

文章编号:1000-4734(2004)03-0239-06

海南土壤中 Zn、Pb、Cu、Cd 四种重金属 含量及其生物有效性的研究

朱维晃^{1,3}, 杨元根¹, 毕 华², 刘 强²

(1.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, 贵州 贵阳 550002;
2.海南师范大学 资环学院, 海南 海口 571158; 3.中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要:对海南 63 个土壤样品中的 Zn、Pb、Cu、Cd 四种重金属的总量和生物有效态含量以及 45 个植物样(根、茎、叶)中的重金属含量分别进行了测定, 采样点基本上覆盖了海南全省, 测定结果表明, 土壤中 Zn 总量低于全国平均值, 而 Pb、Cu、Cd 高于全国平均值, 土壤中重金属生物有效态含量一般低于其总量的 10%, 其中 Pb 最高为 7.71%, 而 Cu 仅为 1.13%, 具有较大的变异性; 植物中重金属含量与土壤中重金属总量呈现负相关性, 但与土壤中有效态重金属含量一般呈现正相关性, 叶中的重金属含量与土壤中有效态重金属含量之间的相关性更为显著, 叶中的重金属含量与土壤中有效态重金属含量之间的相关系数分别为: Zn(0.726), Cu(0.626), Pb(0.774), Cd(0.512)。这说明土壤中重金属总量并不能全面的评价土壤的环境效应和重金属的生物有效性, 应该把重金属总量和生物有效态含量结合起来加以研究, 并将土壤中重金属的含量与植物中该元素含量之间作相关分析, 根据其相关系数的大小来判断其生物有效性的程度。

关键词:重金属; 土壤; 植物; 生物有效性; 环境效应

中图分类号:X142; X820.1 **文献标识码:**A

作者简介:朱维晃, 男, 1977 年生, 硕士研究生, 环境地球化学专业, mail: whzhu@mail.gyig.ac.cn.

土壤中重金属的总量是指土壤本身所固有的重金属组成和含量, 土壤中重金属的总量的测定是评价土壤的重金属生物有效性和土壤环境效应的前提, 但前人众多的研究成果表明, 仅以土壤中重金属的总量并不能很好地预测评估土壤的重金属环境效应及其生物有效性^[1]。对环境能产生潜在的影响, 并能被生物所吸收利用的, 一般认为是土壤中具有生物有效性并且理化性质活泼的那部分重金属^[2]。所以将土壤中重金属的总量和生物有效态含量结合起来研究是必要的。重金属的生物有效性一般是指环境中重金属元素在生物体内的吸收、积累或毒性程度。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^[3], 这个概念后来扩展到固体环境, 如土壤和沉积物。就土壤中元素被植物吸收利用而言, 通常的方法是将土壤中元素的含量与植物中该元素含量之间作相关分析, 根据其相关系数的大小来判断生物有效性的程度。本文对海南土

壤中重金属总量和生物有效态含量以及上述土壤中生长的植物中的重金属含量进行了测定, 并讨论了它们之间的相关系数、变异系数等, 上述研究表明将土壤中重金属的生物有效态含量、总量和植物中重金属含量结合起来研究对全面准确评估土壤中重金属的生物有效性有积极的意义。

1 供试样品

采样点集中在海南省境内(图 1), 涉及琼中、文昌、琼海、屯昌、文昌、乐东、三亚、瞻州、通什、东方、昌江等地区, 采集由砂页岩、花岗岩、泥岩、砂岩等母质发育的砖红壤、滨海砂土、耕作土壤和自然土壤样品共 63 个。

采集在上述土壤中生长的人工栽培的菜龄 2 a 的树仔菜的根、茎、叶, 共 45 个植物样品。将上述土壤和植物样品风干, 并于 75~80 °C 烘箱烘干, 粉碎至细, 过 1 mm 筛, 密封保存。

