

鄂尔多斯地区公路沿线土壤重金属形态与生物有效性

智颖飙¹,王再岚²,马 中^{2,*},王中生¹,邓自发¹,李红丽¹

(1. 南京大学生命科学学院,南京 21093 2. 中国人民大学环境学院,北京 100872)

摘要 采用 Tessier A 连续提取法对鄂尔多斯地区公路沿线土壤重金属 (Pb、Zn、Cu、Ni、Cr)化学形态进行了测定。同时对土壤 pH 值、重金属含量和公路绿化植物重金属 (Cd、Hg、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr、As 和 Se) 含量进行了分析,对该区域重金属的生物有效性与潜在生态风险进行预测。结果表明:土壤重金属有效态占总量百分比的大小序列为 Zn > Pb > Ni、Cr > Cu,与重金属元素在绿化植物中含量大小序列 Zn > Cu > Ni、Cr、As、Pb > Cd > Hg 并非完全趋于一致。不同公路段土壤重金属与其不同形态存在较大的变幅。公路沿线表层土壤中重金属的有效态占其总量为 G109 (东胜-准格尔段)15.7%~46.1%,G210 (达拉特-东胜段)8.0%~40.9%,G109 (东胜-鄂托克段)9.1%~33.9%,而且以有机态和 Fe-Mn 氧化结合态的比例较大,为各元素有效态的主要形态特征。Cu 在不同植物不同器官中的含量较高,可能在鄂尔多斯地区特定环境条件下随植物的蒸腾拉力、水分和营养盐运移的生理生态作用下使其在植物体中富集。土壤重金属 Zn 的有效态含量较高,而残渣态含量低,须特别注意其对区域生态系统的潜在影响。

关键词 重金属;形态特征;生物有效性;土壤-植物系统;鄂尔多斯

文章编号:1000-0933 (2007)05-2030-10 中图分类号:Q149 S718 S151.9 X171.1 文献标识码:A

The speciation and bioavailability of heavy metals pollutants in soil along highway in Erdos

ZHI Ying-Biao¹, WANG Zai-Lan², MA Zhong^{2,*}, WANG Zhong-Sheng¹, DENG Zi-Fa¹, LI Hong-Li¹

1 College of Life Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China
2 School of Environment and Natural Resources Renmin University of China, Beijing 100872, China

Acta Ecologica Sinica 2007 27 (5) 2030~2039.

Abstract :The concentration and speciation of heavy metals and pH in soil along the highway were analyzed for assessing their bioavailability and potential ecological risk in Erdos. The results indicated that valid state percentage of heavy metal in soil followed the order of Zn > Pb > Ni、Cr > Cu whereas the heavy metals concentration in plants followed another order of Zn > Cu > Ni、Cr、As、Pb > Cd > Hg, suggesting that there was not consistency between concentration and speciation of heavy metals in soil. The valid state percentage of heavy metal in soil of three various roads were 15.7%~46.1%, 8.0%~40.9% and 9.1%~33.9%, respectively. The higher organic state and Fe-Mn oxygenation speciation were dominant. A higher Cu concentration was observed in different organs of different plants. These might be implied that there

基金项目 国家自然科学基金资助项目 (30160020);中国博士后科学基金资助项目 (20060400551);江苏省博士后科学基金资助项目 (0501003B);内蒙古自然科学基金资助项目 (200508010522)
收稿日期 2006-08-28;修订日期 2007-04-15

作者简介:智颖飙 (1965~)男,山西五台人,博士,主要从事植物生态学研究. E-mail zhiyingbiao@gmail.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail :zhongma@sina.com

致谢 :中国科学院南京土壤研究所赵其国院士和陈怀满研究员对本文写作给予帮助,特此致谢

Foundation item :The project was financially supported by National Natural Science Foundation of China (No. 30160020);The Postdoctor Science Foundation of China (No. 20060400551);Postdoctor Scientific Foundation of Jiangsu, China (No. 0501003B) and National Natural Scientific Foundation of Inner Mongolia, China (No.200508010522)

Received date 2006-08-28 ;**Accepted date** 2007-04-15

Biography ZHI Ying-Biao, Ph. D., mainly engaged in plant ecology. E-mail :zhiyingbiao@gmail.com

was Cu accumulation in plants due to their physiological function such as transpiration , water and nutrient transportation. The higher valid state and lower rudimental percentage of Zn in soil implied that it should be paid attention to potential effects of heavy metals on regional ecosystem.

Key Words : heavy metal ; speciation ; bioavailability ; soil-plant system ; Erdos

随着现代社会经济的迅猛发展 ,土壤环境系统中的重金属污染日趋严重。土壤作为人类赖以生存的最重要的自然资源之一 ,在为人类提供生产力的同时 ,也承受着人类活动所带来的各种污染。进入土壤的污染重金属可以溶解于土壤溶液中 ,吸附于胶体表面 ,闭蓄于土壤矿物之内 ,与土壤中其他化合物产生沉淀而影响生物的吸收与积累。土壤可以通过一系列物理、化学及生物过程对环境中的污染物质起到净化作用 ,但当污染负荷超出它能承受的环境容量时 ,它的生物生产量就会受到影响 ,严重时丧失生产力 ,甚至会降低环境中空气、水和食物的质量 ,直接或间接地危害人类的生命和健康^[1]。

世界各国对重金属污染环境的问题极为重视 ,有关环境重金属的研究也日益增多 ,同时公路交通引起的重金属污染也成为热点问题之一^[2~7]。内蒙古鄂尔多斯地区作为我国重要的煤炭、天然气、化工、纺织和建材工业基地 ,目前公路运输发展迅速 ,交通繁忙^[8] ,由此对公路沿线土壤-植物系统造成的重金属污染日益凸现。关于鄂尔多斯地区公路沿线土壤重金属时空分布与污染特征已有报道^[9,10] ,但是对鄂尔多斯地区公路沿线土壤重金属形态特征及其生物有效性的研究尚属空白。为此 ,以鄂尔多斯地区交通流量较大的 109 国道和 210 国道公路旁侧表层土壤为研究对象 ,对土壤重金属 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Cr 等元素进行化学形态分析 ,以期廓清土壤-植物系统中重金属的生物有效性以及潜在危害性。为进一步研究该区域土壤化学物质的行为与改善区域环境质量提供理论指导。

