

崔邢涛, 王学求, 栾文楼. 河北中南部平原土壤重金属元素存在形态及生物有效性分析[J]. 中国地质, 2015, 42(2): 655-663.

Cui Xingtao, Wang Xueqiu, Luan Wenlou. An analysis of modes of occurrence and biological availability of the heavy metal elements in soil of the central and southern plain in Hebei[J]. Geology in China, 2015, 42(2): 655-663(in Chinese with English abstract).

## 河北中南部平原土壤重金属元素存在形态 及生物有效性分析

崔邢涛<sup>1,2</sup> 王学求<sup>1,3</sup> 栾文楼<sup>2</sup>

(1.中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,河北 廊坊 065000;2.石家庄经济学院,河北 石家庄 050031;  
3.中国地质科学院应用地球化学重点开放实验室,河北 廊坊 065000)

**摘要:**本文以河北省中南部平原农田表层土壤为研究对象,对表层土壤中7种重金属元素的形态含量进行了统计和分析,对重金属元素的生物有效性进行了评价,并运用相关分析法,对影响重金属元素生物有效性的因素进行了研究。结果表明,研究区表层土壤7种重金属元素的有效态含量以Cd最高,达36.83%,潜在生态危害性较大;其次为Pb,达13.37%,其中碳酸盐结合态达到12.38%,由于土壤呈中性或偏碱性,Pb元素的迁移能力较弱,其潜在危害性较小;Cu、Hg、Cr、As、Zn重金属元素含量均以稳定态的含量存在,之和均在90%以上,表明其潜在危害性较小;研究区土壤重金属元素的活性系数和迁移系数大小顺序为: Cd > Pb > Hg > Cu > Zn > As > Cr 和 Cd > Hg > As > Cu > Pb > Zn > Cr,其中Cd的活性系数和迁移系数平均值分别达到0.330和0.160,展现出较强的生物活性、不稳定性及迁移能力,其他重金属元素在土壤中活性系数(Pb除外)和迁移系数均较小,生物活性较弱,在土壤中稳定存在,由土壤中向植物中的迁移能力弱;研究区不同的重金属的生物有效性与其影响因素的关系不尽相同,其主要因素是土壤重金属元素含量,其次为pH、TOC、CEC、粘粒含量等,二者关系复杂。

**关键词:**中南部平原;土壤;重金属;形态;有效性

中图分类号:P595;P632<sup>·</sup>1 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2015)02-0655-09

### An analysis of modes of occurrence and biological availability of the heavy metal elements in soil of the central and southern plain in Hebei

CUI Xing-tao<sup>1,2</sup>, WANG Xue-qiu<sup>1,3</sup>, LUAN Wen-lou<sup>2</sup>

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS, Langfang 065000, Hebei, China; 2. Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, Hebei, China; 3. Key Laboratory for Geochemistry, CAGS, Langfang 065000, Hebei, China)

**Abstract:** Based on the study of topsoil of the central and southern plain in Hebei, the authors analyzed the morphology of seven heavy metals in topsoil, evaluated the biological availability of the heavy metal elements, and studied the factors which might affect the biological availability of heavy metal elements by means of correlation analysis. The results show that the content of element-

收稿日期:2014-01-17;改回日期:2014-06-03

基金项目:中国地质调查局地质大调查项目(200040007-2)资助。

作者简介:崔邢涛,男,1978年生,副研究员,主要从事勘查地球化学及GIS应用方面研究;E-mail:cxt78520@126.com。

available Cd is 36.83% in topsoil, the highest among all metal elements that have greater potential ecological harmfulness. The content of element-available and carbonate Pb is respectively 13.37% and 12.38%, suggesting smaller harmfulness because of neutral and alkaline soil in the study area. The total values of Cu, Hg, Cr, As, Zn that maintain stable state account for more than 90%, implying smaller harmfulness. The activity coefficients and migration coefficients of heavy metal elements in topsoil in the study area are respectively arranged in order of  $Cd > Pb > Hg > Cu > Zn > As > Cr$  and  $Cd > Hg > As > Cu > Pb > Zn > Cr$ , with the average of the Cd achieving respectively 0.330 and 0.160, implying a strong biological activity, instability and migration capability. Other soil heavy metals show smaller activity coefficients (except Pb) and migration coefficients, indicating that their biological activities are weak and it is difficult for them to transfer from soil to plants. The relationships between biological effectiveness and influential factors of various heavy metals are not the same; nevertheless, the dominant factor is the total amount of soil heavy metal elements, followed by pH, TOC, CEC, clay content and other factors. There exist complicated relations between them.

**Key words:** central and southern plain in Hebei; soil; heavy metal; morphology; availability

**About the first author:** CUI Xing-tao, male, born in 1978, assistant researcher, engages in exploration geochemistry research; E-mail: cxt78520@126.com.

