

污染土壤不同粒级团聚体中铅的富集特征及其与叶类蔬菜铅吸收之间的相关性

郑顺安¹, 陈 春^{1,2*}, 郑向群¹, 梁军锋¹, 刘潇威^{1,2}, 沈 跃^{1,2}, 李 松³

(1.农业部环境保护科研监测所, 农业部产地环境与农产品安全重点开放实验室, 天津市农业环境与农产品安全重点开放实验室, 天津 300191; 2.农业部农产品质量安全环境因子风险评估实验室, 天津 300191; 3.中国石油冀东油田公司油气集输公司, 河北 063004)

摘 要:研究土壤重金属团聚体颗粒组微域环境的空间分异, 对阐明土壤重金属环境行为具有重要意义, 目前对于铅(Pb)在土壤不同粒级团聚体组分中分布及其与蔬菜吸收相关性方面的研究仍然比较缺乏。选取 22 种典型土壤, 采用盆栽试验通过人工添加硝酸铅的方法, 测定分析了这些土壤不同粒级团聚体组分中 Pb 含量及其与两种叶菜(苋菜和空心菜)Pb 吸收之间的相关性。结果表明粒径大小对于 Pb 在土壤中分布有显著影响:各粒级 Pb 含量为 71.3~2245.4 mg·kg⁻¹, 根据各粒级组分分布, 可计算出 2~0.5 mm 粒级 Pb 含量占全量的比例为 1.21%~28.96%, 0.5~0.25 mm 粒级 Pb 所占比例为 1.98%~22.15%, 0.25~0.05 mm 粒级 Pb 所占比例为 3.29%~38.41%, 0.05~0.002 mm 粒级 Pb 所占比例为 4.94%~68.17%, <0.002 mm 粒级 Pb 所占比例为 2.30%~56.50%。Pb 在红壤等 14 种土壤不同粒级团聚体中分布随着粒径减少大致呈递增趋势, 黏粒组的团聚体普遍呈现出 Pb 富集现象; 在潮土等 8 种土壤中, Pb 在不同粒级团聚体中分布呈现双峰分布趋势, 在黏粒组和粗砂组团聚体中都出现富集现象。此外, pH、有机质、阳离子交换量和活性氧化铁等对不同粒级团聚体中 Pb 的富集系数有显著作用。粉粒组团聚体中 Pb 含量与叶菜类蔬菜 Pb 的吸收呈显著相关。

关键词:土壤团聚体; 铅; 叶菜; 分布; 吸收; 相关性

中图分类号: X503.231 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)03-0556-09 doi:10.11654/jaes.2013.03.022

A Correlation Between Enrichment Characteristics of Lead in Different Particle-size Fractions of Soil Aggregates and Lead Concentrations of Leafy Vegetables

ZHENG Shun-an¹, CHEN Chun^{1,2*}, ZHENG Xiang-qun¹, LIANG Jun-feng¹, LIU Xiao-wei^{1,2}, SHEN Yue^{1,2}, LI Song³

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture/Key Laboratory of Production Environment and Agro-Product Safety, Ministry of Agriculture, Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product Safety, Tianjin 300191, China; 2. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-Product on Environmental Factors, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 3. Petrochina Jidong Oilfield Company, Hebei 063004, China)

Abstract: This work was conducted to investigate the characteristics of lead (Pb) in different particle-size fractions of soil aggregates. Soil samples with a range of chemical and physical properties were collected from 22 rural regions of China. Pb in soil aggregates from different particle-size fractions were compared with the its contents in edible amaranth (*Amaranthus mangostanus* L.) and water spinach (*Ipomoea aquatica* Forsk.) grown on soils in a pot experiment study. Soil aggregates were partitioned into five particle-size fractions: coarse sand (2~0.5 mm), medium sand (0.5~0.125 mm), fine sand (0.125~0.05 mm), silt (0.05~0.002 mm) and clay (<0.002 mm). It was clear that Pb were not homogeneously distributed over the various particle-size fractions, suggesting that particle size exercises a determining influence on the partitioning of heavy metals. Concentrations of Pb in different fractions ranged from 71.3~2245.4 mg·kg⁻¹. According to particle distribution of the tested soil samples, it can be calculated that concentration proportions of Pb in different particle fractions were 1.98%~22.15% in 2~0.5 mm

收稿日期: 2012-08-07

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(200903015); 2012 年农业标准制定和修订项目“叶类蔬菜中铅安全性评价研究”; “十二五”农村领域国家科技计划课题“城郊障碍农田土壤修复关键技术研究”(2012AA101404-5)

作者简介: 郑顺安(1981—), 男, 安徽合肥人, 博士, 助理研究员, 主要从事土壤环境方面的研究。E-mail: zhengshunan@gmail.com

* 通信作者: 陈 春 E-mail: chennchun@yahoo.com

fraction, 1.98%~22.15% in 0.5~0.25 mm fraction, 3.29%~38.41% in 0.25~0.05 mm fraction, 4.94%~68.17% in 0.05~0.002 mm fraction and 2.30%~56.50% in <0.002 mm fraction. Generally in 14 soils, Pb tended to enriched into finer particle-size fractions, resulting in the most metals accumulate in the clay. In other 8 soils, Pb had bimodal distributions across the particle-size fractions, i.e. the metals tended to accumulate in the clay and one sand fraction of the soils. Correlation analysis showed that pH, organic matter, CEC and amorphous Fe oxides had significant influence on the enrichment index of Pb in different particle-size fractions, and soil aggregates with silt size were found to be the major fraction responsible for Pb adsorption in leafy vegetables. From the soil textural data, it was possible to infer the relative importance of the fractions with respect to their contribution to metal availability.

