

doi: 10.11720/wtyht.2014.6.01

周国华.土壤重金属生物有效性研究进展[J].物探与化探,2014,38(6):1097-1106.http://doi.org/10.11720/wtyht.2014.6.01

Zhou G H.Recent progress in the study of heavy metal bioavailability in soil[J].Geophysical and Geochemical Exploration,2014,38(6):1097-1106.http://doi.org/10.11720/wtyht.2014.6.01

土壤重金属生物有效性研究进展

周 国 华

(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)

摘要:土壤重金属污染具有巨大环境风险。笔者围绕土壤重金属元素生物有效性(可给性)概念、元素形态与有效性影响因素、有效态(可给态)实验技术,综述了国内外研究现状。土壤金属元素形态和生物有效性取决于其地球化学行为、元素成因来源、土壤理化条件(pH 值、有机质、粘土矿物与化学活性矿物、土壤粒级组成等)以及植物根际效应等。选择性单步提取和连续提取是检测土壤元素形态、有效态的有效和可行方法。针对手一口是土壤铅等污染物在儿童群体暴露的重要途径,发展了生物可给态体外试验方法。土壤污染物生物有效性和可给性已成为土壤污染风险评价的重要指标参数,实验成果也为土壤污染修复提供了重要依据。

关键词:土壤重金属;生物有效性(可给性);选择性提取;体外试验方法;元素地球化学行为

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2014)06-1097-10

土壤重金属污染已引起人们的广泛关注。以铅元素为例,早在古罗马时代就用铅制作水管,其后广泛用于陶瓷釉、油漆、铅电池、汽油添加剂、杀虫剂、枪弹等,加上采矿、冶炼、污泥农用、燃煤排放等,土壤铅活动性较弱,滞留时间达 150~5 000 年^[1],长期的积聚导致土壤铅污染十分严重。

土壤是陆地生态系统的重要组成部分。土壤重金属元素通过土壤—植物系统迁移至植物体,不仅影响植物对营养元素的吸收和运移,干扰新陈代谢,影响植物生长和繁殖,而且经由食物链影响动物和人体健康。例如,居住地表层土壤中的铅对人群,特别是儿童健康构成严重威胁,经由手—口途径摄入人体,可导致人体生理、生物化学、行为功能的紊乱,长期低剂量铅暴露将干扰亚铁血红素合成和中枢神经系统,影响儿童智力发育、骨骼生长,对泌尿系统和生殖系统造成危害。

土壤重金属总量虽能反映土壤重金属富集程度,但重金属生物可利用性、生物毒性更大程度上取决于形态分布——生物有效量。现有土壤环境质量标准多以土壤元素总量为指标,假设土壤重金属具有 100%的生物有效性。显然,基于元素总量的评价结果过于保守,会导致不必要的污染土壤治理修

复工作。大量研究证明,土壤重金属总量与其生物有效量、生物效应间关系错综复杂。由于形态组成不同,等量重金属所表现出的环境生物效应差异很大,采用总量很难科学评价土壤铅污染水平,因此,生物有效量逐渐成为土壤污染评价与风险预测的重要依据。

长期以来,围绕土壤重金属来源、迁移转化机理、生物有效态及其浸提方法,土壤酸碱度、有机质、粒度等理化性质对元素有效性的影响,土壤—生物系统中重金属迁移累积规律及影响因素等进行了大量研究。笔者总结了影响土壤金属元素存在形态及其有效性的基本原理,介绍了近年来土壤金属元素,尤其是铅的生物有效态实验技术和应用实例,为土壤重金属污染生态风险评价、污染土壤治理修复提供基础依据和可供借鉴的技术方法。

1 土壤元素生物有效性概念

土壤元素生物有效态(bioavailable fraction)通常指土壤中生物可吸收的元素形态。土壤元素生物有效性(bioavailability)是指实验测得的土壤元素生物有效态量与总量的比值。以化学提取法为例,土壤元素生物有效性表征公式为:生物有效性(%)=

土壤元素化学提取量/土壤元素总量 $\times 100$ 。土壤污染物可经呼吸、口腔摄入、皮肤吸收等途径进入人体。土壤—作物、土壤—水、土壤—动物或人体系统中元素迁移富集是土壤重金属污染风险评价与预测的研究重点。土壤金属元素生物有效性不仅与元素地球化学行为有关,而且受土壤酸碱性、阳离子交换量、氧化还原电位、有机质含量、质地、粘土矿物组成、其他元素浓度以及吸附和解吸作用的控制。生物对元素的吸收还与生物种类有关。只有综合考虑土壤元素活化迁移行为、生物毒性、生物可利用性,才能客观评价土壤元素污染程度。例如,与重金属镉较易迁移进入作物不同,土壤铅活动迁移能力很弱,作物可食部分及水体中铅浓度一般较低,污染土壤铅浓度常远高于食物和饮水,土壤摄入成为人体铅暴露的重要途径^[2]。因而,土壤铅污染评价除了考虑土壤—作物、土壤—水体系外,更应注重口—手摄入途径,由此提出了土壤铅生物可给性概念。生物可给性(bioaccessibility)是指从土壤中解吸出来,能溶于胃液,并能被人体吸收进入血液循环系统的潜在毒物组分占总量的比例,即土壤中直接进入人体消化系统并可被人体胃肠道溶解吸收的元素量占总量的比例^[3-5]。

现今对金属元素生物有效性和可给性的定义比较混乱,界线不清^[6]。医学和药学领域对药物生物有效性的定义是指一次用药剂量到达循环系统的药物原成分的比例,静脉给药的有效性为100%^[7]。有人认为土壤金属元素生物有效态是指在一定生理条件下经解吸活化,并迁移进入血液循环系统的那部分元素^[3-4],即被生命体吸收、迁移至毒性作用部位的潜在有毒物质量。由于土壤元素生物有效性概念的复杂性,美国土壤沉积物中污染物生物有效性委员会(NRC)^[8]倾向于采用“生物有效性过程”概念,包括环境污染物溶解、迁移以及有机生命体吸收的机理,是与土壤沉积物有关的,决定植物和动物化学物质暴露的各种物理、化学和生物的相互作用。广义地讲,生物有效性过程描述了一种化学物质作用于生物界的能力。

常以化学提取法、植物吸收试验、微生物和酶活性试验及同位素稀释法^[9-10]等多种方法研究土壤铅等重金属的生物有效态,以生物吸收量验证实验获得的生物有效量的科学性。活体生物实验以及体外试验是研究土壤铅生物可给性的主要方法。

