

# 山东省烟台地区土壤重金属的生态效应 ——以砷为例

王存龙<sup>1</sup> 庞绪贵<sup>1</sup> 胡圣虹<sup>2</sup> 郑伟军<sup>1</sup> 刘华峰<sup>1</sup> 曾宪东<sup>1</sup>

(1.山东省地质调查院,山东 济南 250013; 2.中国地质大学(武汉),湖北 武汉 430074)

**摘要:**烟台市是山东半岛蓝色经济区核心城市之一,通过对山东省烟台市生态地球化学资料的系统整理,研究土壤重金属污染现状与分布迁移规律,发现土壤主要污染因子是 As、Cd、Hg、Cu、Pb、Zn 等重金属元素污染,工矿三废排放是土壤重金属污染的主要原因;主要致污因子砷是环境中毒性最大的有害元素之一。土壤-苹果树体系中 As 迁移及形态转化规律为:植物根系吸收土壤中的砷,并在根部发生了  $As^V \rightarrow As^{III}$  的还原作用,由植物的根部向上迁移过程中,As<sup>III</sup> 的比例逐渐降低。砷在根系土-植物体系中的分布为:根系土>根>叶子>茎>苹果。

**关键词:**烟台市;重金属污染;砷元素形态;迁移规律;生态效应

**中图分类号:**P66 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2011)06-1620-11

随着城镇化和工业化的快速发展,人类以前所未有的规模和强度开发资源,使地壳中有毒有害元素大量进入环境,此外工业“三废”排放量增加,农业生产过程中过量使用农药、化肥、除草剂、农膜等农用化学品也是重要的环境污染源,环境污染已成为全球问题<sup>[1]</sup>。土壤作为地球表层系统重要的环境要素,既是元素的汇集场所,也是水、植物、动物中有害物质的重要来源<sup>[2-3]</sup>。土壤一旦受到有毒有害元素的污染,治理修复难度极大,土壤污染已成为当前和今后面临的重大环境问题。

烟台位于山东半岛蓝色经济区内,是山东省东部重要粮棉产区和烟台苹果、莱阳梨产地,改革开放以来,随着工业化、城市化的快速发展,地球化学环境已发生较大变化,与人类生活密切相关、关系到人类生存的生态环境问题不断出现,一是山地丘陵区土壤 pH 值低,且表层土壤酸化的趋势明显,易引起重金属元素活化,危害人类健康;二是莱州—招远和牟平—乳山金矿集中分布区以及人口密集的城镇地带表层土壤 Hg、Cd、Pb、Zn、Se、S 等元素污染较严

重。酸性的表生环境和工矿污染的共同作用,是造成环境中重金属元素含量较高的主要原因(图 1)。

烟台处于华北地块东部,受断裂活动的影响和控制,形成了胶北隆起和莱阳拗陷相间的构造格局,该区断裂构造发育,岩浆活动强烈,金矿资源丰富,山间盆地和滨海平原广泛发育第四纪地层。本文通过系统整理烟台市农业生态地球化学调查项目和胶东地区优质苹果生产基地地球化学环境研究所取得的地球化学数据,研究重金属元素分布和迁移规律(以 As 为例),进行了国土资源环境评价与基础地质研究,为山东半岛蓝色经济区国家战略的规划和发展提供依据。

## 1 研究区与工作方法

### 1.1 样品采集

表层土壤样品采用网格布样法采集,采样密度为 1 件/km<sup>2</sup>,垂直采集地表至 20 cm 深的土壤,保证上下均匀,相邻 4 km<sup>2</sup> 组合 1 个样分析;深层土壤样品,采样密度为 1 点/4 km<sup>2</sup>,平原区采样深度 1.5~2.0

收稿日期:2011-04-30;修订日期:2011-07-19

基金项目:山东省国土资源厅大调查项目“山东省东部地区农业生态地球化学调查”(2006135)资助。

作者简介:王存龙,男,1962年生,高级工程师,主要从事地球化学勘查及生态地球调查与评价工作;E-mail:WCL598@163.com。



价态分析,及植物样中价态 As 的提取及分析方法是先采用高效液相色谱仪(HPLC-ASH)进行分离,然后用原子荧光光谱法分析测试,分析数据的质量满足国家标准的分析测试质量要求,并通过了中国地质调查局专家组的验收,数据真实可靠。

### 1.3 数据处理及图件编制

采用中国地质调查局发展研究中心开发的 GeoMdis 地球化学信息系统和 R-2.6.1 程序进行参数计算。土壤地球化学基准值的求取:首先对数据频率分布形态进行正态检验。当服从正态或对数正态分布时,分别以算术平均值或几何平均值代表基准值;当不服从正态分布时,按算术平均值加减 3 倍标准离差反复剔除离散数据,再以平均值或几何平均值代表基准值;剔除后仍不满足正态分布的,则以众值代表基准值。背景值的求取方法与基准值相同。利用中国地质大学研制的 MapGIS 软件制作地球化学图以及综合评价图和解释图件。

## 2 重金属元素迁移转化规律和生态效应研究——以砷为例

根据山东东部 1:25 万多目标区域地球化学调查结果<sup>[9]</sup>,对烟台市深表层土壤元素进行地球化学参数统计,烟台市表层土壤和深层土壤中砷(As)的含量与山东省东部土壤中砷(As)的含量相比较,并无显著差异,但是局部地区和局部层位的土壤砷含量大大高于平均水平,说明或者存在着高砷的成土母岩,或者存在着砷在土壤中富集的地球化学机制。在福山臧家庄已经发现的深层土壤砷异常与表层土壤砷异常分布区一致,说明其间可能存在成因上的联系(图 1)。

### 2.1 砷环境地球化学特性

砷(As)位于元素周期表第 V 主族,原子序数 33,原子量为 74.92。在自然界,砷元素以多种化合形态存在于空气、土壤、沉积物 and 水中,主要砷化物有 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、亚砷酸盐(As<sup>III</sup>)、砷酸盐(As<sup>V</sup>)、一甲基砷酸(MMA)和二甲基砷酸(DMA)。另外,还有其他更复杂的砷化合物,例如:砷糖(Arsenosugars)、砷脂类化合物等<sup>[7]</sup>。