Keywords: soil aggregates; lead; leafy vegetables; distribution; adsorption; correlation

近年来我国食品安全形势严峻,农产品产地安全已成为人们关注的焦点。蔬菜是人们最常食用的作物品种之一,其中叶菜类蔬菜又是蔬菜品种中对重金属较为敏感的一类。据相关监测资料显示,我国蔬菜产地受重金属污染极为严重,如西安市郊区蔬菜可食部分重金属的检测发现,铅(Pb)是主要污染的重金属,超标率为48%,最高超标6.91倍^[1]。沈阳市监测数据也表明蔬菜存在重金属污染问题,污染面积高达3600 hm²^[2]。可见,我国部分蔬菜产地土壤与作物已受到不同程度重金属污染^[3-4]。

近年来我国各地土壤铅污染事件层出不穷,如2006年9月甘肃徽县有色金属冶炼而引发的土壤铅污染事件,2011年3月浙江台州路桥由于废旧金属回收而造成土壤铅污染事件等。铅是一种危害极大的重金属元素,对植物的危害表现为叶绿素下降、阻碍植物的呼吸以及光合作用,它通过食物链进入人体后,与多种酶结合从而干扰有机体多方面的生理活动,危害全身器官,从而造成儿童发育滞后及智商低下。土壤团聚体颗粒作为最基本的土壤系统单元,是成土过程和外界因素相互作用的产物,活跃地参与地球表层生态系统过程。由于不同粒径的团聚体颗粒与有机物和矿物质的结合方式不同,导致它们在对植物养分的吸附与分布、对重金属和有机毒物的束缚能力以及生物有效性等方面都存在差异。重金属在土壤微环境中的空间分异性,很大程度上受团聚体分配的制约,进而影响其土-水和土-气界面的环境迁移性和生物有效性。不同粒径团聚体由于其有机质、氧化物和其他土壤性质等差异,其对重金属吸持能力具有明显差异。已有报道表明,外源重金属进入土壤后,优先被吸附到活性有机质多的较大团聚体中^[5]。土壤团聚体粒径越细,对重金属的富集能力越强^[6],并且土壤细颗粒中能被人体消化液溶出的有效态重金属的含量也更高^[7]。细团聚体中的重金属还可以随着胶体的共迁移作用,增强其在环境中

的移动性,如Hu等^[8]报道,酸雨作用下,铅与硅酸盐矿物结合的颗粒态铅在土柱中溶出含量远高于溶解态铅。因此,研究土壤重金属团聚体颗粒组微域环境的空间分异,对阐明土壤重金属的环境行为具有重要的科学意义。

目前关于土壤中Pb全量与有效态含量方面的研究已有大量报道,但是对于Pb在土壤不同粒级团聚体组分中的分布及其对蔬菜有效性方面的研究仍然十分匮乏,尚未见到相关报道。本文选取全国各地22种典型土壤,通过测定分析这些土壤不同粒级团聚体组分中的Pb含量及与两种叶菜(苋菜和空心菜)Pb吸收之间的相关性,探索铅在土壤不同粒级团聚体组分中的微域分布特征,对于蔬菜产地铅污染土壤污染风险评价和土壤污染修复具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 供试土壤采样

采样点位于我国各典型地带土壤分布地区,选取远离污染源的耕地(母质、土壤类型及农作历史均为该地区典型土壤)。统一取自0~20 cm耕层,梅花形采样法取5点土样混合均匀后采用四分法取1 kg,多余部分弃去。土壤采集风干后磨碎过2 mm筛备用。采集地点及相关性质见表1,各理化性质采用常规分析方法测定^[9]。

供试土壤的pH在4.46(重庆紫色土)~8.27(陕西黄绵土)范围内,其中酸性土壤8种(pH 4.46~6.08, S1~S8),分别为重庆紫色土、广西赤红壤、贵州黄壤、江西红壤、湖南水稻土、沈阳棕壤、吉林黑土和南京黄棕壤;中性土壤3种(pH 6.72~7.08, S9~S11),依次为西藏草毡土、海南砖红壤和福建黄壤;碱性土壤11种(pH 7.41~8.27, S12~S22),分别为吉林灰钙土、广西刁江红壤、吉林暗棕壤、天津潮土、吉林双辽盐碱土、河北褐土、苏州黄泥土、兰州灰钙土、内蒙古栗钙土、新疆棕漠土和陕西黄绵土。

表 1 供试土壤相关理化性质
Table 1 Selected properties of tested soil samples

土样编号	地区 District	类型 Soil type	pH	OM/g·kg ⁻¹	CEC/cmole·kg ⁻¹	Fed/g·kg ⁻¹	Feo/g·kg ⁻¹	Pb/mg·kg ⁻¹
S1	重庆北碚	紫色土	4.46	15.73	11.26	17.68	1.61	31.22
S2	广西南宁	赤红壤	4.56	12.33	8.52	34.10	6.04	22.68
S3	贵州贵阳	黄壤	4.62	19.33	12.31	31.57	1.94	40.11
S4	江西鹰潭	红壤	5.11	8.64	10.36	40.88	2.13	22.37
S5	辽宁沈阳	棕壤	5.37	16.81	12.74	11.95	1.67	32.64
S6	湖南祁阳	水稻土	5.37	27.43	12.46	40.89	3.01	60.42
S7	吉林公主岭	黑土	5.53	62.25	25.54	12.60	3.07	25.77
S8	江苏南京	黄棕壤	6.08	16.37	9.68	21.18	1.83	28.64
S9	西藏拉萨	草毡土	6.72	81.78	26.37	26.06	5.89	25.31
S10	海南儋州	砖红壤	6.76	18.41	3.61	55.16	1.11	16.77
S11	福建福州	黄壤	7.08	25.23	17.35	23.99	1.43	75.64
S12	吉林公主岭	黑钙土	7.41	30.77	19.91	10.64	2.64	26.44
S13	广西刁江	红壤	7.53	21.78	8.68	34.44	1.33	65.33
S14	吉林公主岭	暗棕壤	7.76	25.93	15.86	16.99	5.90	22.49
S15	天津宝坻	潮土	7.81	10.51	14.05	12.89	1.17	29.61
S16	吉林双辽	盐碱土	7.83	9.09	8.14	5.88	0.38	16.83
S17	河北石家庄	褐土	7.90	13.54	14.81	4.14	0.56	20.41
S18	江苏苏州	黄泥土	7.97	22.81	12.88	20.66	3.99	20.37
S19	甘肃兰州	灰钙土	8.04	14.34	6.31	4.96	0.26	19.71
S20	内蒙古呼和浩特	栗钙土	8.17	22.33	12.11	4.40	0.15	21.36
S21	新疆乌鲁木齐	棕漠土	8.18	6.18	4.55	5.29	0.35	17.53
S22	陕西西安	黄绵土	8.27	11.27	20.49	6.85	0.32	19.16

