

铊的土壤污染及其环境影响

肖唐付, 陈敬安, 洪冰, 徐海, 杨秀群

中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

摘要:铊是典型的毒害金属元素。土壤铊主要有自然风化和人为排放两大来源。世界范围内,铊在土壤中的含量为 0.2~1.0 mg/kg。贵州黔西南滥木厂铊矿化区土壤中的铊十分富集。土壤中铊的生物有效性形态特征的研究表明,土壤中浓 HNO₃ 可提取铊的“环境不稳定相态”含量 14~124 mg/kg,占土壤中铊的环境总量(21~282 mg/kg)的 60%~70%,而 NH₄Ac 提取的可交换相态含量较低,为 0.6~4.8 mg/kg,仅为“环境不稳定相态”含量的 1%~4%,水溶相态含量则更低,为 0.01~0.22 mg/kg。土壤铊具有被植物体优先吸收富集的特性。铊在甘蓝卷心菜中的含量高达 120~495 mg/kg(DW),其吸收富集系数为 1~10.7。因而,铊是一个易从污染土壤迁移至食物链中不可忽视的有毒元素。

关键词:铊;土壤;生物有效性;环境影响

中图分类号:X5 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2003)02-0140-04

土壤的重金属污染是当今环境研究的一个重要内容。由于土壤中的重金属可以迁移并进入农作物,并最终进入食物链。因此,一些典型的重金属,如 As、Cd、Hg、Cu、Pb、Zn、Ni、Cr 等造成的土壤污染引起了广泛的关注^[1,2]。但相比较而言,铊(Tl)在土壤中造成的污染长期以来未引起重视,尤其是在我国的土壤研究中常常排斥在研究对象之外。因此,Tl 形成的土壤污染对环境决策者和公众的影响力甚微,许多人甚至对 Tl 还比较陌生。这种研究力度不够的局面的原因,一方面是由于 Tl 是一个典型的分散元素,在地壳中分布虽广,但含量甚低,丰度值仅为 0.75 μg/g^[3];另一方面,人们对 Tl 的毒性还认识不够。事实上,Tl 是一个典型的有毒金属元素,对哺乳动物的毒性远大于 Hg、Cu、Pb、Zn 等^[4,5]。因此,土壤中 Tl 的污染不应被忽视。研究 Tl 在土壤中的含量分布、赋存状态、迁移扩散规律及其来源,是土壤铊污染研究及其防治的重要内容。

1 Tl 的基本地球化学性质

Tl 位于元素周期表 IIIA 族,原子序数和原子量分别为 81 和 204.37。在元素周期表中与⁴⁹In、⁸⁰Hg 和⁸²Pb 为“邻”,却表现出不同于“邻居”独特的地球

化学性质:兼具亲石性和亲铜性。Tl 在自然界中有两种氧化状态 Tl⁺ 和 Tl³⁺。Tl⁺ 的离子半径与 K⁺ 和 Rb⁺ 十分接近(Tl⁺ = 0.147 nm, K⁺ = 0.133 nm, Rb⁺ = 0.148 nm),可以通过类质同象置换钾长石和云母矿物中的 K⁺ 和 Rb⁺,因而 Tl 主要分布在钾长石和云母中,表现出亲石性。另一方面,Tl 也可在 Cu-Pb-Zn-Fe 等硫化物中富集。Tl 的独立矿物在自然界十分罕见,表现出亲铜性。这种双重地球化学性质决定了 Tl 在自然界的广泛分布且分散。

2 土壤铊的来源及其分布

土壤铊主要有自然风化和人为排放两大来源。含铊矿石矿物(主要是硫化物、钾长石和云母等)的自然风化淋滤,使 Tl 随碱金属和重金属元素一起进入土壤,或随地下水进入水系沉积物和土壤溶液中。人类活动排放主要有燃煤、水泥厂的烟尘沉降及 Cu-Pb-Zn 等冶炼厂“三废”的排放,矿山尾矿和矿山废物的淋滤,含 Tl 农业用水的灌溉,钾、磷化肥的施用等,都会释放大量的 Tl 进入土壤。

Tl 在土壤中的分布十分不均匀,受地理地质环境及土壤母质特性的制约。一般来说,在酸性岩地区,土壤中 Tl 的含量高于石灰岩区;有机质含量高

收稿日期:2003-01-15 收到,2003-03-25 收回

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40203010)

第一作者简介:肖唐付(1969—),男,副研究员,从事环境地球化学与人体健康研究。E-mail:tfxiao@mail.gyig.ac.cn.