1 研究方法

1.1 研究区概况

鄂尔多斯地区位于内蒙古自治区西南部。地理坐标为 37°35'24"~40°51'40"N ,106° 42'40"~ 111° 27'20" E ,总面积 86752 km²。根据研究研究区土壤类型、植被特点和成土母质状况 ,将采样点划分为 3 种类型。具体如下 :达拉特-东胜段 ,地下水位较高 ,盐碱化程度高 ,植被以隐域性盐化草甸为主 ,属低湿地植被 ,主要土壤类型为草甸土 ,现在大部分已开垦为农田 ;东胜-鄂托克段以草原化荒漠植被为主 ,是我国西部荒漠区的一个特殊区域 ,主要土壤类型为棕钙土 ;东胜-准格尔地处鄂尔多斯高原中东部 ,植被以本氏针茅 (*Stipa bungeana*) 建群的暖温性典型草原 ,但长期的开垦、过牧 ,原生的天然植被已破坏殆尽 ,只存在于破碎的峁坡、丘陵 ,主要土壤类型为栗钙土^[11]。

1.2 样品的采集与处理

于 2006 年 6 月对国道 G210 和 G109 (鄂尔多斯地区段)布点采样 ,共采集 216 个表层 (0~15cm)土壤样品和公路沿线绿化植物油松 (*Pinus tabulaeformis*)和小叶杨 (*Populus simonii*)各 129 个。样点均在距离公路两侧 20m 范围内按梅花形布点采集 ,且各采样点均远离城市和工业污染源。同时采集远离公路和工业污染的相对清洁区植物油松和小叶杨作对照。植物样品经过去离子水清洗。植物与土壤样品经自然风干、研磨、过筛后 ,装袋、备用 ,低温保存土壤样品经自然风干、研磨、过筛后 ,装袋、备用 ,低温保存^[12]。

1.3 测定方法

1.3.1 土壤与植物重金属含量的测定

植物与土壤重金属含量测定采用 AF 610A 原子荧光光谱仪和 Spectr AA DUO 原子吸收分光光度计 ,植物样品采用干灰化法。具体测定方法为 :Cd、Pb、Cu、Zn、Ni 采用王水-高氯酸消解 ,原子吸收光谱法测定 ;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 ;Cr 采用过硫酸胺氧化 ,二苯碳酰二肼光度法测定 ;Hg 采用王水消解 ,冷原子吸收法测定 ;Se 采用氢化物原子荧光光谱法测定。

1.3.2 土壤重金属形态的测定

采用 Tissier 的同步提取法^[3]进行土壤重金属 Pb、Zn、Cu、Ni 和 Cr 形态的测定方法简述见表 1。

表 1 沉积物中重金属的连续提取方法^[3]

Table 1 Sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediment ^[3]		
形态 Speciation *	提取方法 Sequential extraction procedure	
Phase 1 可交换态 Exchangeable	取 1.000g 样 放入离心管中 ,加 1mol/L 的氯化镁 8ml ,在 (25 ± 1)℃ 下连续震荡 1h ,再离心 15min ,取出上清液 ,再向残余物中加二次水 4 ml ,离心 15min ,取出上清液 ,将所有上清液过滤 ,放至 25 ml 容量瓶 ,定容待测	
Phase 2 碳酸盐结合态 Carbonate	将 Phase 1 的残渣加 1mol/L 的 NaOAC 8 ml ,在 (25 ± 1)℃ 下连续震荡 5h 后离心 15min ,取出上清液 ,再向残余物中加去离子水 4 ml ,离心 15min ,将取出的所有上清液过滤 ,放至 25ml 容量瓶 ,定容待测	
Phase 3 Fe-Mn 氧化物结合态 Fe-Mn Oxides	将 Phase 2 的残渣加 20ml 0.04 mol/L 的盐酸羟胺的 25% 的 HAC 溶液 ,在 (96 ± 3)℃ 中恒温断续震荡 6h ,离心 15min 后取上清液。再向残余物中加去离子水 4 ml ,离心 15min ,取出上清液 ,将所有上清液过滤 ,放至 25 ml 容量瓶 ,定容待测。	
Phase 4 有机物结合态 Organically bound	在 Phase 3 的残渣中加 0.02 mol/L 硝酸 3 ml 5 ml 30% 的过氧化氢 ,(85 ± 2)℃ 下断续震荡 2h ,再加 30% 的过氧化氢 3ml , (85 ± 2)℃ 下断续震荡 3h ,冷却到 (25 ± 1)℃ ,加 5ml 3.2mol/L 的醋酸氨的 20% 的硝酸溶液 ,稀释到 20ml ,连续震荡 30min ,离心 15min ,取上清液 ,再向残余物中用去离子水 4ml 离心 15min 后取上清液 ,将所有上清液过滤后放至 25ml 容量瓶 ,定容待测	
Phase 5 残渣态 Residual	10ml HF + 2ml HClO ₄ 在 130℃ 蒸至近干 ,10ml HF + 1ml HClO ₄ 蒸至近干 ,再加入 1ml HClO ₄ 升高温度 ,蒸发至白烟冒出 ,残余物用 20% HNO ₃ 溶解	

* 下同 the same below

1.3.3 土壤 pH 值的测定

土壤 pH 值采用 pHs-2 型酸度计法测定 ,水土比为 1:1^[1]。

1.3.4 质量保证与质量控制 (QA/QC)

