长江三角洲地区土壤重金属生物有效性的研究*

——以江苏昆山市为例

钟晓兰[1,2]　周生路[2†]　李江涛[2]　赵其国[3]　廖启林[4]

(1 华南农业大学信息学院 ,广州　510642)
(2 南京大学地理与海洋科学学院 ,南京　210093)
(3 中国科学院南京土壤研究所 , 南京　210008)
(4 江苏省地质调查研究院 , 南京　210018)

摘　要　土壤重金属的生物有效性是指土壤重金属在生物体内吸收、积累或毒性程度。以昆山市为典型区 ,对长江三角洲地区土壤重金属的生物有效性进行研究。结果表明 ,有效态 Cd 含量较高 ,生物有效性达 63. 8 %。不同功能区重金属的生物有效性差异较大 ,Cd、Cu、Ni、Pb、Co 以冶金电镀区最高 ,Cr 以化工区最高 , Zn 以菜地区最高。不同土壤类型中 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 的生物有效性均表现为乌栅土 > 青泥土 > 黄泥土。不同母质发育的土壤上重金属生物有效性则表现为江海沉积物最高 ,湖相沉积物最低 ,且成土母质对土壤重金属的生物有效性的影响程度要大于土壤类型。随着剖面层次的下降 ,重金属有效态含量和生物有效性逐渐减小。植物中的重金属含量与土壤中相应的重金属的生物有效态含量显著正相关。Zn 和 Cd 的富集系数最高 , 潜在风险最大。综合分析各重金属元素在土壤中的总量、生物有效性及植物中的含量 ,发现重金属 Cd 的污染最大 ,它将严重威胁农产品安全和地下水质量。

关键词　长江三角洲 ;土壤重金属 ;生物有效性 ;功能区 ;植物
中图分类号　X53　　**文献标识码**　A

土壤重金属通过水体、食物链影响动植物和人体的健康 ,是一种潜在的“化学定时炸弹 ”[1]。随着城市化、工业化和农业集约化的快速发展 ,我国土壤环境和健康质量问题越来越突出[2]。长江三角洲是我国经济最发达的区域之一 ,高强度经济开发和土地利用活动引起的土壤环境质量下降成为亟待研究的课题[3]。

土壤重金属总量作为评估土壤污染的重要指标 ,广泛用于各国土壤环境标准。但众多研究结果表明 ,仅以重金属总量并不能准确评估和预测土壤重金属的环境风险、生物有效性和毒性[4～6]。环境生物地球化学认为 ,污染物的生态环境风险是以生物有效性形态为基础的 ,而土壤重金属生物有效性及其风险主要决定于有效态的含量[7]。因此 ,研究重金属有效态对于更深层次了解土壤重金属污染的生态环境效应十分重要。用 0. 1 mol L^{-1}HCl 提取的重金属可较好地浸提酸性土壤中水溶态和交换态重金属 ,常用作植物吸收重金属的有效指标[8] ,被认为是土壤重金属有效态 ,该方法浸提率很高 ,置换阳离子重金属的能力很强 ,与植物重金属含量相关性较好 ,常用来评价重金属短期或中期存在的危害 ,广泛地用于植物有效性的评价[9～11]。

本研究以长江三角洲具有典型代表性的昆山市为研究区 ,从不同功能区、母质和土壤类型等方面研究了土壤重金属有效态特征及其与植物有效性的关系 ,旨在为快速工业化、城市化和高度农业集约化下土壤重金属生态风险评价、预测、污染调控治理和土壤资源的持续利用提供科学依据。

1　材料与方法

1. 1　研究区概况

昆山市是长江三角洲地区外资企业和乡镇企业最发达、城市化水平最高和人口密度最大的城市之

* 国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410810) 、国土资源部中国地质调查局与江苏省人民政府合作项目“江苏省国土生态地球化学调查 ”项目 (20031230008) 资助

† 通讯作者
作者简介 :钟晓兰(1978～) ,女 ,江西吉安人 ,博士 ,主要从事土壤资源和土壤环境质量方向的研究。E-mail : zxlnju @163. com

收稿日期 :2006 - 10 - 11 ;收到修改稿日期 :2006 - 11 - 19

一,经济实力多年位居全国百县(市)五强之内。据昆山统计年鉴表明,2005 年工业总产值达 1.63×10^3 亿元,城市化率 54 %。与此同时,昆山工业废水排放总量 5.1×10^7 t,工业废气排放总量 1.16×10^{10} m^3,工业粉尘排放量 1.56×10^3 t,工业固体废弃物 3.34×10^5 t,农用化肥施用量 2.5×10^4 t,农药 1.45×10^3 t(1)。因此,昆山市是研究长江三角洲地区快速城市化、工业化和农业集约化土壤金属污染的理想地区之一。

