

# 冀东平原土壤重金属元素的存在形态及有效性分析

栾文楼<sup>1</sup> 刘洪微<sup>1</sup> 温小亚<sup>2</sup> 杜俊<sup>1</sup> 李振宁<sup>1</sup> 陈志贤<sup>1</sup> 谷海峰<sup>1</sup>

(1. 石家庄经济学院资源与环境工程研究所, 河北 石家庄 050031; 2. 中钢集团工程设计研究院, 河北 石家庄 050021)

**摘要:**通过对冀东平原根系土中 8 种重金属元素形态含量的统计与分析, 总结出其形态组成特征, 初步分析了各重金属元素在土壤中的地球化学行为。笔者运用相关性分析方法, 对重金属元素有效态含量与全量及土壤 pH、TOC 的相关性进行分析, 从而得出重金属元素有效态含量的高低不仅受其全量的影响, 而且与土壤 pH、TOC 亦有密切关系, 这为表层土壤重金属元素污染程度的科学合理评价提供了理论依据。

**关键词:**根系土; 重金属; 形态; 有效性; 冀东平原

**中图分类号:** P66; P595

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-3657(2010)02-0508-07

一般来讲, 重金属元素总量可以作为环境污染程度的重要标志, 但不能真正反映其潜在的生态危害性, 因为重金属元素具有不同的存在形态, 不同形态重金属的环境行为和生态效应不同<sup>[1]</sup>。重金属通过各种途径进入土体后, 通过一系列物理、化学变化后, 以各种形态存在于土壤中。各种形态的重金属含量的高低直接影响重金属对土壤微生物、生物活性与作物的危害程度。有效态重金属含量高低影响着生态系统及环境质量的优劣。因此, 研究重金属有效态含量及影响其有效性的各种因素具有重要意义。

本文通过对冀东平原根系土壤中 8 种重金属元素形态含量的统计与分析, 总结其形态组成特征, 初步分析各重金属元素在土壤中的地球化学行为, 为表层重金属元素的污染程度提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区位于河北省东部, 东南临渤海, 西与天津市毗邻, 北依燕山, 隔长城与承德地区接壤。行政区划属唐山市、秦皇岛市, 包括唐山市的遵化、玉田、迁

西、迁安、滦县、滦南、乐亭、唐海 8 个县(市), 地理坐标: 117°31'~119°19'E, 38°55'~40°28'N。该区是华北地区重要的农副产品生产和供应基地, 工业、矿业活动也非常频繁。区内土壤类型较多, 根据河北省土壤普查<sup>[2]</sup>等资料, 包括褐土、潮土、砂姜黑土、草甸土、沼泽土、水稻土、滨海盐土等。

### 1.2 样品采集

按照中国地质调查局多目标地球化学调查规范要求, 系统采集冀东平原农田根系土样品。考虑研究区不同的地质背景、土壤类型、景观特征、土地使用方式等, 将研究区划分为 I、II 两个地质单元。I 区位于研究区北部, 属燕山低山、丘陵区, 第四纪堆积物以残坡积物和洪积-冲积物为主, 土壤类型为褐土和棕壤; II 区位于研究区南部, 属山前洪积-冲积平原, 发育河流相、湖泊相沉积物, 土壤类型以潮土、褐土为主。笔者在 I 区共采集根系土样品 23 件, II 区采集根系土样品 39 件(图 1)。根系土采集困难时, 则可采集相同点位的 0~20 cm 范围内的表层土。样品采集后在室温下自然风干, 用木棒敲碎, 过 20 目筛, 筛下物送实验室进行测试。