2 土壤地球化学作用与元素有效性

从固定吸附状态中活化溶出是决定土壤金属元

素生态环境效应的关键,直接关系到元素对土壤微生物的影响,以及在土壤—水、动植物、人体间的迁移循环。元素行为、赋存形态及其分配取决于土壤多相体系中离子与土壤组分间的复杂反应^[11],即土壤酸碱性(pH)、氧化还原电位、有机质、粘土矿物组成等控制下的溶解、络合、扩散、迁移、吸附、吸收、沉淀、挥发等作用。其中,粘土矿物和氧化物表面的专属吸附和离子交换作用^[12],碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐沉淀物的形成,与土壤有机质或无机组分形成复合体^[13]等等,对金属元素生物有效性都有重要影响。例如,当土壤溶液中阴、阳离子浓度超出其溶解度时,铅磷酸盐($Pb_5(PO_4)_3Cl$)的沉淀、铁锰氢氧化物对铅的专属吸附、碳酸盐缓冲作用对铅吸附的影响(高浓度碳酸盐导致铅的沉淀)等,这些作用都将导致土壤铅生物有效性较低。

研究认为,吸附和解吸过程对土壤金属元素活性起到关键作用,控制了土壤金属元素的生物有效性及其向地下水的淋滤^[14]。解吸作用是指在酸性、氧化还原、植物根系分泌物作用下吸附态离子的释放过程。土壤对金属元素的吸附机理主要为:
 ①阴阳离子交换作用,即在静电作用下离子被吸引到带有相反电荷的有机或无机物表面,这种弱吸附的易交换组分也称为非专属吸附组分,在K、Ca、Mg、 NH_4^+ 等离子置换作用下可释放。
 ②专属性吸附,即金属阳离子与配位体以共价键结合。这种方式结合的金属阳离子不易被K、Ca等阳离子置换,需以 H^+ 离子或“软”阳离子($Pb(I)$ 、 $Cu(I)$ 等)将其从有机或无机结合位上置换出来。专属性吸附与pH和吸附离子的水合作用有关。研究表明,中国两种典型水稻土对Pb的吸附能力明显大于Cd,pH影响下Cd、Pb解吸模式呈“S”型。反应平衡常数 K 值决定了不同离子的吸附行为: $M^{2+} + H_2O = MOH^+ + H^+$ 。专属性吸附性随着 K 值的降低而增加^[15]。
 ③共沉淀作用,即金属离子与铁、铝、锰氧化物及碳酸钙等无机化合物形成共沉淀产物。
 ④难溶性表面沉积物,即难溶性碳酸盐、硫化物、磷酸盐、氢氧化物等^[16]。一些含铅矿物的溶解度极低,如砷铅矿(溶解度为 $10^{-35.4}$)、方铅矿(溶解度为 $10^{-27.5}$)、铅矾(溶解度为 $10^{-7.7}$)^[17-18];
 ⑤与固相有机配位体的复合作用,形成不溶性复合物。由此可见,除了元素自身的地球化学特性、存在形态及其浓度外,影响土壤金属元素吸附和解吸的主要因素有:粘土矿物,铁、铝、锰氧化物,游离碳酸根离子,有机质等土壤组成;土壤酸碱度、氧化还原条件、温度、离子强度、竞争性金属离子浓度等土壤理化条件^[12,19-21]。

土壤铅多以阳离子形式被粘土矿物、氧化物、有机质吸附,或以铅氧化物、硫化物、铅盐等形态存在,溶解性很低。尽管一些地区土壤铅含量很高,但活动态和溶解态铅占总量的比例通常低于1%^[22]。随着土壤环境条件的变化,土壤铅存在形态及其生物有效性也随之变化。除了土壤理化条件外,植物根系分泌的有机酸对元素有效性的影响、不同植物基因类型的吸收差异性也是研究时注意考虑的因素。

研究表明,土壤对微量金属元素的吸附和解吸过程符合 Freundlich 和 Langmuir 方程式^[23],这两个等式成为描述土壤重金属吸附与解吸规律,研究其生物有效性的经典模型^[24-25]。

Freundlich 方程式为 $x/m = KC^{1/n}$, 其中, x/m 为单位质量吸附的溶剂数量; C 为平衡时溶液中溶剂浓度; K 和 n 为反应常数。该方程表征了双曲线关系模型,即低浓度时吸附量最大,随着浓度增加,吸附量逐渐下降。

$$\text{Langmuir 方程式为 } \frac{c}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{c}{b}$$

表1 土壤金属元素分配及其植物有效性^[11]

金属分类与组合	种属形态	土壤相	植物有效性
L: 原生和次生矿物	赋存于矿物颗粒内	固相—矿物相	分解(风化)时弱有效
P: 有机质,尤其是腐殖酸	结合于有机质内	固相—有机相	分解时弱有效
P: 氧化物结核和粘土矿物	沉淀物	固相—矿物和有机相	溶解时弱有效
P 和 A: 颗粒表面和小分子有机物	可交换和络合态	固相—矿物和有机相	中等有效
A 和 P: 土壤溶液	简单离子,无机和有机复合离子	液相	有效性好

注: L 为地质成因; P 为成土作用成因; A 为人为作用成因。

有效性显著低于冶炼区和城市区。由于冶炼厂排放铅的活动性强,越接近冶炼厂,土壤铅有效性越高。在表生作用影响下,由采矿和冶炼带入土壤的铅向活动性弱的形态转化^[26]。墨西哥一个矿区土壤铅可溶性和生物可给性较低,除了以方铅矿(PbS)和铅矾(PbSO₄)存在外,部分以砷铅矿[Pb₃K₂(AsO₄)₂(SO₄)]存在^[27]。也有研究发现,土壤 Cd、Cu、Zn、Ni 生物有效性与成因来源密切相关,但成因来源对 Cr、Mn、Pb 的影响较小,Pb 的生物有效性主要与环境条件有关^[28]。

3.2 土壤理化性质

3.2.1 pH 值

土壤 pH 是控制土壤离子化学行为等作用过程的重要因素。多数情况下,随着土壤 pH 值的上升,土壤颗粒表面对金属元素的吸附作用增强^[20]。pH 对元素活动性和有效性的作用有:①改变土壤溶液中元素形态,增加元素溶解度。绝大多数金属元素随着 pH 的下降(酸性增加),溶解性增强。②影响土壤有机质溶解性,进而改变元素行为^[12]。当 pH