的土壤 Tl 的含量也比较高。在硫化物矿化区,土壤中 Tl 的含量显著升高。但在世界范围内,Tl 在非污染区的含量基本保持在同一个水平上。表 1 列出了几个国家土壤中 Tl 的含量变化范围。中国土壤中 Tl 的含量为 $0.292 \sim 1.172 \mu\text{g/g}$,平均 $0.580 \mu\text{g/g}$;从区域上看,东部地区高于西部地区,南部地区高于北部地区^[6]。奥地利土壤中 Tl 的高含量与结晶岩和石灰岩的地质背景有关^[7]。德国未污染的土壤 Tl 平均含量为 $0.4 \mu\text{g/g}$ (Sager, 1998),而美国为 $0.2 \mu\text{g/g}$ ^[5]。俄罗斯西伯利亚地区相对偏高,达 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{g/g}$ ^[8]。

表 1 Tl 在土壤中的含量分布

Table 1 Distribution of thallium in various soils

土壤	产地	Tl/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	参考文献
表层土壤	美国	0.02~2.8	[5]
闪锌矿脉上方土壤	美国	5	[5]
花园土壤	加拿大	0.17~0.22	[9]
表层土壤	波兰	0.014~0.405	[10]
土壤	奥地利	0.076~0.91	[7]
土壤	中国	0.292~1.172	[6]
土壤	德国	0.1~2.2	[7]
老矿山和水泥厂附近土壤	德国	0.1~73	[7]
土壤	加拿大	0.25~0.71	[11]
土壤	苏格兰	0.1~0.8	[12]
土壤	俄罗斯	1.5~3.0	[8]
土壤	英国	0.03~0.99	[12]
农业土壤	法国	0.13~1.54	[13]
农村土壤	法国	1.54~55	[13]
砷矿化区土壤	中国云南	0.08~3.6	[14]
土壤	瑞士	0.121	[13]
土壤	全球	0.200	[15]

3 Tl 在土壤中的赋存状态

土壤通常被认为是微量元素的“汇”,对重金属元素的地球化学循环过程起着重要作用。金属元素在土壤中不同的赋存状态对金属元素的生物有效性、毒性和生物地球化学循环起着重要的控制作用^[10]。因此,研究土壤中 Tl 的赋存状态而不仅仅是总量分布特征,对阐明土壤中 Tl 的环境影响具有重要的指示意义。

Tl 在土壤中的地球化学形态受土壤的成分(如粘土矿物、Fe/Mn/Al/Si 的氧化物、有机质和微生物、碳酸盐岩、硫化物等)、土壤含水量、pH 和 Eh 等因素的影响,主要以水溶相、离子交换相、碳酸盐相、可还原相、硫化物相和残存相等地球化学相态存在,其中水溶相和离子交换相是最具生物有效性的形态。水溶相中富集的微量元素可以被植物体立即吸收,而

离子交换相中的元素可以在较短时期内被植物体根部吸收。

前人研究表明,自然来源的 Tl 倾向于赋存在土壤颗粒矿物的晶格中,不易被置换;而人为污染排放的 Tl 因吸附于土壤矿物颗粒表面而易被置换^[16,17]。这亦表明,以不稳定的可交换相存在的 Tl,在一定的条件下可以解吸释放到土壤溶液中。这与离子交换吸附的机理是一致的。德国土壤中的 Tl 用 HNO_3 提取的量为 $0.2 \sim 4.0 \mu\text{g/g}$ 。14 a 后,再用 HNO_3 提取, Tl 的含量仅为原来的 10%~15%,且土壤 pH 上升到 7 以上,表明大部分 Tl 是以吸附形态存在的,且容易从土壤中迁移到植物体中^[16]。

贵州黔西南滥木厂铊矿化区土壤中的 Tl 十分富集,其环境含量为 $21 \sim 282 \text{ mg/kg}$ (用 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ 溶解土壤样品^[18])。为了查明 Tl 在土壤中的赋存状态,本研究采用化学逐步提取法^[19,20]重点测定了 Tl 的生物有效性形态含量组成,即浓 HNO_3 可提取的 Tl 的“环境不稳定相态(除硅酸盐结合态以外的相态)”含量、 NH_4Ac 缓冲溶液(0.5 M 乙酸铵,0.5 M 乙酸,0.02 M 滴定钠盐 EDTA, pH 值为 4.65)提取的可交换相态含量以及脱离子水(1 份体积土壤样兑 5 份体积水)溶解相含量。

研究结果(表 2)表明,土壤中浓 HNO_3 可提取的 Tl 的“环境不稳定相态”含量为 $14 \sim 124 \text{ mg/kg}$,是土壤中 Tl 的环境总量($21 \sim 282 \text{ mg/kg}$)的 60%~70%,而 NH_4Ac 提取的可交换相态含量较低,为 $0.6 \sim 4.8 \text{ mg/kg}$,仅为“环境不稳定相态”含量的 1%~4%,水溶相态含量则更低,仅为 $0.01 \sim 0.22 \text{ mg/kg}$,后二者是土壤中 Tl 的最具生物有效性的赋存形式。