2 重金属含量的测定

2.1 土壤中生物有效态重金属含量的测定

在对土壤中生物有效态重金属含量研究时,

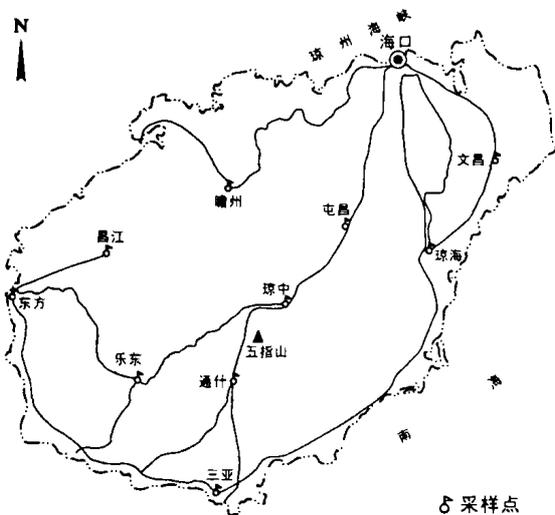


图1 采样地点分布图

Fig. 1. Distribution diagram of sample locations.

采用单一提取法^[4],提取液组成为:0.5 mol/L NH_4AC + 0.5 mol/L HAC + 0.02 mol/L Na_2EDTA , pH = 4.65。然后取土样1 g,加10 mL提取液,振荡1 h,离心25 min,过滤,取滤液3 mL,稀释至10 mL,待测。

2.2 土壤中重金属总量及植物样品中重金属含量的测定

用混合酸消解样品,混合酸 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$,体积比为2:1:1。称取样品50 mg,于60 °C烘24 h以上置于消解专用微波炉(美国CEM公司MDS-2000型)的内衬杯中,然后加入5 mL混合酸,消解30 min,蒸干剩余酸,再加1 mL浓 HNO_3 ,继续蒸干,然后用0.02 mol/L HNO_3 洗涤消解后的盐类,定容至50 mL,待测。

以上所有土壤样品中重金属总量、生物有效态含量和树仔菜根、茎、叶中重金属含量均用ICP-MS(Finnigan MAT公司ELEMENT型扇形磁场双聚

焦高分辨电感耦合等离子体质谱)测定。

3 结果与讨论

Tessier^[5]将土壤及沉积物中重金属的赋存形态分为5种——可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态结合态、残渣态。除残渣态外,其他几种形态通常认为具有直接或潜在的生物有效性^[6,7]。考虑到连续提取法存在的实验周期长,提取过程中元素在末溶解各相间的再吸附和再分配,提取剂的选择性,以及样品制备过程中形态发生变化等问题^[8],本实验没有用连续提取法来研究重金属的生物有效性,而采取用EDTA的铵盐溶液作为提取剂的单一提取法。与连续提取法相比,EDTA单一提取法耗时短,数据重复性好^[9]。EDTA的络合作用很强,能完全络合土壤溶液中的可交换态重金属,并能让土壤中以松散有机结合态形式存在的重金属释放解离出来并与之络合,在本实验所采取的酸性条件下的铵盐体系中,土壤中某些矿物,如碳酸岩矿物,溶解并释放出重金属离子,也会被EDTA所络合^[10]。与DTPA相比,EDTA更适合作为土壤中具有生物有效性重金属的提取剂^[11]。因此在研究海南岛土壤中具有生物有效性的重金属时,我们选择EDTA的铵盐溶液作为提取试剂。这种方法对评估土壤中的生物有效态重金属含量时,应用十分广泛^[12]。

3.1 土壤中Zn、Pb、Cu和Cd的总量和生物有效态含量

63个土壤样品中Zn、Pb、Cu、Cd的总量和生物有效态含量的统计数据以及与全国土壤总量的比较见表1。

表1 海南土壤中重金属总量和生物有效态含量(mg/kg)

Table 1. Total and bioavailable concentrations of heavy metals in soils in Hainan Island (mg/kg)