其中, c 为平衡溶液中离子浓度; x/m 指单位质量吸附的物质数量; k 为与结合能有关的常数; b 为给定吸附剂所能吸附的最大离子数量。

3 影响生物有效性的环境因素

3.1 重金属成因而来源

土壤重金属存在形态及其生物有效性与其成因来源密切相关。在基岩风化成土过程中,原生矿物逐渐分解,次生矿物不断形成,来自母岩的金属元素部分保留于原生矿物,其余则随着原生矿物破解而活化释放,或淋溶进入水体,或被次生矿物结合或吸附。由于铅的地球化学特性所致,经过长期演化,铅的生物有效性往往较低。相比而言,人为来源金属元素活动性和生物有效性较强。研究表明(表1),由大气干湿沉降、杀虫剂、化肥、垃圾、污泥、灌溉等带入土壤的人为源金属元素的生物有效性,高于来自成土母质,经成土作用过程的自然来源元素^[11]。

研究表明,采矿区土壤铅主要以原生矿物存在,0.12 mol/L HCl 提取的采矿区园地土壤铅生物

上升至中性或碱性时,土壤中可溶性有机质增加,金属元素与其形成络合物,从而增加溶解性。③影响土壤固体表面的极化作用。例如,中性、碱性条件下铁锰氧化物多带负电荷,而酸性条件下则带正电荷。④影响土壤固体的阳离子交换量。⑤影响沉淀物和矿物溶解作用。⑥影响土壤金属的生物效应。

土壤酸性增强会增加土壤 Cd、Pb 毒性,生物有效性及其植物累积量^[29-31]。实验表明,土壤 pH 对重金属生物有效性及其在水稻植株中的含量有重要影响,综合考虑土壤 pH 和有机质,能更精确地拟合水稻土 Cu、Pb、Zn 的 EDTA(乙二胺四乙酸)浸提量^[32]。

3.2.2 有机质

金属元素与有机质具有高亲和性,有机质对土壤金属元素行为的影响主要有:带负电荷的有机质对金属阳离子的吸附作用;小分子量腐殖质与金属离子形成可溶性复合体,从而保护和迁移解吸的金属离子;大分子固体腐殖质对金属元素的螯合作用使金属固定下来。由于有机质组成极为复杂,可溶

性与不可溶(固相)有机质的组成比例,决定了有机质对金属元素活动性的作用效果。

土壤中多数有机质不可溶(呈固相),对金属阳离子及有机污染物表现为强结合和固定作用,起到降低毒性的作用^[33]。土壤有机质对重金属的固定作用,是施用堆肥等有机物料治理修复土壤重金属污染的原理所在^[34]。相反,有机质降解释放,植物根系分泌的天然小分子量有机物(LMWOAs),或人为添加的小分子量有机物(如EDTA),能与金属离子形成可溶性复合物,使其免于被固体表面吸附,从而增加金属元素活动性和生物有效性^[35-38]。这是添加小分子量有机物以增强土壤重金属生物有效性,提高植物修复效率的原理所在。

实验证明,添加低浓度小分子量有机体会抑制铅等重金属的解吸作用,只有当有机物浓度较高时,才对金属元素的解吸有促进效应^[15,21]。当土壤铅含量较低时,添加茶多酚能增加铅的生物有效性;但当土壤铅浓度很高时,茶多酚表现为对铅有效性的降低效应^[39]。添加络合剂EDTA不仅能增强土壤铅生物有效性,而且能促进铅从植物根部向芽叶部迁移^[40]。

3.2.3 粘土矿物与化学活性矿物

多数土壤中粘土矿物占10%~30%。粘土矿物颗粒比表面积大,带有永久性负电荷,对金属离子具有强吸附性,对金属元素有效性影响深远^[28]。研究表明,由于林区自然棕壤剖面不同土层的矿物组成不同,各土层对铅的吸附能力存在很大差异^[41]。新沉积的铁锰铝氧化物对金属元素具有强烈的吸附和共沉淀作用。研究发现,添加磷酸盐和锰氧化物可显著降低土壤铅的生物可给性(PBET值),某些处理还可降低铅淋滤量(TCLP值),表明添加磷和锰氧化物可有效降低污染土壤铅的生物可给性^[42]。

3.2.4 土壤粒级组成

不同粒径土壤颗粒的矿物组成、比表面积及其吸附能力不同,土壤质地对金属元素粒级分配、生物有效性有重要影响,细颗粒土壤中金属元素生物有效性一般高于粗粒级土壤。

城市土壤细粒级中铅等重金属更容易经由大气颗粒物(PM₁₀或PM_{2.5})或手—口途径进入人体,对人体健康构成威胁。研究发现进入人体的主要是粒径小于50 μm的土壤颗粒,也有学者认为只有小于250 μm的土壤细颗粒参与儿童口腔污染。因此,城市土壤污染评价更关注土壤细颗粒中的铅含量^[4,17,43-45]。研究表明,Pb等重金属富集于黏土、粉砂和极细砂,其迁移能力、生物有效性或人体可给

性与土壤黏粒和细颗粒中金属浓度显著相关,黏粒等细粒级中元素生物可给性较高^[27,46-49]。虽然质地黏重的土壤中重金属含量常高于砂质土壤,但由于砂质土壤重金属主要富集于其细粒级组分,导致砂质土壤细粒级组分中重金属浓度常高于黏质土壤的相应粒级。因此,当重金属含量相同时,砂质土壤对人体的潜在影响高于黏质土壤^[50]。

3.3 植物吸收与根际作用

植物吸收累积是生态系统中微量金属元素迁移循环并影响动物、人体健康的重要环节^[14]。植物籍新陈代谢机理以主动方式吸收铜、钼、锌等必需的营养元素,而以主动或被动(非代谢)方式吸收铅等非必需元素。植物根系对元素的吸收过程,不仅受土壤元素生物有效性控制,还与土壤—溶液—根界面元素迁移扩散速率等因素有关。植物根系数量、蒸腾作用对元素从土壤向根表面迁移、从根表面进入根系、以及由根向茎叶运移有重要影响。当植物根系以相同机理吸收不同离子时,元素吸收迁移还受离子间竞争作用的影响。在研究土壤—作物系统中元素迁移累积关系时,应考虑上述因素。

