马生明,朱立新,汤丽玲,等.城镇周边和江河沿岸土壤中 Hg 和 Cd 存在形式解析与生态风险评估[J]. 岩矿测试,2020,39 (2):225-234.

MA Sheng – ming, ZHU Li – xin, TANG Li – ling, et al. The Occurrences of Hg and Cd in Soils around Cities and Rivers and Their Ecological Risk Assessment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2);225 – 234.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201906060081]

城镇周边和江河沿岸土壤中 Hg 和 Cd 存在形式解析与生态 风险评估

马生明1,朱立新2,汤丽玲1,唐世新1

(1. 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;

2. 中国地质调查局, 北京 100037)

摘要:受人类活动和自然作用双重影响,土壤中重金属元素异常普遍存在,其中尤以城镇周边的 Hg 异常和 大江河沿岸区域 Cd 异常最为典型。近年来,通常采用化学分步提取的方式,探讨土壤水溶态、离子交换态、 有机态、铁锰氧化物态等形态中 Hg、Cd 等重金属元素含量的状况,进而分析其生态效应,但对土壤中 Hg、Cd 等重金属元素的自然存在形式缺乏深入探讨。本文以 Hg、Cd 两元素为重点,选择我国代表性城市和地区, 采集城镇周边 Hg 异常区和江河沿岸 Cd 异常区的土壤样品,采用王水溶样原子荧光光谱法(AFS)测定 Hg 含量,采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸溶样电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定 Cd 含量,同时配合 其他相关实验手段,对Hg、Cd的自然存在形式进行解析;并以水稻中Hg、Cd含量为依据对Hg、Cd的生态效 应进行了评价。结果表明:长春、南京、漳州和广州等城镇周边土壤 Hg 异常区 Hg 主体以硫化物形式存在, 而且至少有一部分是以辰砂矿物形式存在,由此决定了土壤中 Hg 有效态在 Hg 全量中所占比例较小,土壤 中 Hg 平均含量达到 500μg/kg 时,水稻籽实中 Hg 含量超过无公害食品标准的比例为 3.4%,生态效应不甚 敏感;长江、珠江等江河沿岸区域 Cd 异常区内 Cd 主要呈黏土吸附形式存在,由此导致 50% 左右的 Cd 以有 效态形式存在,在土壤 Cd 全量中所占比例较大,当土壤中 Cd 平均含量达到 1000 µg/kg 时,水稻籽实中 Cd 含量超过无公害食品标准的比例为43%,生态效应敏感。由此揭示出土壤中Hg、Cd等重金属元素生态效应 敏感程度更直接地受到自然存在形式的影响。以辰砂矿物形式存在的 Hg 呈现"惰性",不容易被农作物吸 收,故生态效应不敏感;以黏土矿物吸附形式存在的 Cd 活动性更强,容易被农作物吸收,故生态效应敏感。 Hg、Cd 等重金属元素被农作物乃至人体吸收后,其存在形式及其转化特性是评估该元素是否存在生态风险 的关键。

关键词:土壤;重金属异常;Hg;Cd;存在形式;生态效应;生态风险;原子荧光光谱法;电感耦合等离子体质谱法

要点:

(1) 城镇周边土壤 Hg 异常区内 Hg 至少有一部分以辰砂矿物形式存在。

(2) 江河沿岸区域 Cd 异常区与黏土吸附有关,有效态含量高达 50%。

(3) Hg、Cd 等重金属元素存在形式及其转化是生态效应、生态风险评估的关键。

中图分类号: P592 文献标识码: A

基金项目:中国地质调查局地质调查项目(DD20190305)

收稿日期: 2019-06-06; 修回日期: 2019-09-17; 接受日期: 2019-10-21

作者简介:马生明,博士,教授级高级工程师,主要从事勘查地球化学理论方法研究。E-mail: mashengming@igge.cn。

在自然状态下,土壤由矿物质、有机质(土壤固 相),土壤水分(土壤液相)和土壤空气(土壤气相) 组成^[1]。然而,由于人类活动的影响无处无时不 在,越来越多的人类释放物叠加到土壤中,致使 Cu、 Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、Hg 等重金属元素的含量明显高 于当地土壤背景值^[2-9],存在着潜在的生态风 险^[10-13],与此相关的土壤中重金属元素污染水平研 究及其健康风险评估受到了广泛重视^[14],提出了重 金属元素污染防治策略^[15-17],同时也在积极探索土 壤重金属元素污染修复技术,包括植物、固定剂修复 技术、纳米材料应用以及研究微生物与重金属相互 作用机制及其功能等^[18-27],以期缓解重金属元素污 染造成的生态危害。