元素	总量			生物有效态含量(B)			R	B/T	Ch	变异系数	
	min	ave	max	min	ave	max				total	bioav
Zn	6.01	56	208.6	0.18	0.7	2.95	0.712	1.26	67.7	0.84	2.38
Pb	5.10	39.8	153.6	0.21	3.1	18.9	0.802	7.71	23.6	0.72	1.02
Cu	10.8	32.1	96.1	0.036	0.37	2.11	0.834	1.13	20	0.42	1.86
Cd	0.01	0.15	0.44	<0.001	0.007	0.034	0.223	4.72	0.074	0.79	1.79

注: B/T指生物有效态含量在总量中所占的百分比; R为总量与生物有效态含量之间的Pearson相关系数(5%显著性水平); ave、max、min分别表示平均值、最大值、最小值; Ch是全国土壤总量平均值^[13]。

由表 1 可知,土壤中 Pb、Cu、Cd 三种元素的总量平均值都高于全国土壤总量平均值,分别是全国土壤总量平均值的 168%、160% 和 202%; 而 Zn 则相反,为 56mg/kg, 低于全国平均值 67.7mg/kg; Pb、Cu、Cd、Zn 的生物有效态含量均较低,其 B/T 值均小于 10%。四种重金属中,Zn 的总量平均值(56 mg/kg)最高,远高于含量最低的 Cd(0.15 mg/kg),但 Zn 的 B/T 值(1.26%)却比 Cd 的 B/T 值 4.72% 小得多,约是 Cd 的 1/4,与总量为 32.1 mg/kg 的 Cu 的 B/T 值(1.13%)接近;Pb 的总量平均值(39.8 mg/kg)低于 Zn,但它的 B/T 值(7.71%)在四种重金属元素中却是最高;上述分析表明,不同重金属的有效态含量在其总量中所占的比例是不同的,由于生物有效态含量能更好的表示重金属的环境效应,因此重金属总量的高低并不能表示其对环境影响能力的大小,如土壤中抗风化的粘土矿物的晶格中普遍存在金属离子,这在表生条件下是很难释放出来的,其环境效应甚微,可视为无生物有效性,因此 Hakanaon^[14]提出的仅用重金属总量来评价其环境效应的方法就显得不够全面。所以应将生物有效态含量与总量结合起来综合分析,才能准确全面的评价土壤中重金属的环境效应。

海南土壤中四种重金属的生物有效态含量的变异系数都大于 1,其中 Cu、Cd 的变异系数都在 1.8 左右,Zn 的变异系数达 2.38;而重金属总量的变异系数都小于 1。总体来说,重金属的有效态含量的变异系数比相应的重金属总量的变异系数

大。重金属有效态含量的较大变异系数可能表明具有生物有效性的重金属在不同赋存形态中的含量和化学组成是不同的。就海南呈酸性的土壤来说,由于强烈的淋溶作用,土壤中盐基被大量的 H^+ 交换,导致 Fe、Mn、Al 含量增加,铁锰氧化物的百分率也随之升高,在土壤溶液中铁锰氧化物表面形成的羧基对重金属有较强的吸附作用,如果这种在表面被吸附的重金属含量在铁锰氧化物结合态中占有较大的比例,那么铁锰氧化物结合态重金属的潜在生物有效性越明显。海南土壤的水热状况也有利于腐殖酸的形成,如果形成分子量较低、易溶于水且化学活性强的富里酸比例高的话,由于它易于与重金属结合,本身又易于被氧化分解,释放出游离的重金属离子而被生物利用,这样就会导致松散有机结合态的比例提高,其生物有效性也就越高。正是上述所分析的情况在每个土样中会有较大的变化,导致了 60 多个土壤样品中的重金属的生物有效性含量的变异系数比总量的要大。