根际环境是指植物根与周围土壤间的狭小范围(1~2 mm),是微生物和生物化学的强烈作用带。酸化作用、氧化还原变化、有机化合物形成,促使根际土壤吸附的离子解吸为植物有效态。植物根系分泌物中的小分子量可溶性有机酸,可以从相对不溶的土壤组分中活化微量金属元素,形成可溶性有机复合物,增加金属元素有效性。研究表明,水稻根际土中生物有效态铅明显增加^[35]。

4 土壤重金属有效态提取技术

选择性提取是目前检测土壤元素生物有效量的常用方法,就是采用特定的化学试剂和提取流程,活化释放出与特定土壤相或化合物结合的活动态或潜在活动态元素,以评价土壤元素对各种生命体的潜在生物有效性。选择性提取也是研究土壤组成特征,揭示元素活化、迁移、扩散等地球化学行为的重要手段。总体来看,化学提取法获得的土壤金属元素有效量比总量能更好地预测土壤—作物间迁移累积规律^[29,51-54]。

围绕提取剂选择、实验方法与操作流程进行了大量研究,取得了丰富的成果资料。按照实验步骤,选择性提取可分为单步提取(Single extraction)和连续提取(Sequential extraction)。也有人将选择性提取方法分为土柱淋滤(如人工酸雨)、单步提取、连续提取、假总量(王水溶样)、总量(HF+HFClO₄溶

样)等^[55]。单步提取按试剂种类可分为水(如去离子水),盐溶液(如 CaCl_2 、 MgCl_2 、 BaCl_2 、 NH_4OAc 、 NH_4NO_3 、 NaNO_3 等),稀酸(如硝酸、盐酸、醋酸、柠檬酸等),络合剂(如 EDTA、DTPA 等)等提取法。连续提取过程中,通过各种提取剂的组合应用,进一步增强提取的针对性,如 Tessier 提取法将土壤元素分为水溶态、离子交换态、碳酸盐态、铁锰氧化物态、有机质硫化物态及残渣态^[56]。各种方法的提取结果受土壤样采集层位及其矿物学特性、土壤粒级、土液比、提取温度、反应时间、振荡方式等实验条件的影响。尽管所有的单步或连续提取得到的都是操作

意义上的“相态”,仍然提供了十分有效和重要的信息。

4.1 单步提取

单步提取是采用特定的某种或多种提取剂,通过一步提取过程,释放出特定土壤相或结合状态的金属元素。表 2 为特定相态常用的提取方法及试剂^[55]。单步提取法获取的多是土壤中相对活动态或具潜在活动态的金属元素,是表征土壤元素生物有效态的主要手段。以下按提取剂种类对常用提取方法作初步的总结。

表 2 提取剂或分离过程及其相应的相态^[55]

提取或分离相	常用提取剂或分离方法
土壤溶液	离心,置换,渗析,过滤,超滤
水溶态	水,热水,0.01 mol/L KNO_3
可交换态	1 mol/L KCl ,0.01~0.5 mol/L CaCl_2 ,0.5~1 mol/L MgCl_2 ,0.2 mol/L KNO_3 ,0.1~0.5 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,1 mol/L NH_4NO_3 ,1 mol/L $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$,0.43 mol/L CH_3COOH ,0.1 mol/L BaCl_2 ,1 mol/L NH_4Cl ,0.5 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,0.2 mol/L AlCl_3 ,0.4 mol/L LiCl ,0.1 mol/L SrCl_2 ,0.1 mol/L NaNO_3
弱可交换态(专属吸附态)	0.5 mol/L CH_3COOH ,0.125 mol/L $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,0.05 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,1 mol/L $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 或 1 mol/L NH_4NO_3 (pH=6)
有机结合态	0.1 mol/L 焦磷酸钠,0.1 mol/L 焦磷酸钾,0.4 mol/L EDTA,过氧化氢/硝酸/醋酸钠
碳酸盐态	0.1 mol/L 醋酸,0.5 mol/L 醋酸,1 mol/L 醋酸,1 mol/L 醋酸钠+醋酸(pH=5),0.05 mol/L EDTA
铁锰氧化物吸附态	0.1 mol/L 盐酸羟胺,连二亚硫酸盐/柠檬酸盐/碳酸氢盐(pH=7.3),0.1 mol/L 草酸盐

4.1.1 水溶态

一般认为土壤中水溶态元素能被植物吸收利用,因此,常以水提取表征土壤元素植物有效量。水溶态元素包括了水溶性离子和与可溶态有机质及其他组分结合的离子,是土壤中活动性最强、最具潜在生物有效性的元素组分。通过测定土壤水饱和液,或获得适当土液比的去离子水提取液,常采用离心、过滤、超滤、渗析等方法分离悬浊液,取上清液进行测定。由于水提取态元素浓度较低,因而对分析检出限和灵敏度要求较高;同时,溶出元素易发生吸附再沉淀,对提取结果有一定影响。虽然存在上述问题,水提取仍得到广泛应用^[27,57-58]。

4.1.2 盐提取

盐溶液是获取土壤中活动态金属元素的常用方法。常用提取剂有 CaCl_2 、 MgCl_2 、 BaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4OAc 、 NH_4NO_3 、 NaNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等,其中 CaCl_2 、 NaNO_3 、 MgCl_2 是最常用的中性盐提取剂。强酸或强碱的中性盐既不会影响交换位的 pH 值,也不会作用于硅酸盐或氢氧化物,对土壤酸碱性影响干扰小,能有效置换出被土壤颗粒吸附的金属离子,因而广泛用作土壤金属元素生物有效态的浸提剂。强酸铵盐,如 NH_4Cl 或 NH_4NO_3 ,会降低 pH 值、促进粘土矿物的水解。反之,醋酸盐等弱酸盐,可因形成

金属氢氧化物沉淀而使 pH 值上升。 CaCl_2 溶液作为金属元素生物有效态提取液,已得到大量应用^[31,59]。缓冲条件下中性盐溶液提取效果更好,荷兰、瑞士、德国分别采用 0.1 mol/L CaCl_2 ^[60]、0.1 mol/L NaNO_3 ^[61]、1 mol/L NH_4NO_3 ^[62] 作为标准方法。提取液试剂浓度多控制在 0.01~1 mol/L,液土比(V:W)变化于 10:1~2:1 之间。

已有大量的盐溶液提取土壤铅有效量的研究实例,证明获得的土壤铅有效量与生物体铅含量具有较好的相关关系。例如,研究发现 0.5 mol/L 氯化钡提取土壤铅效果很好,认为是由于 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 离子半径相近所致^[63]。以 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 浸提的有效铅与作物吸收铅呈显著正相关^[59],以 2% 柠檬酸铵提取的土壤铅有效量与作物铅含量显著正相关^[64]。