表 2 Tl 在 4 种赋存相态中的含量(mg/kg)

Table 2 Concentrations of Tl in four environmental phases

相态	Tl/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
总量	21~282
浓 HNO_3 可提取相态	14~124
NH_4Ac 可提取相态	0.6~4.8
水溶相态	0.01~0.22

4 土壤铊污染的环境影响及危害

土壤铊污染造成的环境危害表现在对农作物正常生长的影响。相对于其它金属元素,Tl 对农作物的生长产生更大的危害。研究表明,Tl 对大麦幼苗产生的毒害作用近似于 Cd,几乎是 Hg 的两倍^[21]。

种植在添加了 Tl 的营养液 (Tl_2SO_4 溶液) 土壤中的大豆, 呈现的中毒症状有: 底部叶子发黄, 而上部叶子则发育正常; 根部变成棕黑色, 发育不良, 且根系稀少; 侧枝发育不良, 生长长度不超过 1 cm。与此对照的正常大豆 (土壤中未添加 Tl), 则根部白色、肥硕, 根系发育^[22]。该研究还发现, Tl 在大豆的根部富集, 危害根部细胞, 从而改变了大豆营养分的组成。例如, 收割的大豆中, Ca、Mg、Mn 等的含量明显亏损。因此, Tl 对大豆的毒害作用是通过破坏根部细胞的新陈代谢, 造成农作物主量和微量营养组分失衡, 影响植物的正常生长。

土壤铊污染造成的环境危害, 主要表现在土壤中 Tl 极易被植物体吸收, 直接进入食物链, 从而危害人体健康。Tl 在土壤中保持易水溶的性质, 因而容易被农作物的根系吸收。虽然滥木厂土壤中 Hg 和 As 的含量均高于 Tl, 但 Tl 在农作物中明显高度富集, 远远高出 As 和 Hg 的含量^[18]。其中, Tl 在甘蓝卷心菜中的含量最高, 达 120 ~ 495 mg/kg, 平均为 338 mg/kg, 而 Hg 的含量仅为 0.38 ~ 0.72 mg/kg, As 为 0.37 ~ 0.89 mg/kg。这种分布模式明显不同于它们在土壤中的分布模式, 因而 Tl 可能具有被植物体优先吸收富集的特性。

相对于土壤中浓 HNO_3 提取的含量, Tl 在甘蓝卷心菜中的吸收富集系数均大于 1, 最高可达 10.7, 而 Hg 和 As 的富集系数均小于 1; 如果相对于 NH_4Ac 提取的可交换相的含量, Tl 在农作物中的富集系数急剧升高, 在甘蓝卷心菜的富集系数达 10 ~ 350。Tl 优先被植物体吸收的一个可能原因是, Tl^+ 与 K^+ 的离子半径近似^[23], 因而在生物化学过程中置换植物体中的 K^+ , 而得以富集。然而, 某些植物体对 Tl 的强烈吸收的机理目前还很不明确, 有待进一步研究。

可见, 土壤中的 Tl 具有在植物体中强烈富集的特性, 因而极易进入食物链而影响人体健康。加拿大和德国把农业土壤中 Tl 的安全阈值定为 1 $\mu g/g$, 并将其列为优先监测的无机污染物之一。我国迄今尚未制订土壤中 Tl 的环境质量标准。

5 结 论

Tl 是一个典型的毒害金属元素, 土壤中 Tl 的污染问题应该引起重视。土壤 Tl 污染造成的环境危害, 可以表现在影响农作物的正常生长, 但最主要表

现为被植物体优先吸收富集的特性, 被农作物吸收后直接进入食物链, 从而危及人体健康。

土壤中 Tl 的生物有效性研究表明, 相对于浓 HNO_3 提取的含量, Tl 在某些农作物中的吸收富集系数高达 1 ~ 10.7, 而其他微量元素富集系数均小于 1; 如果相对于 NH_4Ac 提取的可交换相的含量, Tl 在农作物中的富集系数急剧升高, 在甘蓝卷心菜的富集系数达 10 ~ 350。Tl 优先被植物体吸收的一个可能原因是, Tl^+ 与 K^+ 的离子半径相近, 在生物化学过程中可以置换植物体中的 K^+ , 从而得以富集。由于 Tl 可广泛被农作物吸收而进入人体食物链, 土壤中的 Tl 是最主要的对人体健康构成危害的毒害元素。

参考文献 (Reference):