不同重金属的总量与生物有效态含量之间的 Pearson 相关系数统计表明:Pb ($R = 0.802$)、Cu ($R = 0.834$)、Zn ($R = 0.712$)均具有显著的正相关性,Cd 的相关性较弱 ($R = 0.223$)。总量与生物有效态含量之间的 Pearson 相关系数的差异在其散点线性相关示意图已体现出来(图 2~5),Pb、Cu、Zn 总量与生物有效态含量之间的相关性程度较 Cd 显著,其总量与生物有效态含量之间的散点相关示意图的线性特征也就越明显。土壤中 Cd 总

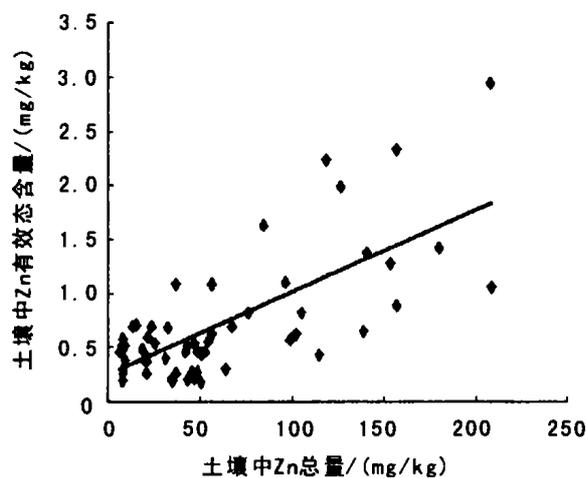


图 2 土壤中 Zn 总量与有效态含量之间散点线性相关示意图

Fig.2. Relations of Zn concentrations in soils with their available fractions.

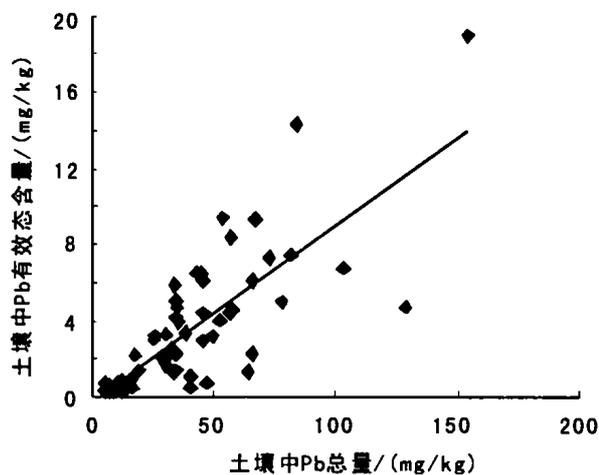


图 3 土壤中 Pb 总量与有效态含量之间散点线性相关示意图

Fig.3. Relations of Pb concentrations in soils with their available fractions.

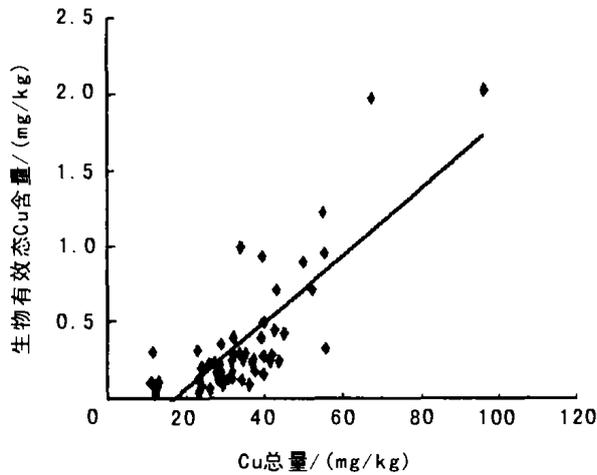


图4 土壤中Cu总量与有效态含量之间散点线性相关示意图

Fig.4. Relations of Cu concentrations in soils with their bioavailable fractions.