4.1.3 酸提取

广泛采用稀酸溶液提取土壤金属元素有效态。有人建议用 0.1 mol/L 盐酸作为通用的重金属有效态提取剂,但盐酸对石灰性土壤不适用,因为盐酸会将许多非交换态金属溶解出来^[49]。中国地质调查局颁布的《2005-3 生态地球化学评价样品分析技术要求》规定,稀盐酸(或稀硝酸)作为酸性、中性土壤铅可浸提量的提取剂,而 EDTA(或 DTPA)作为石灰

性土壤的提取剂。

Qian 等^[49]采用多种方法研究了中国 10 个地区土壤重金属浸提量与冬小麦、紫花苜蓿元素浓度关系,结果表明,0.1 mol/L HCl 的 Ni、Co 浸提量和 DT-PA 的 Cu、Pb 浸提量最能反映元素的植物有效量。Rieuwerts 等^[26]则采用土液比为 1 : 100 的 0.12 mol/L HCl (pH = 1.19) 浸提土壤铅。土壤沉积物酸淋滤实验已成为评价土壤重金属活动性及其对地下水风险影响的标准方法。例如,用于模拟城市固体废物填埋场重金属淋滤作用的 TCLP 法 (USEPA 1311) 以及评价土壤重金属活动性的 SPLP 法 (USEPA 1312)^[41,58]。

4.1.4 络合剂提取

由于络合剂能与土壤释放的金属离子形成络合物而稳定地存在于提取液,在一定程度上模拟作物根系分泌物对金属元素的络合、活化作用,加上络合剂提取过程不需要严格控制溶液 pH 值,因而,络合剂提取成为测定土壤金属元素生物有效态的常用方法。研究表明,EDTA、DTPA 等络合剂具有良好的提取效果。作物铅吸收量与土壤铅 EDTA 提取量间往往存在较好的相关性^[65]。

以络合剂为主,辅以酸和盐等试剂配制成的复合提取液,可以增强实验结果的稳定性,改善提取效果。例如,采用 DTPA-CaCl₂-TEA 体系 (0.005 mol/L DTPA+0.01 mol/L CaCl₂+0.1 mol/L Tri Ethanol Amine (TEA),用 HCl 调节 pH 至 7.30) 提取中性和石灰性土壤金属元素有效态^[49,66]。此外,EDTA + HOAc+NH₄OAc 体系 (0.02 mol/L EDTA+0.5 mol/L HOAc+0.5 mol/L NH₄OAc, pH = 4.65), 以及 Mehlich 3 也是常用的方法 (Mehlich, 1984)。Mehlich 3 体系最初是为评价农业土壤肥力而研发的^[67],由乙酸 (土壤—植物体系中最丰富的有机酸,对生物有效性影响大)、硝酸 (优先活化金属元素)、络合剂 (EDTA, 模拟根系分泌物) 混合而成。Mehlich 3 提取方法由于适用于酸性至碱性的宽阔 pH 范围而应用广泛^[49,68]。

4.2 连续提取

连续提取法是分离沉积物和土壤中微量金属元素形态,评价污染生态风险的重要技术手段。已有的连续提取流程多样,其中 Tessier 连续提取法得到了广泛应用^[69-72]。研究认为,水溶态、可交换态、络合态是土壤中活动性最强的元素形态,植物吸收的主要是交换态铅 (包括水溶态),碳酸盐态铅、铁锰氧化物结合态铅在一定条件下可被植物吸收,有机质硫化物态铅及残渣态铅很难被植物利用。

近年来,经 Rauret 等修改的 BCR 法^[73]得到了广泛应用^[74-75]。该方案分三步浸提,第一步以 0.11 mol/L 乙酸提取,第二步以 0.5 mol/L 盐酸羟氨 + 0.05 mol/L 硝酸提取,第三步以 8.8 mol/L 过氧化氢 + 1 mol/L 醋酸铵在 pH = 2 条件下提取。尽管最初并没有赋予各形态化学含义,但一般认为第一步释放的是水或酸可溶态、可交换态,第二步释放的是可还原态 (铁锰氧化物态为主),第三步为氧化相 (有机结合态为主)^[76]。三步提取元素的有效性依次降低,未浸出元素为残渣态。

5 土壤铅生物可给态实验技术

经手—口进入人体是土壤铅暴露的重要途径,针对这种暴露方式提出了金属元素生物可给性概念和相应的体外试验方案^[7,77]。虽然,采用活体生物实验可以获得可靠的土壤元素生物有效态资料,但活体实验不仅代价昂贵、研究周期长,而且受伦理道德的限制。土壤金属元素生物可给性体外试验方法是通过模拟人体内污染物从土壤基质中释放的作用过程,以相对经济快捷方法获得土壤元素生物可给性,应用前提是体外试验和活体生物试验结果间具有显著相关关系。

由于人体消化系统极为复杂,土壤进入人体后经受胃肠道机械蠕动、唾液酶、胃酸等生物化学作用,元素生物可给性也受这些作用的直接影响。体外试验方法并不是完全模拟消化过程每个阶段的条件,而是模拟污染物溶解的关键过程。由于土壤在口腔中停留时间很短,对污染物释放的贡献较小,因而体外试验一般不考虑口腔作用过程,仅考虑食道、胃、肠作用过程,大多数体外试验方案包括胃、肠两个阶段的模拟实验。

崔岩山等^[78]对土壤铅、砷生物可给性实验研究方法进行了分类总结。胃、肠体外试验方法既有采用仅含几种化学组分的简单体系^[79],也有采用包括多种组分,模拟肠道微生物条件的复杂体系^[80]。可将土壤铅生物可给性实验方法分为两大类^[81]:模拟胃酸度和滞留时间,但不考虑酶及其他生理流质等真实消化条件的实验方案,例如 HCl 提取、SBET (simple bioaccessibility extraction test)、SBRC (the solubility bioavailability research consortium procedure), 以及上述方法的变种。模拟生理流质和消化道条件的提取方法,例如 PBET (the physiologically based extraction test)、IVG (the in vitro gastrointestinal method)、UBM (the RIVM model, the unified barge method)、the DIN model、the TIM model、the