注:OM 表示有机质,CEC 表示阳离子交换量,Fed 表示游离氧化铁,Feo 表示活性氧化铁。以下同。

1.2 供试土壤制备

本研究设置外源添加 Pb 以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的形式,污染水平为 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 对应土壤环境质量三级标准 (GB 15618—1995)。将原土按比例添加重金属,放置陈化 90 d 后 (经预备试验证明 90 d 后污染土壤内重金属老化趋于稳定,水溶态 Pb 比例 <3%) 自然风干,过 2 mm 筛后保存。

1.3 土壤团聚体分级

土壤团聚体颗粒分级依据 Stemmer 等^[10]的方法,按照美国土壤颗粒分类制分为 5 级:粗砂组 (2~0.5 mm)、中砂组 (0.5~0.25 mm)、细砂组 (0.25~0.05 mm)、粉粒组 (0.05~0.002 mm)、黏粒组 (<0.002 mm)。土壤样品首先经超声波 (19 kHz, 100 W 功率,强度 $30 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 于去离子水中充分分散,用尼龙筛通过湿筛法分离出 3 种砂粒组分,继而用虹吸-沉降法,通过 Stokes 定律计算沉降时间,分离粉粒与黏粒。将制得的各粒级样品用冷冻干燥仪 (Alphai-4LD-plus, 德国 Chist 公司) 冻干后储备备用。22 种供试土壤团聚体组分粒径分布见表 2。

1.4 土壤及不同粒级团聚体组分中 Pb 测定

土壤与不同粒级团聚体经消解 (GB/T 17141—1997) 后,石墨炉原子吸收分光光度法 (A220Z 火焰-石墨炉自动切换原子吸光分光光度计, 美国 Varian 公司) 测定铅含量。

1.5 盆栽实验

盆栽实验装置为花盆 (上缘直径为 35 cm, 底面直径为 27 cm, 高为 30 cm)。每盆装有 4 kg 已制备的风干供试土壤并拌入底肥, 其使用量为尿素 $0.15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $0.05 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 K_2SO_4 $0.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。将底肥与土壤混匀后, 取 15 颗饱满的苋菜和空心菜 (品种分别为花红苋菜和大叶空心菜, 购于天津市农科院) 的菜籽直接播种在花盆 5~10 cm 处, 浇水, 生长 1 周后间苗, 选择健壮、长势均匀的苗, 每盆留苗 5~7 株 (根据叶菜的大小)。蔬菜生长期间保持土壤水分为 75% 田间持水量, 定期添加去离子水。生长期为 45~50 d, 蔬菜长至可食用时即剪取地上可食用部分, 先用自来水冲洗干净, 然后用去离子水冲洗 3 遍, 用滤纸吸去表面水分后, 称取鲜重。鲜样在 105°C 杀青 20 min, 然

表 2 供试土壤团聚体各粒级组分分布($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 2 Distribution of soil aggregates fractions separated from tested soil samples($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土样编号	地区 District	类型 Soil type	2~0.5 mm	0.5~0.25 mm	0.25~0.05 mm	0.05~0.002 mm	< 0.002 mm
S1	重庆北碚	紫色土	91.5	85.9	68.6	601.3	152.7
S2	广西南宁	赤红壤	74.3	82.7	99.1	352	391.9
S3	贵州贵阳	黄壤	107.8	71.7	88.0	462.9	269.5
S4	江西鹰潭	红壤	100.5	152.2	81.1	242.9	423.3
S5	辽宁沈阳	棕壤	154.3	133.2	76.4	336.2	299.9
S6	湖南祁阳	水稻土	156.6	75.4	75.7	520.3	172.1
S7	吉林公主岭	黑土	28.7	173.5	196.6	376.2	225.0
S8	江苏南京	黄棕壤	27	128.6	137.4	608.7	98.3
S9	西藏拉萨	草毡土	75.3	312	248.9	274.3	89.5
S10	海南儋州	砖红壤	158.8	85.1	110.6	253.1	392.4
S11	福建福州	黄壤	50.4	105.5	122.5	320.5	401.1
S12	吉林公主岭	黑钙土	57.4	180.1	142.5	301.4	318.7
S13	广西刁江	红壤	78.3	119.6	110.4	333.1	358.6
S14	吉林公主岭	暗棕壤	110.4	194.8	143.6	461.6	89.5
S15	天津宝坻	潮土	169.1	116.5	74.1	481.1	159.2
S16	吉林双辽	盐碱土	261.3	120.1	159.6	298.0	161.0
S17	河北石家庄	褐土	221.1	176.7	157.8	275.6	168.8
S18	江苏苏州	黄泥土	117.9	141.2	136.4	347.1	257.4
S19	甘肃兰州	灰钙土	223.7	180.3	320.1	192.3	83.6
S20	内蒙古呼和浩特	栗钙土	56.5	207.5	163.8	472.0	100.2
S21	新疆乌鲁木齐	棕漠土	294.5	131.8	180.9	292.7	100.1
S22	陕西西安	黄绵土	71.9	155.9	116.3	534.2	121.6

