

· 专论与综述 ·

基于重金属有效态的农田土壤重金属污染评价研究

杨梦丽, 叶明亮, 马友华*, 岳蛟, 王宗亚, 王焱

(安徽农业大学资源与环境学院, 安徽 合肥 230036)

摘要:目前农田土壤重金属污染评价以重金属全量为依据,而评价农田土壤重金属污染影响时主要考虑农产品安全从而保障人体健康,农作物对重金属的吸收积累量则取决于土壤中有效态重金属含量。在阐述土壤重金属有效态定义的基础上,综合分析了土壤重金属有效态的影响因素及其与土壤中重金属全量和农作物中重金属含量的相关性,概括了土壤重金属有效态在土壤重金属污染评价中的应用,以期提出建立以土壤重金属有效态含量为基础、结合土壤重金属全量及作物中吸收的重金属含量的土壤重金属污染评价体系。

关键词:重金属;有效态;污染评价;农田土壤

中图分类号:X825

文献标志码:A

文章编号:1006-2009(2019)01-0010-04

Review on Heavy Metal Pollution Evaluation in Farmland Soil Based on Bioavailable Form of Heavy Metal

YANG Meng-li, YE Ming-liang, MA You-hua*, YUE Jiao, WANG Zong-ya, WANG Yao

(College of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei, Anhui 230036, China)

Abstract: At present, the evaluation of heavy metal pollution in farmland soil is based on the total amount of heavy metals. While the safety of agricultural products is mainly considered for ensuring human health. The absorption and accumulation of heavy metals in crops depend on the content of bioavailable form of heavy metals in soil. Based on the definition, bioavailable form of heavy metal's influences and their correlation with the total amount of heavy metals in soil or in crops were summarized. In applying bioavailable form of heavy metal evaluation, a pollution assessment system was put forward based on the content of bioavailable form and the total amount of heavy metals in soil, and the absorption of heavy metals by the crops.

Key words: Heavy metals; Bioavailable form; Pollution evaluation; Farmland soil

近年来,我国社会经济发展进程加速,大量废弃物的排放及不合理利用造成土壤重金属污染问题越来越严峻。重金属污染不仅受微生物和化学物质影响,还可以长期在土壤中积累^[1]。一方面,土壤重金属污染对土壤环境质量及农产品安全存在着潜在威胁,被称为地球化学上的“定时炸弹”^[2-3];另一方面,重金属可以经食物链富集和迁移,危害人体健康。据2014年《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤污染总的超标率为16.1%,其中,无机污染物超标点位占全部超标点位数的82.8%,耕地污染物点位超标率为19.4%,每年造成的粮食损失约1 000万t,直接导致经济损失200余亿元^[4]。

1 土壤重金属有效态及其影响因素

1.1 土壤重金属有效态的定义

不同学科领域对于重金属有效态的定义略有差异。环境学者认为土壤重金属有效态是会产生毒害效应或者能够被生物吸收利用的形态;生物毒理学者则认为是能够被生物吸收利用的部分^[5]。

收稿日期:2018-03-17;修订日期:2018-11-12

基金项目:安徽省科技重大攻关“农田重金属污染高效修复材料的开发与应用”基金资助项目(No. 17030701053);安徽省农业生态环保与质量安全产业技术体系专项经费基金资助项目(No. 201701425)

作者简介:杨梦丽(1992—),女,河南新蔡人,在读研究生,研究方向为农田土壤重金属污染与修复。

*通信作者:马友华 E-mail: yhma@ahau.edu.cn

《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)将利用DTPA、HCl等化学溶液提取的重金属形态看作重金属的有效态^[6]。此外,也有一些国外学者研究提出将重金属形态分为可交换态、酸溶态(碳酸盐结合)、可还原态(Fe/Mn氧化物结合)、可氧化态(有机结合+硫化物结合)和残留态(残余/硅酸盐)^[7]或者酸溶态、可氧化态、可还原态和残渣态^[8]。虽然不同方法的提取步骤和形态划分标准不同,但是对于重金属有效态的相关定义及重金属在土壤中的生物可利用性有相似之处^[9]。

1.2 土壤重金属有效态的影响因素

一般来说,土壤中的重金属能否被作物所吸收取决于其生物有效性。然而,重金属有效性是一个动态平衡的过程,并不是由某一种形态的重金属所决定,而是受到土壤中很多因素制约,如土壤pH值、有机质含量、微生物、土壤机械组成、重金属全量等^[10-11]。