测试样品时加带标准样品 ,前处理与样品一致。上机测定的条件与样品一致

1.4 统计分析

试验数据采用 SPSS 13.0 软件进行方差分析 (ANOVA)和 LSD 检验。

2 结果与分析

2.1 公路旁侧表层土壤 pH 值与重金属含量特征

从鄂尔多斯地区公路旁侧土壤重金属含量均值与世界土壤化学组成的中值、我国土壤元素背景值、研究区不同土壤类型土壤 (草甸土、栗钙土和棕钙土)元素含量背景值^[4]的差异比较看 (表 2) ,鄂尔多斯地区公路旁侧土壤中重金属 Pb 含量均值 (18.5 mg · kg⁻¹)、Cu 含量均值 (16.4 mg · kg⁻¹)、Cr 含量均值 (44.5 mg · kg⁻¹)均高于内蒙古土壤元素背景值 17.2、14.4 mg · kg⁻¹ 和 41.4 mg · kg⁻¹ ;土壤中重金属 Zn 含量和 Ni 含量 (62.9 mg · kg⁻¹)均远远高于世界土壤化学组成的中值、我国土壤元素背景值、研究区不同类型土壤 (草甸土、栗钙土和棕钙土)元素含量背景值 ,其中土壤 Zn 含量 (107.4 mg · kg⁻¹)分别为世界土壤化学组成的中值以及我国土壤、内蒙古土壤元素背景值的 3.07、4.17 倍和 6.32 倍 ;土壤 Ni 含量 (62.9 mg · kg⁻¹)分别为世界土壤化学组成的中值以及我国土壤、内蒙古土壤元素背景值的 1.26 倍、2.33 倍和 3.15 倍。公路沿线土壤中重金属 Zn 和 Ni 含量与研究区不同类型土壤 (草甸土、栗钙土和棕钙土)存在显著差异 (p < 0.05)。

土壤 pH 是影响重金属吸附与解吸的重要因子。首先 随着土壤 pH 升高 ,各种重金属元素在土壤固相上的吸附量和吸收能力加强。土壤溶液的 pH 影响土壤溶液中重金属元素离子活度。土壤溶液 pH 对重金属的生物有效性影响并不是单一递增关系。土壤 Cd、Zn 的有效性或植物对 Cd、Zn 吸收与土壤 pH 成反比^[15 ,16]。但也有研究认为 ,植物中 Cd、Zn 的含量与土壤 pH 的正相关关系 ,其原因可能是由于植物种类对 Cd、Zn 有效性的不同反应^[17~19]。低 pH 有利于超累积植物的吸收、富集 ,可尽可能降低土壤中重金属含量 ,鄂尔多斯地区公路旁侧土壤 pH 值均值为 8.1 ,略高于我国草甸土酸碱度均值 ,但与棕钙土和栗钙土的酸碱度趋与一致 ,属于碱性土壤 (表 2) ,因此重金属的移动性降低、生物有效性降低 ,减少土壤中重金属向食物链转移。此外 ,pH 还通过影响其它因素而影响重金属的形态。土壤有机质和氧化物胶体对重金属的吸附容量随 pH 升高而显

著增大 ,土壤中有機态、氧化态重金属含量随之增加。土壤 pH 可以通过影响土壤固相对锌的吸附影响 Zn 的形态。由于土壤酸碱性 与土壤重金属的形态分布以及生物有效性密切相关 ,因此 ,对土壤重金属的形态和公路沿线植物的吸收和积累作进一步分析。

表 2 公路旁侧土壤重金属含量特征值与土壤重金属环境背景值^[4]以及 pH 值的比较 * (mg·kg⁻¹)

含量 Concentration	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	pH
世界土壤化学组成的中值 Middle data in soil of World	30.0	9.0	35.0	50.0	70.0	—
中国土壤元素背景值 Element background value in soil of China	22.6 ± 11.41	74.2 ± 32.78	26.0 ± 12.37	26.9 ± 14.36	61.0 ± 31.07	—
内蒙古土壤元素背景值 Element background value in soil of Inner Mongolia	14.4 ± 6.70	59.1 ± 37.65	17.2 ± 10.18	19.5 ± 9.07	41.4 ± 20.42	—
草甸土元素背景值 Element background value in meadow soil	19.8 ± 6.85	70.0 ± 29.71b	22.4 ± 9.06	23.3 ± 9.12b	51.1 ± 19.00	7.4 ± 1.29
棕钙土元素背景值 Element background value in brown soil	21.6 ± 12.74	56.2 ± 23.94b	22.0 ± 8.53	24.1 ± 7.25b	47.0 ± 12.77	8.3 ± 0.36
栗钙土元素背景值 Element background value in chestnut soil	18.9 ± 9.08	66.9 ± 32.71b	21.2 ± 10.94	23.6 ± 10.29b	54.0 ± 23.88	8.1 ± 0.54
公路旁侧土壤重金属含量均值 Heavy metal concentration in soil along highway	16.4 ± 9.60	107.4 ± 50.16a	18.5 ± 15.46	62.9 ± 25.78a	44.5 ± 23.02	8.1 ± 0.27

* 土壤元素背景值是指 A 层土壤重金属含量背景值 Element background value was A layer in soil ;表中数据为平均数 ± 标准差 The date represent Maen ± SD ;对于同种元素 ,同列数据的不同字母表示差异显著性 (LSD 检验 , $p\leq0.05$)Values with different letter in same element of the same column indicate a significant difference at $p\leq0.05$ according to LSD test