后再 70 ℃烘干至恒重(一般要 2~4 d),记录干重,将植株烘干后进行粉碎过 60 目筛,然后装入纸袋中储于干燥器内。采用国标 GB 5009.12—2010 方法测定 Pb 含量。

1.6 统计分析

土壤团聚体不同粒级中 Pb 含量与植物 Pb 含量之间的相关性分析、逐步回归分析及制图采用 Origin 8.6 SR2 软件(美国 Origin 公司)。

2 结果与讨论

2.1 不同土壤团聚体粒级组分 Pb 的分布

考虑到使用沉降法测定不同粒径土壤团聚体分布时,可能会有水溶态 Pb 损失,采用加权平均的方法,计算各粒级土壤团聚体中 Pb 的含量之和相对于土壤全量 Pb 的回收率。结果表明,各级土壤团聚体中 Pb 约占全量 Pb 的 86.3%~94.6%(限于篇幅,质控数据未列出),这表明:(1)进入土壤中 Pb 主要富集在土壤团聚体中,各级团聚体是外源 Pb 进入土壤后的主要富集地;(2)由于在盆栽实验前已将加入外源 Pb 的供试土壤充分老化,水溶态 Pb 在土壤中比例很低(<

3%),在沉降法进行土壤团聚体分级中 Pb 的损失很少。供试土壤不同团聚体粒级中 Pb 含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)见图 1,各粒级团聚体 Pb 的富集系数见表 3。

从图 1 可以看出,Pb 在土壤不同粒级组分中的分布并不均匀,粒径对于 Pb 在土壤中的分布有显著影响。各粒级 Pb 含量为 71.3~2 245.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,根据各粒级组分分布,可计算出 2~0.5 mm 粒级 Pb 含量占全量的比例为 1.21%~28.96%,0.5~0.25 mm 粒级 Pb 所占比例为 1.98%~22.15%,0.25~0.05 mm 粒级 Pb 所占比例为 3.29%~38.41%,0.05~0.002 mm 粒级 Pb 所占比例为 4.94%~68.17%,< 0.002 mm 粒级 Pb 所占比例为 2.30%~56.50%(表 3)。

Pb 在红壤等 14 种供试土壤中分布随着组分粒径的减少大致呈递增趋势(紫色土、赤红壤、贵州黄壤、江西红壤、黑土、砖红壤、福建黄壤、黑钙土、广西红壤、暗棕壤、黄泥土、灰钙土、栗钙土、棕漠土),表明 Pb 容易富集于土壤细粒级或土壤胶体中,这与章明奎等^[11]研究结果一致。颗粒态水迁移和气迁移是重金属土壤环境迁移的重要途径,分别与水系搬运和劳动者身体接触有密切的关系^[12],而 Pb 对生物的毒性较