砷是环境中毒性最大的有害元素之一,环境中砷的生理功能、生物积累能力以及生物毒性在很大程度上取决于砷的存在形态,而常常与 As 总量间无直接关系。环境中砷可通过食物链进入人体,直接危

及人类健康。

砷在土壤-植物体系中的形态分布及迁移转化是一个十分复杂的过程,涉及到土壤、植物多种因素。本文重点讨论岩石、土壤、植物体系中 As 的分布以及土壤-植物体系中砷迁移的规律。

### 2.2 成土母岩(母质)As 含量及其价态

岩石是成土母岩(母质),是土壤环境中砷的主要来源,地壳中砷在各类岩石中的含量(mg/kg)差异较大:页岩=片岩(13.0)>闪长岩(2.4)>中性岩=基性岩(2.0)>花岗岩(1.4~1.9)>超基性岩(1.0~1.8)>碳酸岩(1.0~1.7)。页岩、片岩中砷含量比其他岩石高 1 个数量级;煤中砷含量变化较大,例如湖南煤中含砷量为 12.5~34.4 mg/kg,而捷克的煤含砷量高达 1 500 mg/kg<sup>[4]</sup>。表 1 为研究区各地质单元岩石中的砷含量。岩石总砷含量为 0.28~12.48 mg/kg,平均为 3.02 mg/kg。其中,总砷含量最高的是采自烟台市牟平区武宁的震旦纪玲珑片麻状花岗岩,含量为 12.48 mg/kg,高于其他类岩石 1~2 个数量级,与震旦纪玲珑片麻岩中亲铜元素砷高背景的研究(王中刚<sup>[9-10]</sup>)结果一致。总砷含量次之是蓬莱群(臧家庄大北桥)灰岩,含量为 3.96 mg/kg,总砷含量最低是(臧家庄)青山群砾岩含量为 0.28 mg/kg。说明研究区内各类岩石中总砷含量均在正常范围内,无明显的区域富集现象。实验表明,研究区域的岩石中砷主要以 As<sup>III</sup>和 As<sup>V</sup>存在,没有发现其他砷的形态。

### 2.3 研究区不同类型土壤中 As 含量及其价态组成特征

成土母质是土壤砷的主要自然源,成土过程及土壤环境对土壤 As 浓度和分布有较大影响。研究区各地质单元土壤根系土、土壤剖面中砷含量(表 1)显示:土壤根系土和剖面土中砷含量范围为 5.32~10.85 mg/kg 和 1.67~7.39 mg/kg;除武宁(10.85 mg/kg)外,研究区根系土中砷含量均接近或低于烟台地区土壤背景值 7.1 mg/kg<sup>[9]</sup>。

土壤中砷的另一主要来源是人类活动,如采矿、喷洒农药、废水排放和废渣堆放等都可导致局部土壤砷含量升高。同时,土壤中砷多被 Ca、Mg、Fe 和 Al 的氧化物、氢氧化物吸附或共沉淀,使砷的迁移能力降低;土壤的理化性质不同导致砷以不同形态赋存于土壤中,其淋溶特性的差异导致砷迁移能力的变化并保留在不同土层。

各种植区根系土中砷含量普遍高于剖面土(除

潮水外),一是与果园肥料及农药喷施等有关,人为途径进入土壤的 As 聚积于根系土中。二是与土壤本身的理化性质有关,前人研究认为土壤中 Ca、Mg、Fe 和 Al 的氧化物和氢氧化物对砷具有较强的吸附作用<sup>[1]</sup>,而本区土壤中 Ca、Mg、Fe 和 Al 含量较高,导致砷的迁移能力较低大量积聚于根系土中。

不同类型母岩发育的土壤,其砷含量差异明显,同类母质发育的土壤中砷含量差异也较大。图 3 所示为不同种植区土壤剖面中砷的纵向分布,潮水土壤剖面中砷含量随着深度增加呈递增趋势,砷在深层土壤富集;其他地区砷浓度随着剖面深度的增加砷含量呈递减趋势。

2.3.1 岩石-土壤中砷含量的相关性

通过对研究区域的土壤与岩石中砷含量的相关性分析可知,根系土中总砷含量与第一层土壤中总砷含量、根系土中砷含量与岩石中的砷含量、第一层土壤中总砷含量与岩石中的砷含量均呈显著性正相关,相关系数分别为 0.777、0.877 和 0.907 ( $P=0.05$ ),见表 2。表明七个种植区土壤中砷含量与岩石中的砷存在较强的继承关系。根系土中砷含量稍高于第一层中砷含量,这是由于根系土为种植区的土壤最顶层,受到人为因素的影响如:灌溉、耕作、施肥及农药的喷洒等。

2.3.2 影响土壤砷含量的因素

岩石风化成土的过程中,砷被携带迁移至土壤中,在自然淋溶作用下,向下层迁移。砷在土壤中多与 Fe、Al、Ca、Mg 等离子形成复杂的难溶性含砷化

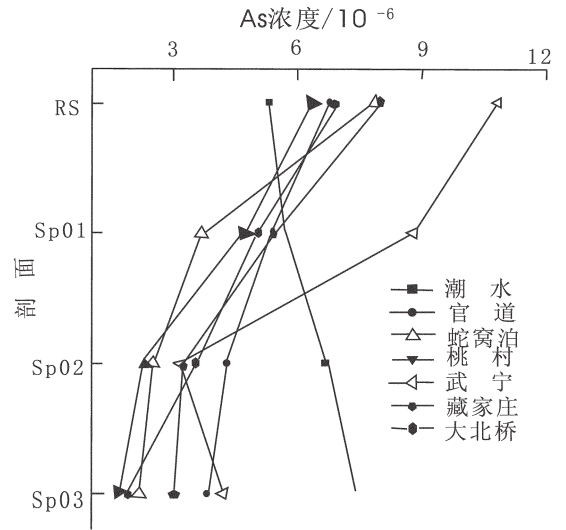
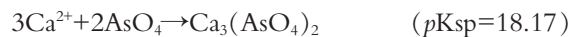