收稿日期: 2009-11-05; 改回日期: 2010-02-03

基金项目: 河北省政府与中国地质调查局合作项目, 河北省农业地质调查项目(200414200007)资助。

作者简介: 栾文楼, 男, 1958 年生, 教授, 主要从事地球化学和农业地质的研究; E-mail: wen1oul@sina.com。

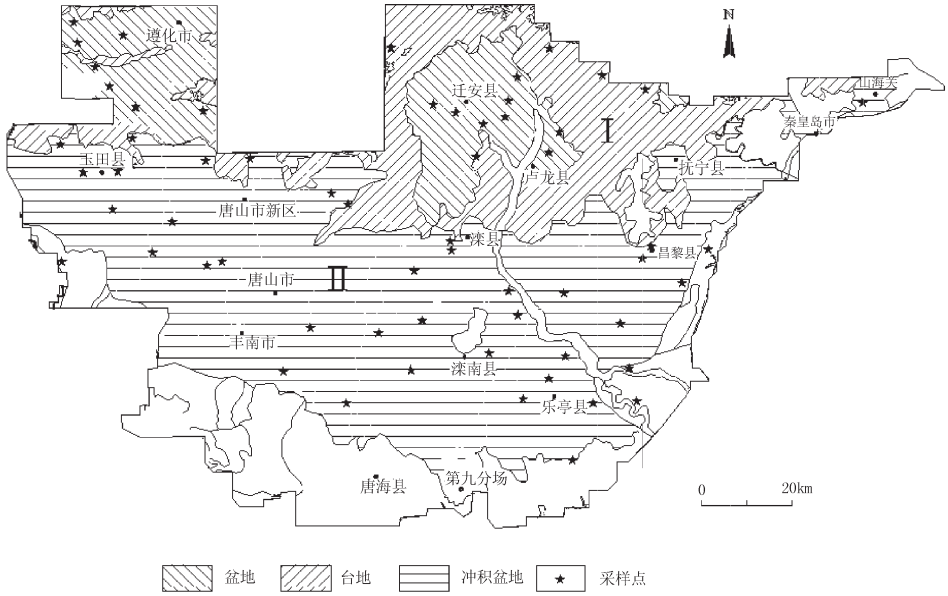


图 1 根系土采样点位图  
Fig.1 Sampling locations of root soil

### 1.3 样品分析测试

采集的根系土壤样品严格按照《多目标地球化学规程》和《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》<sup>[9]</sup>进行。

根系土中重金属元素全量分析方法:Cr、Cu、Pb、Zn 4 种重金属全量采用离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定;Cd 采用石墨炉火焰法测定;Hg 采用王水消解,冷原子吸收法测定;As 采用硫酸-硝酸消解,二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定。

根系土中重金属元素形态分析方法:称取定量样品,分别以水、氯化镁、醋酸钠、焦磷酸钠、盐酸羟胺、过氧化氢为提取剂提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态,制备各形态分析液。取适量上述各形态分析液后的残渣,用盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸处理后制备残渣态分析液。用全谱直读电感耦合等离子发射光谱法分析各形态中的铜、铅、锌、镉、铬。用氢化物发生原子荧光光谱法分析砷、汞。

## 2 结果与分析

### 2.1 重金属元素形态组成特征

由研究区内 62 个根系土样品中重金属不同形态基本统计特征(表 1)和重金属不同形态(平均含

量)的分布特征(图 2)可以看出:

在 8 种重金属元素的 7 种形态中,水溶态含量占全量的比例均较小,其中 Cd、Hg 元素比例相对较大,分别为 1.6%、1.27%;Cr 元素比例最小,仅为 0.05%。Cu、Cd、Hg 元素水溶态含量的变异系数较大,分别为 0.63、0.63、0.67。

8 种重金属元素离子交换态含量占全量的比例差别较大。最大的为 Cd 元素,其比例达 17.33%,表现出较大的潜在危害性;其次为 Ni、Hg 元素,比例为 1.75%、1.63%。8 种重金属元素离子交换态含量变异程度差异较大,其中 As 的变异程度最高,其变异系数达到 0.71;其次为 Cd、Hg、Cu、Ni,变异系数分别为 0.57、0.54、0.54、0.51。

8 种重金属元素中,Cd、Pb 元素碳酸盐结合态含量占全量比例较高,达 21.78%和 10.99%;其次为 Cu、Ni,分别为 4.58%、3.01%;Cr 最低,仅为 0.7%。其碳酸盐结合态含量变异程度差异较大,其中 As、Pb、Cd 的变异程度较高,分别达到 0.69、0.64、0.56,其余 4 种元素的变异程度均较低。

Cu、Cd、As、Hg、Pb 元素腐植酸结合态含量占全量比例均较大,分别为 23.34%、18.65%、16.78%、13.22%、10.09%,Cr 元素比例最低,为 1.93%。8 种重金属元素腐植酸结合态含量变异系数除 Pb 元素外