土壤是人类赖以生存的资源,由于现代工业的不断发展,使大量重金属进入土壤,通过一系列物理、化学变化,以各种形态存在于土壤中,从而形成了不同形态的重金属,表现出不同的活性和生物毒性<sup>[1-2]</sup>。一般来讲,重金属元素在土壤环境中的迁移能力和生物效应往往不取决于其总量,而与其化学形态和含量有关<sup>[3]</sup>。不同的形态产生不同的环境效应,直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环<sup>[4-5]</sup>。各种形态重金属含量直接影响土壤中重金属对土壤微生物、生物活性与作物的危害程度,重金属有效态含量影响着生态系统及环境质量的优劣<sup>[6-7]</sup>。因此,有关土壤中重金属的存在形态及生物有效性研究已越来越受到各国科学工作者的关注<sup>[8-19]</sup>,研究重金属有效态含量及其生物有效性具有重要意义。

本文通过对冀中南平原农田表层土壤中7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,研究分析各重金属元素在土壤中的地球化学行为,为土壤中重金属元素的污染程度评价提供地球化学数据,为当地的农业生产、环境治理等提供了科学依据。

## 1 研究区概况

冀中南平原位于河北省中南部,面积65112 km<sup>2</sup>。该区为西部太行山脉所围,内绕京津,东环渤海,包括石家庄、邯郸、邢台、保定、沧州、廊坊、衡水等7市83县。全区整体地势由北西向南东倾斜,按成因类型分为冲积扇平原、泛滥平原、冲积湖积

平原和冲积海积平原4个二级地貌单元。研究区主要属于海河流域,东南部边缘为黄河流域。流经本区的河流主要有永定河、大清河、子牙河、漳卫河等。区内土壤类型主要为潮土、褐土和滨海盐土,且具有明显的分带性。

从太行山前到滨海平原,地势由高到低,土壤类型由山前冲积扇平原的褐土渐变为泛滥平原的潮土,再到滨海平原的滨海盐土。冀中南平原水系、湿地较发育,东部沿海地区受到海洋侵蚀,地貌演化复杂。近几十年,随着该区工农业的发展,人为污染严重,使该区生态地质环境发生了较大变化,并引发了一系列的生态地质环境问题。

## 2 材料与方 法

### 2.1 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,系统采集冀中南平原农田表层土壤样品。土壤样品采集1 kg左右,装在干净的布袋中贴好标签,进行自然风干。样品过筛前用木槌轻轻敲打,以便使土壤样品保持自然粒级状态。样品用尼龙筛,截取小于0.8 mm(20目)粒级组分500 g,装瓶,筛下物送实验室进行测试。采样位置示意图见图1。

### 2.2 样品分析测试

采集的农田表层土壤样品严格按照《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>[20]</sup>进行。

农田表层土壤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

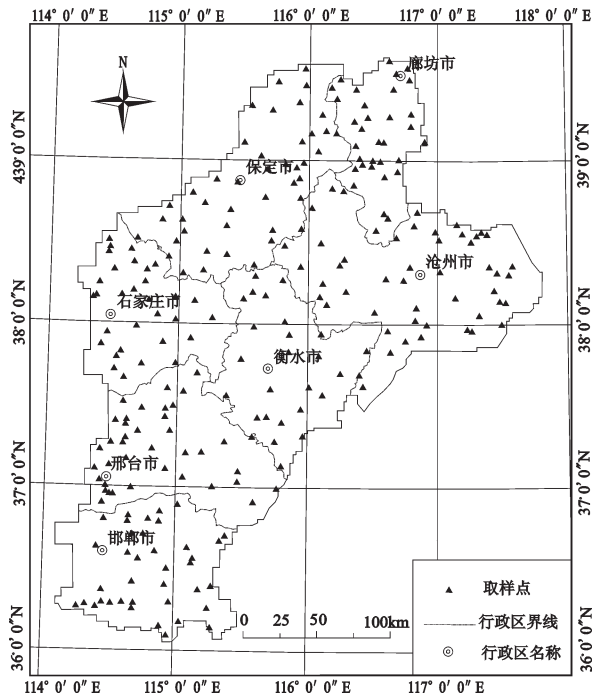


图1 农田表层土壤采样点位图

Fig.1 Sampling locations of topsoil in the study area

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。

农田表层土壤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。

### 2.3 重金属元素生物有效性分析

生物有效性是研究不同的形态被生物吸收或在生物体内积累的过程,形态分析是生物有效性的基础,生物有效性是形态分析在研究领域的具体延伸,形态分析的发展制约着生物有效性的发展。重金属的生物有效性是评价重金属毒性的直接方法,土壤中重金属的形态直接影响它的活性和对植物的有效性。因此,本文通过对反映土壤中重金属生

物有效性的生物可利用性、迁移能力研究,来对研究区重金属生物有效性进行分析。

土壤中重金属的生物有效性包括生物可利用性、迁移能力,其中生物可利用性可用生物活性系数 $MF$ 来描述<sup>[21]</sup>:

$$MF = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5}$$

式中: $F1$ 可交换态(水溶态和离子交换态之和); $F2$ 碳酸盐态; $F3$ 铁锰氧化态; $F4$ 有机物结合态(腐植酸结合态和强有机结合态之和); $F5$ 残余态(残渣态)。