通常土壤pH值升高会使重金属钝化,减轻重金属对农作物的毒害作用。其原因主要是在酸性环境下 H^+ 大量释放,与重金属离子相互竞争,导致土壤矿物溶解度和重金属离子活度提高^[12]。此外,土壤重金属的吸附程度随着土壤pH值升高而增大^[13-14],且此种关系并非表现为单一递增的形式^[15]。

土壤有机质的主要成分包括胡敏酸(HA)、胡敏素(HM)、富啡酸(FA),其中,HA和HM主要与重金属形成不溶的络合物,而FA中的羧基和酚羟基等官能团能与重金属离子形成可溶性配合物^[16-17]。

土壤中的微生物对重金属有一定的吸附作用,能够通过各种转化反应降低重金属的有效性。重金属污染土壤中的抗性微生物产生的柠檬酸等物质还会与重金属发生螯合作用,使土壤中重金属的有效态含量降低^[18]。

重金属在土壤中的生物有效性及其在不同形态之间的转化与土壤颗粒特征密切相关。细颗粒土壤由于较大的比表面积、较高的黏土矿物质和有机物含量,以及能够吸附土壤中重金属离子的Fe-Mn氧化物相,导致重金属浓度较高^[19-21]。

土壤重金属全量、氧化还原电位(Eh)等因素对重金属有效态也有一定影响。土壤中重金属全量是重金属有效态的来源,决定了有效态重金属在土壤中的含量^[22]。重金属离子在氧化条件下呈现

为难溶性的高价离子状态,在还原条件下被还原成溶解度较高的低价态离子,活性较高,易被作物吸收^[23]。

1.3 土壤重金属有效态的分析方法

1.3.1 提取方法

单一化学浸提由于浸提出的重金属含量与作物吸收的重金属含量具有良好的相关性,一般被认为是土壤重金属有效态的提取方法^[24-25]。常用的提取剂有酸性溶液(HNO_3 、HCl等),中性盐溶液($CaCl_2$ 、 $NaNO_3$ 等),络合剂(EDTA、DTPA等)。大量研究表明,上述试剂提取出的重金属含量与土壤重金属的总量和植物吸收的重金属含量均具有良好的相关性^[26-29],其中,酸性溶液、 $CaCl_2$ 和EDTA主要用于提取pH值 ≤ 7.5 土壤中的重金属^[30-35],而 $NaNO_3$ 和DTPA主要用于提取pH值 ≥ 7.5 土壤中的重金属^[26,36-37]。DTPA- $CaCl_2$ -TEA混合溶液对于土壤重金属有效态也有很好的提取效果,是目前国际上通用的提取方法^[31]。

1.3.2 测定方法

土壤重金属的测定方法主要有原子吸收分光光度法(AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[38-40]。上述方法的优点是准确度和精密度较高,缺点是只能用于室内分析,步骤较为烦琐,耗时较长。AAS法操作简便,仪器价格适中,却不能用于多种元素的同时分析;ICP-MS法和ICP-AES法可以同时分析多种元素,而仪器价格较为昂贵,且ICP-AES法的灵敏度不如ICP-MS法^[41]。随着科技进步,一种基于电化学原理的便携式重金属测定仪能够实现土壤中重金属的现场实时监测^[42]。

2 土壤重金属有效态的相关性研究

2.1 与土壤中重金属全量的相关性

土壤中重金属全量影响着土壤中重金属有效态的含量,不同重金属元素的生物有效性与其全量的关系不尽相同^[43]。高怀友等^[44]研究发现,在一定条件下重金属Zn的有效态含量与总量之间可以建立线性良好的回归方程,重金属Cd、Pb等的有效态含量与全量之间存在着极显著的正相关性^[45-46]。

2.2 与农作物中重金属含量的相关性

农作物主要吸收具有生物有效性的重金属形

态。相关研究表明,土壤中的重金属主要通过协助扩散和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 传输器-ZIP族蛋白或 Ca^{2+} 传输器/传输通道等方式进入农作物中^[47-48]。还有学者研究发现,农作物中重金属积累量与土壤中重金属全量之间的相关性较差,而与土壤中重金属有效态含量的相关性较好^[49-50]。

3 在农田土壤重金属污染评价中的应用

现阶段土壤重金属污染评价方法主要有单项污染指数法、综合污染指数法(又称内梅罗综合污染指数法)^[51]、地积累指数法、生态危害指数法^[52]和模糊综合评价法^[53],或依据《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)和《土壤污染风险管控标准 农用地土壤污染风险筛选值和管制值(试行)》。上述方法和标准均忽略了其他因素对土壤重金属含量的影响,存在着一定缺陷。Lee等^[54]研究发现,水稻籽粒中积累的重金属含量并不取决于土壤中重金属全量。因此,在对土壤重金属污染状况进行评价时,不仅要考虑土壤重金属全量的风险程度,还应重视生物有效性部分及其影响因素^[55]。