2.2 公路沿线绿化植物重金属分布特征

从公路绿化植物油松和小叶杨重金属分布特征与相对清洁区植物作比较分析可以看出 (图 1) ,公路绿化

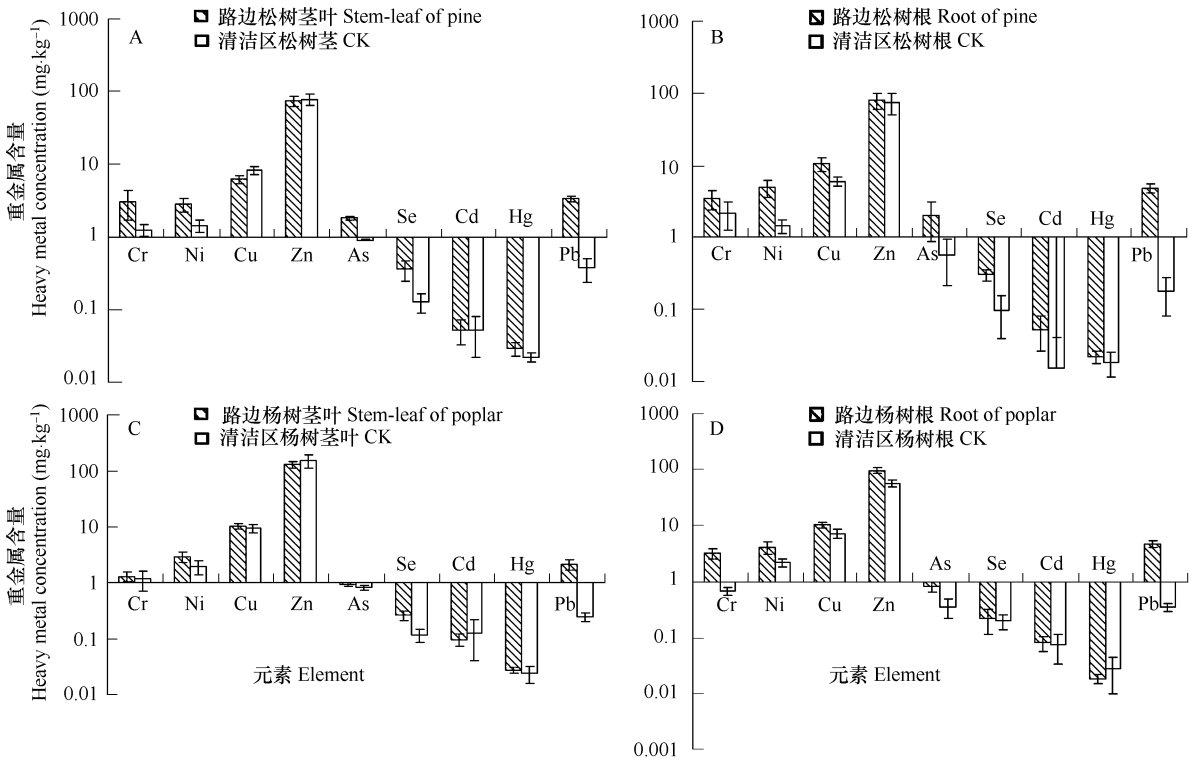


图 1 公路绿化植物中重金属含量特征

Fig. 1 The comparisons of the heavy metal concentration in plants between highway-side and cleanly area

植物油松和小叶杨重金属 Pb、Cr、Ni、Cu、As、Se、Cd、Hg 均高于相对清洁区植物油松和小叶杨,其中油松茎叶中 Pb 含量 ($3.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 是对照 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 9.03 倍 (图 1A), 存在显著差异 ($p < 0.05$), 根中 Pb 含量 ($4.84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 是对照 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 26.90 倍 (图 1B), 存在显著差异 ($p < 0.05$)。小叶杨茎叶中 Pb 含量 ($2.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 是对照 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 8.61 倍 (图 1C), 存在显著差异 ($p < 0.05$), 根中 Pb 含量 ($4.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 是对照 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 13.34 倍 (图 1D), 存在显著差异 ($p < 0.05$); 而油松茎叶中 Zn 含量 ($74.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与对照基本一致 (图 1A), 差异不显著 ($p > 0.05$), 根中 Zn 含量 ($80.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 是对照 $74.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 1.07 倍 (图 1B), 差异显著 ($p < 0.05$)。小叶杨茎叶中 Zn 含量 ($130.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与对照基本一致 (图 1C), 差异不显著 ($p > 0.05$), 但根中 Zn 含量 ($96.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 是对照 $57.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 1.69 倍 (图 1D), 差异显著 ($p < 0.05$)。表现出公路沿线植物明显的 Pb 富集特征, 同时也表现出不同植物不同营养器官对不同重金属元素的吸收和积累的差异性。

从鄂尔多斯地区公路沿线土壤中重金属 Cr、Ni、Cu、Pb 和 Zn 的有效态含量和总量, 以及各种重金属元素有效态所占总量的百分比可以推断, 重金属元素有效态占总量百分比的大小序列为 $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni}, \text{Cr} > \text{Cu}$, 与重金属元素在绿化植物的含量大小序列 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}, \text{Cr}, \text{As}, \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg}$ 并非完全趋于一致。

2.3 土壤重金属形态分布与土壤-植物系统重金属的生物有效性

根据 Tissier 的同步提取法, 得出鄂尔多斯地区公路旁侧土壤重金属 (Cu、Zn、Pb、Ni、Cr) 的 5 种不同的存在形态 (表 3)。从测定结果可知, 鄂尔多斯地区主要公路沿线土壤重金属污染的有效态占其总量为: G109 (东胜-准格尔段) 为 15.7% ~ 46.1%, G210 (达拉特-东胜段) 为 8.0% ~ 40.9%, G109 (东胜-鄂托克段) 为 9.1% ~ 33.9%, 而且以有机态和 Fe-Mn 氧化物结合态的比例较大, 为土壤中各元素的主要分布形态。

从鄂尔多斯地区公路沿线土壤重金属各种形态含量特征看 (图 2), 重金属元素的可交换态含量较低 (图 2)。这是由于在鄂尔多斯高原特定自然环境条件下, 土壤中的重金属通过孔隙水进行交流、络合而提前释放到孔隙水中被植物等吸收的缘故。碳酸盐结合态中各元素含量较低, 也进一步证实鄂尔多斯高原地区较弱的化学风化作用并没有使富含 CaCO_3 的黄土引起土壤中重金属碳酸盐结合态的富集; 同时, 公路土壤重金属与其不同形态之间存在较大的变幅, 如公路 G210 (达拉特-东胜段) 土壤中可交换态 Cu 的变幅为 $0.04 \sim 0.14 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2), 可交换态重金属是吸附在粘土、腐殖质以及其它成分上的重金属, 其对环境变化敏感、易于迁移转化和被植物吸收, 因此对食物链具有较大的影响。研究区表层土壤中 Pb 总量为 $11.825 \sim 21.195 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (干固体), 而其中 Pb 的可交换态含量高达 1.58%, 这部分 Pb 与土壤胶体是以吸附方式结合, 此结果与其它研究结果相一致 [18 21]。