量和有效态含量之间较弱的相关性表明:土壤中生物有效态含量并不完全由其总量来控制,而且还受到其它环境因素的影响,如水热状况、风化程度、生物活动、土壤类型、温度、酸度以及无机和有机物质的络合作用等。

3.2 树仔菜根、茎、叶不同部位中四种重金属含量及其富集系数

对所采集的45个树仔菜根、茎、叶不同部位4种重金属Zn、Pb、Cu、Cd含量测定的结果见表2。对于Cu和Cd来说,含量平均值大小顺序依次是根>叶>茎。对Zn和Pb来说,在叶中的含量最

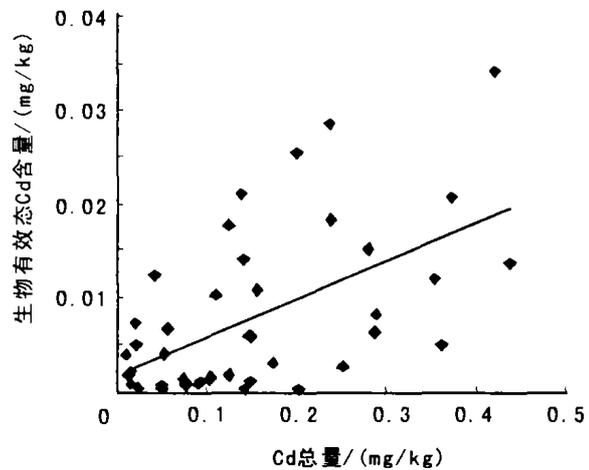


图5 土壤中Cd总量与有效态含量之间散点线性相关示意图

Fig.5. Relations of Cd concentrations in soils with their bioavailable fractions.

高,其中Zn在叶中含量平均值(22 mg/kg)与树仔菜的其他不同部位的含量相差较大,约是根中(11.7 mg/kg)的2倍,茎中(7.8 mg/kg)的3倍,这表明叶对Zn的生物累积作用很强烈。Pb在根和茎中的含量平均值差别不大,分别是4.6 mg/kg和5.3 mg/kg,均比叶中含量(7.6 mg/kg)低。对四种重金属来说,Zn在树仔菜不同部位的含量都比其它重金属高,其次是Pb。Cd在树仔菜不同部位的含量为最低,这说明土壤中Cd的含量对Cd在树仔菜不同部位的含量的制约作用已通过土壤-植物体系表现出来,因为Cd在土壤中总量和有效态含量在4种重金属中均为最低。

表2 树仔菜不同部位重金属的含量(mg/kg)及其富集系数(r)

Table 2. Heavy metals in sauropus and their biological enrichment coefficients

金属	根				茎				叶			
	ave	max	min	r	ave	max	min	r	ave	max	min	r
Zn	11.7	23	6.5	0.21	7.8	12.7	5.0	0.14	22	37	13	0.39
Cu	5.2	8.2	3.3	0.16	3.4	4.1	2.8	0.10	4.7	7.48	3.28	0.15
Pb	4.6	7.56	2.48	0.11	5.3	8.0	3.5	0.13	7.6	12	5.8	0.19
Cd	0.10	0.19	0.04	0.67	0.045	0.09	0.03	0.30	0.07	0.11	0.04	0.49

注:r表示重金属的富集系数,为植物不同部位重金属含量与土壤中重金属总量的平均值之比,ave、max、min分别表示平均值、最大值、最小值。

为明确四种重金属在树仔菜体内的迁移特性,计算其在树仔菜不同部位如根、叶、茎的富集系数是必要的,植物的重金属富集系数即重金属元素在植株地上各个部分的浓度与土壤中对重金属元素浓度之比,植物的重金属富集系数用来表征土壤-植物体系中重金属元素迁移的难易

程度,重金属富集系数大小一般为Cd>Zn>Cu>Pb^[15]。考察本实验的树仔菜样品对四种重金属富集系数值,可以得出以下结论:对于树仔菜的根部来说,生物富集系数分别为r(Cd)=0.67, r(Zn)=0.21, r(Cu)=0.16和r(Pb)=0.11,即Cd>Zn>Cu>Pb,与前人结论相同;对茎和叶来说,