SHIME model, 以及上述方法的变种, 包括动态和静态方法。胃蛋白酶是胃相体外试验的基本成分, 甘氨酸常作为胃蛋白酶的替代物, 粘蛋白也是胃相试验最常用的化学物质。除了胃、肠道中常见的消化液组分外, 有时还添加食物, 用以对比空胃和饱食状态下污染物生物可给性——进食后胃液 pH 上升导致金属元素溶解性的下降^[4]。实验表明, 添加脂肪和蛋白质对元素生物可给性有影响, 可明显增加有机污染物的生物可给性。

Ng 等较系统地总结了常用体外试验的试剂组成和实验条件^[7]。儿童是土壤污染暴露的高风险群体, 体外试验方法主要依据儿童生理特点及口腔、胃、肠道食物滞留时间设定实验时间。pH 是影响元素生物可给性的重要因素。饱食和饥饿状态下胃液 pH 值变化于 1~4, 胃相试验 pH 值多设定在 1~2。小肠前段 pH 值为 4~4.5, 回肠 pH 值为 7.5, 多数肠相试验 pH 值调控在 6.5~7.5 范围。不同实验方案土液比变化较大, 从 1:2 至 1:5 000 都有, 最常用的是 1:100。有人认为大土液比(1:5 至 1:25)有可能因受溶解物扩散动力学制约而低估元素的生物可给性^[4]。一般采用人体体温 37 °C 作为实验温度。实验期间以搅动、振动、上下翻转、惰性气体或蠕动等方式模拟胃肠道运动。为更好地模拟消化道运动, 有人提出了流动实验方案^[80]。

已有大量的土壤铅、砷可给性体外试验研究案例^[7,81]。通过比较体外试验元素可给性与活体生物实验成果, 体外试验的有效性得到了初步验证, 成为检测土壤污染物生物有效性的替代方法。例如 PBET^[4]、UBM^[82]、IVG^[83]。由于小肠复杂的铅不平衡化学体系, 肠相体外试验和活体生物铅相对生物有效性的相关性常常很差。尽管如此, 小肠相体外试验为测定铅生物可给性提供了一种可行的方法^[4]。除了采用模拟胃肠道环境的体外试验方法外, 有时土壤污染物潜在淋滤性评价(TCLP、SPLP、ASLP)方法也被用来评价土壤元素生物可给性。

6 结论

(1) 建立土壤污染元素有效态风险评价标准, 已成为生态环境领域的重要研究内容。Pb、As、Cd 等无机元素生物可给态资料大量应用于土壤污染风险评价。在进行化学浸提实验的同时, 应用 X-射线衍射(XRD)和扫描电镜—能谱仪(SEM-EDS)等技术方法^[84-85], 研究土壤微区物相和元素赋存形态, 有利于提升化学浸提实验的理论基础和成果解释水平。

(2) 现有土壤金属元素有效态提取方法复杂多样, 研究案例众多, 不同方法获取的元素有效量可比性差, 提取效果(土壤—作物、土壤—水元素相关性)良莠不齐。鉴于此, 系统总结已有方法技术, 规范化样品前处理、实验条件与技术参数、测试方法, 加快土壤元素有效态标样的研制, 形成适用于典型地球化学景观和土壤特性的系列化、标准化的土壤金属元素有效态实验方法技术, 是今后重要研究任务。

(3) 影响土壤—作物、土壤—水、土壤—动物或人体间元素迁移、吸收累积、生物效应的因素复杂多样, 应根据土壤污染物暴露途径选择适当的风险评价模型, 依据土壤性质采取有效的浸提方案。在解释实验成果资料时, 尤其是当评价区域范围大、环境条件变化大时, 应充分考虑各种影响因子。例如, 作物对土壤元素的富集系数常在很大范围内变化, 不仅与土壤元素存在形态和有效性有关, 还与作物种类及其吸收累积机制、大气和土壤环境条件等因素有关。研究发现植物从特定土壤吸收的金属元素量与植物基因类型有关^[86]。富集系数往往随着土壤 Pb 总量和 EDTA 浸提量的增加而下降^[87]。在研究土壤—作物元素迁移累积规律时, 应考虑作物品种、土壤理化性质、大气等环境条件的影响。

(4) 土壤金属元素有效态研究不仅丰富了土壤元素地球化学理论认识, 也为土壤重金属污染风险评价、污染土壤修复治理提供了理论依据和技术手段^[16,34]。

参考文献:

- [1] Shaw A J. Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 1990.
- [2] Madhavan S, Rosenman K D, Shehata T. Lead in soil: recommended maximum permissible levels [J]. Environmental Research, 1989, 49:136-142.
- [3] Kramer B K, Ryan P B. Soxhlet and microwave extraction in determining the bioaccessibility of pesticides from soil and model solids [C]//Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research, 2000:196-210.
- [4] Ruby M V, Davis A, Schoof R, et al. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test [J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30 (2):422-430.
- [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 and Technology, 1999, 33:3697-3705.
- [6] Naidu R, Bolan N S, Megharaj M, et al. Chemical bioavailability in terrestrial environments [G]//Naidu, et al. Chemical bioavailability in terrestrial environment. Amsterdam: Elsevier, 2008:1-8.