图 3 土壤中总砷的纵向分布 (RS,SP01,SP02,SP03 依次为根系土,剖面土第一层、第二层、第三层,下同)

Fig.3 Longitudinal distribution of total As in soil (RS,SP01,SP02,SP03 represent in turn root soil and 1st layer, 2nd layer, 3rd layer of profile soil, same below)

合物<sup>[1]</sup>,或者是与 Fe、Al 的氧化物、氢氧化物产生共沉淀吸附,以这两种形式存在的砷,不易发生迁移。其固定作用由下列反应产生:



砷与这些元素结合物的溶解顺序为:

表 1 各采样点的总砷含量(mg/kg)  
Table 1 Total As content at various sampling sites(mg/kg)

地质单元(地名)	土壤类型	土壤 pH	岩石砷含量	根系土砷含量	剖面土砷含量		
					第一层	第二层	第三层
侏罗系砾岩(潮水)	棕壤类粉砂质粘土	6.3	0.47	5.32	5.66	6.67	7.39
胶南群片麻状花岗岩(官道)	麻砂棕壤类粗砂土	6.4	0.74	6.78	5.32	4.28	3.81
莱阳群中细粒砂岩(蛇窝泊)	侏罗系砾岩(潮水)	7.1	1.86	7.89	3.64	2.45	2.13
新太古界胶东岩群闪长质片麻岩(桃村)	麻砂棕壤棕色细砂土	6	1.32	6.96	5.47	3.15	2.98
震旦纪玲珑片麻状花岗岩(武宁)	中粗粒砂土	6.1	12.48	10.85	8.79	3.13	4.16
下白垩统青山群砾岩(臧家庄)	石灰性棕壤类褐色粘土	6.8	0.28	6.33	4.67	2.26	1.67
蓬莱群灰岩(臧家庄大北桥)	棕壤土	6.1	3.96	6.91	5.03	3.54	1.82
平均		6.4	3.02	7.29	5.51	3.64	3.42

表 2 岩石-土壤中总砷含量相关性

Table 2 Correlation of total As concentrations in rock-soil

	RS	SP01	SP02	SP03	Rock
RS					
SP01	0.777*				
SP02	-0.494	0.072			
SP03	-0.198	0.368	0.095**		
Rock	0.877**	0.907**	-0.207	0.029	

注：\* 为在 0.05 水平上显著相关，\*\* 为在 0.01 水平上显著相关。

$Ca_3(AsO_4)_2 > Mg_3(AsO_4)_2 > AlAsO_4 > FeAsO_4$ , 所以铁对砷酸盐的固定作用最大, 铝其次; 此外, Fe、Al 氧化物、氢氧化物沉淀对砷的吸附也影响砷的迁移。Fe、Al、Ca、Mg 含量较高的地区, 其氧化物或氢氧化物对于土壤中砷的吸附作用强, 导致土壤中砷浓度会较高, 反之, 则较低。因此, 土壤中 Fe、Al、Ca、Mg 的含量大小决定了土壤吸附砷的能力。

由根系土中各元素含量(表 3)知: 一些研究点的 Fe、Al、Ca、Mg 含量高于烟台地区土壤背景值。

笔者以每个种植区元素含量的标准化数据作图来考察砷与 Fe、Al、Ca、Mg 元素随剖面的分布规律, 标准化数据为原数据以 SPSS 作 Z 标准化处理, 即以均值为 0, 方差为 1, 将数据转换为无量纲且在一相对集中的范围内, 进行综合分析。从 7 个不同地质单元种植区中选择 4 个(图 4), 砷与 Fe、Al、Ca、Mg 在土壤中的分布显示出较好的一致性。土壤中 Fe、Al、Ca、Mg 元素从母岩风化而来, 砷的迁移行为受

到与这些元素形成难溶氧化物、氢氧化物的吸附和淋溶作用所控制, 富集在不同土壤层中。

除潮水种植区外, 其他种植区土壤砷均在表层(浅层)富集。臧家庄种植区砷在浅层土壤中富集的主要因素是土壤中有高含量的 Al。蛇窝泊地区为砂岩, 风化后土壤中多含长石, 富含 Al、Fe 元素, 且高含量的 Al 富集于表层土壤中, 其固定作用使砷在表层含量较高。桃村地区为片麻岩, 成土为麻砂棕壤, 多含长石及角闪石辉石, 富含 Fe、Al 元素, 砷在浅层土壤中富集。官道和武宁种植区为花岗岩, 风化后土壤为砂质壤土, 多含黑云母和角闪石, 土壤中 Fe、Al、Ca、Mg 含量与中国东部平原土壤均值相当, 砷与这些元素形成复杂难溶化合物迁移能力降低, 导致在浅层土壤中富集, 而 Ca 和 Mg 由于淋溶作用较强, 在土壤深层含量偏高。臧家庄大北桥地区土壤中 Fe 元素含量较高, 且由于淋溶作用各元素均富集于深层土壤中, 但砷表现为浅层富集。潮水种植区为砾岩, 土质为棕壤粘土, 砷与 Fe、Ca 和 Mg 结合, 主要受到淋溶作用的控制, 砷与各元素富集于深层土壤。

2.3.3 岩石-土壤中砷形态分布

实验表明, 研究区域的岩石及土壤中砷主要以  $As^{III}$  和  $As^V$  存在, 没有发现其他砷的形态。砷形态的分布表现为从根系土到剖面土, 随着剖面深度的增加,  $As^{III}$  所占的比例逐渐增大, 而  $As^V$  的比例减小(图 5)。深层土(SP03)中  $As^{III}$  的比例最大, 可达到 23%。而在根系土中  $As^{III}$  的比例均  $\leq 10\%$ 。究其原因主要是根系土及剖面土的浅层土壤为种植区域的上层土壤, 土质疏松, 属于富氧环境, 表(浅)层土壤中以  $As^{III}$  形式存在的砷形态逐渐被氧化为  $As^V$ 。表面土壤