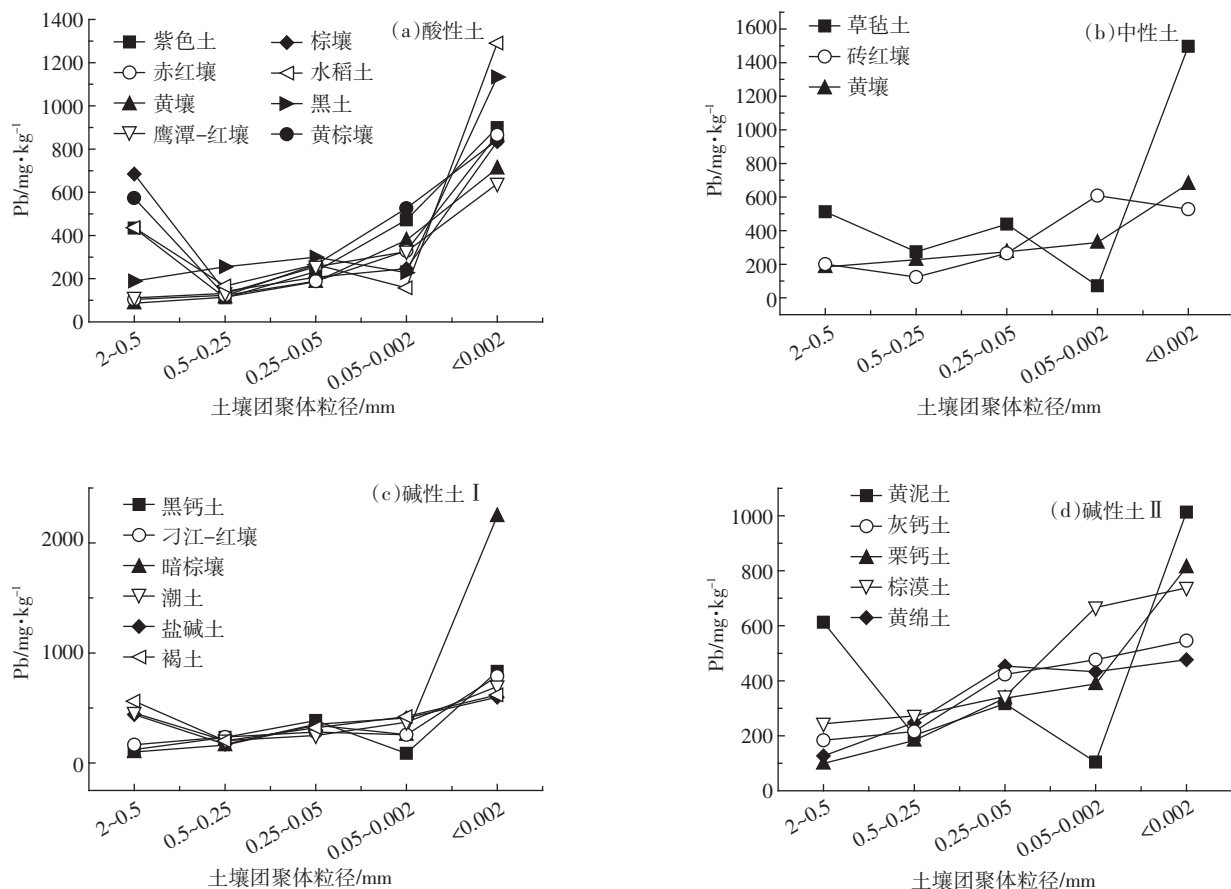


图1 供试土壤不同团聚体粒级 Pb 的分布

Figure 1 Pb distribution of tested soil aggregates by particle size

大,其细粒级团聚体颗粒组中的富集大大增加了重金属在污染土壤中的颗粒态水迁移和粉尘迁移的可能性,这将给生物和人体健康带来更大的潜在风险。

从富集系数来看,黏粒组的团聚体为1.22~3.87,普遍呈现Pb富集的现象,这可能与土壤细颗粒中具有较高黏粒矿物、铁锰氧化物含量以及较大的比表面积等特性有关。随着土壤粒径的减少,粒级组分中铁铝氧化物含量增加,主要原因为原生矿物必须经过化学分解和破坏,铁和铝元素才能释放,从而形成各种水化程度不等的氧化物,因此铁铝氧化物主要集中在风化程度更高的细颗粒中。铁铝氧化物对Pb具有较强的吸附能力,含有的铁铝氧化物越多,其对Pb的吸附能力越大^[7,13]。另一方面,土壤颗粒的比表面积越大,与Pb的接触面积越大,吸附能力就越强,由于土壤细颗粒具有更大的表面积和更多的吸附点位,土壤粒级组分中Pb含量随粒径的减小而增加。张良运研究结果表明^[14],重金属污染可能会降低较大土壤颗粒形成的机会,引起土壤细颗粒团聚体的比例升高,从

而提高重金属在粉粒和黏粒组分团聚体中的分布。这将可能进一步增加污染土壤重金属的水迁移和大气颗粒物迁移的风险机率。较粗颗粒中含有大量石英等岩石结构物质,属于原生矿物,具有非膨胀性和不可塑性,重金属难以赋存,因此较粗颗粒对Pb的富集能力远低于细颗粒。这在本研究中也得到了印证,在2~0.5 mm粒级的团聚体中,这14种土壤的Pb富集系数皆小于1,随着土壤粒径的减小,Pb的富集系数呈上升趋势(表3)。

在另外的8种土壤(潮土、褐土、棕壤、盐碱土、黄绵土、水稻土、草毡土、黄棕壤)中,Pb在不同粒级团聚体中分布呈现双峰分布趋势,粗砂组(2~0.5 mm)中Pb含量的富集系数均超过1。Qian等^[15]的研究也发现Pb在某些土壤的粗砂组分中高富集的现象,他认为原因可能是在这些土壤的砂粒组分中含有对重金属固持能力较强的粗矿物或重矿物。李恋卿等^[16]的研究同样表明,在太湖地区水稻土中,Pb主要集中在>0.25 mm粗颗粒和<0.002 mm细颗粒中,在土壤颗粒间极

表 3 供试土壤各粒级团聚体 Pb 富集系数及占全量的比例

Table 3 Enrichment indexes and concentration proportions of Pb in different particle-size fractions of soil aggregates from tested soils

土壤 Soil	2~0.5 mm		0.5~0.25 mm		0.25~0.05 mm		0.05~0.002 mm		< 0.002 mm	
	富集系数	占全量比例	富集系数	占全量比例	富集系数	占全量比例	富集系数	占全量比例	富集系数	占全量比例
S1	0.89	8.14	0.23	1.98	0.48	3.29	0.97	58.33	1.85	14.50
S2	0.21	1.56	0.25	2.07	0.38	3.77	0.67	23.58	1.76	57.51
S3	0.22	2.37	0.29	2.08	0.47	4.14	0.94	43.51	1.77	40.37
S4	0.28	2.81	0.33	5.02	0.63	5.11	0.81	19.67	1.59	56.50
S5	1.45	22.37	0.3	4.00	0.44	3.36	0.52	17.48	1.76	47.39
S6	1.08	16.91	0.41	3.09	0.66	5.00	0.39	20.29	3.19	45.27
S7	0.42	1.21	0.57	9.89	0.67	13.17	0.51	19.19	2.52	45.75
S8	1.22	3.29	0.26	3.34	0.56	7.69	1.12	68.17	1.79	10.41
S9	1.33	10.01	0.71	22.15	1.13	28.13	0.18	4.94	3.87	19.83
S10	0.46	7.30	0.29	2.47	0.61	6.75	1.41	35.69	1.22	37.71
S11	0.41	2.07	0.51	5.38	0.62	7.60	0.74	23.72	1.53	51.77
S12	0.31	1.78	0.59	10.63	0.98	13.97	0.22	6.63	2.10	54.56
S13	0.38	2.98	0.54	6.46	0.64	7.07	0.58	19.32	1.79	49.61
S14	0.24	2.65	0.39	7.60	0.83	11.92	0.63	29.08	5.45	36.92
S15	1.11	18.77	0.50	5.83	0.61	4.52	0.91	43.78	1.70	16.70
S16	1.07	27.96	0.42	5.04	0.86	13.73	1.00	29.80	1.46	9.65
S17	1.31	28.96	0.47	8.30	0.74	11.68	0.98	27.01	1.44	14.23
S18	1.39	16.39	0.46	6.50	0.72	9.82	0.24	8.33	2.3	44.81
S19	0.52	11.63	0.61	11.00	1.20	38.41	1.35	25.96	1.55	2.30
S20	0.27	1.53	0.50	10.38	0.93	15.23	1.07	50.50	2.24	9.24
S21	0.56	16.49	0.62	8.17	0.78	14.11	1.52	44.49	1.68	9.70
S22	0.33	2.37	0.64	9.98	1.16	13.49	1.11	59.30	1.22	6.39