就碳酸盐态而言, 公路 G109 (东胜-准格尔段) 土壤中碳酸盐态 Pb 的变幅为 $1.0 \sim 4.79 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2), 公路 G109 (东胜-鄂托克段) 土壤中碳酸盐态 Cr 的变幅为 $0.86 \sim 9.23 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2), 以这一形态存在的重金属受土壤环境条件特别是 pH 值最敏感, 当 pH 值下降时易重新释放出来而进入环境中。相反, pH 值升高有利于碳酸盐的生成和重金属元素在碳酸盐矿物上的共沉淀。5 种元素的碳酸盐结合态含量均较低, 元素占总量比例的顺序是 $\text{Cr} (15.31\%) > \text{Ni} (1.42\%) > \text{Pb} (1.01\%) > \text{Cu}, \text{Zn} (< 1\%)$ 除元素 Cr (15.31%) 的碳酸盐结合态含量较高外, 其它 4 种元素的碳酸盐结合态含量均低于 10%。碳酸盐结合态中各元素含量较低, 也进一步证明鄂尔多斯地区较弱的化学风化作用并没有使富含 CaCO_3 的土壤引起土壤中重金属碳酸盐结合态的富集。

就 Fe-Mn 氧化物结合态而言, Ni 的变幅为 $0.16 \sim 1.87 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2), Zn 的变幅为 $4.7 \sim 42.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2), Pb 的变幅为 $0.73 \sim 5.02 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2)。土壤中 Fe-Mn 氧化物一般以矿物的外裹物和细粉散颗粒存在, 高活性的 Fe-Mn 氧化物比表面积大, 极易吸附或共沉淀阴离子和阳离子。土壤中 pH 值和氧化还原条件变化, 对重金属 Fe-Mn 氧化物结合态有重要影响。pH 值和氧化还原电位较高时, 有利于 Fe-Mn 氧化物的形成。上述元素中 Zn 的 Fe-Mn 氧化物结合态含量较高, 达到 15.02%, 说明元素 Zn 较活泼, 而其余 4 种元素的 Fe-Mn 氧化物结合态含量均低于 10%。而鄂尔多斯地区土壤环境为中性或偏碱性环境条件, 此环境条件下, 大部分过渡元素易于被 Fe 和 Mn 的氢氧化物及氧化物吸附或共沉淀, 从而使得各元素此形态含量较低。

接表 3

重金属 Cu 的有机质及硫化物结合态含量高 ,其原因是 Cu 易以岩屑、矿物颗粒等形式与有机质结合 ,且在氧化条件下易于释放到溶液中^[20]。鄂尔多斯地区公路旁侧土壤重金属形态分布结果中 ,除 Cr 外 ,其它元素的有机结合态含量均较高 ,其比例顺序是 Zn (28.12%)> Cu (15.53%)> Ni (15.17%)> Pb (14.80%)> Cr (4.13%) ,这与已有的研究结果基本一致^[22-23]。土壤中存在各种有机质 ,如动植物残体、腐殖质 ,及矿物颗粒的包裹层等。这些有机质自身具有较大螯合重金属离子的能力 ,又能以有机膜的形式附着在矿物颗粒的表面 ,改变了矿物颗粒的表面性质 ,在不同程度上增加了吸附重金属的能力。其原因可能是各元素易以岩屑、矿物颗粒等形式与有机质结合 ,且在氧化条件下易于释放到土壤溶液中 ,而被地上植物所吸收。

就残渣态而言 ,残渣态 Cr 的变幅为 18.47 ~44.08 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 2) ,除 Zn 以外 ,其它 4 种重金属的残渣态分别是 :Ni 为 79.53% ,Cr 为 81.73% ,Cu 为 84.35% ,Pb 为 74.94%。残渣态重金属一般存在于原生矿物和次生矿物的晶格中 ,主要来源于土壤矿物 ,性质稳定 ,在自然环境条件下不易释放 ,能长期稳定在土壤中 ,不易为植物吸收 ,故在整个土壤-植物系统中对食物链影响较小。在鄂尔多斯地区中性及偏碱性条件下 ,大部分过渡元素易于被 Fe 和 Mn 的氢氧化物及氧化物吸附或沉淀。

在重金属各个存在形态中 ,可交换态和碳酸盐结合态金属易被植物吸收 ;Fe-Mn 氧化物结合态在还原条件下具有较高的生物有效性 ,而有机质及硫化物结合态则在氧化条件下具有较高的生物有效性。因为鄂尔多斯地区土壤环境条件为氧化环境 ,因此 ,重金属有机质及硫化物结合态较易被植物所吸收。同时进一步说明上述重金属在植物和土壤中含量分布特征和变动趋势的不完全一致性^[21]。