土壤中重金属的迁移能力大小,可通过迁移系数 $M$ 来描述<sup>[22]</sup>:

$$M = \frac{F1}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5}$$

式中: $F1$ 可交换态(水溶态和离子交换态之和); $F2$ 碳酸盐态; $F3$ 铁锰氧化态; $F4$ 有机物结合态(腐植酸结合态和强有机结合态之和); $F5$ 残余态(残渣态)。

## 3 结果与分析

### 3.1 重金属元素形态组成特征

由研究区内260个农田表层土壤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)及研究区代表性土壤样品中重金属元素不同形态含量值(表2)可以看出:

在7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、As元素比例相对较大,分别为1.19%、1.14%、1.02%,其中As元素水溶态最大值达到 $0.821 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;Cr、Cu、Pb、Zn元素比例小,仅为0.04%、0.46%、0.16%和0.28%。Cu、Zn元素水溶态含量的变异系数较大,分别为1.58、0.97。

7种重金属元素离子交换态含量占全量的比例差异较大。最大的为Cd元素,其比例达17.82%,其最大值为 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,表现出较大的潜在危害性;其次为Hg元素,比例为1.71%,最大值为 $0.0063 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。7种重金属元素离子交换态含量变异程度差异较大,其中Cd的变异程度最高,其变异系数达到3.44,其余6种元素的变异程度均较低。

7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,分别达17.82%、12.38%,其中

表1 农田表层土壤中重金属元素不同形态统计参数(N=260,单位:mg·kg<sup>-1</sup>)  
Table 1 Statistical parameters of different forms of heavy metal elements in topsoil(N=260,单位:mg·kg<sup>-1</sup>)

元素	统计参数	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
As	范围	0.004~0.821	0.004~0.375	0.05~1.683	0.2~6.21	0.212~5.914	0.001~0.074	1.23~14.0
	均值	0.09	0.07	0.195	1.048	0.991	0.022	6.425
	标准差	0.0619	0.0317	0.1219	0.4819	0.4832	0.0156	1.8108
	变异系数	0.69	0.45	0.63	0.46	0.49	0.71	0.28
Cd	范围	0.0004~0.025	0.001~1.4	0.0012~1.15	0.0042~0.25	0.003~0.13	0.0003~0.043	0.010~1.94
	均值	0.0022	0.033	0.033	0.028	0.028	0.016	0.045
	标准差	0.0017	0.1134	0.0773	0.0186	0.0154	0.0077	0.1279
	变异系数	0.77	3.44	2.34	0.66	0.55	0.48	2.84
Hg	范围	0.0002~0.0026	0.0006~0.0063	0.0001~0.0027	0.0014~0.0182	0.0004~0.0058	0.0015~0.066	0.005~0.282
	均值	0.0006	0.0009	0.0009	0.0058	0.0013	0.0076	0.0356
	标准差	0.0004	0.0005	0.0004	0.0022	0.0005	0.005	0.0298
	变异系数	0.67	0.56	0.44	0.40	0.38	0.66	0.84
Cr	范围	0.012~0.061	0.12~0.33	0.16~0.63	0.68~4.94	0.21~5.84	0.35~9.51	38.8~80.7
	均值	0.027	0.232	0.489	1.530	1.315	2.049	7.6513
	标准差	0.0064	0.0344	0.0857	1.0139	0.4813	1.0323	0.14
	变异系数	0.24	0.15	0.18	0.66	0.37	0.50	0.32
Cu	范围	0.001~2.67	0.031~1.33	0.14~6.53	1.36~106.00	1.51~54.2	0.23~12.5	5.2~54.2
	均值	0.112	0.202	0.878	4.942	4.208	0.672	13.32
	标准差	0.1775	0.1162	0.591	6.750	3.4085	0.8632	4.7171
	变异系数	1.58	0.58	0.67	1.37	0.81	1.28	0.35
Pb	范围	0.014~0.10	0.035~0.57	0.19~15.80	0.028~40.80	0.008~69.80	0.12~1.07	7.59~25.60
	均值	0.036	0.187	2.766	1.768	4.408	0.576	12.61
	标准差	0.0126	0.0828	1.7284	2.591	5.5427	0.1737	2.5257
	变异系数	0.35	0.44	0.62	1.67	1.26	0.30	0.20
Zn	范围	0.034~3.21	0.12~2.74	0.26~20.30	1.43~100	1.25~484	0.78~32.00	22.50~162
	均值	0.209	0.494	2.204	5.442	10.47	2.373	51.11
	标准差	0.2029	0.2127	1.6921	7.4883	29.9991	2.1314	13.356
	变异系数	0.97	0.43	0.77	1.38	2.87	0.90	0.26

Cd最大值达到1.15 mg·kg<sup>-1</sup>, Pb最大值为15.80 mg·kg<sup>-1</sup>;其次为Cu、Zn分别为3.61%、3.05%,其中Cu最大值达到6.53 mg·kg<sup>-1</sup>, Zn最大值为20.30 mg·kg<sup>-1</sup>; Cr所占比例最低,仅为0.79%。7种重金属元素碳酸盐结合态含量变异程度差异较大,其中Cd的变异程度较高,达到2.34,其余6种元素的变异程度均较低。