富集系数稍有差别,大小依次是 $Cd > Zn > Pb > Cu$ 。Cd 在树仔菜的根、茎、叶中的富集系数分别是 0.67、0.30、0.49,比 Zn、Cu、Pb 的相应的富集系数都要高,这表明 Cd 在树仔菜体内的迁移强度以及被吸收利用的程度都是最高的。

3.3 树仔菜不同部位重金属含量与土壤中相应重金属的总量及有效态含量之间的相关性

树仔菜不同部位的 Zn、Pb、Cu 和 Cd 含量与土

壤中相应的重金属的总量及有效态含量之间的 Pearson 相关系数统计结果见表 3。除土壤中 Pb 总量与根中 Pb 含量的相关系数为 0.225,呈现一定的弱相关外,土壤中四种重金属总量与树仔菜不同部位的重金属含量的相关系数均为负值,表现出明显的负相关,相关系数在 -0.1 到 -0.6 之间变动,即土壤中重金属总量的高低不能很好的体现植物体系对重金属的吸收利用程度,土壤中重金属有效态含量相对于总量更能表征土壤中重金属的生物有效性。

表 3 树仔菜不同部位的重金属含量与土壤中重金属的总量及有效态含量之间的 Pearson 相关系数

Table 3. The Pearson coefficients of heavy metal concentrations in soils and in different parts of saurophu

	Zn		Cu		Pb		Cd	
	有效态含量	总量	有效态含量	总量	有效态含量	总量	有效态含量	总量
根(样品数 = 45)	0.451	-0.135	0.002	-0.116	0.157	0.225*	-0.413**	-0.233
茎(样品数 = 45)	0.114	-0.127	0.218	-0.149*	-0.026	-0.284*	0.679*	-0.617**
叶(样品数 = 45)	0.726*	-0.241**	0.626*	-0.084	0.774**	-0.253	0.512	-0.411

注: * 表示 5% 显著性水平, ** 表示 10% 显著性水平

对土壤中有有效态重金属含量与树仔菜根、茎、叶不同部位重金属含量的相关系数统计结果如下:除了土壤中有有效态 Cd 含量与根中 Cd 含量的相关系数为 -0.413 以及 Pb 在土壤中有有效态含量与在茎中含量之间的相关系数为 -0.026 (这可能与有效态 Cd、Pb 在根茎叶各部位及树仔菜不同生长发育时期,在树仔菜体内运移机制发生变化有关)之外,四种重金属的土壤中有有效态含量与树仔菜不同部位的重金属含量均表现出一定的正相关性,特别与叶中重金属含量的相关性更为明显,分别为: Zn ($R = 0.726$), Cu ($R = 0.626$), Pb ($R = 0.774$), Cd ($R = 0.512$)。

4 小 结

通过对海南土壤中 Zn、Pb、Cu 和 Cd 的含量及其生物有效性的研究表明,土壤中四种重金属的有效态含量比相应的总量小得多,一般不超过总量的 10%。由于有效态重金属易对环境产生

直接或潜在的影响,所以在评价土壤中重金属的环境效应时,应该把总量和有效态含量结合起来研究。有效态含量在总量中所占的比例对不同的重金属来说,存在较大的变异性,这可能由于重金属在土壤体系中显示出不同的地球化学行为而形成的,如在土壤中的不同赋存形态和化学组成,氧化还原条件的变化,水热状况的影响。对同种重金属来说,其总量与有效态含量间一般具有正相关性,并显示出一定的线性关系,但在本试验中 Cd 的总量与有效态含量间相关性并不明显,表明影响土壤中有有效态重金属含量的因素是多方面的,对不同的重金属元素而言,其受到总量的制约的程度是不同的。重金属在土壤-植物体系中的含量和分布特征表明,植物中的重金属含量与土壤中相应的重金属的生物有效态含量之间有明显的正相关性,土壤中重金属的生物有效态含量相对于其总量来说,更能较好地反映重金属的生物有效性。