土壤重金属元素污染的直观表象是其含量增 加,这也是人们普遍关注的焦点。同时,研究者也特 别注意重金属元素的有效态含量或生物有效量在其 生态效应评价中的作用^[28-30]。通常采用化学分步 提取的手段,探讨可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧 化物结合态、有机态、残渣态^[31-32]或水溶态、离子交 换态、碳酸盐结合态、弱有机态、铁锰氧化物结合态、 强有机态和残渣态中重金属元素含量状况,进而分 析其生态效应^[33-34],将相关研究推向更微观的层 次。然而,纵观相关研究文献资料不难发现,到目前 为止,对决定重金属元素生物有效态的最根本因素, 即土壤中重金属元素的自然存在形式尚缺乏深入认 知,致使后续的污染修复技术研制、防治策略制定等 都显得针对性不强,基础不够牢固,这也是本文以土 壤中重金属元素自然存在形式解析为切入点的原因 所在。

区域地球化学调查资料显示,在我国城镇周边 土壤中普遍存在着 Hg 异常,Hg 异常强度呈现出区 域性变化,总体趋势是从北向南异常增强,从东到西 异常减弱。除城镇周边土壤 Hg 异常之外,在诸如 长江、湘江、珠江等大的江河沿岸土壤中存在着区域 性 Cd 异常,Cd 异常范围广、面积大。因此,本文即 以 Hg、Cd 元素为重点,选择我国代表性的城市和地 区,在城镇周边 Hg 异常区和江河沿岸 Cd 异常区采 集实际土壤样品,采用王水溶样,原子荧光光谱法 (AFS)测定 Hg 含量,采用盐酸 – 硝酸 – 氢氟酸 – 高 氯酸"四酸"溶样,电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)测定 Cd 含量,对 Hg、Cd 这两个重金属元素的 自然存在形式进行解析,并以水稻中 Hg、Cd 两元素 的含量为依据探讨其生态效应,目的是揭示控制重 金属元素异常生态效应的主导因素,为进一步的生

-226 -

态风险评估指示方向。同时,也为拓展特色农业区 生态地质调查服务领域理顺思路,指导特殊地质背 景区农作物适宜性调查评价工作。

1 实验部分

1.1 试验区工作布置及样品采集

依据城镇周边 Hg 异常强度的区域性分布趋势,基于区域间对比分析的考虑,本文从北向南依次选择长春、南京、漳州和广州为试验区,开展城镇周边 Hg 存在形式研究,共布置土壤垂直剖面 22 个,采集土壤样品 220 件;根据 Cd 异常区域的分布状况,选择位于长江流域的南京八卦洲和珠江流域的广州黄埔为试验区,进行江河沿岸 Cd 存在形式研究,共布置土壤垂直剖面 11 个,采集土壤样品 108 件。综合考虑土壤 Hg、Cd 异常分布及农作物种植情况,选择黑龙江一吉林、江苏、浙江一湖南为试验区,以水稻为例开展生态效应研究。以上试验区均开展了系统的区域地球化学调查工作,并发现有土壤中 Hg、Cd 异常存在。

实际采集的样品主要是土壤和水稻。用于 Hg、 Cd 存在形态研究的土壤样品均采自土壤垂直剖面, 采用洛阳铲打孔,深度 200cm,等间隔连续采样,样 长 20cm,每个剖面上采集 10 件样品。样品主要由 细砂、粉砂土和黏土构成。与深部土壤样品相比,地 表 20~40cm 以上土壤的有机质含量通常较高。

水稻样品采集成熟期的籽实。在选定采样点 1m×1m范围内,将全部水稻籽实采集到尼龙样品 袋内,自然风干,脱粒、脱壳后精米送分析,共采集水 稻样品424件。在采集水稻籽实样品的范围内对应 采集根系土样品,采样深部20cm,在1m×1m范围 内采集5个根系土子样组合成1个送分析样,共计 424件。此外,为了增加根系土样品的代表性,在黑 龙江一吉林、江苏试验区还将玉米根系土一并进行 了统计,参加统计样品数共计786件。

1.2 样品测试

根据研究需要、样品类型及测试项目选择合理 的测试方法(表1)。土壤中Hg采用王水溶样,利用 AFS法测定含量;土壤中Cd采用盐酸-硝酸-氢 氟酸-高氯酸溶样,利用ICP-MS法测定含量。

Hg存在形态采取三步提取方式。首先加入 MgCl₂提取离子交换态Hg,向MgCl₂提取残渣中加入 焦磷酸钠提取有机态Hg,再向残渣中加入Na₂S-NaOH溶液提取硫化物态Hg,含量测定方法同土壤 样品。土壤热释Hg图谱采用测汞仪测定。土壤中