表 3 根系土中各元素含量

Table 3 Content of various elements in root soil

元素或指标	As	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
含量单位	/10 <sup>-6</sup>	%	%	%	%
潮水	5.32	13.08	3.79	1.33	1.55
官道	6.78	13.46	2.32	0.56	1.21
蛇窝泊	7.89	14.48	3.92	0.67	2.53
桃村	6.96	14.28	5.2	1.48	2.14
武宁	10.85	12.92	3.08	0.72	1.06
臧家庄	6.33	14.3	3.64	1.05	1.47
臧家庄大北桥	6.91	13.83	6.78	1.22	1.82
烟台地区背景值 <sup>[9]</sup>	7.1	1314.0	4.06	1.28	1.96

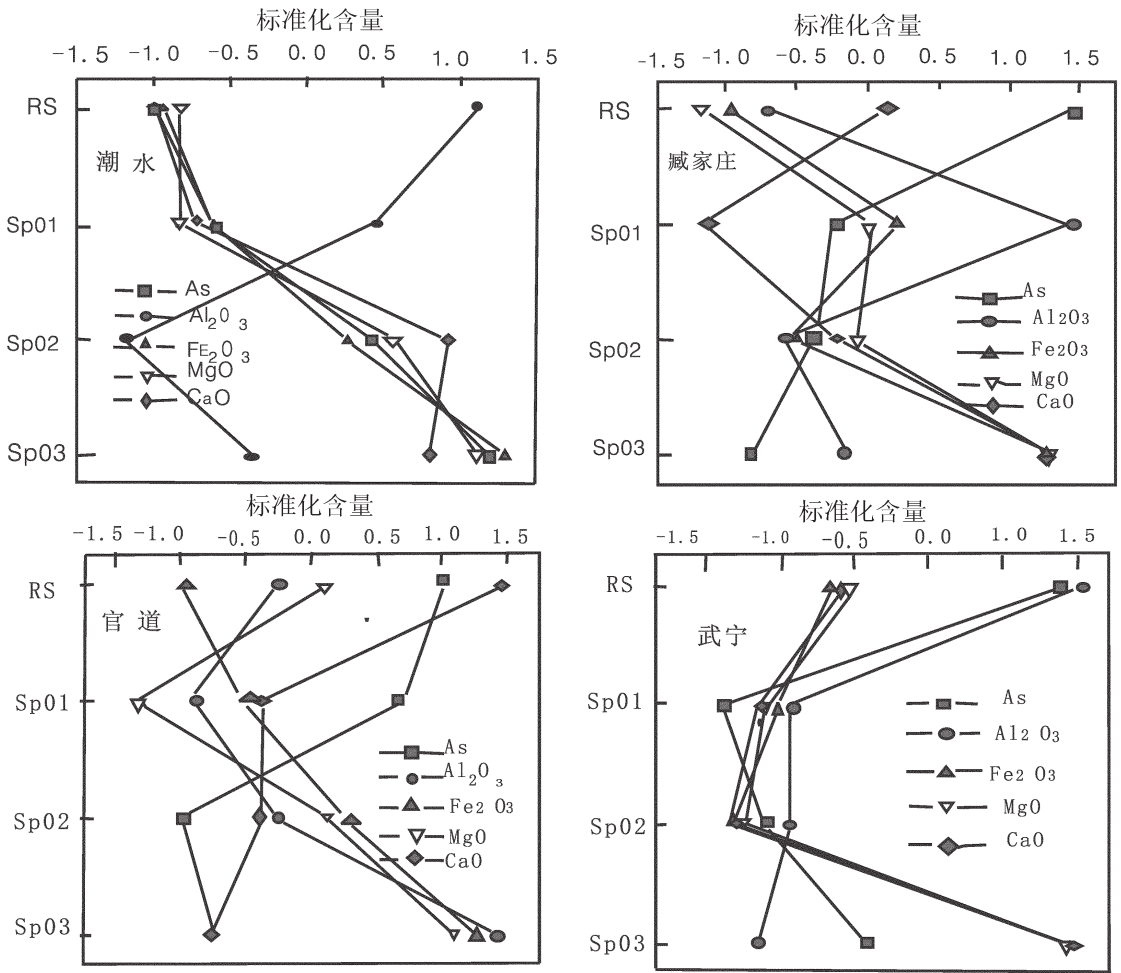


图 4 各地区砷与 Fe、Al、Ca、Mg 元素含量的纵向变化(横坐标为元素含量的标准化值)  
 Fig.4 Longitudinal variations of As and Fe, Al, Ca, Mg concentrations in various areas (abscissa showing standardized values of element content)

中大量有机质和微生物的存在，其还原作用也会导致  $As^V \rightarrow As^{III}$  的转化，但表层土壤中氧化作用为主，砷主要以  $As^V$  的形式存在。相关研究<sup>[11]</sup>证实表面土壤环境下  $As^{III}$  和  $As^V$  甲基化的可能性非常小， $As^{III}$  和  $As^V$  难以转化为有机砷，如甲基砷(MMA, monomethylarsine) 和 二甲基砷 (DMA, Dimethylarsine)。通常的施肥等途径引入到土壤中的有机砷也会发生脱甲基化，其最终产物都为  $As^V$ 。

#### 2.4 苹果树植株中 As 含量及其价态组成,包括根、茎、叶、果中 As 含量及价态组成

砷不是植物必需的元素，但植物在其生长过程中可从其生长的土壤环境吸收砷，低浓度的砷能促进作物的生长，杀灭有害微生物，促进固氮菌生长和磷的释放。但过量的砷会使植物受损，阻碍植物对养分的吸收和运输。植物的各个部位对于砷的累积能