- [1] Fergusson J E. The Heavy Elements: Chemistry, environmental impact and health effects[M]. Oxford, UK: Pergamon Press, 1990. 614.
- [2] Cataldo D A, Wildung R E. Soil and plant factors influencing the accumulation of heavy metals by plants[J]. Environment Health Perspectives, 1978, 27: 149 - 160.
- [3] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution: An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks[M]. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publishing, 1985. 312.
- [4] Zitko V. Toxicity and pollution potential of thallium[J]. The Science of the Total Environment, 1975, 4: 185 - 192.
- [5] Smith I C, Carson B L. Trace Metals in the Environment. Volume 1-Thallium[M]. Michigan: Ann. Arbor Science Publishers Inc., 1977. 307.
- [6] Qi W, Chen Y, Cao J. Indium and thallium background contents in soils in China[J]. International Journal of Environmental Studies, 1992, 40: 311 - 315.
- [7] Sager M. Thallium in agricultural practice[A]. Nriagu J O, ed. Thallium in the Environment[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. 59 - 87.
- [8] Il'in V B, Konarbayeva G A. Thallium in the soils of southwestem Siberia[J]. Eurasian Soil Science, 2000, 33: 613 - 616.
- [9] Chattopadhyay A, Jervis R E. Multi-element determination in market-garden soils by instrumental Photon Activation analysis[J]. Analytical Chemistry, 1974, 46: 1630 - 1639.
- [10] Kabata-Pendias A, Pendias K. Trace elements in soils and plants. 2nd Edition[M]. CRC Press, 1992. 365.
- [11] Mermut A R, Jain J C, Song L, Kerrich R, Kozak L, Jana S. Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada[J]. Journal of Environmental Quality, 1996, 25: 845 - 853.
- [12] Fergusson J E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects[M]. Oxford, UK: Pergamon Press, 1990. 614.

- [13] Tremel A, Masson P, Sterchewan T, Baize D, Mench M. Thallium in French agrosystems-I. Thallium contents in arable soils[J]. *Environmental Pollution*, 1997, 95: 293 – 302.
- [14] Zhang Z, Zhang B, Long J, Zhang X, Chen G. Thallium pollution associated with mining of thallium deposits[J]. *Science in China (Series D)*, 1998, 41: 75 – 81.
- [15] Bowen H J M. *Environmental chemistry of the elements*[M]. London, UK: Academic Press, 1979. 316.
- [16] Lehn H, Schoer J. Thallium-transfer from soils to plants: Correlation between chemical form and plant uptake[J]. *Plant and Soils*, 1987, 97: 253 – 265.
- [17] Sager M. Speciation of thallium in river sediments by consecutive leaching techniques[J]. *Mikrochimica Acta*, 1992, 106: 241 – 251.
- [18] Xiao T, Guha J, Boyle D, Liu C, Chen J. Environmental concerns related to high Tl levels in soils and Tl uptake by plants in southwest Guizhou, China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002. submitted.
- [19] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51: 844 – 850.
- [20] Prusty B G, Sahu K C, Godgul G. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India. 1. Contamination of stream sediment[J]. *Chemical Geology*, 1994, 112: 275 – 291.
- [21] Davis L E, Standefer J C, Abercrombie D M, Butler C. Acute thallium poisoning: toxicological and morphological studies of the nervous system[J]. *Annals Neurology*, 1981, 10: 38 – 44.
- [22] Kaplan D I, Adriano D C, Sajwan K S. Thallium toxicity in bean[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1990, 19: 359 – 365.
- [23] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica*, 1976, A32: 751 – 767.

Thallium Contamination in Soils and Its Environmental Impact

XIAO Tang-fu, CHEN Jing-an, HONG Bing, XU Hai, YANG Xiu-qun

State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: Thallium is a typical toxic metal. Tl in soils is derived from natural weathering of rocks or minerals and anthropogenic discharges. The concentrations of Tl in the world soils generally range from 0.2 to 1.0 mg/kg. Tl is highly concentrated in the soils of the Lanmuchang Tl mineralized area of southwest Guizhou, China, ranging from 21 to 282 mg/kg. The study of bioavailability of Tl in soils shows that the concentrations of Tl are up to 14 – 124 mg/kg in the strong HNO₃-extracted fraction (environmentally mobile fraction) being 60 – 70 percent of the environmental total contents of Tl in soils, 0.6 – 4.8 mg/kg in the NH₄Ac-extracted fraction (environmentally exchangeable fraction) which is generally 1 – 4 percent of the contents in the HNO₃-extracted fraction, and only 0.01 – 0.22 mg/kg in the water soluble fraction. Tl in these bioavailable fractions is preferably up-taken by plants. Tl is highly concentrated in the crop of green cabbage with concentrations of 120 – 495 mg/kg (dry weight), and the enrichment factors are up to 1 – 10.7. Therefore, Tl in the food chain through the transfer from Tl-rich contaminated soils is a highly toxic metal which should not be overlooked.

Key words: thallium; soil; bioavailability; environmental impact