Cu、Cd、As、Hg、Pb、Zn元素腐植酸结合态含量占全量比例均较大,分别为20.31%、15.12%、11.85%、11.01%、7.91%、7.53%, Cr元素比例最低,为2.47%。7种重金属元素腐植酸结合态含量变异程度差异较大,其中Pb、Zn、Cu的变异程度较高,分别达到1.67、1.38和1.37,其余4种元素的变异程度均较低。

7种重金属元素的铁锰氧化态含量,除Cr所占

比例较小外(仅为2.12%),其余均占全量比例较大,均达到10%以上。7种重金属元素铁锰氧化态含量变异程度差异较大,其中Pb、Zn的变异程度较高,分别达到1.26和2.87,其余5种元素的变异程度均较低。

7种重金属元素中,Hg、Cd元素强有机结合态含量占全量比例较高,分别达14.42%、8.64%;As所占比例最低,仅为0.25%。7种重金属元素强有机结合态含量变异程度差异较大,其中Cu的变异程度较高,达到1.28,其余6种元素的变异程度均较低。

重金属元素的残渣态含量占全量比例在重金属元素各形态(除Cd外)中均较大,Cr元素残渣态含量占全量比例最大,达到了90.89%;最小为Cd,仅为24.30%;从变异系数来看,Cd元素残渣态含量的变异系数最大,达到了2.84。



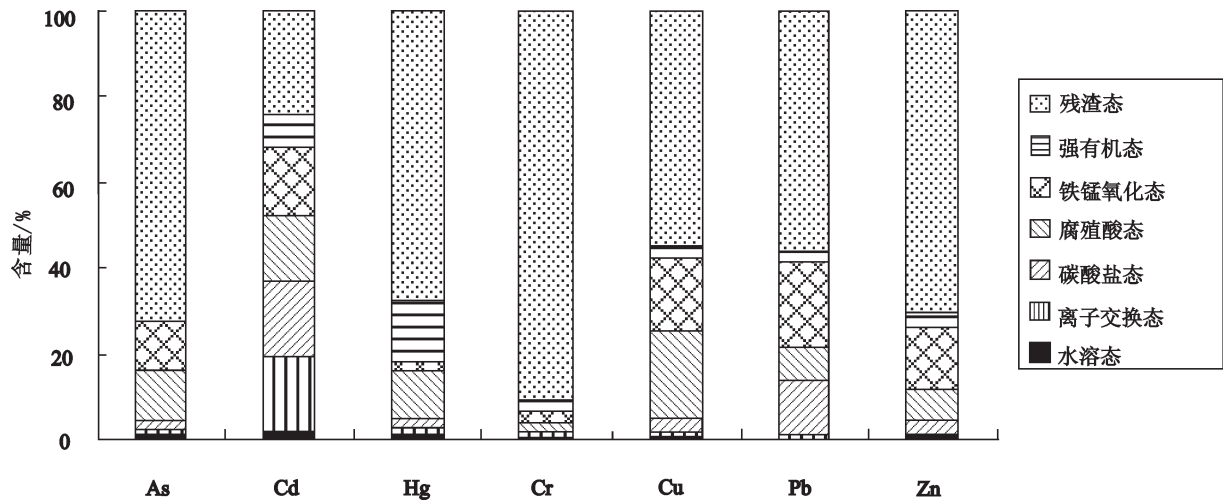


图2 农田表层土壤中重金属形态分布图(平均含量)

Fig.2 Distribution of different forms of heavy metal elements in topsoil (average value)

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;腐殖酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态、残渣态是属于相对比较稳定的部分。7种重金属元素的有效态含量以Cd最高,达36.83%说明Cd元素的生物毒性较强,生物有效性和潜在生态危害性较大。其次为Pb,达13.37%,其中碳酸盐结合态达到12.38%,由于土壤呈中性或偏碱性,Pb元素的迁移能力较弱,其潜在危害性较小。其他5种重金属元素含量均以稳定态的含量存在,之和均在90%以上,表明其潜在危害性较小。

### 3.2 重金属元素生物有效性分析

重金属的生物活性系数(MF)是可交换态与碳酸盐结合态之和与总量之间的比率,反映了土壤中不同重金属被生物利用,进而对环境构成潜在危害的能力。较小的生物活性系数象征着重金属在土壤样品中较高的稳定性,而较大的生物活性系数展现出相对较高的重金属的不稳定性和可利用性。迁移系数(M)反映的是土壤中不同重金属的迁移能力。迁移系数越大,重金属由土壤向作物中迁移的可能性越高,对环境造成的危害越大。

研究区重金属元素的生物活性和迁移能力大小特征值见表3。研究区土壤重金属元素的活性系数大小顺序为: Cd > Pb > Hg > Cu > Zn > As > Cr, 其中Cd的活性系数平均值达到0.330,最大达到0.701,展现出较强的生物活性和不稳定性,其次为