表 1 根系土中重金属元素不同形态统计参数 (N=62, 单位: mg/kg)

Table 1 Statistical parameters of different forms of heavy metal elements in root soil

形态 元素	水溶态	离子交换态	碳酸盐 结合态	腐植酸 结合态	铁锰 氧化态	强有机 结合态	残渣态	
Cu	范围	0.013~0.44	0.002~0.31	0.14~1.56	0.13~10.3	1.34~8.25	0.16~1.42	0.83~24.3
	均值	0.135	0.151	0.972	4.950	3.820	0.539	10.637
	变异系数	0.63	0.54	0.38	0.43	0.33	0.50	0.51
Zn	范围	0.076~0.51	0.44~1.08	0.64~3.21	2.81~11	2.95~26.1	1.05~5.2	5.3~71.5
	均值	0.263	0.526	1.510	5.535	10.869	2.642	39.747
	变异系数	0.33	0.19	0.44	0.26	0.40	0.36	0.41
Ni	范围	0.029~0.11	0.046~0.92	0.11~1.29	0.3~1.98	0.28~4.53	0.52~3.31	3.6~42.3
	均值	0.059	0.378	0.650	0.877	2.068	1.749	15.790
	变异系数	0.29	0.51	0.35	0.34	0.56	0.36	0.52
Cr	范围	0.012~0.058	0.02~0.36	0.34~0.53	0.14~2.75	0.6~5.17	0.9~6.3	17.2~143
	均值	0.030	0.217	0.410	1.129	1.570	2.388	52.782
	变异系数	0.35	0.19	0.15	0.34	0.47	0.41	0.42
As	范围	0.007~1.24	0.002~0.13	0.024~0.468	0.38~2.448	0.149~2.18	0.001~0.079	1.45~9.8
	均值	0.056	0.034	0.117	1.100	0.549	0.020	4.680
	变异系数	0.54	0.71	0.69	0.39	0.53	0.83	0.43
Cd	范围	0.0001~0.0082	0.009~0.079	0.0023~0.073	0.008~0.079	0.0014~0.029	0.001~0.03	0.008~0.141
	均值	0.0022	0.0238	0.0299	0.0256	0.0131	0.0107	0.0320
	变异系数	0.63	0.57	0.56	0.45	0.54	0.53	0.63
Pb	范围	0.014~0.059	0.097~0.720	0.068~9.230	0.520~12.800	0.008~10.90	0.200~0.940	3.410~22.300
	均值	0.0334	0.2036	2.3885	2.1930	3.5647	0.6746	12.6746
	变异系数	0.25	0.47	0.64	0.69	0.71	0.22	0.31
Hg	范围	0.0002~0.0029	0.0006~0.0033	0.0004~0.002	0.003~0.0192	0.0006~0.002	0.0019~0.0233	0.006~0.23
	均值	0.0007	0.0009	0.0010	0.0073	0.0013	0.0093	0.0347
	变异系数	0.67	0.54	0.28	0.38	0.23	0.48	0.93

(较大,达 0.69)均较小。

重金属元素的铁锰氧化态、强有机结合态、残渣态含量占全量比例均较大。其中残渣态所占比例 Cr 元素的最大,达 90.19%; Cd 的最小,仅为 23.31%。Cu、Zn、Pb 元素的铁锰氧化态含量占全量的比例较大,依次为 18.02%、17.79%、16.40%,Hg 所占比例最小,仅为 2.36%。Hg 元素的强有机结合态含量占全量比例最大,为 16.85%,其次为 Ni 和 Cd,分别为 8.11%和 7.79%。从变异系数来看,Hg 元素残渣态含量的变异系数最大,达 0.93。

重金属元素的 7 种形态中,水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态属于相对比较活泼的部分,常被

称之重金属元素的有效态;腐植酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态和残渣态属于相对比较稳定的部分。8 种重金属元素的有效态含量以 Cd 最高,达 40.56%,其次为 Pb,达 12.08%,说明 Cd、Pb 元素的生物毒性较强,生物有效性和潜在生态危害性较大。Cr、Ni、As、Zn、Hg、Cu 均以残渣态为主,其 4 种稳定态的含量之和均在 90%以上,表明其潜在危害性较小。