- [7] Ng J C, Juhasz A, Smith E, et al. Assessing the bioavailability and bioaccessibility of metals and metalloids. Environ Sci Pollut Res [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [8] NRC (National Research Council). Bioavailability of contaminants in soils and sediments: processes, tools and applications [M]. Washington: The National Academies Press, 2003.
- [9] Tongtavee N, Shiowatana J, McLaren R G, et al. Assessment of lead availability in contaminated soil using isotope dilution techniques [J]. Science of the Total Environment, 2005, 348: 244–256.
- [10] Sterckeman T, Carignan J, Srayeddin I, et al. Availability of soil cadmium using stable and radioactive isotope dilution [J]. Geoderma, 2009, 153: 372–378.
- [11] Kabata-Pendias A. Behavioural properties of trace metals in soils [J]. Applied Geochemistry, 2(Suppl): 1993: 3–9.
- [12] Moreno A M, Quintana J R, Pérez L, et al. Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs [J]. Chemosphere, 2006, 64: 758–763.
- [13] Sauvé S, McBride M, Hendershot W. Soil solution speciation of lead(II): effects of organic matter and pH [J]. Soil Science Society of America Journal, 1998, 62: 618–621.
- [14] Alloway B J. Chapter 15: Bioavailability of Elements in Soil [G] // Selinus O, et al. Essentials of Medical Geology: Revised Edition. Springer Science & Business Media Dordrecht, 2013: 351–373.
- [15] Jiang H, Li T Q, Han X, et al. Effects of pH and low molecular weight organic acids on competitive adsorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184: 6325–6335.
- [16] Wang B L, Xie Z M, Chen J J, et al. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis* L.) in a mining tailing contaminated soil [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20: 1109–1117.
- [17] Davis A, Drexler J W, Ruby M V, et al. Micromineralogy of mine waste in relation to lead bioavailability from the Butte, Montana [J]. Environmental Science and Technology, 1993, 27 (7): 1415–1425.
- [18] Magalhaes M C F, Silva M C. Stability of lead (III) arsenates [J]. Monatsh Chem, 2003, 134: 735–743.
- [19] Gurel A. Adsorption characteristics of heavy metals in soil zones developed on spilitite [J]. Environmental Geology, 2006, 51: 333–340.
- [20] Vega F A, Covelo E F, Andrade M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: influence of mine soil characteristics [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298: 582–592.
- [21] 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: 9–15.
- [22] Zhang M, Alva A K, Li Y C, et al. Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils [J]. Journal of Soil Science, 1997, 162: 181–188.
- [23] Atanassova I. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays [J]. Water Air Soil Pollution, 1999, 113: 115–125.
- [24] Pokrovsky O S, Probst A, Leviel E, et al. Interactions between cadmium and lead with acidic soils: Experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199–200: 358–366.
- [25] Shaheen S M. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece [J]. Geoderma, 2009, 153: 61–68.
- [26] Rieuwerts J S, Farago M, Cikrt M, et al. Differences in lead bioavailability between a smelting and a mining area [J]. Water, Air and Soil Pollution, 2000, 122: 203–229.
- [27] Romero F M, Villalobos M, Aguirre R, et al. Solid-Phase Control on Lead Bioaccessibility in Smelter-Impacted Soils [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 55: 566–575.
- [28] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants (2nd Edition) [M]. Boca Raton: CRC Press, 1992.
- [29] Gray C W, McLaren R G, Roberts A H C, et al. Cadmium phytoavailability in some New Zealand soils [J]. Australian Journal of Soil Research, 1999, 37: 461–477.
- [30] McBride M, Sauvé S, Hendershot W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils [J]. Journal of Soil Science, 1997, 48: 337–346.
- [31] Jin C W, Zheng S J, He Y F, et al. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability [J]. Chemosphere, 2005, 59: 1151–1159.
- [32] Zeng F R, Ali S, Zhang H T, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants [J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 84–91.
- [33] Halim M, Conte P, Piccolo A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances [J]. Chemosphere, 2003, 52: 265–275.
- [34] Udovic M, McBride M B. Influence of compost addition on lead and arsenic bioavailability in reclaimed orchard soil assessed using Porcellio scaber bioaccumulation test [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 205–206: 144–149.
- [35] Lin Q, Chen Y X, He Y F, et al. Root-induced changes of lead availability in the rhizosphere of *Oryza sativa* L [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2004, 104: 605–613.
- [36] Murray H, Pinchin T A, Macfie S M. Compost application affects metal uptake in plants grown in urban garden soils and potential human health risk [J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, 11: 815–829.
- [37] Santos S, Costa C A E, Duarte A C, et al. Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA [J]. Chemosphere, 2010, 78: 389–396.
- [38] Wang Y J, Chen J H, Cui Y X, et al. Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 1135–1140.

- [39] Yu M G, Xiao H, Duan D C, et al. Influence of Tea Polyphenols Amendment to Contaminated Soil on Lead Speciation, Transformation, and Bioavailability[G]//Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment. Zhejiang University Press and Springer Science & Business Media Dordrecht, 2013:679-684.
- [40] Sarkar D, Andra S S, Saminathan S K M, et al.Chelant-aided enhancement of lead mobilization in residential soils[J].Environmental Pollution, 2008, 156:1139-1148.
- [41] Sipos P, Németh T, Mohai I, et al.Effect of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study on a natural forest soil profile[J].Geoderma, 2005, 124:363-374.
- [42] Sonmez O, Pierzynski G M. Phosphorus and manganese oxides effects on soil lead bioaccessibility: PBET and TCLP[J].Water, Air and Soil Pollution, 2005, 166: 3-16.
- [43] Gasser U, Walker W, Dahlgren R A, et al. Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation[J].Environmental Science and Technology, 1996, 30 (3):761-770.
- [44] Morman S A, Plumlee G S, Smith D B.Application of in vitro extraction studies to evaluate element bioaccessibility in soils from a transect across the United States and Canada[J].Applied Geochemistry, 2009, 24:1454-1463.
- [45] Zhang P, Ryan J A. Formation of pyromorphite in anglesite, hydroxyapatite suspensions under varying pH conditions[J].Environmental Science and Technology, 1998, 32 (2):3318-3324.
- [46] Ajmone-Marsan F, Biasioli M, Kralj T, et al.Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities[J].Environmental Pollution, 2007, 152:73-81.
- [47] Luo X S, Yu S, Li X D.Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health [J].Environmental Pollution, 2011, 159:1317-1326.
- [48] Madrid F, Díaz-Barrientos E, Madrid L. Availability and bio-accessibility of metals in the clay fraction of urban soils of Sevilla [J].Environmental Pollution, 2008, 156: 605-610.
- [49] 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].The Science of the Total Environment, 1996, 187:131-141.
- [50] 张慧敏,王丽平,章明奎.城市土壤不同颗粒中重金属的分布及其对人体吸入重金属的影响[J].广东微量元素科学,2007, 14(7):14-19.
- [51] Chaignon V, Sanchez-Neir I, Herrmann P, et al.Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area[J].Environmental Pollution, 2003, 123:229-238.
- [52] Gray C W, McLaren R G, Roberts A H C.Cadmium concentrations in some New Zealand wheat grains[J].New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science, 2001, 29: 125-136.
- [53] Ingwersen J, Streck T.A regional-scale study on the crop uptake of cadmium from sandy soils: measurement and modeling[J].Journal of Environmental Quality, 2005, 34:1026-1035.
- [54] Peijnenburg W, Baerselman R, De Groot A, et al.Quantification of metal bioavailability for Lettuce (*Lactuca sativa* L.) in field soils[J].Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 39:420-430.
- [55] Rao C R M, Sahuquillo A, Lopez Sanchez J F.A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials[J].Water, Air and Soil Pollution, 2008, 189:291-333.
- [56] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M.Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [57] Garrett R G, Hall G E M, Vaive J E, et al.A water-veach procedure for estimating bioaccessibility of elements in soils from transects across the United States and Canada[J].Applied Geochemistry, 2009, 24:1438-1453.
- [58] Sanderson P, Naidu R, Bolan N.Effectiveness of chemical amendments for stabilisation of lead and antimony in risk-based land management of soils of shooting ranges[J].Environmental Science and Pollution Research, 2013. DOI 10.1007/s11356-013-1918-0.
- [59] Si J T, Tian B G, Wang H T, et al.Assessing availability, phytotoxicity and bioaccumulation of lead to ryegrass and millet based on 0.1 mol Ca(NO₃)₂ extraction[J].Journal of environmental sciences, 2006, 18(5):958-953.
- [60] Houba V J G, Lexmond Th M, Novozamsky I, et al.State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment[J].Science of the Total Environment, 1996, 178(1/2/3): 21-28.
- [61] Hani H, Gupta S.Chemical methods for the biological characterization of metal in sludge and soil[R].Commission of the European Communities, 1986:157-167.
- [62] Deutsches Institut für Normung, Extraktion von Spurenelemente mit Ammonium-nitratlösung. Boden-Chemische Bodenuntersuchungsverfahren(Vornorm DINV 19730)[S].Berlin, Germany.1995.
- [63] Jones L H P, Clement C R, Hopper M J.Lead uptake from solution by perennial ryegrass and its transport from roots to shoots[J]. Plant and Soil, 1973, 38(4):610-619.
- [64] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H, et al.Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J].Science of the Total Environment, 2005, 337:175-182.
- [65] Chopin E I B, Alloway B J.Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain[J].Water, Air and Soil Pollution, 2007, 182:245-261.
- [66] 万红友,周生路,赵其国.苏南经济快速发展区土壤有效态铅、镍含量影响因素及分布特征[J].农业环境科学学报,2008, 27(4):1566-1573.
- [67] Soil and Plant Analysis Council.Soil analysis: Handbook of Reference Methods.[M].Boca Raton: CRC Press. 2000.
- [68] Villiers S D, Thiar C, Basson N C.Identification of sources of environmental lead in South Africa from surface soil geochemical maps [J].Environmental Geochemistry and Health, 2010, 32:451-459.
- [69] Howard J L, Vandenbrink W J.Sequential extraction analysis of