Pb平均值达到0.123,最大值达到0.418,其他重金属元素在土壤中活性系数较小,生物活性较弱,在土壤中稳定存在。研究区土壤重金属元素的迁移系数大小顺序为: Cd > Hg > As > Cu > Pb > Zn > Cr, 其中Cd的迁移系数达到0.160,最大值达到0.402,表现出较强的迁移能力,其他重金属元素的迁移系数较小,由土壤中向植物中的迁移能力弱。总体而言,研究区土壤中的Cd元素,其活性系数与迁移系数都较大,展现出较强的生物有效性,对环境构成的潜在危害最大;对于Pb元素,虽然它的活性系数较大,但由于研究区土壤大部分为中性、偏碱性土壤,Pb碳酸盐态含量不易转化为可交换态被植物吸收,使得Pb元素的迁移能力较弱,对环境构成的潜在危害不大;研究区的其他重金属元素的活性系数与迁移系数都较小,对环境构成的潜在危害较小。

### 3.3 影响土壤重金属元素生物有效性的因素分析

#### 3.3.1 土壤中重金属元素全量对其生物有效性的影响

土壤重金属全量可以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生态危害性,研究土壤中重金属各种形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生物有效性的影响。笔者对农田表层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4),结果表明:

(1)各重金属元素有效态与全量的相关性具有

表2 研究区代表性土壤样品中重金属元素不同形态含量值(单位:mg·kg<sup>-1</sup>)Table 2 Concentrations of different forms of heavy metal elements in the representative samples of topsoil in the study area (mg·kg<sup>-1</sup>)

元素	样号	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
As	T1-1	0.0990	0.0520	0.2320	0.6820	0.5440	0.0320	5.750
	T9-18	0.0440	0.0520	0.0960	1.4360	0.5840	0.0350	6.930
	T9-27	0.0650	0.0570	0.1780	1.0800	0.5200	0.0240	6.290
	T14-7	0.0870	0.0690	0.1830	0.8840	0.8850	0.0220	4.740
	T16-7	0.8210	0.3750	1.6830	6.2100	5.9140	0.0370	10.30
Cd	T1-1	0.003	0.04	0.0160	0.0260	0.0240	0.0270	0.0380
	T9-18	0.0021	0.026	0.0300	0.0310	0.0160	0.0100	0.0380
	T9-27	0.0029	0.026	0.0350	0.0360	0.0260	0.0120	0.0380
	T14-7	0.025	1.21	1.150	0.0730	0.130	0.0250	0.7910
	T16-7	0.004	1.4	0.500	0.250	0.0640	0.0160	1.9400
Hg	T1-1	0.0005	0.0008	0.0004	0.0054	0.001	0.0059	0.025
	T9-18	0.0003	0.0006	0.0011	0.0046	0.0012	0.014	0.042
	T9-27	0.0008	0.0006	0.0008	0.0058	0.002	0.0089	0.036
	T14-7	0.0002	0.0006	0.0016	0.005	0.002	0.0065	0.022
	T16-7	0.0009	0.0026	0.0011	0.0126	0.0024	0.0164	0.12
Cr	T1-1	0.029	0.27	0.510	1.100	1.540	2.450	66.00
	T9-18	0.03	0.22	0.350	0.870	2.440	4.250	89.90
	T9-27	0.048	0.22	0.350	1.030	1.240	2.840	43.90
	T14-7	0.023	0.25	0.410	0.880	1.050	1.070	52.20
	T16-7	0.04	0.22	0.590	1.590	2.420	2.660	69.20
Cu	T1-1	0.065	0.23	1.040	4.990	3.780	1.050	10.80
	T9-18	0.06	0.2	1.250	6.660	3.290	0.550	15.20
	T9-27	0.19	0.21	1.200	7.740	4.660	0.840	10.20
	T14-7	0.12	0.2	0.360	3.870	3.520	0.440	10.40
	T16-7	2.67	1.33	6.530	106	54.20	12.50	54.20
Pb	T1-1	0.096	0.24	15.80	8.040	55.30	1.050	20.80
	T9-18	0.031	0.11	8.810	2.400	10.90	0.810	11.40
	T9-27	0.046	0.72	1.730	1.830	5.550	0.740	15.10
	T14-7	0.04	0.23	1.980	3.400	9.550	0.330	17.00
	T16-7	0.1	0.24	4.390	40.80	69.80	1.070	15.20
Zn	T1-1	0.11	0.74	2.360	5.900	17.10	3.660	46.20
	T9-18	0.2	0.46	2.030	7.310	18.60	4.450	59.70
	T9-27	0.44	0.48	1.300	5.720	14.60	4.600	59.30
	T14-7	3.21	0.88	20.30	72.30	484	32.00	93.20
	T16-7	0.19	2.74	7.890	100.00	71.670	11.70	162.00

一定的差异。Cu、Zn、As、Cd元素的有效态与其全量均呈正相关关系,其中Cu、Zn元素的水溶态含量与全量呈显著正相关,其相关系数分别达到0.939、0.846;Cu、Cd元素的离子交换态含量与全量呈显著正相关,其相关系数分别达到0.748、0.994;Cd元素的碳酸盐态含量与全量呈显著正相关,其相关系数分别达到0.893。