1.2　样品的采集

1.2.1　土壤样品采集　根据昆山市土地利用现状及工、农业生产特点,在 5 个能反映城市化、工业化和农业集约化过程和土壤潜在污染可能性较大的功能区上选取能涵盖昆山市主要母质和土壤类型的 126 个采样点(图 1),其中化工区 26 个,印染造纸区 18 个,冶金电镀区 15 个,养殖区 38 个,菜地区 29 个。除菜地区在原地采样外,其余功能区样品均采自离工厂 50 m 左右的水稻土。采用 5 点混合采样法采集 0～20 cm 表层土壤样品;每个功能区各选取一个样点,按土壤剖面的发生层采取剖面样,共采集 18 个土层样品,测定土壤重金属有效态的剖面迁移特征。研究区土壤的基本理化性质为:土壤质地主要为中壤,pH6.42 ±1.01(平均值 ±标准差),有机质 2.83 ±0.64 g kg^{-1},CEC 17.8 ±3.3 cmol kg^{-1}。

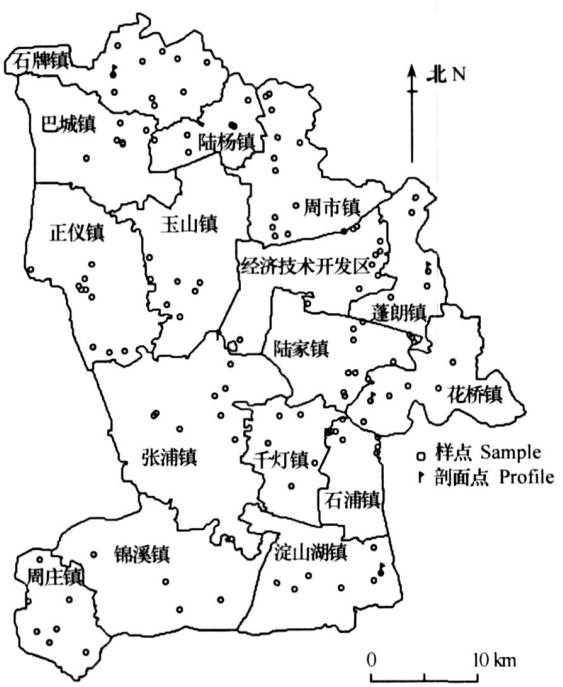

图 1　昆山市土壤重金属样点分布图

Fig.1　Location of sampling sites for analysis of soil heavy metals

1.2.2　植物样品采集　采集 20 个上述农田土壤中的油菜籽实样品,在 65 ℃烘箱烘干,粉碎过 0.15 mm 筛,密封保存。

1.3　样品测定方法

1.3.1　土壤重金属全量　Hg 用 1∶1 王水消化,还原气化 —原子荧光光谱法测定。Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Cd、Co 用 HF-HNO_3-$HClO_4$ 消化,除 Cd 用石墨炉原子吸收法测定外,其余元素用电感耦合高频等离子体发射光谱法(ICP 法)测定。

1.3.2　土壤重金属有效态　均采用 0.1 mol L^{-1} HCl 浸提[11],Cd、Cr、Ni、Pb、Co 用石墨炉原子吸收法测定,Cu、Zn 用 ICP 法测定,Hg 用原子荧光光谱法测定。

1.3.3　植物重金属全量　均采用 HNO_3-H_2SO_4 消煮,Cd、Cr、Ni、Pb、Co 用石墨炉原子吸收法测定,Cu、Zn 用 ICP 法测定。

2　结果与讨论

2.1　土壤重金属生物有效态含量

2.1.1　重金属总量与有效态的总体特征　参照国家环境保护总局颁布的《中华人民共和国环境保护行业标准》(HJ/T 166-2004)[11],取置信度 95 %,精度为均值的 20 %,得到重金属全量和有效态的合理取样数目。表 1 中合理取样数据表明,126 个样点能够代表昆山市土壤重金属全量和有效态含量的分布状况。

从表 1 可知,昆山土壤重金属全量和有效态含量的变异系数均以 Cd 最高,Co 最低。全量最高值与最低值相差 3～92 倍,有效态含量最高值、最低值间相差 12～91 倍,说明长江三角洲地区土壤重金属全量和有效态含量受外界干扰比较显著,具有较强的空间分异。这种空间分异很大程度上归结于耕作、管理措施、种植制度、污染等强烈人为活动的影响。总体而言,重金属有效态含量的变异系数较总量的变异系数大(表 1),这可能与有效态重金属在不同重金属形态中的含量和化学组成不同有关[5]。

土壤重金属总量除 Co 外,其余元素平均含量均显著高于该区背景值,尤其是 Ni、Hg 和 Cd 平均含量分别达 36.0 mg kg^{-1}、0.26 mg kg^{-1} 和 0.22 mg kg^{-1},样品超过背景值的比例分别达 90.5 %、83.3 %和

(1) 昆山市统计局编. 昆山市统计年鉴. 2005

87.3 %(表 1) ,说明昆山土壤重金属总量已出现严重的累积现象。以国家土壤环境质量二级标准值(GB15618-1995)为评价标准,则昆山市土壤重金属元素的平均值均未达到污染程度,但 Cd、Cu、Ni、Zn 和 Hg 五种重金属元素中部分样点超过国家二级标准值,以 Hg 和 Ni 超标率最大,达 27.0 %和 19.1 %。

土壤有效态 Cd 含量较高,超出了当地全量自然背景值,其中最大值高达 2.45 mg kg^{-1},为当地全量背景值的 21 倍。而其他元素有效态含量均较低,尤以 Hg 最少,只有 0.000 9 mg kg^{-1}。