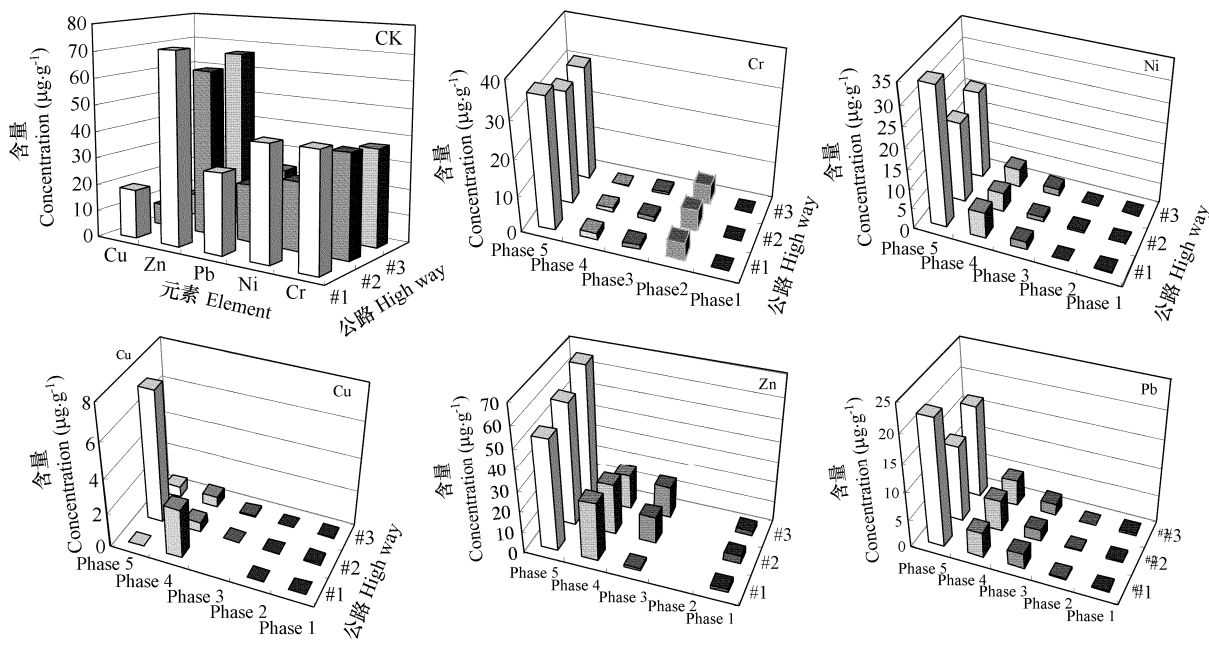


图 2 鄂尔多斯地区公路旁侧土壤重金属形态含量特征

Fig. 2 The speciation concentration of heavy metals in soil along highway in Erdos

鄂尔多斯地区公路沿线土壤中重金属元素的有效态所占的比率较大。而植物对土壤中重金属元素的吸收和利用与重金属元素有效态所占的百分比密切相关^[21] ,其有效态所占比率越大 ,则有可能在一定环境条件下随植物的蒸腾拉力、水分和营养盐运移等生理生态作用使重金属在植物体中富集。特别是 Cu 在序列中的排位有较大差异 ,其有效态占总量百分比最小是由于 Cu 的溶度积常数最小且鄂尔多斯地区土壤条件均为 pH >7 ,使 Cu 在该环境条件下更易于生成稳定的络合物等而降低了其生物有效性 ,相反 ,Cu 在不同植物不同器官中的含量却较高 ,反映了公路绿化植物对 Cu 有较好的选择性吸收特性。

重金属的吸附-解吸、溶解-沉淀和氧化-还原平衡决定着土壤溶液中重金属的含量变化。在一定条件下 ,

呈吸附态和沉淀态的重金属可以在土壤水溶液之间相互交换 ,一般降低 pH ,可使呈吸附态的重金属解吸释放进入土壤溶液中 ,从而增加植物对重金属的吸收^[22]。但已有的研究表明 ,Pb ,Ni ,Cu 在土壤中常以专性吸附态形式存在 ,而 Zn 则较多以非专性吸附态存在 ,因此 ,降低 pH 并不能有效地增加植物对 Pb ,Ni 和 Cu 的吸收。增加土壤有机质含量也可使部分呈沉淀状态的重金属与柠檬酸和苹果酸络合 ,转化为有机吸附态被植物吸收利用。Fe-Mn 氧化物结合态和有机质及硫化物结合态重金属较为稳定 ,但在土壤环境条件发生变化时亦可被释放出来 ,为生物所吸收 ,而结合在矿物晶格中的残渣态重金属一般称为非有效态 ,因为这部分重金属在自然条件下 ,不易释放出来^[23-24]。

重金属各种形态的环境行为和生态效应影响着土壤-植物系统中的生物有效性。根据重金属各形态分布特征 ,重金属的可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 结合氧化态、有机质结合态划归原生地球化学相 (原生相 , primary phase) ,残渣态划归次生地球化学相 (次生相 , secondary phase)。公路沿线土壤 Pb 的原生相大小次序为 G109 (东胜-准格尔) > G109 (东胜-鄂托克) > G210 (达拉特-东胜) (表 4) ;同时 ,存在于各次生相中重金属的百分含量与存在于原生相中重金属的百分含量的比值可以有效反映和评价土壤中重金属的潜在生态风险^[25]。

表 4 鄂尔多斯地区公路旁侧土壤重金属的各地球化学相

公 路 Highway	地球化学相 Chemical phases	元素 Element				
		Cr	Ni	Pb	Cu	Zn
G109 东胜-准格尔	次生相 Secondary phase	18.269	20.469	25.062	15.646	46.139
Dongsheng-Xuejiawan	原生相 Primary phase	81.731	79.531	74.938	84.354	53.861
G210 达拉特-东胜	次生相 Secondary phase	21.182	23.836	36.874	7.969	40.842
Dalate-Dongsheng	原生相 Primary phase	78.818	76.164	63.126	92.031	59.158
G109 东胜-鄂托克	次生相 Secondary phase	16.411	23.073	29.588	9.058	33.926
Dongsheng-Etok	原生相 Primary phase	83.589	76.927	70.412	90.942	66.074

富集系数在一定程度可以反映重金属的富集特征^[26]。由 3 条主要公路沿线土壤重金属各地球化学相可以推断 ,Zn 的次生相富集系数最高 ,而元素 Cu、Cr、Ni、Pb 等富集系数均较低。另一方面 ,植物从土壤中吸收重金属的量和土壤中重金属的总含量有一定关系 ,但土壤重金属的总含量并不是植物吸收程度的一个可靠指标。由于土壤中无机及有机胶体对重金属阳离子的吸附、代换、络合及生物作用的结果 ,大部分元素被固定在土壤表层 ,一般很少迁移至 40cm 以下 ,故土壤表层重金属含量较其他层次高。研究表明 ,因土壤表层不同形态的重金属 ,其生物有效性差别显著 ,所以植物对重金属的吸收与其存在形态具有密切关系^[20-21]。而就各元素的生物有效性而言 ,当土壤环境条件发生变化时 ,如 pH 值下降 ,土壤中离子强度增大等因素均可导致表层土壤中重金属元素的释放 ,造成对生态系统食物链的影响^[27]。在重金属各个不同的存在形态中 ,元素可交换态和碳酸盐结合态金属易被植物直接吸收利用 ,Fe-Mn 氧化物结合态在还原条件下具有较高的生物有效性 ;而有机质及硫化物结合态则在氧化条件下具有较高的生物有效性^[28-30]。由于鄂尔多斯地区土壤表层环境条件为氧化环境 ,因此 ,表层土壤重金属有机质及硫化物结合态较易被植物所吸收。此亦进一步说明了重金属在植物和土壤中含量分布特征的一致性。通过对各元素形态分布特征和生物有效性分析 ,元素 Zn 的有效态含量较高 ,而残渣态含量低 ,其对生态系统的潜在影响应予以密切关注。

