中有机质存在一定程度的消耗,含量 较低所造成. 而铁锰结合态 Pb 要高于海伦污灌土和清洁黑土.





2.3 黑土中锌(Zn)的形态分布

从图 2 可以看出,在同一土壤的耕层和非耕层中 Zn 的分布也存在差异.在哈尔滨污染黑土的耕 层土壤中,碳酸盐结合态和有机结合态 Zn 高于非耕层,残渣态含量低于非耕层.该采样点耕层土壤 中 Zn 的分布为:残渣态 > 有机结合态 > 铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态;而非耕层 Zn 的分布 为:残渣态 > 铁锰结合态 > 可交换态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态. 海伦污灌土和清洁黑土的耕层中 Zn 的形态分布基本相同,其分布规律为:残渣态 > 铁锰结合态 > 有机结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换 态;非耕层中 Zn 的分布为:残渣态 > 有机结合态 > 铁锰结合态 > 承酸盐结合态 > 可交换 态;非耕层中 Zn 的分布为:残渣态 > 有机结合态 > 铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换 态;非耕层中 Zn 的分布为:残渣态 > 有机结合态 > 铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换 态. 由于污染 程度不同,造成了哈尔滨污染黑土耕层和非耕层中可交换态 Zn 均高于另外两种土壤耕层和非耕层中可 交换态 Zn. 根据污染来源的差异和锌的迁移规律,该地点 Zn 还可能存在着一定程度的淋溶现象发生. 2.4 黑土中铜(Cu)的形态分布

在同一黑土的耕层和非耕层土壤中,Cu的形态分布特点相同:残渣态>有机结合态>可交换态 >铁锰结合态>碳酸盐结合态,见图2,除哈尔滨污染黑土耕层土壤Cu的全量略高于非耕层外,另 外,两个采样地点中耕层黑土Cu的含量均低于非耕层,一方面说明在采样地点中,土壤中Cu的含 量基本上稳定在母质风化成土过程中所释放的全量水平,外源Cu在该地点并没有在土壤耕层中形成 富集;另一方面Cu在土壤中的迁移能力较强^[11],能随着雨水淋溶和生物活动等途径在耕层与非耕层 中迁移. 由于 Cu 的全量为:哈尔滨污染黑土(污染土壤)>清洁黑土>海伦污灌土,土壤中有效态 Cu 的含量也是哈尔滨污染黑土>清洁土>海伦污灌黑土.图2清晰地表明,哈尔滨污染黑土中有机结合态 Cu 高于海伦污灌土,海伦污灌土又高于清洁黑土.但3种土壤中各种形态铜占全量 Cu 的比例则基本相同.



 $(F_1$ —可交换态, F_2 —碳酸盐结合态, F_3 —铁锰结合态, F_4 —有机结合态, F_5 —残渣态) **Fig. 2** Distribution of zinc and copper speciation in surface and subsurface phaioze

2.5 黑土中重金属的生物有效性、迁移与淋溶能力

土壤的理化性质对重金属在黑土中的生物有效性和迁移能力产生影响.根据式1和式2可以得出四种重金属在三种土壤中的生物有效性和迁移能力的大小.研究表明,同一地点的土壤,重金属在耕层的生物有效性系数高于非耕层,在两个污染土壤中表现尤为明显(图3).在哈尔滨污染黑土中Cd在耕层和非耕层中的生物有效性均达到一定的水平,人类活动改变了Cd在土壤中的形态分布和生物可利用性.耕层中全量Cd和可交换态Cd远高于非耕层,Cd主要集中在土壤的耕作层中.外源Cd进入土壤后与碳酸盐相结合依然具有很高的活性,随着环境条件的改变,可以转化为离子态Cd,以生物可直接吸收利用的形式存在.耕层土壤中Zn的生物有效性系数高出非耕层土壤近一倍,耕层土壤Zn的水平远超出当地背景值^[12],在土壤表层已形成了一定程度的污染.海伦污染黑土中耕层Pb的生物有效性高于非耕层.土壤中Cu在耕层和非耕层生物有效性差别不明显.





从耕层土壤中重金属元素的生物有效性,可以反映出不同地点土壤中不同重金属生物有效性的差别(图3),Cd,Cu和Zn的生物有效性为哈尔滨污染黑土>海伦污灌土>清洁黑土.Pb在海伦污灌

土中的生物有效性最大,其 k 值达到 0.103,这与当地用工业废水灌溉有关,废水灌溉一方面带来外 源可溶性 Pb,另一方面使土壤形成还原状态,活化土壤 Pb,使其生物可利用性提高.以耕层和非耕 层重金属迁移系数的平均值评估不同重金属在 3 种土壤中的迁移能力(图 3),结果表明,4 种重金属 在黑土中迁移能力的顺序为 Cd > Cu > Zn > Pb,其迁移能力大小与土壤的污染程度相关,在污染程度 较为严重的哈尔滨污染黑土中的迁移性大于海伦污灌土,海伦污灌土又大于清洁黑土.依据式 3 的计 算,3 种土壤对重金属淋溶性大小顺序为哈尔滨污染黑土 >海伦污灌土 > 清洁黑土.