重金属的生物有效性系数表示重金属有效态含量占全量的比例,能够较全量和有效态更清楚地指示环境污染对土壤的冲击[12]。所有重金属元素中,Cd 的生物有效性系数最高,测定样品中 24.6 %有效性系数高达 90 %以上,平均有效性达 63.8 %,说明 Cd 生物活性很强,易于被植物吸收,这与外源 Cd 进入土壤后主要以交换态形式存在有关[13]。Cu 和 Pb 的生物有效性较高,其有效性系数在 13 %～20 %之间,Cr 和 Hg 的生物活性最弱,均低于 1 %。

表 1 土壤中重金属总量和有效态含量的描述性统计

Table 1 Descriptive statistics of total and bioavailable concentrations of soil heavy metals

元素 Element	总量 Total concentrations							生物有效态 Bioavailable concentrations				
	均值 Mean (mg kg^{-1})	范围 Range (mg kg^{-1})	变异系数 CV	合理取样数 Reasonable samples	超过当地背景值比例 Rate over local background (%)	超过国家二级标准比例 Rate over the country second standard (%)	当地背景值 Local background (mg kg^{-1})	均值 Mean (mg kg^{-1})	范围 Range (mg kg^{-1})	变异系数 CV	合理取样数 Reasonable samples	生物有效性 Bioavailability coefficient (%)
Cd	0.22 **	0.07～2.72	0.55	30	87.3	7.94	0.12	0.154	0.027～2.45	0.88	74	63.8
Cr	69.3 *	39.7～163	0.28	8	48.4	0	65.7	0.352	0.125～1.74	0.61	38	0.52
Cu	28.5 **	13.7～72.5	0.34	12	71.4	3.97	22.8	5.56	0.87～18.4	0.60	30	19.2
Ni	36.0 **	19.4～74.3	0.18	4	90.5	19.1	29.1	1.53	0.59～7.42	0.48	22	4.32
Pb	28.1 **	12.1～83.9	0.39	15	76.2	0	20.4	3.83	0.42～18.7	0.67	43	13.5
Zn	103 **	47.9～332	0.37	14	88.7	4.76	73.0	7.86	1.58～46.9	0.78	59	7.56
Co	12.3	6.5～16.3	0.14	2	46.0	-	13.0	0.78	0.21～2.47	0.42	17	6.18
Hg	0.26 **	0.01～0.92	0.52	27	83.3	27.0	0.16	9×10^{-4}	3×10^{-4}～4×10^{-3}	0.79	60	0.37

注: *, **表示重金属总量与当地元素背景值的差异显著性 ($p<0.05$; $p<0.01$) Note: *, ** show the significant level of difference between the total concentration and the local background of a certain soil heavy metal element ($p<0.05$; $p<0.01$)

2.1.2 不同功能区土壤重金属有效态含量和生物有效性 在昆山同一种土壤类型(黄泥土)上进行不同功能区重金属生物有效性的分析,发现重金属生物有效性受到工业企业类型及农药化肥施用的影响较大(表 2)。Cd、Cu、Ni、Pb 和 Co 有效态含量(Available concentration, AC)均以冶金电镀区最高,其中有效态 Cu 含量显著高于其他功能区,有效态 Pb 含量显著高于菜地区;有效态 Cr 含量以化工区最高,显著高于菜地区;有效态 Zn 含量以菜地区最高,显著高于化工区和印染造纸区;有效态 Hg 各功能区差异很小。

生物有效性系数(Bioavailability coefficient, BC)在各功能区表现的规律和有效态含量的规律基本一致,但 Ni 的生物有效性系数养殖区显著高于印染造纸区,Cr 的生物有效性系数差异未达显著水平。

化工区有效态 Cr 较高可能与化工制革工业排放的废水中 Cr 含量较高有关[7,14]。冶金电镀区有效态 Cd、Cu、Ni、Pb、Co 较高,这是由于冶金电镀企业生产的铬铁(钢)、镀铜(镍)产品等产生含各种金属的废水废渣导致这些元素相对富集[7,14,15]。施用锌肥和含锌农药(如代森锌、福美锌)可能是菜地区有效态 Zn 很高的原因[16]。据报道,某些畜禽粪便含锌量可达 100～207 mg kg^{-1},长期施用有机肥可使土壤锌提高 5 %～30 %[17]。因此,重金属的生物有效性大小、特征与工业企业的污染特征密切相关,典型行业土壤重金属污染控制应根据各行业的主要污染特征有针对性地进行。

表 2　黄泥土上不同功能区土壤重金属的有效态含量和生物有效性系数

Table 2　Available concentration (AC) and bioavailability coefficient (BC) of soil heavy metals in Huangni soils of different function zones