## 2.2 影响土壤中重金属元素有效性的因素分析

### 2.2.1 土壤中重金属元素全量对其有效性的影响

土壤中重金属全量可以在一定程度上说明土壤的污染状况,而重金属的存在形态决定着土壤潜在

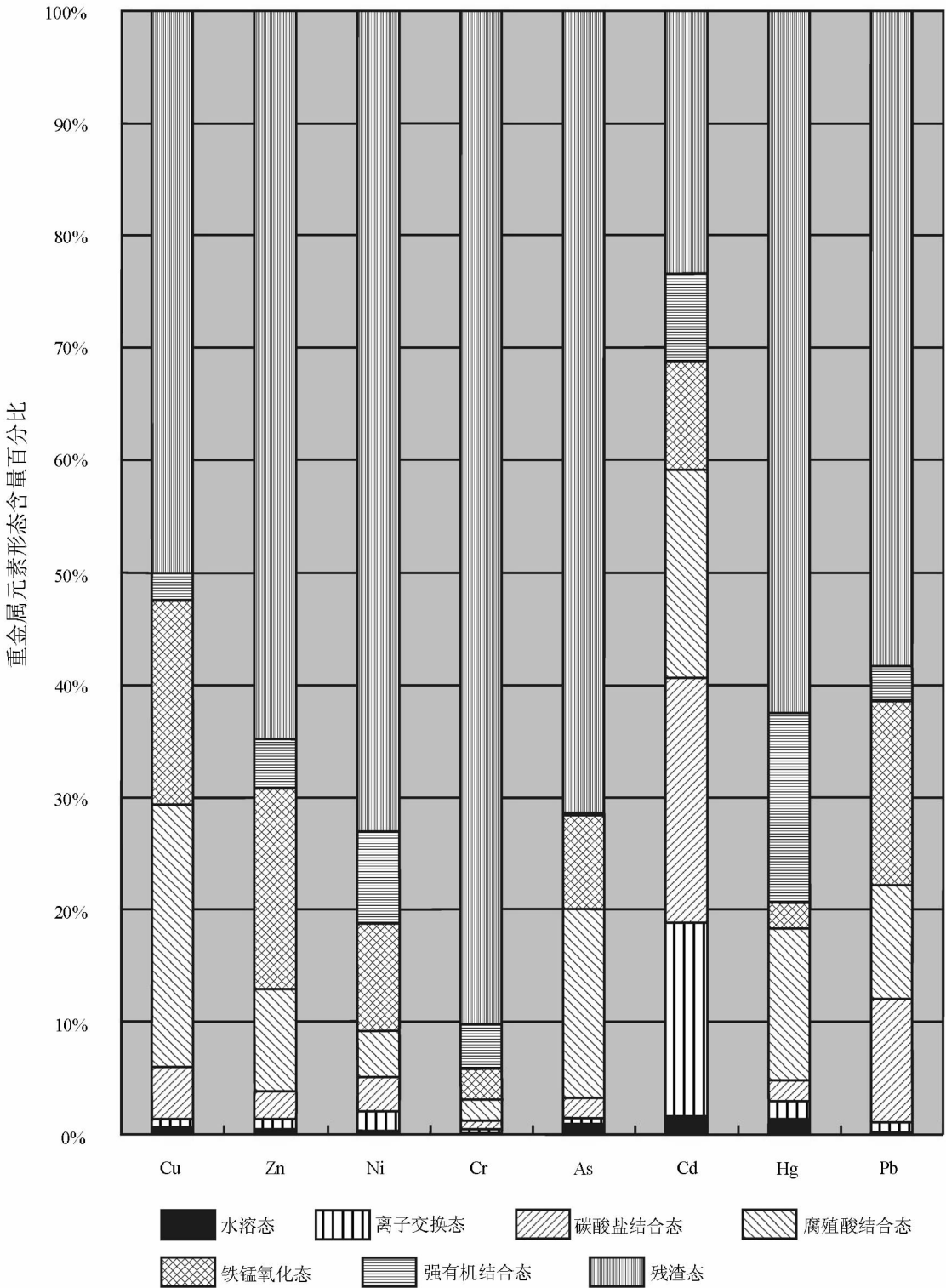


Fig.2 Distribution of heavy metal forms in root soil (based on average value)