力不同，一般在植物的根和块茎中富集。因此，研究土壤-植物体系中砷的形态及其分布，可了解土壤-植物体系中砷形态及其转化的规律。

##### 2.4.1 土壤-植物体系中总砷分布

根系土与苹果树根、茎、叶及苹果中总砷含量列于表 4，土壤中的砷化合物被植物吸收利用后在植物体内累积，在不同部位的砷含量明显不同。植物中砷的含量均低于根系土中砷的含量，且砷在根系土-植物中的分布为：根系土 > 根 > 叶子 > 茎 > 苹果。

由土壤与植物中总砷的数据做相关性分析，结果显示：根系土与植物根部砷含量之间呈显著性正相关(相关系数为 0.779,  $P=0.05$ )，即植物根系部分的含量与根系土中砷的含量具有继承性。

##### 2.4.2 土壤-植物体系中砷形态分布

本节以武宁种植区为例考察土壤-植物体系中

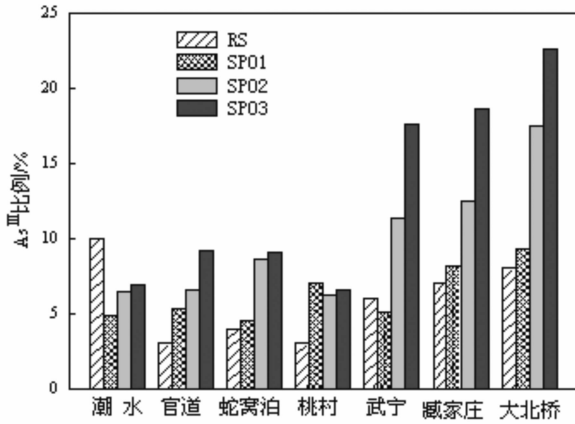


图5 不同种植园土壤中As<sup>III</sup>的比例分布

Fig.5 Proportional distribution of As<sup>III</sup> in soils of different plantations

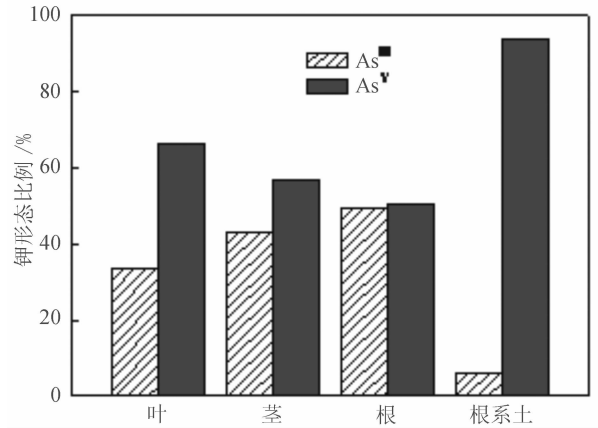


图6 烟台市牟平区武宁镇中心合村地区土壤-植物体系中砷形态分布

Fig.6 As morphologic distribution in the soil-plant system of Xinhe Village, Wuning Town, Mouping District, Yantai City

砷的形态分布。图6为武宁种植区砷在根系土-植物中的形态分布,土壤及苹果树植物样中砷的形态均为As<sup>III</sup>和As<sup>V</sup>,没有发现有有机砷的存在,土壤中As<sup>III</sup>在总砷中的比例<10%,而植物中As<sup>III</sup>的比例为35%~50%,为土壤中的6~9倍。根系吸收方式既有表面的吸收同时有细胞间隙中离子的吸收。当根系表面吸收离子后,向根系内部通过外质体途径向内传导。即砷主要以As<sup>V</sup>的形式从土壤吸收或是迁移到植物的根部中,并在根部发生了As<sup>V</sup>→As<sup>III</sup>的转化,主要机理与植物体内谷胱甘肽类的还原性硫醇类物质有关<sup>[12-13]</sup>,这些物质可以通过脱硫反应将As<sup>V</sup>转化为As<sup>III</sup>。砷在由植物根部向上迁移过程中,As<sup>III</sup>的含量逐渐减小,这是由于植物的地上部分主要是吸收根部的As<sup>V</sup>并向上运输,且高毒性的As<sup>III</sup>极少量被吸收后转化为As<sup>V</sup>。这与植物本身复杂的解毒机理有关。

2.4.3 植物中砷形态分布

图7所示为不同种植区植物中砷形态的分布,

植物中的砷主要是以As<sup>III</sup>和As<sup>V</sup>存在,只在臧家庄种植区叶子中发现了MMA。As<sup>III</sup>在叶子、茎、根中的比例分别在20%~40%、30%~50%、48%~60%。7个种植区植物中不同部位As<sup>III</sup>的分布趋势一致,均表现为:叶子<茎<根,即植物中根部对土壤中As<sup>V</sup>吸收并转化为As<sup>III</sup>而大量累积。As<sup>III</sup>的毒性是As<sup>V</sup>的5倍,从根部向地上部器官迁移过程中As<sup>III</sup>浓度逐渐降低,是植物降低砷毒性的体现。

2.4.4 植物中砷的甲基化作用

研究发现,植物中的砷主要是以As<sup>III</sup>和As<sup>V</sup>两种形式存在,但在臧家庄采样点的植物叶子中检出一甲基砷(MMA)(图8),且占叶子中砷总量的30%。这说明砷在植物体中向上运输的过程中有部分发生生物甲基化作用,进而生成MMA。有研究表明,As<sup>V</sup>甲基化的过程属于还原氧化甲基化模型<sup>[11-12]</sup>:首先As<sup>V</sup>

表4 土壤-植物的根、茎、叶及果实中砷含量

Table 4 As content in root, stem, leaf and apple of soil-plant

As/10 <sup>-6</sup>	果实	叶	茎	根	根系土
潮水	0.010	0.65	0.51	0.94	5.32
官道	0.017	0.80	0.46	1.26	6.78
蛇窝泊	0.007	0.60	0.32	0.78	7.89
桃村	0.11	0.51	0.42	0.97	6.96
武宁	0.28	1.42	0.49	1.53	10.85
臧家庄	0.018	1.20	0.25	1.22	6.33
臧家庄大北桥	0.011	1.74	0.43	1.20	6.91