参 考 文 献:

- [1] Allen H E. Standards for metals should not be based on total concentrations [J]. *SETAC Europe News*, 1997, (8): 7-9.
- [2] Tokalioglu S, Kartal S, Elci L. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure [J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 413: 33-40.
- [3] Benson W H, Alberts J J, Allen H E, Hunt C D, Newman M C. Synopsis of discussion session on the bioavailability of inorganic contaminants [A]. Hamelink J L, Landrum P F, Bergman H L, Benson W H. *Physical, Chemical, and Bioavailability Interactions* [M]. Boca Rton: Lewis Publishers, 1994, 63.

- [4] Tarvainen T, Kallio E. Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in finland [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17: 975 - 980.
- [5] Tessier A, Campbell P R C, Bisson M. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51: 844 - 851.
- [6] Shuman L M. Chemical forms of micronutrients in soils [A]. Mortvedt J J, Cox F R, Shuman L M, Welch R M. *Micronutrients in Agriculture* [M]. 2nd Edition. Madison: Soil Science Society of America, 1991, 113 - 114.
- [7] LeClaire J P, Chang A C, Levesque C S, Sposito G. Correlations between zinc uptake and extracted soil zinc fractions [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1984, 48: 509 - 513.
- [8] Shan X Q, Chen B. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid [J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65: 802 - 807.
- [9] Allen H E, Chen Y T, Huang Y P. Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 1887 - 1891.
- [10] Beckett P H T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludge, and sludge-treated soils [J]. *Advances in Soil Science*, 1989, 9: 143 - 176.
- [11] Quevauviller Ph, Lachica M, Barahona E, Gomez A, Rauret G, Ure A, Muntau H. Certified reference material for the quality control of EDTA- and DTPA-extractable trace metal contents in calcareous soil (CRM 600) [J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1998, 360: 505 - 511.
- [12] Sillanpaa M, Jansson H. Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries [Z]. *Fao Soils Bull*, 1992, No 65.
- [13] 魏复盛, 陈静生. 中国土壤环境背景值研究[J]. *环境科学*, 1991, 12(4): 12 - 19
- [14] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control-A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14: 975 - 1000.
- [15] Sims J T, Kline J S. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composed sewage sludge [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1991, 20: 387 - 395.

RESEARCH ON HTE TOTAL BIOAVAILABLE CONCENTRATIONS AND BIOABAILABILITY OF Zn, Pb, Cu and Cd IN SOILS IN HAINAN PROBINC

ZHU Wei-huang^{1,2}, YANG Yuan-gen¹, BI Hua³, LIU Qiang³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. College of Resources and Environment, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract: Total concentrations and bioavailability of Zn, Pb, Cu and Cd were measured for 63 soil samples from Hainan Province, and the total concentrations were also measured of 45 plant samples segmented into stem, leaf and root. The study covers the whole province. The experiment results showed that the total concentrations of Pb, Cd and Cu exceed the corresponding statistical data of the whole country, but in contrary to Zn. The bioavailable concentrations are usually below 10% of the total concentrations, with the maximum up to 7.71% for Pb, while Cu has the lowest percentage, 1.13%, which shows obvious variability. There exist significantly negative correlations between the total heavy metal concentrations of soil samples and those of samples. On the contrary, the significantly positive correlations were found between the total heavy metal concentrations of plant samples and the bioavailable metal concentrations of soil samples, the correlations are more positive between the above data for leaves and soils. The Pearson correlation coefficients between the bioavailable metal concentrations of soil samples and the total concentrations of plant samples are as follows: Cu (0.626), Pb (0.774), Zn (0.726) and Cd (0.512). This indicates it is necessary to study the bioavailability and total heavy metal concentrations of soils, and also to make a correlative analysis between the heavy metal concentrations of soil samples and those of plant samples to assess bioavailability and environmental effects of the heavy metals in soils.

Key words: heavy metal; soil; plant; bioavailability; environmental effect