注:富集系数=该粒级中 Pb 含量(mg·kg⁻¹)/土壤全量 Pb(mg·kg⁻¹);占全量比例=该粒级中 Pb 含量(mg·kg⁻¹)×该粒级含量(g·kg⁻¹)/1000/土壤全量 Pb(mg·kg⁻¹)×100%

易发生迁移,可能通过有机碳及其他物质的复合作用而富集在团聚后的粗颗粒中。粗颗粒中 Pb 的富集还可能与颗粒态有机质有关,一些研究证实某些土壤较粗的团聚体内颗粒态有机质比细团聚体多^[17-19]。土壤颗粒态有机质(POM)是指粒径大于 0.05 mm 的土壤有机物质,是动植物残体向土壤腐殖质转化的活性中间产物和一类腐殖化程度较低、但活性较高的有机碳库,在土壤碳、氮、硫循环中有着重要的作用。POM 结构中存在大量的羧基、羟基、酚羟基等多种功能团,其具有吸持重金属的作用^[20]。王丽平等^[21]认为 POM 中重金属富集过程有几种可能:一是生长在污染土壤中的植物吸收了大量的重金属,当这些植物死亡进入土壤后,将会造成土壤中半分解的植物残体(即 POM 的一种形式)含有较高含量水平的重金属;另一种情况是植物残体进入土壤后的分解过程中,通过吸附和络合作用固持土壤中的重金属,从而使土壤其他组分中的重金属迁移至 POM 组分中。

2.2 不同团聚体粒级组分 Pb 富集系数的影响因子

土壤不同粒级团聚体组分 Pb 富集系数与供试土壤各理化性质之间相关分析结果见表 4。可以看出,2~0.5 mm 粗砂组团聚体 Pb 的富集系数与各性质间的相关性均未达到显著性水平,0.5~0.25 mm 中砂组团聚体与 pH、OM 和 CEC 的相关性在 5%显著性水平

表 4 土壤不同粒级组分中 Pb 富集系数与土壤性质之间的相关性分析

Table 4 Correlation analysis between enrichment index of Pb and soil properties

粒级 Particle fractions	pH	OM	CEC	Fed	Feo
2~0.5 mm	0.036	0.121	0.072	-0.174	0.010
0.5~0.25 mm	0.667**	0.432*	0.480*	-0.455*	-0.111
0.25~0.05 mm	0.686***	0.279	0.324	-0.463*	-0.125
0.05~0.002 mm	0.222	-0.599**	-0.627**	0.157	-0.679**
< 0.002 mm	0.012	0.550**	0.420	0.043	0.719***

注:***表示 P<0.001,**表示 P<0.01,*表示 P<0.05。下表同。

以上,与游离氧化铁呈负相关关系($P < 0.05$)。0.25~0.05 mm 细砂组团聚体与 pH 呈正相关($P < 0.001$),与游离氧化铁为负相关($P < 0.05$)。0.05~0.002 mm 粉粒组团聚体与 OM、CEC 和活性氧化铁均为负相关(5%显著性水平以上)。<0.002 mm 黏粒组团聚体与 OM 和 Feo 为正相关($P < 0.05$)。

从相关性分析的结果可以看出,pH 对中砂和细砂组分的土壤团聚体内 Pb 的富集能力有显著性影响,OM 对中砂和黏粒组团聚体 Pb 的富集、CEC 对中砂组团聚体 Pb 富集均存在显著性作用。pH 是土壤化学性质的综合反映,土壤 pH 较高,则土壤中粘土矿物、水合氧化物及有机质表面的负电荷较多,对 Pb^{2+} 的吸附能力也随之提高。高 pH 值还有利于金属羟基复合物增加,降低了离子的平均电荷,有利于土壤团聚体对 Pb^{2+} 的专性吸附。另外, OH^- 的增加也削弱了 H^+ 对交换位点的竞争,提高了土壤有机质-重金属络合物的稳定性,同样会提高土壤对 Pb^{2+} 的吸附能力^[22]。土壤有机质中的腐殖质大部分以有机颗粒或以有机膜被覆的形式与土壤中的粘土矿物、氧化物等无机颗粒相结合形成有机胶体和有机-无机复合胶体,由此增加了土壤的表面积和表面活性,使得土壤的吸附能力随有机质的增加而增加。由于土壤腐殖质属于一类高分子有机化合物,含有多种含氧功能团,如羧基、酚羟基和醇羟基等,容易和重金属元素发生络合或螯合反应,都有利于提高对 Pb 的富集能力,形成有机质结合态重金属^[22-23]。CEC 反映了土壤胶体的负电荷量,CEC 越高则负电荷量越高,通过静电吸附固持在土壤团聚体表面的 Pb^{2+} 也越多^[24]。

此外,研究表明活性氧化铁是黏粒组团聚体中 Pb 富集过程中的关键影响因素之一。氧化铁是黏粒组团聚体中的活性部分,而活性氧化铁具有无定形或微晶形结构,核心区域以八面体为主,表面存在大量四面体机构单元,这种表面的未饱和状态加上结晶度差、比表面积大的特点,将增加对重金属离子的固持能力^[25]。因此,活性氧化铁在 Pb 黏粒组团聚体内富集过程中发挥着重要作用。