农田土壤中的重金属全量并不能代表其对环境的总体危害,而土壤重金属污染评价的主要目的是降低重金属的危害。因此,选择一种能够代表重金属活性的指标具有重要意义。Perin等^[56]基于此提出了风险评价法(RAC),根据土壤中重金属的可交换态和碳酸盐结合态(即酸溶态)之和与总量的百分比来评价土壤污染状况^[57-58]。钟晓兰等^[59]利用土壤重金属总量、有效态和形态3个指标对昆山市土壤重金属污染进行评价,结果发现,土壤重金属有效态与形态的平均累积指数较能反映当地土壤重金属生态环境风险,该研究为确定土壤重金属有效态背景值及制定相关评价标准提供了理论基础^[60]。

以土壤重金属有效态含量作为评价土壤重金属污染的标准,能更加准确地反映土壤中重金属的环境效应和生态风险程度。然而,仅考虑土壤重金属有效态含量的评价易忽略土壤中非有效态重金属,从而增加土壤中重金属的潜在风险。随着食品安全受重视程度的提升,相关研究人员提出,在进行土壤重金属污染评价时应结合农产品中重金属含量。王玉军等^[61]采用综合质量影响指数法对土壤重金属污染进行评价,该方法由土壤和农产品综合质量影响指数构成,同时考虑了土壤环境质量标

准、土壤重金属元素背景值和不同价态重金属之间的效应,以及农产品中重金属的含量及其限量标准等因素,较为全面地反映了该地区污染状况。因此,在对土壤重金属污染状况进行评价时,宜在现有评价基础上结合重金属活性部分和农作物吸收的重金属含量,更加客观地反映该地区的实际污染状况,从而采取正确的土壤污染防治和修复措施。

4 展望

《中华人民共和国土壤污染防治法》明确规定要建立土壤污染防治标准体系,并实行土壤污染状况实时监测制度,为今后的土壤重金属污染防治工作指明了方向。然而,现有的土壤环境质量标准均基于重金属全量,较难对农田土壤重金属的实际污染状况全面评估,有必要结合土壤重金属有效态及农产品中重金属含量综合评价。现阶段土壤重金属有效态的相关研究工作尚不成熟,对于土壤中同一种重金属元素有效态浸提剂的选择尚无统一标准,且不同重金属元素有效态的提取是否可以采用同一种浸提剂也无明确规定,在一定程度上增加了测定难度和工作量。在后续研究中,应首先确定土壤重金属有效态的提取方法,再根据不同的土壤类型、土壤酸碱度及重金属元素种类建立统一的方法,使土壤重金属有效态的测定更加规范。此外,土壤重金属污染评价的最终目的是保证农产品质量安全,在试验中应充分考虑不同气候条件、作物种类、土壤类型等与土壤中有效态重金属含量的关系,建立以土壤重金属有效态含量为基础、结合土壤重金属全量及作物中吸收的重金属含量的土壤重金属污染评价体系。

[参考文献]

- [1] LASAT M M. Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms[J]. *Environment Quality*, 2002, 31(1): 109-120.
- [2] 王莹,赵全利,胡莹,等. 上虞某铅锌矿区周边土壤植物重金属含量及其污染评价[J]. *环境化学*, 2011, 30(7): 1354-1360.
- [3] 纪薇薇,张秀双,魏晓敏,等. 降低土壤-水稻系统重金属污染的若干思考[J]. *北方水稻*, 2012, 42(1): 78-80.
- [4] 张敬中. 我国每年因重金属污染粮食达1 200万吨[J]. *农村实用技术*, 2006(8): 27.
- [5] RUBY M V, SCHOOF R, BRATTIN W, et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment[J]. *Environmental Science Technology*, 1999, 33(21): 3697-3705.