项目 Item	功能区 Function area	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Hg
有效态含量	化工区(CIZ)	0.104a	0.410b	5.00a	1.60a	3.36ab	5.82a	0.695a	0.000 9a
AC (mg kg^{-1})	印染造纸(PDPZ)	0.101a	0.325ab	5.23a	1.31a	4.08b	6.14a	0.745a	0.000 9a
	菜地区(VPZ)	0.109a	0.262a	5.05a	1.53a	2.66a	9.18b	0.633a	0.000 8a
	冶金电镀(SPZ)	0.130a	0.322ab	6.57b	1.66a	4.30b	7.70ab	0.764a	0.000 8a
	养殖区(LBZ)	0.086a	0.293ab	4.73a	1.52a	3.16ab	7.40ab	0.685a	0.000 8a
生物有效性系数	化工区(CIZ)	59.80a	0.547a	20.5ab	4.40b	12.3ab	5.74a	5.44a	0.419a
BC (%)	印染造纸(PDPZ)	64.17a	0.486a	19.9ab	3.52a	14.6b	6.13a	6.15a	0.407a
	菜地区(VPZ)	64.43a	0.407a	18.5a	4.62b	10.7a	9.64b	5.19a	0.360a
	冶金电镀(SPZ)	65.36a	0.511a	21.9b	4.76b	14.8b	7.62ab	6.25a	0.371a
	养殖区 (LBZ)	57.23a	0.479a	17.8a	4.43b	13.3ab	7.24ab	5.73a	0.416a

注:样本总数为 70 个,其中化工区 12 个,印染造纸区 16 个,菜地区 18 个,冶金电镀区 9 个,养殖区 15 个,小写字母表示 5 %水平的差异显著性水平 Note: A total of 70 soil samples were analyzed, including 12 from the chemical industry zone (CIZ), 16 from the printing & dyeing and paper-making zone (PDPZ), 18 from the vegetable production zone (VPZ), 9 from the smelting and plating zone (SPZ), and 15 from livestock breeding zone (LBZ). Lower case letters show differences at $p < 0.05$ level

2.1.3　不同成土母质的土壤重金属有效态含量和生物有效性　为减少外源重金属对分析不同母质发育的土壤重金属含量影响的干扰,本文选择了昆山污染较小的功能区(养殖区)的 38 个土壤样本,分析了成土母质重金属生物有效性的差异。由表 3 可知,除 Co 元素外,其他重金属元素的有效态含量和生物有效性系数在不同母质上均表现为江海沉积物最高,湖相沉积物最低,其中 Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 差异达显著水平。

表 3　不同母质发育的土壤重金属有效态含量和生物有效性系数

Table 3　Available concentration (AC) and bioavailability coefficient (BC) of soil heavy metals in different parent materials

项目 Item	母质 Parent material	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Hg
有效态含量	冲积湖积物(ALS)	0.105a	0.393ab	6.47ab	1.68b	3.99a	6.67a	0.873a	0.000 6a
AC (mg kg^{-1})	湖积冲积物(LAS)	0.085a	0.311ab	4.07a	1.50ab	3.26a	5.90a	0.970a	0.000 9ab
	江海沉积物(FMS)	0.250b	0.462b	9.34b	1.72b	6.65b	13.5b	0.676a	0.001 1b
	湖相沉积物(LS)	0.074a	0.205a	3.61a	1.15a	2.69a	4.12a	0.749a	0.000 7a
生物有效性系数	冲积湖积物(ALS)	62.34b	0.635b	22.6b	4.79a	15.8bc	7.30ab	7.26a	0.281a
BC (%)	湖积冲积物(LAS)	59.67b	0.514ab	15.5a	4.44a	12.7ab	6.08a	7.71a	0.402a
	江海沉积物(FMS)	84.14c	0.596b	24.7b	4.94a	18.0c	10.6b	5.45a	0.445a
	湖相沉积物(LS)	40.80a	0.289a	13.2a	3.27a	10.8a	4.36a	5.27a	0.388a
有效态 F 值		3.131	1.500	4.838	1.578	4.540	6.302	1.011	3.305
F value of AC									
有效态 p 值		0.038	0.235	0.007	0.213	0.009	0.002	0.400	0.042
p value of AC									
生物有效性系数 F 值		6.875	2.697	7.183	1.270	4.122	3.315	1.211	1.690
F value of BC									
生物有效性系数 p 值		0.001	0.061	0.001	0.300	0.013	0.038	0.313	0.188
p value of BC									

注:样本总数为 38 个,冲积湖积物 11 个,湖积冲积物 12 个,江海沉积物 8 个,湖相沉积物 7 个,小写字母表示 5 %水平的差异显著性水平 Note: A total of 38 soil samples were analyzed, including 11 samples of the alluvial lacustrine sediment (ALS), 12 of lacustrine alluvial sediment (LAS), 8 of the fluvial and marine sediment (FMS), 7 of lacustrine sediment (LS). Lower case letters show differences at $p < 0.05$ level

2.1.4 不同土壤类型上重金属有效态含量和生物有效性 昆山土壤类型主要以黄泥土、乌栅土和青泥土为主,分别占昆山耕地总面积的 77.4%、13.3%和 2.3%。同样选择了养殖区 38 个土壤样本分析了昆山市不同土壤类型对土壤重金属有效态含量和生物有效性的影响。从表 4 可知,有效态 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 均表现为乌栅土 > 青泥土 > 黄泥土,且有效态 Cd、Cu 和 Pb 在三种土壤上的差异达显著水平;有效态 Ni 和 Co 以青泥土最高,而有效态 Hg 三种土壤无差异。各重金属的生物有效性系数在三种土壤中差异均不显著,Cd、Cu、Pb、Zn 的生物有效性系数表现为乌栅土 > 青泥土 > 黄泥土,而 Cr、Ni、Co 则表现为青泥土最高。