的生态危害性,研究土壤中重金属有效态与全量的相关关系,可以更深入地认识重金属的危害性以及重金属全量对其有效性的影响。笔者对根系土壤样品中重金属有效态(水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态)含量与其全量的相关关系进行了分析(表2),结果表明:

各重金属元素有效态与全量的相关性具有一定的差异。Cu、As、Pb元素的有效态与其全量均呈正相关关系,其中Cu元素的3种形态含量与全量均呈显著正相关,特别是水溶态,其相关系数达到0.624;As元素水溶态、离子交换态含量与其全量均呈明显正相关关系,相关系数分别为0.317、0.284;Pb元素3种形态含量与全量之间呈不明显的正相关关系。Zn元素各有效态与其全量均呈负相关关系,其中水溶态含量、离子交换态含量与其全量呈显著的负相关性,相关系数分别为-0.4、-0.46。

Ni元素的水溶态和离子交换态含量与其全量呈正相关性,相关系数分别0.456、0.585;碳酸盐结合态含量和全量具有一定的负相关性,但相关性不显著。Cr元素水溶态、离子交换态含量与其全量呈正相关,相关系数分别为0.449、0.554;碳酸盐结合态含量和全量具有一定的负相关性,但相关性不显

著。Cd元素水溶态含量与其全量的相关关系不显著,离子交换态以及碳酸盐结合态含量和全量具有较为显著的正相关性,相关系数分别为0.451、0.564。Hg元素水溶态、碳酸盐结合态含量与全量之间的相关性较为显著,相关系数分别为0.67、0.592。

综上所述,土壤中各重金属元素有效态含量的高低与其全量之间不完全为正相关,某些呈负相关或相关关系不明显。这说明环境介质中重金属的有效性并不取决于其全量,而是取决于其有效态含量,因此仅仅用土壤中重金属全量的高低来判断其污染状况与程度是不全面的,应综合考虑重金属的有效态含量高低,弄清重金属全量对其有效态的影响,才能对土壤中重金属污染程度做出科学地评价。

### 2.2.2 土壤中 pH、TOC 对重金属有效性的影响

与重金属全量相比,重金属的形态和土壤理化性质的关系更为复杂和敏感。土壤的许多基本性质,如阳离子交换量、pH、有机质含量、粘粒含量、氧化还原电位等均影响重金属的有效性,研究表明 pH 值和有机质是最重要的 2 个影响因素<sup>[4-11]</sup>。笔者对土壤样品中重金属有效态与 pH、TOC 的相关关系进行了分析,结果见表 3~5。

土壤 pH、TOC 与各重金属元素有效态含量之

表 2 根系土中重金属有效态与其全量相关分析(N=62)

Table 2 Correlation analysis between effective content and total heavy metal elements

全量	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Cd	Pb	Hg
水溶态	0.624**	-0.4**	0.456**	0.449**	0.317*	-0.019	0.214	0.67**
离子交换态	0.355**	-0.46**	0.585*	0.554**	0.284*	0.451**	0.091	-0.062
碳酸盐结合态	0.357**	-0.203	-0.032	-0.195	0.215	0.564**	0.191	0.592**

注: \* 和 \*\* 分别为  $p \leq 0.05$  和  $p \leq 0.01$  水平显著相关。

表 3 根系土中重金属水溶态与 pH、TOC 相关分析(N=62)

Table 3 Correlation analysis between dissolvable content of heavy metal elements and pH and TOC of root soil

元素	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Cd	Pb	Hg
pH	-0.178	-0.083	0.266*	0.176	0.177	0.56**	0.070	0.3*
TOC	0.26*	-0.05	0.143	0.029	0.223	-0.008	0.053	0.112

表 4 根系土中重金属离子交换态与 pH、TOC 相关分析(N=62)

Table 4 Correlation analysis between ion-exchange content and total content of heavy metal elements

元素	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Cd	Pb	Hg
pH	-0.058	-0.337**	0.146	0.066	0.33**	0.153	-0.261*	0.05
TOC	0.043	-0.133	0.056	0.04	0.396**	0.289*	-0.040	-0.019