2.3 不同粒级团聚体 Pb 含量与叶菜类蔬菜 Pb 吸收之间的关系

两种叶菜收获后测定植株 Pb 含量见表 5。苋菜中 Pb 含量为 0.399~5.092 $mg \cdot kg^{-1}$ 鲜重,空心菜中含量为 0.243~2.679 $mg \cdot kg^{-1}$ 鲜重。根据我国食品卫生标准(GB 2762—2005),叶菜类蔬菜中 Pb 限量值为 0.3 $mg \cdot kg^{-1}$ 鲜重,从表 4 可以看出,土壤中 Pb 含量达到

表 5 供试土壤种植叶菜 Pb 含量($mg \cdot kg^{-1}$ 鲜重)

Table 5 Mean lead concentrations of leafy vegetables grown on tested soils

土样 编号	类型 Soil type	苋菜 <i>Amaranthus mangostanus</i> L.	空心菜 <i>Ipomoea aquatica</i> Forsk
S1	潮土	5.092 ± 0.132	2.413 ± 0.152
S2	红壤	4.738 ± 0.298	2.558 ± 0.189
S3	褐土	3.744 ± 0.112	2.679 ± 0.206
S4	红壤	3.651 ± 0.252	1.841 ± 0.087
S5	棕壤	5.420 ± 0.228	2.165 ± 0.126
S6	灰钙土	3.527 ± 0.130	2.229 ± 0.081
S7	盐碱土	1.898 ± 0.123	1.070 ± 0.049
S8	棕漠土	3.535 ± 0.233	1.674 ± 0.075
S9	黑土	0.399 ± 0.024	0.243 ± 0.011
S10	暗棕壤	3.004 ± 0.165	2.189 ± 0.164
S11	黑钙土	3.538 ± 0.205	1.243 ± 0.062
S12	黄壤	2.233 ± 0.107	0.818 ± 0.063
S13	黄绵土	1.909 ± 0.094	1.428 ± 0.051
S14	黄泥土	2.592 ± 0.176	1.517 ± 0.080
S15	紫色土	3.421 ± 0.079	1.526 ± 0.047
S16	水稻土	3.738 ± 0.262	1.928 ± 0.081
S17	草毡土	4.285 ± 0.193	1.933 ± 0.137
S18	砖红壤	1.609 ± 0.039	0.891 ± 0.070
S19	黄壤	2.217 ± 0.086	0.939 ± 0.049
S20	黄棕壤	2.293 ± 0.078	1.576 ± 0.047
S21	赤红壤	2.759 ± 0.086	1.283 ± 0.172
S22	栗钙土	2.232 ± 0.098	1.112 ± 0.038

3 级标准后,苋菜和空心菜 Pb 含量普遍超标,最高值分别达到了限量值的 17 倍和 9 倍,这说明苋菜和空心菜是富集能力极强的叶菜,不适于种植在受重金属污染的土壤上。

将叶菜中吸收的 Pb 含量与土壤不同粒级 Pb 含量进行相关性分析,结果见表 6。可以看出,粉粒级中的 Pb 含量与两种叶菜 Pb 含量之间达到了显著正相

表 6 土壤不同粒级组分中 Pb 含量与叶菜吸收 Pb 之间的相关性
Table 6 Correlation coefficients(r) between contents of total lead or Pb by different soil particle size and concentrations of lead in plants($n = 22$)

粒级 Particle fractions	苋菜 <i>Amaranthus mangostanus</i> L.	空心菜 <i>Ipomoea aquatica</i> Forsk
2~0.5 mm	0.220	-0.006
0.5~0.25 mm	-0.708***	-0.839***
0.25~0.05 mm	-0.717***	-0.795***
0.05~0.002 mm	0.557**	0.521*
< 0.002 mm	-0.274	-0.188
土壤	0.342	0.361

关($P<0.05$),粉粒中 Pb 含量与叶菜铅吸收密切相关。王芳等^[26]研究表明,粉粒级团聚体对重金属的吸附能力明显较砂粒级和粉粒级弱,解吸性却明显增强。因此,污染土壤中粉粒组团聚体的增多及重金属元素在这些团聚体中含量的升高,可能会加剧重金属在土壤中的迁移性,增大被植株吸收的风险。

3 结论

Pb 在土壤不同粒级组分中的分布并不均匀,粒径对于 Pb 在土壤中的分布有显著影响。Pb 在红壤等 14 种土壤不同粒级团聚体中的分布大致随着组分粒径的减小而呈递增趋势,黏粒组的团聚体普遍呈现 Pb 富集的现象。在潮土等 8 种土壤中,Pb 在不同粒级团聚体中呈现双峰分布,除黏粒组团聚体 Pb 出现富集以外,粗砂组团聚体也有 Pb 富集的现象。pH、有机质、阳离子交换量和活性氧化铁对不同粒级团聚体中 Pb 的富集系数有显著影响。粉粒组团聚体中 Pb 的含量与叶菜类蔬菜 Pb 的吸收显著相关。

参考文献:

- [1] 马往校,周乐,段敏,等.西安市蔬菜中重金属污染状况分析[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2003,31(6):178-180.
Ma W S, Zhou L, Duan M, et al. Analysis of heavy metal pollution in vegetables in Xi'an City[J]. *Journal of Northwest Sci-tech University of Agriculture and Forestry: Natural Science Edition*, 2003, 31(6):178-180.
- [2] 王丽凤,白俊贵.沈阳市蔬菜污染调查及防治途径研究[J].农业环境保护,1994,13(2):84-88.
Wang L F, Bai J G. The investigation of the pollutants in vegetables and the proposed control method in Shenyang City[J]. *Agro-environment Protection*, 1994, 13(2):84-88.
- [3] 陈涛,施加春,刘杏梅,等.杭州市城乡结合带蔬菜地土壤铅铜含量的时空变异研究[J].土壤学报,2008,45(4):608-615.
Chen T, Shi J C, Liu X M, et al. Spatial-temporal variability of lead and copper contents in vegetable soil in the peri-urban area of Hangzhou City[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(4):608-615.
- [4] 黄勇,郭庆荣,任海,等.珠江三角洲典型地区蔬菜重金属污染现状研究:以中山市和东莞市为例[J].生态环境,2005,14(4):559-561.
Huang Y, Guo Q R, Ren H, et al. Investigation of heavy metal pollution in vegetables in the Pearl River delta: A case study of Zhongshan and Dongguan[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(4):559-561.
- [5] Ducaroir J, Lamy I. Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment[J]. *Analyst*, 1995, 120(3):741-745.
- [6] Acosta J A, Cano A F, Arocena J M, et al. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain)[J]. *Geoderma*, 2009, 149(1-2):101-109.
- [7] Ljung K, Selinus O, Otabbong E, et al. Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(9):1613-1624.
- [8] Hu S P, Chen X C, Shi J Y, et al. Particle-facilitated lead and arsenic transport in abandoned mine sites soil influenced by simulated acid rain[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(11):2091-2097.
- [9] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业出版社,1999.
Lu R K. Analytical methods for soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science Press, 1999.
- [10] Stemmer M, Gerzabek M H, Kandeler E. Organic matter and enzyme activity in particle-size fractions of soils obtained after low-energy sonication[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1998, 30(1):9-17.
- [11] 章明奎.矿质土壤不同粒径颗粒中有机碳,养分和重金属状况[J].土壤学报,2006,43(4):584-591.
Zhang M K. Distribution of organic carbon, nutrients and heavy metals in different size fractions in sandy soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(4):584-591.
- [12] 潘根兴,Chang A C, Page A L.土壤-作物污染物迁移分配与食品安全的评价模型及其应用[J].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 [M]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(7):854-858.
- [13] 章海波,骆永明.水稻土和潮土中铁锰氧化物形态与稀土元素地球化学特征之间的关系研究[J].土壤学报,2010,47(4):639-645.
Zhang H B, Luo Y M. Relationship between geochemical characteristics of rare earth elements and speciation of iron/manganese oxides in paddy soil and chao soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(4):639-645.
- [14] 张良运,李恋卿,潘根兴,等.重金属污染可能改变稻田土壤团聚体组成及其重金属分配[J].应用生态学报,2009,20(11):2806-2812.
Zhang L Y, Li L Q, Pan G X, et al. Effects of heavy metals pollution on paddy soil aggregates composition and heavy metals distribution[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(11):2806-2812.
- [15] Qian J, Shan X, Wang Z, 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.
- [16] 李恋卿,潘根兴,张平究,等.太湖地区水稻土颗粒中重金属元素的分布及其对环境变化的响应[J].环境科学学报,2001,21(5):607-612.
Li L Q, Pan G X, Zhang P J, et al. Distribution of heavy metals in particle size fractions of major paddy soils in the Tai Lake region, China and the response to soil environmental change[M]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(5):607-612.
- [17] 王阳,章明奎.不同类型林地土壤颗粒态有机碳和黑碳的分布特征[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2011,37(2):193-202.
Wang Y, Zhang M K. Distribution characters of particulate organic carbon and black carbon in soils under different forestry vegetation[J]. *Journal of Zhejiang University (Agri & Life Sci)*, 2011, 37(2):193-

- 202.
- [18] 张世熔, 邓良基. 耕层土壤颗粒表面的分形维数及其与主要土壤特性的关系[J]. 土壤学报, 2002, 39(2): 221–226.
- Zhang S R, Deng L J. Fractal dimensions of particle surface in the plowed layers and their relationships with main soil properties[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(2): 221–226.
- [19] 王清奎, 汪思龙, 冯宗炜, 等. 土壤活性有机质及其与土壤质量的关系[J]. 生态学报, 2005, 25(3): 513–519.
- Wang Q K, Wang S L, Feng Z W, et al. Active soil organic matter and its relationship with soil quality[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(3): 513–519.
- [20] Franzluebbers A J, Arshad M A. Particulate organic carbon content and potential mineralization as affected by tillage and texture[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, 61(5): 1382–1386.
- [21] 王丽平, 郑顺安, 章明奎. 土壤颗粒态有机质中铜和铅的结合特征[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2008, 33(6): 667–670.
- Wang L P, Zheng S A, Zhang M K. Binding characteristics of copper and lead in soil particulate organic matter[J]. *Journal of Zhejiang University (Agri & Life Sci)*, 2008, 33(6): 667–670.
- [22] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 土壤 pH、有机质和含水氧化物对镉、铅竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 510–515.
- Lin D S, Xu Y M, Sun G H, et al. Effects of pH, organic matter and hydrous oxides on competitive adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} by soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 510–515.
- [23] Yang J Y, Yang X E, He Z L, et al. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(1): 9–15.
- [24] 谢 丹, 徐仁扣, 卞永荣, 等. 不同体系中不同土壤对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 吸附能力的比较[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 899–904.
- Xie D, Xu R K, Bian Y R, et al. Adsorption ability for $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ among different soils under different systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(5): 899–904.
- [25] Okazaki M, Takamido K, Yamane I. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crystallinities[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1986, 32(4): 523–533.
- [26] 王 芳, 李恋卿, 潘根兴. 黄泥土不同粒径微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附与解吸研究[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 590–593.
- Wang F, Li L Q, Pan G X. Sorption and desorption of Cd^{2+} by size fractions of micro-aggregates from a paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(3): 590–593.