(2)Pb元素的水溶态、碳酸盐结合态与其全量呈正相关性,相关系数分别为0.428、0.332,离子交换态含量与其全量不具有相关性;Cr元素水溶态含量和全量呈正相关性,相关系数为0.379,离子交换

态和碳酸盐态含量与其全量不具有相关性;Hg元素水溶态、离子交换态、碳酸盐态与全量之间均不具有相关性。

综上所述,重金属全量对其各形态含量影响较大,对其生物有效性影响也较大,不同重金属的生物有效性与其总量的关系不尽相同。这说明环境介质中重金属的有效性并不完全取决于其全量,土壤全量不是影响土壤重金属元素生物有效性的唯一因素,应综合考虑其他因素对土壤重金属元素生物有效性的影响,科学的评价土壤重金属的污染状况和程度。

表3 研究区土壤重金属元素活性系数与迁移系数

Table 3 Bioavailability and mobility coefficients of different forms of heavy metal elements in topsoil

生物有效性值		As	Cd	Hg	Pb	Cr	Cu	Zn
MF	范围	0.013~0.114	0.102~0.701	0.008~0.2	0.017~0.418	0.007~0.019	0.015~0.150	0.009~0.112
	均值	0.041	0.330	0.054	0.137	0.012	0.051	0.042
M	范围	0.005~0.047	0.023~0.402	0.004~0.170	0.003~0.032	0.002~0.007	0.003~0.027	0.005~0.021
	均值	0.018	0.160	0.034	0.010	0.004	0.013	0.010

表4 农田表层土壤中重金属有效态与其全量相关分析(N=260)

Table 4 Correlation analysis between effective content and total content of heavy metal elements in topsoil (N=260)

元素有效态	Cu	Pb	Zn	Cr	As	Cd	Hg
水溶态	0.939**	0.428**	0.846**	0.379**	0.574**	0.611**	0.058
离子交换态	0.748**	0.106	0.363**	-0.002	0.557**	0.994**	0.042
碳酸盐态	0.638**	0.332**	0.678**	0.004	0.470**	0.893**	0.023

注:\*\*表示显著性水平为0.01。

### 3.3.2 土壤中pH、TOC、CEC、粘粒对重金属有效性的影响

与重金属总量相比,重金属的形态和土壤理化性质的关系更为复杂和敏感<sup>[23]</sup>。土壤的许多基本性质,如土壤pH、有机质、CEC、粘粒含量等都会影响到重金属元素在土壤中的含量及其形态的变化,影响重金属元素的生物有效性。笔者对土壤样品中重金属有效态与pH、TOC、CEC、粘粒含量的相关关系进行了研究(表5),由此来判断土壤中pH、TOC、CEC、粘粒含量对其有效性的影响。

从表5可以看出,土壤pH、TOC、CEC、粘粒含量与各重金属元素有效态含量之间的相关关系差异较大。土壤pH与水溶态重金属元素As、Cd、Hg呈正相关,与碳酸盐结合态重金属元素Cr呈正相关,其相关性一般。土壤中TOC的含量与Cu元素的各有效态均呈显著相关关系,与水溶态Pb、离子交换态的Zn、碳酸盐态的As呈显著正相关。土壤CEC与重金属元素的水溶态显著相关关系较好,与水溶态Cu、Pb、Cr、As呈显著正相关,与重金属元素的离子交换态和碳酸盐态相关性较差,不具有显著相关性。土壤粘粒含量与重金属元素的水溶态显著相关关系较好,与水溶态Cu、Cr、As呈显著正相关,与重金属元素的离子交换态的Cu呈显著正相关,与重金属元素碳酸盐态不具有显著相关性。

从以上的分析可知,土壤中pH、有机质、CEC、

粘粒含量与土壤中重金属有效态相关性差异较大,表明土壤中pH、有机质、CEC、粘粒含量高低对重金属有效态含量高低有一定的影响。但研究区土壤中重金属各形态含量与pH、有机质、CEC、粘粒含量的相关性远不如与土壤全量的相关性好,这也说明在该地区影响土壤重金属元素生物有效性的主要因素是土壤重金属元素全量,其次为pH、有机质、CEC、粘粒含量等因素。

## 4 结论

(1)河北中南部平原农田表层土壤7种重金属元素的有效态(水溶态、离子交换态和碳酸盐态)含量以Cd最高,达36.83%,水溶态和离子交换态之和达到19.01%,碳酸盐态达到17.82%,说明Cd元素的生物有效性和潜在生态危害性较大;Pb元素有效态(水溶态、离子交换态和碳酸盐态)含量达13.37%,其水溶态和离子交换态之和达到0.99%,虽然碳酸盐态达到12.38%,但由于研究区土壤大部分为中性、偏碱性土壤,Pb碳酸盐态含量不易转化为可交换态被植物吸收,使得Pb元素的迁移能力较弱,对环境构成的潜在危害不大;Cu、Hg、Cr、As、Zn重金属元素含量均以稳定态(腐殖酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态、残渣态)的含量存在,之和均在90%以上,表明其潜在危害性较小。