- 3 小结
- 3.1 鄂尔多斯地区公路沿线土壤中重金属 Pb ,Cu 和 Cr 含量均高于内蒙古土壤元素背景值 ,重金属 Zn 和 Ni 含量与研究区不同类型土壤 (草甸土、栗钙土和棕钙土)均存在显著差异。

3.2 土壤重金属化学形态以有机态和 Fe-Mn 氧化结合态为各元素有效态的主要存在形态。土壤重金属元素有效态占总量百分比的大小序列为 Zn > Pb > Ni、Cr > Cu ,与重金属元素在绿化植物中的含量大小序列 Zn > Cu > Ni、Cr、As、Pb > Cd > Hg 并非趋于一致。

3.3 Cu 在不同植物不同器官中的含量较高 ,可能在鄂尔多斯地区特定环境条件下随植物的蒸腾拉力、水分和营养盐运移的生理生态作用下使其在植物体中富集。土壤重金属 Zn 的有效态含量较高 ,而残渣态含量较低 ,须特别关注其对区域生态系统的潜在影响。有关生态环境因子与公路沿线土壤圈重金属效应及其生物有效性的关系有待进一步深入研究。

References :

[1] Chen H M. Behavior of Chemicals in Soils and Its Relation to Environmental Quality. Beijing :Science Press ,2002. 1 — 22 ,46 — 78.

[2] Pyeong K L. Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne France. The Science of the Total Environment ,1997 201 (1) :1 — 15.

[3] Martin A C. Contamination by heavy metals in soils in the neighbourhood of a scrapyard of discarded vehicles. The Science of the Total Environment ,1998 212 (2/3) :145 — 152.

[4] Viard B , Pihan F , Promeyrat S , *et al.* Integrated assessment of heavy metal (Pb , Zn , Cd) highway pollution : bioaccumulation in soil , Graminaeae and land snails. Chemosphere ,2004 ,55 :1349 — 1359.

[5] Alumaa P , Kirso U , Petersell V , *et al.* Sorption of toxic heavy metal to soil. International Journal of Hygiene of Environment Health ,2002 204 : 375 — 376.

[6] Dierke C , Geiger W F. Pollution retention capabilities of roadside soil. Water Science and Technology ,1999 ,39 (2) :201 — 208.

[7] Joris J , Dijkstra H A. Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash. Waste Management ,2002 ,22 : 531 — 541.

[8] Zhang Q M , Zhao M. The Analyzing and Appraising if the Traffic Actuality in Inner Mongolia. Economic Geography ,2003 ,23 (1) :102 — 105 ,112.

[9] Wang Z L , *et al.* Characteristics of heavy metal pollution in the soil along the highway of Erdos , Journal of Nanjing Forestry University ,2006 ,30 (2) :15 — 19.

[10] Wang Z L , *et al.* The distribution characteristics of heavy metals pollutants in soil-plant system along highway. Journal of Nanjing Forestry University ,2006 ,30 (4) :15 — 20.

[11] Liu Z L eds. Inner Mongolia Vegetation. Beijing :Science Press ,1985. 332 — 367.

[12] Bao S D. Soil and Agricultural Chemistry Analysis (3rd edition). Beijing :Chinese Agricultural Press ,2005. 14 — 22 ,178 — 199.

[13] Tessier A , Campbell P G C , Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry ,1979 ,51 :844 — 851.

[14] Wei F S. The Element Background Values of Chinese Soil. Beijing :Chinese Environmental Science Press ,1990. 20 — 86 ,330 — 380.

[15] Eriksson J E. The influence of pH , soil type and time on adsorption and by plants of Cd added to the soil. Water Air and Soil Pollution ,1989 ,48 : 317 — 335.

[16] He Q B , Singh B R. Crop up take of cadmium from phosphorus fertilizers I . Yield and cadmium content. Water Air and Soil Pollution ,1994 ,74 :251 — 265.

[17] Andersson A , Siman G. Levels of Cd and some other trace elements in soils and crops as influenced by lime and fertilizer levels. Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil and Plant Science ,1991 41 :3 — 11.

[18] McLaughlin M J , Tiller K G , Naid U R , *et al.* Review : the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. Australian Journal of Soil Research ,1996 ,34 :1 — 54.

[19] Singh B R , Narwal R P , Jeng A S , *et al.* Crop uptake and extractability of cadmium of cadmium in soils naturally high in metals at different pH levels. Communications in Soil Science and Plant Analysis ,1995 ,26 (13 , 14) :2133 — 2142.

[20] Chen H M , *et al.* Environmental Agrology. Beijing :Science Press ,2005. 219 — 236.

[21] Chen H M , *et al.* The Heavy Metal pollutant in Soil-plant System. Beijing :Science Press ,1996. 22 — 29 ,121 — 123.

[22] Li X Y. Soil Chemistry. Beijing :Higher Education Press ,2001. 387 — 398.

[23] Zhang H , Ma D S. An approach to the characteristics of heavy metal phase as well as the capacity of desorption and adsorption in soil about heavy metal pollution formed by highway , Environmental Chemistry ,1998 ,17 (6) :564 — 568.

[24] Suo Y R , Huang Y L. Assessment on Pb Pollutant along Highroad Soil and plant of Xining , Environmental Science ,1996 ,17 (2) :22 — 26.

[25] Wu C N , Wang Y , Zhao L. The Speciation Characteristics of Heavy Metals Pollutants Along Highway in Shanghai-Nanjing (Zhenjiang segment) , Environmental Chemistry ,2004 23 (4) :465 — 466.

[26] Chen J S. Wang L X. The Difference and Cause Analyses of the Aquatic Sediment Quality Guidelines for Heavy Metal , Environmental Chemistry ,

2001 20 (5) : 417 — 424.