表 4 不同土壤类型的土壤重金属有效态和生物有效性系数

Table 4 Available concentration (AC) and bioavailability coefficient (BC) of heavy metals in different soil types

项目 Item	土壤类型 Soil type	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Hg
有效态含量	黄泥土 Huangni soil	0.088a	0.286a	4.55a	1.59a	3.16a	6.93a	0.781a	0.000 8a
AC (mg kg^{-1})	乌栅土 Wushan soil	0.180b	0.420a	7.40b	1.36a	5.14b	8.56a	0.838a	0.000 8a
	青泥土 Qingni soil	0.099a	0.351a	5.57ab	1.63a	4.19ab	6.23a	0.985a	0.000 8a
生物有效性系数	黄泥土 Huangni soil	56.42a	0.461a	18.02a	4.79a	13.23a	6.83a	6.24a	0.411a
BC (%)	乌栅土 Wushan soil	67.39a	0.573a	19.45a	3.74a	15.59a	7.28a	6.57a	0.334a
	青泥土 Qingni soil	65.42a	0.584a	19.26a	4.97a	14.55a	7.16a	7.82a	0.384a
有效态含量 F 值 F value of AC		1.980	1.052	2.103	0.879	2.311	0.508	0.171	0.633
有效态含量 p 值 p value of AC		0.154	0.360	0.137	0.424	0.114	0.606	0.843	0.537
生物有效性系数 F 值 F value of BC		0.998	0.781	0.364	1.415	0.850	0.038	0.665	0.707
生物有效性系数 p 值 p value of BC		0.379	0.466	0.698	0.213	0.436	0.963	0.521	0.500

注:样本总数为 38 个,其中黄泥土 17 个,乌栅土 14 个,青泥土 7 个,小写字母表示 5%水平的差异显著性水平 Note: A total of 38 soil samples were analyzed, including 17 of huangni soil, 14 of wushan soil, 7 of qingni soil. Lower case letters show differences at $p < 0.05$ level

从以上结果可以得出,成土母质和土壤类型均能影响土壤重金属有效态含量。由于对不同母质和土壤类型上重金属生物有效性的分析均选择在污染较小的养殖区,并且土壤样本数相同,因此可通过方差分析结果比较这两个因素对重金属有效态含量的影响大小[18]。由表 3、表 4 可知,除 Ni 的生物有效性系数外,其他元素均表现为成土母质的 F 值大于土壤类型, p 值均小于土壤类型。根据样本数的大小,综合分析 F 值的数据结果,设定 $F \geq 4.5$ 为强度分异,$1.5 \leq F < 4.5$ 为中度分异,$F < 1.5$ 为弱度分异[18],则成土母质中有效态 Cu、Pb、Zn 含量和 Cd、Cu 的生物有效性系数表现为强度分异,成土母质对其起主导影响,有效态 Cd、Cr、Ni、Hg 含量和 Cr、Pb、Zn、Hg 的生物有效性系数表现为中度分异,成土母质对其有明显影响;而土壤类型中只对有效态 Cd、Cu 和 Pb 的含量表现为中度分异,对其他元素均为弱度影响,说明土壤类型对重金属有效态和生物有效性的影响较弱。综合以上分析可以得出,成土母质对土壤重金属的生物有效性的影响程度要大于土壤类型。

2.1.5 不同剖面层次土壤重金属有效态含量和生物有效性 重金属有效态含量随剖面深度的增加逐渐减小,0～20 cm 土壤中 Cd、Cr、Cu、Pb 的有效态含量显著高于 40 cm 以下土层,其余元素各土层中有效态含量无明显差异(表 5)。不同剖面层次 Cd、Cu、Ni 和 Pb 的生物有效性系数差异显著,其中,0～20 cm 土壤中 Cd 和 Cu 生物有效性系数为 40 cm 以下土层的 2～3 倍,Ni、Pb 生物有效性系数 0～20 cm 土壤为 40 cm 以下土层的 1.5 倍左右。

表层土壤(0～20 cm)中重金属有效态含量和生物有效性系数显著高于底层土壤,说明表层土壤对重金属有显著的富集作用,表明农业活动、大气污染物沉降、污水灌溉等人为活动对重金属的生物有效性影响较大。

表 5　不同剖面层次土壤重金属有效态的平均含量和平均生物有效性系数

Table 5　Average available concentration (AC) and bioavailability coefficient (BC) of soil heavy metals in different depths of soil profiles

项目 Item	剖面层次 Profile depth(cm)	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Hg
有效态含量	0～20	0.137b	0.363b	5.04b	1.30a	4.19b	5.68a	0.676a	0.000 6a
AC(mg kg^{-1})	20～40	0.125b	0.292ab	4.65b	1.11a	3.80ab	5.03a	0.648a	0.000 6a
	> 40	0.049a	0.235a	2.77a	0.91a	2.35a	4.24a	0.721a	0.000 5a
生物有效性系数	0～20	69.30b	0.398a	18.6b	3.31b	9.43b	5.96a	5.73a	0.179a
BC(%)	20～40	68.91b	0.339a	14.4b	2.57ab	8.62ab	5.08a	4.96a	0.192a
	> 40	26.69a	0.272a	9.45a	2.11a	6.19a	4.78a	5.56a	0.550a