(2)研究区土壤重金属元素的活性系数大小顺

表5 农田表层土壤中重金属有效态与pH、TOC、CEC、粘粒相关分析(N=260)

Table 5 Correlation analysis between effective content and pH, TOC, CEC and clay of heavy metal elements in topsoil(N=260)

影响因素	形态	Cu	Pb	Zn	Cr	As	Cd	Hg
pH	水溶态	0.046	0.089	0.097	0.062	0.137*	0.130*	0.126*
	离子交换态	-0.084	-0.056	-0.044	0.060	0.109	0.040	0.061
	碳酸盐态	-0.070	-0.120	0.021	0.122*	0.064	0.007	0.119
TOC	水溶态	0.225**	0.166**	-0.034	0.159*	0.067	-0.006	-0.045
	离子交换态	0.212**	0.076	0.197**	0.109	0.121	0.030	0.005
	碳酸盐态	0.183**	-0.015	-0.004	-0.131*	0.172**	0.049	-0.063
CEC	水溶态	0.198**	0.176**	-0.009	0.402**	0.171**	-0.010	0.046
	离子交换态	0.117	0.005	0.125*	-0.063	0.109	0.016	0.127*
	碳酸盐态	-0.007	0.005	-0.100	-0.018	0.056	-0.008	0.032
粘粒	水溶态	0.169**	0.113	-0.001	0.357**	0.205**	-0.050	0.045
	离子交换态	0.164**	0.014	0.054	-0.129*	0.117	0.051	0.023
	碳酸盐态	0.048	0.094	-0.046	-0.026	0.077	-0.018	0.118

注:\*\*表示显著性水平为0.01,\*表示显著性水平为0.05。

序为: Cd > Pb > Hg > Cu > Zn > As > Cr, 其中 Cd 的活性系数平均值达到0.330, 展现出较强的生物活性和不稳定性, 其次为 Pb, 其他重金属元素在土壤中活性系数较小, 生物活性较弱, 在土壤中稳定存在。研究区土壤重金属元素的迁移系数大小顺序为: Cd > Hg > As > Cu > Pb > Zn > Cr, 其中 Cd 的迁移系数达到0.160, 展现出较强的迁移能力, 其他重金属元素的迁移系数较小, 由土壤中向植物中的迁移能力弱。

(3) 影响土壤重金属元素生物有效性的因素众多, 在本研究区其主要因素是土壤重金属元素含量, 其次为 pH、有机质、CEC、粘粒含量等因素。

#### 参考文献(References):

- [1] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 276-303.  
He Zhenli. Soil-Chemical Balances of Pollution and Beneficial Elements[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1998: 276-303(in Chinese with English abstract).
- [2] Pierzynski G M, Schwab A P. Bioavailability of zinc, cadmium and lead in a metal contaminated alluvial soil[J]. Journal of Environmental Quality, 1993, 22: 247-254.
- [3] 李军, 刘云国, 许中坚, 等. 湘江长株潭段底泥重金属存在形态及生物有效性[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2009, 24(1): 116-121.

- Li Jun, Liu Yunguo, Xu Zhongjian, et al. Heavy metals speciation and its biological availability in sediment patterns of Changsha-Zhuzhou-Xiangtan section of the Xiangjiang River[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2009, 24(1): 116-121(in Chinese with English abstract).
- [4] Ahumada I, Mendoza J, Navarrete E, et al. Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1999, 30: 1507-1519.
- [5] 钱进, 王子健, 单孝全. 土壤中微量元素元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学, 1995, 16(6): 73-75.  
Qian Jin, Wang Zijian, Shan Xiaoquan. Progress in the investigation on plant availability of soil trace metals[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 1995, 16(6):73-75(in Chinese with English abstract).
- [6] 赵锁志, 刘丽萍, 王喜宽, 等. 黄河内蒙古段上覆水、悬浮物和底泥重金属特征及生态风险研究[J]. 现代地质, 2008, 22 (2): 304-312.  
Zhao Suozhi, Liu Liping, Wang Xikuan, et al. Characteristics and ecological risk of heavy metals in overlying water, suspended particles and bed mud in the Inner Mongolia stretch of the Yellow River[J]. Geoscience, 2008, 22 (2): 304-312(in Chinese with English abstract).
- [7] 邓秋静, 宋春然, 谢锋, 等. 贵阳市耕地土壤重金属分布特征及评价[J]. 土壤, 2006, 38(1): 53-54.  
Deng Qiuqing, Song Chunran, Xie Feng, et al. Distribution and evaluation of heavy metals in cultivated soil of Guiyang[J]. Soils, 2006, 38(1): 53-54(in Chinese with English abstract).