表 5 根系土中重金属碳酸盐结合态与 pH、TOC 相关分析(N=62)  
Table 5 Correlation analysis between carbonate bounded content and total content of heavy metal elements

元素	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Cd	Pb	Hg
pH	0.15	-0.317*	-0.111	0.018	0.145	0.214	-0.038	-0.166
TOC	0.173	-0.217	-0.134	-0.089	0.318*	0.363**	-0.059	0.001

注: \* 和 \*\* 分别为  $p \leq 0.05$  和  $p \leq 0.01$  水平显著相关。

间的相关关系差异较大。

土壤 pH 与水溶态重金属元素 Cd、Hg、Ni、As、Cr、Pb 呈正相关,与 Cu、Zn 呈负相关,其中 pH 与 Cd 的相关性最为显著,相关性系数达 0.56;土壤 pH 与离子交换态重金属元素 As、Cd、Ni、Hg、Cr 呈正相关,与 Zn、Cu、Pb 呈负相关,其中 pH 与 As 呈显著正相关,相关性系数达 0.33,与 Zn、Pb 呈较明显的负相关,相关性系数分别为 -0.337、-0.261;土壤 pH 与碳酸盐结合态重金属元素 Cd、Cu、Cr 呈正相关,与 Zn、Ni、Hg、Pb 呈负相关,其中 pH 与 Zn 的负相关性最为明显,相关系数达 -0.317。

土壤中 TOC 的含量与水溶态重金属元素 Cu、As、Ni、Hg、Cr、Pb 呈正相关,与 Zn、Cd 呈负相关,其中与 Cu 的相关性较为明显,相关性系数达 0.26;土壤 TOC 与离子交换态重金属元素 As、Cd、Ni、Cu、Cr 呈正相关,与 Zn、Hg、Pb 呈负相关,其中与 As、Cd 呈较明显的正相关,相关性系数分别为 0.396、0.289;土壤 TOC 与碳酸盐结合态重金属元素 Cd、As、Cu、Hg 呈正相关,与 Zn、Ni、Cr、Pb 呈负相关,其中与 Cd、As 的正相关性较为明显,相关系数达 0.363、0.318。

综上所述,土壤 pH 与 Zn 元素的 3 种形态均呈负相关关系,与 As、Cd 元素的 3 种形态均呈正相关关系,与 Cr 元素的 3 种形态均呈弱的负相关关系,这与代天飞<sup>[2]</sup>对成都平原重金属研究得出的结论一致。土壤中 TOC 的含量与 As、Cu 元素 3 种形态均呈正相关关系,与其余元素 3 种形态的相关性则有正有负,较为复杂。这说明当土壤的 pH 值升高时,土壤中的重金属元素 As、Cd 的有效性会相应地变大,而 Zn、Cr 元素的有效性则会相应地变小;当土壤中 TOC 的含量变大时,As、Cu 元素的有效性则会相应变大。

总之,土壤 pH、TOC 与重金属元素有效态含量

之间有正相关关系,也有负相关关系,有显著性相关,也有相关性关系不明显等多种情况。由此可见,土壤中 pH、TOC 的含量高低对重金属有效态含量高低存在着一定的影响,并且这种影响还较复杂。

### 3 结论

(1)冀东平原根系土重金属元素形态中,Cu、Zn、Ni、Cr、As、Hg 均以残渣态为主,其潜在危害性较小,而重金属元素 Cd、Pb 的有效态含量相对较高,其毒性较强,生物有效性和潜在的生态危害性较大。

(2)冀东平原根系土重金属元素 Cu、As、Pb 的有效态含量与其全量均呈正相关关系,Zn 元素各有效态含量与其全量均呈负相关关系,其余 4 种元素有效态含量与其全量的相关关系比较复杂。这充分说明土壤中重金属有效性不完全受其全量影响,同时还受其他诸多因素的影响,因此仅仅用土壤中重金属全量的高低来判断其污染状况与程度是不全面的。

(3)土壤 pH、TOC 与重金属元素有效态含量之间既有正相关关系,也有负相关关系;有显著性相关,也有相关性关系不明显等多种情况,即土壤中 pH、TOC 的含量高低对重金属有效态含量高低存在着一定的影响,并且这种影响很复杂。