2.2　油菜可食部分重金属含量及其富集系数

油菜籽实部分除 Zn 的最高值约为最低值 2 倍左右,变异系数小于 20 %外,其他元素含量的最高值与最低值可相差 4～11 倍,变异系数在 33 %～71 %之间(表 6),这表明人为活动已对油菜体内物质的化学组成产生了明显的影响。

油菜籽实部分的富集系数是指油菜籽实的重金属浓度与对应的土壤重金属全量浓度之比,可用来表征"土壤-油菜籽实"体系中重金属吸收、迁移和累积的难易程度。由表 6 可知,油菜籽实部分重金属的富集系数以 Zn 最高,超过 0.3,其次为 Cd,达 0.155,表明 Zn 和 Cd 在油菜籽实中的吸收、迁移和累积能力最强,其对人类的潜在风险远大于其他重金属元素,这是因为土壤中锌主要以 Zn^{2+} 和 $Zn(OH)^{+}$ 络离子存在或者被胶体吸附成代换态 Zn,而 Cd 能与土壤中的 OH^{-} 和 Cl^{-} 形成易于移动的络离子[19]。Pb 和 Co 的富集系数较小,表明其迁移和累积能力很差,潜在风险小,这是因为 Pb 在土壤中的主要存在形态是难溶性铅化合物,吸收进入植物体内的铅主要累积在根部,转移到茎叶和籽实中的很少[14]。

表 6　油菜籽实重金属的含量及其富集系数

Table 6　Concentration of heavy metals in rapeseed and its biological enrichment coefficient

元素 Element	均值 Mean	标准差 S.D.	最大值 max.	最小值 min.	变异系数 CV(%)	富集系数 Enrichment coefficient
	(mg kg^{-1})					
Cd	0.031	0.022	0.096	0.009	70.97	0.155
Cr	1.300	0.808	3.732	0.450	62.15	0.021
Cu	1.957	0.652	3.633	1.014	33.32	0.073
Ni	1.197	0.546	2.133	0.290	45.61	0.034
Pb	0.267	0.153	0.829	0.134	57.30	0.009
Zn	41.67	7.649	59.65	31.47	18.36	0.370
Co	0.052	0.022	0.095	0.023	42.31	0.004

2.3　重金属总量、有效态含量及生物有效性系数间的相关关系

2.3.1　土壤重金属总量与有效态含量间的相关关系　由表 7 可知,所有元素重金属总量与有效态含量均呈极显著的线性正相关($p < 0.01$),其中 Cd 的相关性最好,相关系数高达 0.99**,其次为 Cu 和 Pb,其余元素总量与有效态含量的相关性虽达 0.01 水平上的显著水平,但相关系数较小。

土壤重金属全量与有效态含量间极显著地线性关系说明,总量是控制有效态含量的主要因素,污染越严重的土壤,其生物有效性就越高。但是全量与有效态较小的相关系数说明生物有效性系数还受到很多环境因素的影响,如土壤理化性质、母质、土地利用、无机和有机物质的络合作用等。

表 7 土壤重金属有效态含量与全量及重金属生物有效性系数间的相关关系

Table 7 Correlation relationship of bioavailability of heavy metals with concentration of available and total heavy metals in the soil

相关关系 Correlation relationship	土壤重金属有效态含量 Soil available heavy metals							
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	Hg
土壤重金属全量 Concentration of soil total heavy metals	0.99 **	0.24 **	0.78 **	0.39 **	0.71 **	0.37 **	0.29 **	0.25 **
生物有效性系数 Bioavailable coefficient	0.36 **	0.86 **	0.71 **	0.80 **	0.68 **	0.86 **	0.94 **	0.58 **

2.3.2 土壤重金属有效态和生物有效性系数间的相关关系 土壤重金属有效态与生物有效性系数间均极显著正相关(表 7)。比较有效态与全量间及有效态和生物有效性系数间的相关度可知,Cd 前者的拟合度明显优于后者,Cu、Pb 两者差别较小,其余元素有效态与全量间的拟合度均明显低于有效态和生物有效性系数间的拟合度。

2.3.3 油菜籽实部分重金属含量与土壤有效态含量和全量的关系 由表 8 可知,土壤 Cd、Cr、Pb、Zn 总量与油菜籽实 Cd、Cr、Pb、Zn 含量显著正相关,而 Cu、Ni、Co 两者间的相关性较弱。除 Cr 外,籽实中其他元素含量均与土壤中该元素有效态含量呈显著正相关。比较而言,油菜籽实中重金属含量与土壤中该元素有效态含量间的相关性更好。

表 8 油菜籽实部分重金属含量与土壤有效态含量和全量的关系

Table 8 Correlation relationship of heavy metals concentration in rapeseed with available and total heavy metals in the soil

相关关系 Correlation relationship	油菜籽实部分重金属含量 Heavy metals concentration in rapeseed						
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co
土壤重金属全量 Concentration of soil total heavy metals	0.48 *	0.48 *	0.24	0.19	0.51 *	0.44 *	0.32
土壤重金属有效态含量 Concentration of soil available heavy metals	0.48 *	- 0.46 *	0.48 *	0.44 *	0.73 **	0.48 *	0.48 *