- [8] Peter M C, Wang Feiyue, Colin R J, et al. Conducting ecological risk assessment of organic metals and metalloids: Current status[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2003, 9(4): 641–697.
- [9] 雷梅, 岳庆玲, 陈同斌, 等. 湖南柿竹园矿区土壤重金属含量及植物吸收特征[J]. *生态学报*, 2005, 25(5): 1146–1151.  
Lei Mei, Yue Qingling, Chen Tongbin, et al. Heavy metal concentrations in soils and plants around Shizhuyuan mining area of Hunan Province[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(5): 1146–1151(in Chinese with English abstract).
- [10] 杜富芝, 傅瓦利, 甄晓君, 等. 城乡交错区土壤中镉的赋存形态及其生物有效性研究[J]. *中国地质*, 2009, 36(6): 1413–1418.  
Du Fuzhi, Fu Wali, Zhen Xiaojun, et al. Modes of occurrence and bioavailability of Cd in soils of the urban–rural integration area[J]. *Geology in China*, 2009, 36(6): 1413–1418(in Chinese with English abstract).
- [11] 王昌全, 代天飞, 李冰, 等. 稻麦轮作下水稻土重金属形态特征及其生物有效性[J]. *生态学报*, 2007, 27(3): 889–897.  
Wang Changquan, Dai Tianfei, Li Bing, et al. The speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soils under the rice–wheat cultivation rotation[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(3): 889–897(in Chinese with English abstract).
- [12] 陈得军, 张春燕, 王建玲, 等. 新乡市寺庄顶污灌区土壤中重金属的形态分布及生物有效性研究[J]. *水土保持学报*, 2008, 22(5): 190–1937.  
Chen Dejun, Zhang Chunyan, Wang Jianlin, et al. Chemical fractionation and bioavailability of heavy metals from Sizhuangding sewage–irrigated soils of Xinxiang[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2008, 22(5): 190–1937(in Chinese with English abstract).
- [13] 邵涛, 刘真, 黄开明, 等. 油污染土壤重金属赋存形态和生物有效性研究[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(1): 57–60.  
Shao Tao, Liu Zhen, Huang Kaiming, et al. Study on the species and the bioavailabilities of heavy metals in oil–polluted soil[J]. *China Environmental Science*, 2000, 20(1): 57–60(in Chinese with English abstract).
- [14] 陈俊, 范文宏, 孙如梦, 等. 新河污灌区土壤中重金属的形态分布和生物有效性研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(5): 831–837.  
Chen Jun, Fan Wenhong, Sun Rumeng, et al. Bioavailability and species distribution of heavy metals in sewage–irrigated soil from Xinhe[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(5): 831–837(in Chinese with English abstract).
- [15] 栾文楼, 刘洪微, 温小亚, 等. 冀东平原土壤重金属元素的存在形态及有效性分析[J]. *中国地质*, 2010, 37(2): 508–514.  
Luan Wenlou, Liu Hongwei, Wen Xiaoya, et al. An analysis of the modes of occurrence and validities of the heavy metal elements in soil of eastern Hebei plain[J]. *Geology in China*, 2010, 37(2): 508–514(in Chinese with English abstract).
- [16] 李必才, 何连生, 杨敏, 等. 白洋淀底泥重金属形态及竖向分布[J]. *环境科学*, 2012, 33(7): 2376–2382.  
Li Bicai, He Liansheng, Yang Min, et al. Speciation and vertical distribution of heavy metals in sediments of Baiyangdian Lake[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(7): 2376–2382(in Chinese with English abstract).
- [17] 管后春, 李运怀, 彭苗芝, 等. 黄山城市土壤重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. *中国地质*, 2013, 40(6): 1949–1958.  
Guan Houchun, Li Yunhuai, Peng Miaozi, et al. The evaluation of heavy metal pollution and its potential ecological risk of urban topsoil in Huangshan City[J]. *Geology in China*, 2013, 40(6): 1949–1958(in Chinese with English abstract).
- [18] 许超, 夏北成, 吴海宁, 等. 酸性矿山废水污灌区水稻土重金属的形态分布及生物有效性[J]. *环境科学*, 2009, 30(3): 900–906.  
Xu Chao, Xia Beicheng, Wu Haining, et al. Speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soil irrigated by acid mine drainage[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(3): 900–906(in Chinese with English abstract).
- [19] 马祥爱, 秦俊梅, 冯两蕊. 长期污水灌溉条件下土壤重金属形态及生物活性的研究[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(22): 318–322.  
Ma Xiang' ai, Qing Junmei, Feng Liangrui. Chemical fractions and bioavailability of heavy metals in long–term sewage–irrigated soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(22): 318–322(in Chinese with English abstract).
- [20] 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. The Technical Requirements of the Sample Analysis for Eco–geochemical Assessment (for Trial Implementation)[S]. 2005(in Chinese).
- [21] Adriano D C. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, 2<sup>nd</sup> ed[M]. Springer, New York, 2001.
- [22] Kidd P S, Dominguez–Rodriguez M J, Diez J, et al. Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long–term application of sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 1458–1467.
- [23] 胡文, 王海燕, 查同刚, 等. 北京市凉水河污灌区土壤重金属累积和形态分析[J]. *生态环境*, 2008, 17(4): 1491–1497.  
Hu Wen, Wang Haiyan, Zha Tonggang, et al. Soil heavy metal accumulation and speciation in a sewage–irrigated area along the Liangshui River, Beijing[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(4): 1491–1497(in Chinese with English abstract).