### 参考文献(References):

- [1] 范文宏,陈静生,红松,等. 沉积物中重金属生物毒性评价的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(1): 36-39.  
Fan Wenhong, Chen Jingsheng, Hong Song, et al. Recent development in bio-toxicological assessment of heavy metal in aquatic sediments [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 25(1): 36-39(in Chinese with English abstract).
- [2] 河北省土壤普查成果汇总编委会,河北省土壤普查办公室. 河北省土壤图集[M]. 北京:农业出版社, 1991: 42-47.  
The Editorial Board of the Summary Results About the Soil Survey in Hebei Province, Soil Survey Office in Hebei Province. Soil Atlas of Hebei Province [M]. Beijing: Agriculture Press, 1991: 42-47 (in

- Chinese).
- [3] 中国地质调查局. 生态地球化学评价样品分析技术要求 (试行) [S]. 2005.  
China Geological Survey Bureau. The Technical Requirements of the Sample Analysis for Eco-geochemical Assessment (for Trial Implementation)[S]. 2005(in Chinese).
- [4] Feng M H, Shan X Q, Zhang S Z, et al. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley[J]. Environmental Pollution, 2005, 137:231-240.
- [5] Feng M H, Shan X Q, Zhang S Z, et al. Comparison of a rhizosphere-based method with other one step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat [J]. Chemosphere, 2005, 59:939-949.
- [6] Jin C W, Zheng S J, He Y F, et al. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability [J]. Chemosphere, 2005, 59:1151-1159.
- [7] Li F L, Shan X Q, Zhang T H, et al. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis[J]. Environmental Pollution, 1998, 102:269-277.
- [8] Li J X, Yang X E, He Z L, et al. Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants[J]. Geoderma, 2007, 141:174-18.
- [9] Merry R H, Tiller K G, Alston A M. The effects of soil contamination with copper, lead and arsenic on the growth and composition of plants[J]. Plant and Soil, 1986, 95:255-269.
- [10] Tlier K G. Heavy metals in soil and their significance [J]. Advance Soil Science, 1989, 9:113-142.
- [11] 章明奎, 方利平, 张履勤. 酸化和有机质积累对茶园土壤铅生物有效性的影响[J]. 茶叶科学, 2005, 25(3):159-164.  
Zhang Mingkui, Fang Liping, Zhang Lvqin. Effects of acidification and organic matter accumulation on Lead bio-availability in tea garden soils [J]. Journal of Tea Science, 2005, 25 (3):159-164(in Chinese with English abstract).
- [12] 代天飞, 王昌全, 李冰. 油菜各部位对土壤中活性态重金属的累积特征分析[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊):471-475.  
Dai Tianfei, Wang Changquan, Li Bing. Accumulation characters of heavy metals at different parts of rape growing at various soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25 (Supp.):471-475 (in Chinese).

## An analysis of the modes of occurrence and validities of the heavy metal elements in soil of eastern Hebei plain

LUAN Wen-lou<sup>1</sup>, LIU Hong-wei<sup>1</sup>, WEN Xiao-ya<sup>2</sup>,  
DU Jun<sup>1</sup>, LI Zheng-ning<sup>1</sup>, CHEN Zhi-xian<sup>1</sup>, GU Hai-feng<sup>1</sup>

(1. Institute of Natural Resources and Environmental Engineering, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, Hebei, China;  
2. Sinosteel Engineering Design & Research Institute, Shijiazhuang 050021, Hebei, China)

**Abstract:** Based on statistics and analysis of morphological content of eight heavy metal elements, the authors tentatively summed up the composition of their morphological characteristics and analyzed geochemical behaviors of these heavy metal elements in soil. The correlation between the effective content and the total content of heavy metal elements and pH, TOC of the soil are conducted by using the method of correlation analysis. It is concluded that the effective content of heavy metals is controlled not only by the level of the total content but also by pH, TOC of the soil. The results obtained provide a theoretical basis for the scientific and rational assessment of the topsoil.

**Key words:** root soil; heavy metal; morphology; validity; eastern Hebei plain

**About the first author:** LUAN Wen-lou, male, born in 1958, professor, engages in the study of agrogeology and environmental geochemistry; E-mail: wen1oul@sina.com.