[27] Fan Z L , Lei M , Chen T B. Phosphorus availability in soil-*Pteris vittata* L. system affected by arsenic. *Acta Ecologica Sinica* , 2006 26 (2) 536 — 541.

[28] Yu X Z , Chen J M. Effect of earthworm on bio-availability of Cu and Cd in soils. *Acta Ecologica Sinica* , 2003 , 23 (5) 922 — 928.

[29] Pitche S K , Slade R C T , Ward N I. Heavy metal removal from motorway storm-water using zeolites , *Science of the Total Environment* , 2004 , 334/335 161 — 166.

[30] Liu Z P. The bioactivity of environment heavy metal pollutants in the vicinity of nonferrous metal smelters. *Acta Ecologica Sinica* 2005 25 (2) 273 — 278.

参考文献：

[1] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量. 北京 科学出版社 , 2002. 1 ~ 22 , 46 ~ 78.

[8] 张秋亮, 赵明. 内蒙古交通现状分析及其分析. *经济地理* , 2003 23 (1) : 102 ~ 105 , 112.

[9] 王再岚. 鄂尔多斯地区公路两侧土壤重金属污染特征. *南京林业大学学报* , 2006 , 30 (2) : 15 ~ 19.

[10] 王再岚. 公路旁侧土壤-植物系统中的重金属分布特征. *南京林业大学学报* , 30 (2) : 15 ~ 19.

[11] 刘钟龄. 内蒙古植被 , 北京 : 科学出版社 , 1985. 332 ~ 367.

[12] 鲍士旦. 土壤农化分析 (第三版). 北京 : 中国农业出版社 , 2005. 14 ~ 22 , 178 ~ 199.

[14] 魏复盛. 魏复盛. 中国土壤元素背景值 , 北京 : 中国环境科学出版社 , 1990. 20 ~ 86 , 330 ~ 38015.

[20] 陈怀满. 环境土壤学 , 北京 科学出版社 , 2005. 219 ~ 236.

[21] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京 科学出版社 , 1996. 22 ~ 29 , 121 ~ 123.

[22] 李学垣. 土壤化学 , 北京 : 高等教育出版社 , 2001. 387 ~ 398.

[23] 张辉, 马东升. 公路重金属污染的形态特征及其解吸、吸持能力探讨. *环境化学* , 1998 17 (6) 564 ~ 568.

[24] 索有瑞, 黄雅丽. 西宁地区公路两侧土壤和植物中铅含量及其分析. *环境科学* , 1996 17 (2) 22 ~ 26.

[25] 吴长年, 王勇, 赵磊. 沪宁高速公路 (镇江段) 重金属污染的形态特征. *环境化学* , 2004 23 (4) 465 ~ 466.

[26] 陈静生, 王立新. 各国水体沉积物重金属质量基准的差异及原因分析. *环境科学* , 2001. 20 (5) : 417 ~ 424.

[27] 范稚莲, 雷梅, 陈同斌, 等. 砷对土壤-蜈蚣草系统中磷生物有效性的影响. *生态学报* 2006 26 (2) 536 ~ 541.

[28] 俞协治, 成杰民. 蚯蚓对土壤中铜、镉生物有效性的影响. *生态学报* , 2003 , 23 (5) : 922 ~ 928.

[30] 刘宗平. 环境重金属污染物的生物有效性. *生态学报* , 2005 25 (2) 273 ~ 278.

表3 鄂尔多斯地区公路旁侧土壤重金属形态分布特征*

Table 3 Speciation of heavy metals in soil from Western Inner Mongolia highway												
公路** Highway	元素 Element	Phase 1 可交换态 Exchangeable		Phase 2 碳酸盐结合态 Carbonate		Phase 3 Fe-Mn 结合氧化态 Fe-Mn oxides		Phase 4 有机物结合态 Organically bound		Phase 5 残渣态 Residual		总含量 Total contents ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
		含量 Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	占总量 Percentage (%)	含量 Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	占总量 Percentage (%)	含量 Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	占总量 Percentage (%)	含量 Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	占总量 Percentage (%)	含量 Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	占总量 Percentage (%)	
#1 G109 (东胜-鄂托克)	Cu	0.059	0.723	< D		0.077	0.95	0.604	7.385	7.439	90.948	8.18
Dongsheng-Etok	Zn	1.583	2.376	< D		10.006	15.021	11.011	16.529	44.016	66.074	66.62
	Pb	0.309	1.302	< D		2.096	8.847	4.606	19.439	16.685	70.412	23.7
	Ni	0.219	0.779	D		1.869	6.638	4.409	15.657	21.661	76.927	28.16
	Cr	< D		5.291	14.345	0.612	1.66	0.15	0.407	30.831	83.589	36.88
#2 G210 (达拉特-东胜)	Cu	0.103	1.284	< D		< D		0.538	6.685	7.407	92.032	8.05
Dalate-Dongsheng	Zn	2.097	3.368	< D		8.14	13.075	15.19	24.399	36.83	59.158	62.26
	Pb	0.343	1.581	0.2201	1.013	1.93	8.889	5.513	25.391	13.707	63.126	21.71
	Ni	0.156	0.601	0.369	1.42	1.045	4.025	4.62	17.79	19.78	76.165	25.97
	Cr	< D		5.963	15.31	1.173	3.012	1.114	2.86	30.7	78.818	38.95
#3 G109 (东胜-准格尔)	Cu	0.02	0.112	< D		< D		2.827	15.534	15.354	84.35	18.2
Dongsheng-zhunger	Zn	1.36	1.892	< D		11.564	1.391	20.214	28.118	38.721	53.861	71.89
	Pb	0.201	0.667	0.267	0.885	2.626	8.709	4.462	14.801	22.592	74.938	30.15
	Ni	0.322	0.745	0.036	0.082	1.93	4.471	6.547	15.171	34.326	79.533	43.16
	Cr	< D		4.959	11.36	1.215	2.783	1.801	4.126	35.679	81.731	43.65

* D 代表检测限 D denoted the detectability ; * * 下同 the same below