- [6] 国家环境保护总局. HJ/T 166—2004 土壤环境监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004: 8—11.
- [7] TESSIER A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate, trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844—851.
- [8] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999(1): 57—61.
- [9] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. *生态学杂志*, 2005, 24(12): 1499—1502.
- [10] CHOJNACKA K, CHOJNACKI A, GORECKA H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 337(1—3): 175—182.
- [11] 李亮亮, 张大庚, 李天来, 等. 土壤有效态重金属提取剂选择的研究[J]. *土壤*, 2008, 40(5): 819—823.
- [12] 张羽. 土壤中重金属钒生物有效性的分析方法研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2014.
- [13] 施卫明. 土壤中钒的根际效应及其吸收机理[J]. *植物生理学通讯*, 1990(2): 1—7.
- [14] CHEN H M, ZHANG C R, TU C, et al. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1): 229—234.
- [15] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. *环境科学学报*, 1999, 19(1): 81—86.
- [16] 李雨清, 何江, 吕昌伟, 等. 富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(3): 1008—1015.
- [17] STUMM W. *Chemistry of the solid-water interface* [M]. New York: Wiley, 1992.
- [18] 施晓东, 常学秀. 重金属污染土壤的微生物响应[J]. *生态环境*, 2003, 12(4): 498—499.
- [19] QIAN J, SHAN X Q, WANG Z J, et al. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 187(2): 131—141.
- [20] RODRIGUEZ-RUBIO P, MORILLO E, MADRID L, et al. Retention of copper by a calcareous soil and its textural fractions; influence of amendment with two agroindustrial residues[J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, 54(2): 401—409.
- [21] LI Q, JI H B, QIN F, et al. Sources and the distribution of heavy metals in the particle size of soil polluted by gold mining upstream of Miyun Reservoir, Beijing: implications for assessing the potential risks[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(10): 6605—6626.
- [22] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J]. *土壤学报*, 2003, 40(6): 921—929.
- [23] 陈浩, 吉力力·阿不都外力, 刘文, 等. 博尔塔拉河沿岸土壤重金属含量特征与有机质、pH值的关系[J]. *水土保持研究*, 2016, 23(5): 210—213.
- [24] 陈飞霞, 魏世强. 土壤中有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J]. *干旱环境监测*, 2006, 20(3): 153—157.
- [25] LIU Y G, WANG X H, ZENG G M, et al. Redistribution of Pb, Zn and Cu fractions in tailing soils treated with different extractants[J]. *Pedosphere*, 2006, 16(3): 312—318.
- [26] 贺静, 林玉锁, 刘鹏, 等. 不同提取剂提取酸性土壤有效态 Cd 和 Cu 的方法研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2009, 21(5): 25—29.
- [27] YANG J, TENG Y G, ZUO R, et al. Comparison of bioavailable vanadium in alfalfa rhizosphere soil extracted by an improved BCR procedure and EDTA, HCl, NaNO₃ single extractions in a pot experiment with V-Cd treatments[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(12): 8833—8842.
- [28] SPEIR T W, SCHAIK A P V, PERCIVAL H J, et al. Heavy metals in soil, plants and groundwater following high-rate sewage sludge application to land[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2003, 150(1—4): 319—358.
- [29] LIU W, WANG S T, LIN P, et al. Response of CaCl₂-extractable heavy metals, polychlorinated biphenyls, and microbial communities to biochar amendment in naturally contaminated soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(2): 476—485.
- [30] 杨洁, 瞿攀, 王金生, 等. 土壤中重金属的生物有效性分析方法及其影响因素综述[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(2): 217—223.
- [31] 徐亚平, 刘凤芝, 蔡彦明, 等. 土壤中铅镉有效态提取剂的选择[J]. *农业环境与发展*, 2005, 22(4): 46—48.
- [32] 荆延德, 何振立, 杨肖娥. 稻菜轮作制下土壤有效态汞提取剂和提取条件研究[J]. *水土保持通报*, 2012, 32(4): 185—189.
- [33] 侯明, 王香桂. 土壤有效态钒的浸提剂和浸提条件研究[J]. *土壤通报*, 2010, 41(5): 1241—1245.
- [34] GUPTA A K, SINHK S. Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the plant of *Sesamum Indicum* (L.) var. T55 grown on soil amended with tannery sludge: selection of single extractants[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(1): 161—173.
- [35] BAKIRCIÖGLÜ D, KURTULUS Y B, IBAR H. Comparison of extraction procedures for assessing soil metal bioavailability of wheat grains[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2011, 39(8): 728—734.
- [36] 王婷, 王静, 孙红文, 等. 天津农田土壤镉和汞污染及有效态提取剂筛选[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(1): 119—124.
- [37] SAHUQUILLO A, RIGOL A, RAURET G. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(3): 152—159.
- [38] 龙加洪, 谭菊, 吴银菊, 等. 土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(1): 123—126.
- [39] 曲建伟. 土壤中重金属的测定方法简述[J]. *南方农业*, 2015, 9(15): 50—51.
- [40] 陈桑琳, 鲁文杰, 杨鹏, 等. 表层土壤重金属含量测定方法综述[J]. *科技创新导报*, 2014, 11(9): 220.
- [41] 梁榕源. 土壤重金属测定方法比较[J]. *福建分析测试*, 2018, 27(1): 55—57.

(下转第38页)