土壤重金属有效态与全量、生物有效性系数间(表 7)以及油菜籽实重金属含量与土壤重金属全量、有效态间(表 8)相关关系比较结果均表明,土壤重金属有效态含量较全量更适合表征土壤重金属对环境影响能力。

3 结 论

长江三角洲地区城市化、工业化和农业集约化的快速发展已使土壤受到不同程度的污染,其污染程度、特征和生物有效性的大小与典型行业的污染特征、母质和土壤类型密切相关。

虽然昆山土壤重金属总量显著高于当地背景值,特别是 Hg,其超过背景值的比例达 83.3 %,超过国家二级标准值的比例达 27.0 %。但有效态含量除 Cd 较高外,其他元素均很低,尤以 Hg 最低,只有 0.000 9 mg kg^{-1}。因此,重金属总量较高时,有效态含量并不一定高,重金属总量的高低并不能表示其对环境影响能力的大小,应将有效态含量与总量结合起来综合分析,才能准确全面的评价土壤中重金属的生态环境效应。重金属在土壤 - 植物体系中的特征表明,植物的重金属含量与土壤中相应的重金属有效态含量之间显著正相关,有效态含量相对于总量来说,更能反映重金属的生物有效性。

由于县域尺度等较大范围的土壤重金属污染来源具有多样性、复杂性,以及污染源剖析的方法上具有很大的局限性,目前大部分学者对这种较大范围的土壤重金属污染来源只是定性的研究,很难做出系统和更加深入的分析。因此,如何定量、准确地判断点源和面源污染中重金属进入土壤的种类和数量还需进一步的探讨。

致 谢 本研究在重金属样品的测定过程中得到了中国科学院南京土壤研究所刘兆礼高级工程师和南京大学地理与海洋学院 2002 级本科生王伟霞和赖文浩的帮助。

参 考 文 献

[1] 谢学锦. 化学定时炸弹与可持续发展. 见: 周光召, 等主编. 共同走向科学 ——百名院士科技系列报告集(中卷). 北京: 新华出版社, 1997. 28～52. Xie X J. Chemical delayed action bomb and sustainability. *In*: Zhou G Z, *et al*. eds. One Hundred Academician Scientific and Technical Series Reports of Science-ward

Together (mid-volume) (In Chinese). Beijing: Xinhua Publication, 1997. 28～52

[2] 赵其国. 城市生态环境保护与可持续发展. 土壤, 2003, 35 (6): 441～449. Zhao Q G. Protection of urban eco-environment and sustainable development (In Chinese). Soils, 2003, 35 (6): 441～449

[3] 邵学新, 黄标, 孙维侠, 等. 长江三角洲典型地区工业企业的分布对土壤重金属污染的影响. 土壤学报, 2006, 43 (3): 397～404. Shao X X, Huang B, Sun W X, *et al*. Effect of industrial distribution on soil heavy metal accumulation in a typical area of the Yangtze River Delta (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43 (3): 397～404

[4] Allen H E. Standards for metals should not based on total concentrations. SETAC Europe News, 1997, 8: 7～9

[5] 朱维晃, 杨元根, 毕华, 等. 海南土壤中 Zn、Pb、Cu、Cd 四种重金属含量及生物有效性的研究. 矿物学报, 2004, 24 (3): 239～244. Zhu W H, Yang Y G, Bi H, *et al*. Research on the total bioavailable concentrations and bioavailability of Zn, Pb, Cu and Cd in soils in Hainan Province (In Chinese). Acta Mineralogica Sinica, 2004, 24 (3): 239～244

[6] Sauve S, Hendershot W, ALlen H E. Solid～solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal metal burden, and organic matter. Environmental Science Technology, 2000, 34: 1 125～1 131

[7] 陈怀满,等著. 土壤中化学物质的行为与环境质量. 北京: 科学出版社, 2002. 79～134. Chen H M, *et al*. eds. Behavior of Chemicals in Soils and Its Relation to Environmental Quality (In Chinese). Beijing: Science Press, 2002. 79～134

[8] 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 土壤铬的有效性与污染生态效应. 生态学报, 1995, 15 (1): 79～84. Chen Y X, Zhu Z X, He Z Y. Cr availability in soils and its effects on pollution ecology (In Chinese). Acta Ecologica Sinica, 1995, 15 (1): 79～84

[9] 李恋卿, 郑金伟, 潘根兴, 等. 太湖地区不同土地利用影响下水稻土重金属有效性库变化. 环境科学, 2003, 24 (3): 101～104. Li L Q, Zheng J W, Pan G X, *et al*. Change of available pool of heavy metals in paddy soils under human land use impacts from the Taihu Lake region, Jiangsu Province, China (In Chinese). Environmental Science, 2003, 24 (3): 101～104

[10] 潘根兴, Chang A C, Page A L. 土壤 - 作物污染物迁移分配与食物安全的评价模型及其应用. 应用生态学报, 2002, 13 (7): 854～858. Pan G X, Chang A C, Page A L. Modeling transfer and partitioning of potentially toxic pollutants in soil-crop system for human food security (In Chinese). Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, 13 (7): 854～858

[11] 国家环境保护总局. 中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T 166-2004-土壤环境监测技术规范. 北京: 中国环境科学出版社, 2004. 8～11. National Environmental Protection Agency. Trade Criterion of Environmental Protection of the People's Republic of China-The Technical Specification for Soil Environmental Monitoring (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2004. 8～11