3 结论

经过对污染黑土和清洁黑土耕层和非耕层中重金属形态的分析对比研究,表明同一黑土土壤中耕 层和非耕层重金属的形态分布存在很大差异、由于人为活动对土壤的扰动以及带来的外源污染物主要 集中在土壤表层,污染点耕层土壤中重金属的全量和有效态含量均高于非耕层.

黑土中重金属的形态一般按残渣态 > 有机结合态 > 铁锰结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态这种趋势进行分布,但不同重金属间有差别,且污染的发生和人类的扰动都可能改变其在黑土中的这种分布 趋势.由于污染来源不同,不同污染土壤以及和清洁土壤间的重金属形态分布也不同,在哈尔滨污染 黑土中,镉主要以交换态、碳酸盐结合态和铁锰结合态形式存在,残渣态含量较少,而在另外 2 种土 壤中镉主要以残渣态形式存在.

以生物有效性和迁移性来综合评价重金属元素在不同土壤中的生物活性,表明这些重金属元素在 黑土中生物活性的大小为镉>铜>锌>铅.土壤污染程度与重金属元素的生物活性密切相关.污染愈 严重的土壤,其重金属元素的生物活性也愈高.鉴于土壤中重金属元素含量的提高有助于其生物活性 的增强这一事实,污染黑土中重金属镉的污染将对农产品安全和地下水健康构成严重威胁,同时伴生 的铅和锌含量升高也将进一步加剧污染的危害.

参考文献

- [1] 郭观林,周启星,中国东北北部黑土重金属污染趋势分析。中国科学院研究生院学报,2004,21 (3): 386-392
- [2] Kot A, Namiesnik J, The Role of Speciation in Analytical Chemistry. Trends in Analytical Chemistry, 2000, 19: 69-79
- [3] Crommentuijn T, Doornekamp A, Van Gestel C A M, Bioavailability and Ecological Effects of Cadmium on Folsomia candida (Willem) in an Artificial Soil Substrates as Influenced by pH and Organic Matter. Applied Soil Ecology, 1997, 5: 261-271
- [4] 周启星,污染土壤修复标准建立的方法体系研究.应用生态学报,2004,15(2):316-320
- [5] 周启星,宋玉芳等著. 污染土壤修复原理与方法. 北京:科学出版社, 2004.
- [6] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry, 1979, 51 (7): 844-851
- [7] Adriano D C, Trace Elements in Terrestrial Environments; Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edn. Springer, New York. 2001.
- [8] Maiz I, Arambarri I, Garcia R et al. Evaluation of Heavy Metal Availability in Polluted Soils by Two Sequential Extraction Procedures Using Factor Analysis. Environmental Pollution, 2000, 110: 3-9
- [9] Pueyo M, Lopex-Sanchez J F, Rauret G, Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ Extraction Procedures for the Study of Cd, Cu, Pb and Zn Extractability in Contaminated Soils. Analytica Chimica Acta, 2004, 504: 217-226
- [10] 周国华,黄怀曾,何红蓼等,北京市东南郊自然土壤和模拟污染影响下 Cd 赋存形态及其变化.农业环境科学学报,2003, 22 (1): 25-27
- [11] Ornella A, Maurizio A, Mery M, Distribution and Mobility of Metals in Contaminated Sites. Chemometric Ininvestigation of Pollutant Profiles. Environmental Pollution, 2002, 119: 177-193
- [12] 李健,郑春江等著.环境背景值数据手册.北京:中国环境科学出版社,1989

SPECIATION DISTRIBUTION AND BIOACTIVITY OF HEAVY METALS IN CONTAMINATED PHAIOZEM

GUO Guan-lin^{1, 2} ZHOU Qi-xing^{1, 2}

(1 Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110016;
2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039)

ABSTRACT

After sequential extraction of the surface and subsurface soil of contaminated and clean phaiozem, the speciation distribution and bioactivity of heavy metals in surface-subsurface of different sites were studied. Results indicated that the species distribution of heavy metals in clean phaiozem was residue > bound to organic matters > bound to Fe-Mn oxides > bound to carbonates > exchangeable fraction. Pollution occurring would change the general distribution trend and increase the exchangeable fraction percentage. The bioactivity of four heavy metals based on assessment of bioavailability and mobility index were cadmium > copper > zinc > lead. The ingravescence pollution would increase metal bioactivity and soil leachability. Down movement and high bioavailability of metals would appear in the subsurface soil. Considering with the increasing concentration and bioactivity, cadmium and lead in the two contaminated sites had threatened safety of agricultural production and groundwater.

Keywords: contaminated phaiozem, heavy metals, speciation, biological activity.