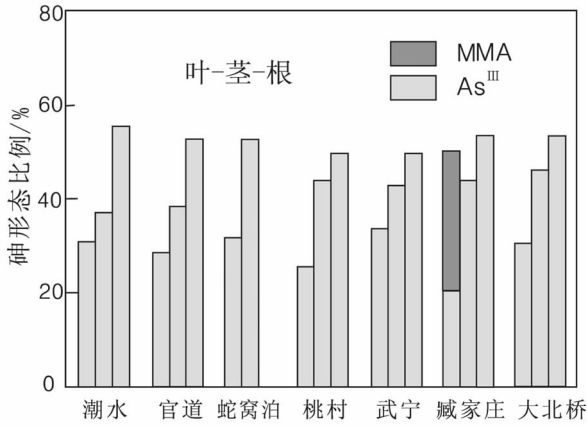


图 7 植物的根、茎、叶中 As<sup>III</sup>和 MMA 的比例分布(从左到右依次为叶-茎-根,蛇窝泊只有叶、根)

Fig.7 Proportional distribution of As<sup>III</sup> and MMA in root, stem, leaf of plants (from left to right there are leaf, stem and root in turn, Shewopo only has leaf and root.)

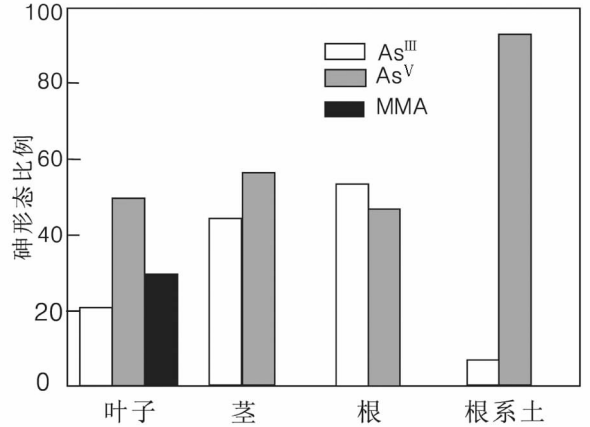


图 8 烟台市栖霞市臧家庄镇地区土壤-植物中砷形态分布

Fig.8 As morphologic distribution in the soil-plant system of Zangjiazhuang Town, Qixia City, Yantai City

在还原型谷胱甘肽(GSH)的还原下转化为 As<sup>III</sup>,然后在甲基转移酶 Cyt19 的作用下,由硫腺苷甲硫氨酸(SAM)或还原型谷胱甘肽(GSH)为甲基“提供者”生成了一甲基砷酸 MMA(V)。之后如果进入二次甲基化,MMA(V)在还原型谷胱甘肽的作用下转化为一甲基亚砷酸 MMA(III),这是砷甲基化的过渡状态,MMA(III)在 Cyt19、SAM 以及还原型 GSH 的作用下发生二次甲基化转化为 DMA(V),砷的甲基化过程中重复发生氧化、还原及甲基化作用过程。

### 3 成土母岩—土壤—植物体系中 As 量及价态变化关系

综合前面的研究可以发现:砷在岩石-土壤-植物体系中的分布呈现一定的规律性,图 9 所示为砷在岩石-土壤-植物体系中分布、迁移与循环。

砷形态在土壤剖面中的纵向分布为:随着剖面深度的增大,土壤中 As<sup>V</sup>所占的比例逐渐减小,而 As<sup>III</sup>的比例增大。这是由于种植区的表层及淋溶层土壤土质疏松,处于氧化环境,即表层土壤中 As<sup>III</sup>逐渐被氧化为 As<sup>V</sup>。表面土壤中大量有机质和微生物的存在,其还原作用也会导致 As<sup>V</sup>→As<sup>III</sup>的转化,但表层土壤中氧化作用为主,砷主要以 As<sup>V</sup>的形式存在。

土壤中的砷可与 Fe、Al 及碱土金属 Ca、Mg 的共同作用形成复杂的难溶性含砷化合物或是与铁、铝的氢氧化物产生共沉淀,使得土壤中的砷的迁移

能力降低,难以迁移至植物或淋溶到深层土壤中。砷的迁移同时受到 pH 的影响, pH 5.8~6.1 范围内,随着 pH 值的增加,土壤表面正电荷量减小,对砷酸根负离子的静电吸附能力降低,即土壤吸附砷能力降低,使砷在土壤中的富集因子 K 减小;pH 6.1~6.7 的范围内土壤中砷的富集因子 K 随着 pH 的增加而增大,这是由于在此 pH 范围内土壤胶体带正电荷,砷酸根主要存在形式有 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>和 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,随着 pH 值的变大,HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>数量增加,比例变大,因此带电量也变大,土壤对砷的吸附能力增强,土壤的固砷作用增加。

对于根系土→植物体系,不同种植区植物根部的砷含量与其根系土中砷含量呈显著性正相关(相关系数 0.779)。根系土中的砷化合物被植物吸收利用后在植物体各部位的累积量不同,植物的根部砷含量为 0.78~1.53 mg/kg,茎中为 0.25~0.51 mg/kg,叶子中为 0.51~1.74 mg/kg,而果实中为 0.010~0.28 mg/kg。植物中砷的含量均低于根系土中砷的含量,砷在根系土-植物体系中的分布为:根系土>根>叶子>茎>苹果。植物的根、茎中砷的形态均为 As<sup>III</sup>和 As<sup>V</sup>,而叶子中除了这两种形态的砷之外,有一甲基砷(MMA)存在。植物中 As<sup>III</sup>所占的比例为 35%~50%,为根系土壤中 As<sup>III</sup>比例的 6~9 倍,植物中 As<sup>III</sup>的分布为:根>茎>叶。砷主要以 As<sup>V</sup>的形式从土壤被吸收或是迁移到植物的根部,并在根部发生了 As<sup>V</sup>→As<sup>III</sup>的转化,主要机理与植物体内谷胱甘肽类的还原性硫