[12] 潘根兴, 高建芹, 刘世梁, 等. 活化率指示苏南土壤环境中重金属污染冲击初探. 南京农业大学学报, 1999, 22 (2): 46～49. Pan G X, Gao J Q, Liu S L, *et al*. Activity index as an indicator of environmental stress of heavy metal elements on soils in southern Jiangsu, China (In Chinese). Journal of Nanjing Agricultural University, 1999, 22 (2): 46～49

[13] 曾清如, 周细红, 杨仁斌, 等. 不同来源重金属在土壤中的形态分布差异. 农村生态环境, 1994, 10 (3): 48～51. Zen Q R, Zhou X H, Yang R B, *et al*. Fractionation of Pb, Zn and Cd in three polluted soils and their residues in soybean (In Chinese). Rural Eco-Environment, 1994, 10 (3): 48～51

[14] 李天杰主编. 土壤环境学. 北京: 高等教育出版社, 1996. 112～135. Li T J. ed. Soil Environment (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 1996. 112～135

[15] 张学洪, 罗亚平, 黄海涛, 等. 某电镀厂土壤重金属污染及植物富集特征. 桂林工学院学报, 2005, 25 (3): 289～292. Zhang X H, Luo Y P, Huang H T, *et al*. Electroplating factory heavy metal pollution in soil and characteristics of plant accumulation (In Chinese). Journal of Guilin Institute of Technology, 2005, 25 (3): 289～292

[16] 黄泽春, 宋波, 陈同斌,等. 北京菜地土壤和蔬菜的锌含量. 地理研究, 2006, 25 (3): 439～448. Huang Z C, Song B, Chen T B, *et al*. A survey of zinc concentrations in vegetables and soils in Beijing and their health risk (In Chinese). Geographical Research, 2006, 25 (3): 439～448

[17] 高明, 车福才, 魏朝富, 等. 长期施用有机肥对紫色水稻土铁锰铜锌形态的影响. 植物营养与肥料学报, 2000, 6 (1): 11～17. Gao M, Che F C, Wei C F, *et al*. Effect of long-term application of manures on forms of Fe, Mn, Cu and Zn in purple paddy soil (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2000, 6 (1): 11～17

[18] 杨茹玮, 史学正, 于东升,等. 基于 1∶5 万数据库研究土壤空间分异及其影响因素 ——以江苏省无锡和常州市为例. 土壤学报, 2006, 43 (3): 369～375. Yang R W, Shi X Z, Yu D S, *et al*. Spatial heterogeneity of soil properties and their affecting factors-A case study based on 1∶50 000 database in Wuxi and Changzhou, Jiangsu Province, China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43 (3): 369～375

[19] 吕建波, 徐应明, 贾堤, 等. 土壤镉、铅污染对油菜生长行为及重金属累积效应的影响. 天津城市建设学院学报, 2005, 11 (2): 107～110. Lü B, Xu Y M, Jia D, *et al*. Cadmium lead copper cole compound pollution interaction (In Chinese). Journal of Tianjin Institute of Urban Construction, 2005, 11 (2): 107～110

BIOAVAILABILITY OF SOIL HEAVY METALS IN THE YANGTZE RIVER DELTA ——A CASE STUDY OF KUNSHAN CITY IN JIANGSU PROVINCE

Zhong Xiaolan[1,2] Zhou Shenglu[2†] Li Jiangtao[2] Zhao Qiguo[3] Liao Qilin[4]

(1 *College of Informatics, South China Agricultural University, Guangzhou* 510642, *China*)

(2 *School of Geographic and Oceangraphic Sciences, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*)

(3 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing* 210008, *China*)

(4 *Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing* 210018, *China*)

Abstract Bioavailability of soil heavy metals refers to the degree of absorption and accumulation of soil heavy metals by organisms and toxicity to organisms. Kunshan City, typical of the Yangtze River Delta, was chosen as case for study on bioavailability of soil heavy metals. A total of 126 soil samples were collected and analyzed. Results show that available Cd ranked first in concentration, and its bioavailability reached up to 63.75 %. Significant differences were observed in bioavailability of heavy metals between different function zones, Cd, Cu, Ni, Pb and Co were the highest in the smelting and plating industry zone, Cr in the chemical industry zone and Zn in the vegetable production zone. Differences in bioavailability of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn were also found between soil types, which were in a decreasing order of Wushan soil > Qingni Soil > Huangni Soil, as well as between soils of different parent materials which were lined in an order of fluvial and marine sediment > lacustrine sediment. It was also found that the effect of soil forming parent materials was greater than that of soil type on the bioavailability, and that the bioavailability and contents of available heavy metals declined with the depth in soil profile. Marked positive correlation existed between concentrations of heavy metals in rapeseed and concentrations of bioavailable heavy metals in the soil. Zn and Cd showed the highest enrichment coefficient, posing the highest potential risk. Analysis of total concentrations & bioavailability of soil heavy metals and their total concentration in plant revealed that Cd was the dominant pollutant that threatens safety of agricultural production and groundwater.

Key words The Yangtze River Delta; Soil heavy metals; Bioavailability; Function zones; Plant