- heavy metals in sediments of variable composition using nitrilotriacetic acid to counteract resorption[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 106: 285–292.
- [70] Li X D, Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1693–1706.
- [71] Ramos L, Gonzalez M J, Hernandez L M. Sequential extraction of copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from Ebro River (Spain): relationship with levels detected in earthworms[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 62: 301–308.
- [72] Zhao K L, Liu X M, Zhang W W, et al. Spatial dependence and bioavailability of metal fractions in paddy fields on metal concentrations in rice grain at a regional scale[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11: 1165–1177.
- [73] 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.
- [74] 张丽华, 郑承松, 张君诚, 等. 三明市铅锌矿污染土壤的重金属含量及其形态分布研究[J]. *三明学院学报*, 2008, 25(2): 184–187.
- [75] McBride M B, Nibarger E A, Richards B K, et al. Trace metal accumulation by red clover grown on sewage sludge-amended soils and correlation to Mehlich 3 and calcium chloride-extractable metals[J]. *Soil Science*, 2003, 168: 29–38.
- [76] Davidson C M, Urquhart G J, Ajmone-Marsan F, et al. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure [J]. *Analytical Chimica Acta*, 2006, 565: 63–72.
- [77] Zia M H, Codling E E, Scheckel K G, et al. In vitro and in vivo approaches for the measurement of oral bioavailability of lead (Pb) in contaminated soils: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 2320–2327.
- [78] 崔岩山, 陈晓晨, 付瑾. 污染土壤中铅、砷的生物可给性研究进展[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(2): 480–486.
- [79] Rotard W, Christmann W, Knoth W, et al. Bestimmung der desorptionsverfügbaren PCDD/PCDF aus Kieselrot [J]. *Environmental Sciences Europe*, 1995, 7: 3–9.
- [80] Molly K, Van de Woestyne M, Verstraete W. Development of a 5-step multi-chamber reactor as a simulation of the human intestinal microbial ecosystem[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1993, 39(2): 254–258.
- [81] Deshommes E, Tardif R, Edwards M, et al. Experimental determination of the oral bioavailability and bioaccessibility of lead particles[J]. *Chemistry Central Journal*, 2012, 6: 138.
- [82] Denys S, Caboche J, Tack K, et al. In-vivo validation of the unified BARGE method to assess the bioaccessibility of arsenic, antimony, cadmium, and lead in soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46: 6252–6260.
- [83] Schroder J L, Basta N T, Casteel S W, et al. Validation of the in vitro gastrointestinal (IVG) method to estimate relative bioavailable lead in contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33: 513–521.
- [84] Uzu G, Sobanska S, Aliouane Y, et al. Study of lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and sub-micronic particles in relation with lead speciation[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 1178–1185.
- [85] Comaschi T, Meneghini C, Businelli D, et al. XAS study of lead speciation in a central Italy calcareous soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18: 669–676.
- [86] Lasat M M. Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31: 109–120.
- [87] Wang G, Su M Y, Chen Y H, et al. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144: 127–135.

Recent progress in the study of heavy metal bioavailability in soil

ZHOU Guo-Hua

(*Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang 065000, China*)

Abstract: The contamination of heavy metals in soil constitutes a serious environmental risk. This paper discusses the concept of bioavailability/accessibility of heavy metals and the affecting factors, presents the progress in the study of experimental methods of selective extraction, and indicates the data application and research direction. The speciation and bioavailability of heavy metals in soil depend on elemental geochemical behavior, source of contaminants, physico-chemical condition of soil, rhizosphere enhancement and some other factors. Single and sequential selective extraction is the effective and operational methods to reflect the speciation and bioavailability of heavy metals in soil. As hand-to-mouth activity is the important pathway for soil Pb exposure to children, in vitro digestion methods have been developed to evaluate the bioaccessibility of heavy metals. Bioavailability and bioaccessibility of soil contaminants seem to be the key parameters for risk assessment. The results of selective extraction also provide the basis for contaminated soil remediation.

Key words: heavy metals in soil; bioavailability or accessibility; selective extraction; in vitro test method; geochemical behavior of elements

作者简介: 周国华(1964-), 博士, 教授级高工, 勘查地球化学专业。E-mail: zhoughua@igge.cn