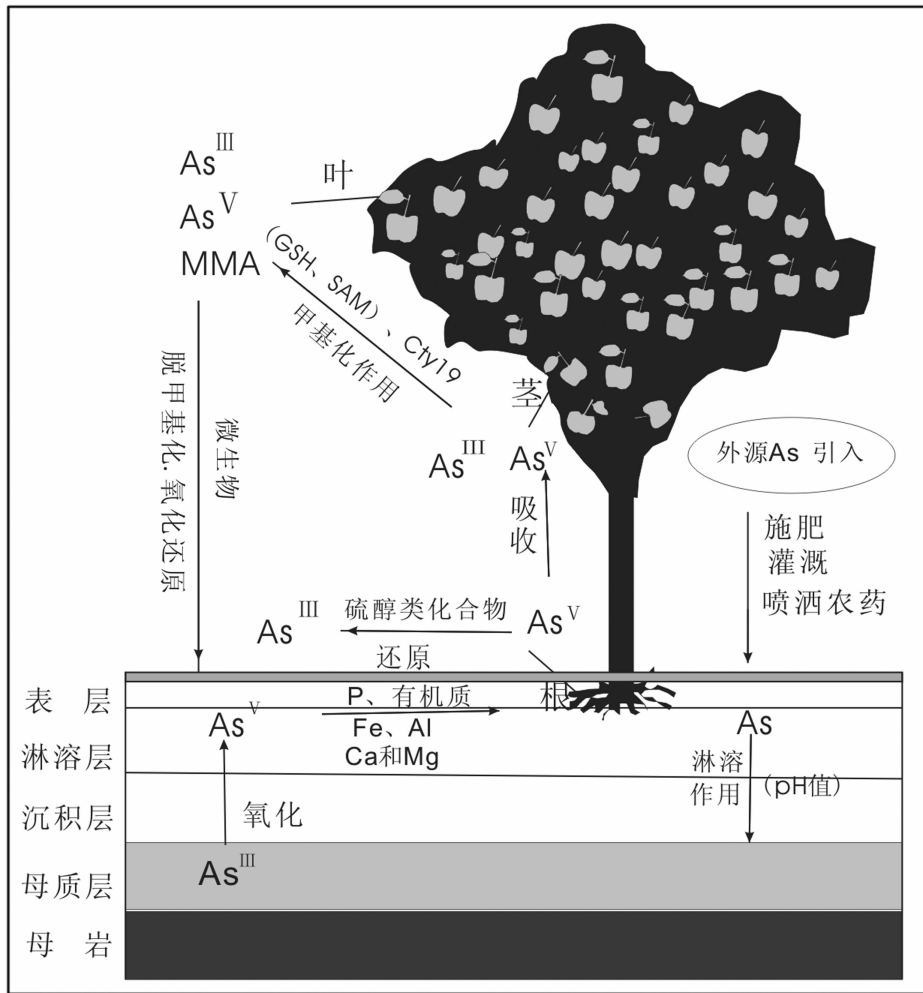


图 9 砷迁移示意图  
Fig.9 Schematic diagram of As migration

醇类物质有关,这些物质可以通过脱硫反应将 As<sup>V</sup> 转化为 As<sup>III</sup>。另外,根部→叶子 As<sup>III</sup>的比例逐渐降低,这是由于植物本身的自我保护,即尽量避免毒性较高的 As<sup>III</sup>在植物细胞及组织中的存在,以及生物体内的转化作用导致的。

叶子中一甲基砷(MMA)的存在证明砷在植物体中向上运输的过程中有部分发生生物甲基化作用。甲基化的过程属于还原氧化甲基化模型:首先 As<sup>V</sup>在还原型谷胱甘肽(GSH)的还原下转化为 As<sup>III</sup>,然后在甲基转移酶 Cyt19 的作用下,由硫腺苷甲硫氨酸(SAM)或还原型谷胱甘肽(GSH)为甲基“提供者”生成了一甲基砷酸 MMA(V)。而植物的枝叶败死后落于根系土,以及由人为因素如灌溉、施用含砷农药及农药的喷洒等引入的外源砷,在根系土这个复杂的微生物环境中,经过微生物的脱甲基化及氧

化还原作用,砷以 As<sup>III</sup>和 As<sup>V</sup>两种形式存在于土壤中,并在不同 pH 值及 Fe、Al、Ca、Mg 等因素的影响下,受到淋溶作用向深层土壤中迁移。

### 4 结 论

岩石中总砷含量在 0.28~12.48 mg/kg,剖面土中总砷含量在 0.79~7.39 mg/kg,根系土中总砷含量在 5.32~10.85 mg/kg。岩石-土壤体系中总砷的分布为:表层(根系土或第一层)>淋溶层(第一层)>沉积层(第二层)>母质层(第三层)>岩石,浅层土壤中的砷含量与成土母岩中的砷含量呈正相关(相关系数 0.877, P=0.01),具有明显的继承性。主要致污因子砷在土壤及岩石中砷的形态只有 As<sup>III</sup>和 As<sup>V</sup>两种形式存在,As<sup>III</sup>比 As<sup>V</sup>的毒性作用强,其在土壤-植物体系中的形态迁移规律为,植物的根部吸收土壤中的砷,

并在根部发生了  $As^V \rightarrow As^{III}$  的还原,由植物的根部向上迁移过程中, $As^{III}$  的比例逐渐降低。砷在根系土-植物体系中的分布为:根系土>根>叶子>茎>苹果。

土壤中砷多被 Ca、Mg、Fe 和 Al 的氧化物、氢氧化物吸附或共沉淀,使砷的迁移能力降低;土壤中的砷可与 Fe、Al 及碱土金属 Ca、Mg 的共同作用形成复杂的难溶性含砷化合物或是与铁、铝的氢氧化物产生共沉淀,使得土壤中的砷的迁移能力降低,难以迁移至植物或淋溶到深层土壤中。

土壤酸化是当前全球最大的环境问题之一。随着土壤的酸化,As、Cd 和 Pb 等有害元素的水溶态和交换态含量上升,特别是土壤在碱性至弱酸性范围内,As、Cd 的生物活性急剧提高,给农作物安全生产带来了危害。土壤酸化还造成 K、Na、Ca、Mg 等盐基离子大量淋失,有益元素有效态含量也急剧减少,土壤肥力下降,养分贫瘠,土壤质量下降<sup>[13]</sup>。胶东果园存在土壤酸化问题,经过 10 余年的发展变化,这一问题越来越严重,且日益突出。由于砷的迁移受到 pH 的影响明显,烟台苹果基地日益酸化的环境因素,增加了砷通过根系土-植物体向苹果果实中转移的危险。

## 参考文献(References):

- [1] Siegel F R. Environmental Geochemist of Potentially Toxic Metals [M]. Berlin:Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002:15-42.
- [2] 孙铁珩,周启星,李培军. 污染生态学 [M]. 北京:科学出版社, 2002:127-212.  
Sun Tieheng, Zhou Qixing, LI Peijun. Pollution Ecology [M]. Beijing: Science Press, 2002:127-212(in Chinese).
- [3] 周国华,董岩翔,刘占元,等. 杭嘉湖地区土壤元素时空变化研究 [J]. 中国地质, 2004, 31:72-79.  
Zhou Guohua, Dong Yanxiang, Liu Zhanyuan, et al. Temporal-spatial variation of elements in soils in the Hangjiahu area [J]. Geology in China, 2004, 31:72-79(in Chinese with English abstract).
- [4] 杨忠芳,朱立新,陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1999:12-14.  
Yang Zhongfang, Zhu Lixin, Chen Yuelong. Modern Environmental Geochemistry [M]. Beijing:Geological Publishing House, 1999:12-14(in Chinese).
- [5] Anonymous. Chemical time bombs newsletter II, March 1993 [J]. Special edition on European State-of-the-art-conference on Chemical Time Bombs. Veldhoven,September 1992:1-9.
- [6] 周国华,谢学锦,刘占元,等. 珠江三角洲潜在生态风险:土壤重金属活化 [J]. 地质通报, 2004, 23(1):1088-1092.  
Zhou Guohua, Xie Xuejin, Liu Zhanyuan, et al. Potential ecological risk assessment of heavy metal in soils in the Zhujiang River delta: Heavy metal activation in soil[J]. Geological Bulletin of China, 2004, 23(1):1088-1092(in Chinese with English abstract).
- [7] 孟紫强. 环境毒理学[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2003.  
Meng Ziqiang. Environmental Toxicology [M]. Beijing:China Environmental Science Press, 2003(in Chinese).
- [8] 余涛,杨忠芳,唐金荣,等. 湖南洞庭湖区土壤酸化及其对土壤质量的影响 [J]. 地学前缘, 2006, 13(1):98-104.  
Yu Tao, Yang Zhongfang, Tang Jinrong, et al. Impact of acidification on soil quality in the Dongting Lake region in Hunan Province, South China [J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13 (1):98-104 (in Chinese with English abstract).
- [9] 季顺乐,王存龙,曾宪东,等. 山东省烟台地区农业生态地球化学调查与评价[R]. 2010.  
Ji Shunle, Wang Cunlong, Zeng Xiandong, et al. Shandong Yantai Region Agricultural Ecological Geochemical Survey and Evaluation [R]. 2010.
- [10] 王中刚,于学元,赵振华,等. 微量元素地球化学[M]. 北京:科技出版社, 1989.  
Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua, et al. Trace Element Geochemical [M]. Beijing:Science and Technology Press, 1989(in Chinese).
- [11] Scott N H K M, Mackenzie N E. Reactions of arsenic (III) and arsenic (V) species with glutathione [J]. Chemical Research in Toxicology, 1993, (6):102-106.
- [12] Meharg A A J H. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species [J]. New Phytologist, 2002, 154:29-43.
- [13] 王云,等. 土壤环境元素化学 [M]. 中国环境科学出版社 1995: 43-54.  
Wang Yun, et al. Soil Environmental Element Chemistry [M]. China's Environmental Science Press, 1995:43-54(in Chinese).

## The ecological effects of soil heavy metals in Yantai, Shandong Province: a case study of As

WANG Cun-long<sup>1</sup>, PANG Xu-gui<sup>1</sup>, HU Sheng-hong<sup>2</sup>,  
ZHENG Wei-jun<sup>1</sup>, LIU Hua-feng<sup>1</sup>, CENG Xian-dong<sup>1</sup>

(1. Shandong Institute of Geological Survey, Jinan 250013, Shandong, China; 2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

**Abstract:** Yantai City is one of the blue economic areas of Shandong peninsula. Contamination situation, distribution and transportation of heavy metals were studied in this paper on the basis of eco-system geochemical data of Yantai. The results indicate that the main factors responsible for soil pollution are As, Cd, Hg, Cu, Pb, Zn, and the main sources of the heavy metals are composed of wastes and discharges of factory and mining activities. Chemical species of arsenic in the soil-plant system were analyzed. It is found that plant roots absorb soil As and are subjected to the reduction of  $As^V \rightarrow As^{III}$ , that in the upward migration process,  $As^{III}$  proportion gradually decreases. The distribution of As in the root soil-plant system is in order of root soil > root > leaf > stem > apple.

**Key words:** Yantai; heavy metal pollution; As element form; migration rule; ecological effect

---

**About the first author:** WANG Cun-long, male, born in 1962, senior engineer, mainly engages in the study of geochemical exploration and eco-geochemical investigation and evaluation; E-mail: WCL598@163.com.