表1	土壤样品测试项目及测试方法	

Table 1	Analytical	items	and	methods	of	soil	samples
---------	------------	-------	-----	---------	----	-----------------------	---------

测试项目	测试方法	测试单位				
土壤中 Hg、Cd 含量	Hg:原子荧光光谱法 Cd:电感耦合等离子体质谱法	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室				
し癒由 Ⅱ. 右左形大	离子交换态、有机物结合态、硫化物态	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室				
工場中 Hg 行任 心心 —	土壤热释谱法	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所项目组				
辰砂矿物鉴定 电子探针、拉曼光谱法		中国地质科学院矿产资源研究所				
土壤中 Cd、Hg 有效态	AB - DTPA 法	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室				
土壤矿物组成	X 射线衍射法	国家建筑材料工业地质工程勘查研究院测试中心				
土壤粒级组成	激光粒度仪	石油工业油田化学剂质量监督检验中心				
水稻籽实中 Hg、Cd 含量	Hg:原子荧光光谱法 Cd:电感耦合等离子体质谱法	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室				

辰砂矿物首先是通过实体显微镜在土壤重砂中发现 的,因为这一发现违背地质认知的常识,为了准确确 认辰砂矿物的存在,又利用电子探针测定了矿物成 分,利用拉曼光谱测定了矿物分子振动谱带。土壤 中 Hg、Cd 两元素的有效态采用本项目组自行研制 的 AB – DTPA 提取剂提取^[35],元素含量测定方法同 土壤样品。土壤样品经风干、研磨,利用 X 射线衍 射仪测试试样中矿物的衍射谱线,将测试谱线与数 据库标准矿物谱线进行对比,确认存在哪些矿物,依 据衍射峰计算矿物含量。土壤粒级组成利用激光粒 度仪测定。水稻籽实样品经风干、灰化、微波消解, 含量测定方法同土壤样品。

除土壤热释 Hg 由本项目组自行测试以外,其 他样品均由具有相关资质的专业实验室分析测试。 土壤中 Hg、Cd 含量测试质量采用标准物质、实验室 重复分析样、标准控制样和项目组重复分析样 4 种 形式进行控制。测试结果表明,Hg 合格率依次是 100%、98%、96%和94%,Cd 合格率依次是100%、 100%、91%和97%,测试质量均满足研究需要。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 Hg 存在形态及其生态效应

2.1.1 Hg 存在形态

Hg 具有生物毒性,出现在城镇周边的土壤 Hg 异常不仅范围广,而且强度大,因此生态效应及其生 态风险备受关注。Hg 的生态效应与其存在形态直 接相关,水溶态、离子交换态等活动态是主导因素。 但是本次研究表明,土壤中 Hg 的离子交换态、有机 态等活动态形态存在的比例并不高,表明这些活动 态形态并不是 Hg 的主导存在形式。根据 Hg 的地 球化学性质分析,土壤中 Hg 可以呈吸附态、有机物 结合态、硫化物态、氧化物态以及硅酸盐态等多种自 然存在形式,为了查明土壤 Hg 异常区 Hg 到底是以 什么样的自然形式存在,根据 Hg 具有挥发性的特 性,使用了土壤热释谱法。该方法的原理是在加热 情况下,Hg 从土壤中释放出来,Hg 释放温度与 Hg 的存在形式基本是对应的。因此,利用土壤热释 Hg 图谱可以直观地判断土壤中 Hg 的主体存在形式。

长春、南京、漳州和广州4个试验区土壤热释 Hg 图谱如图1所示。从图1中可见,各试验区土壤 热释 Hg 量差异巨大。以释放温度为350℃时对应 的热释 Hg 量为例,长春试验区 Hg 平均含量仅有 6886 µg/kg(n = 22),漳州试验区 Hg 平均含量为 16135 µg/kg(n = 14),广州试验区 Hg 平均含量为 28214 µg/kg(n = 26),而南京试验区 Hg 平均含量高 达51345 µg/kg(n = 31),总体符合城市周边土壤中 Hg 含量的区域性变化趋势。但是,尽管各试验区土 壤热释 Hg 量差异巨大,Hg 热释图谱特征却是基本 一致的。热释 Hg 大多出现在 200~450℃之间,集 中出现在 250~400℃,而且各试验区最大热释 Hg 量对应的热释温度均是 350℃。

根据土壤热释 Hg 图谱特征,对照标准存在形式 Hg 热释温度,推测土壤中 Hg 主要以硫化物形式存在,此外还有部分有机物结合汞、氯化高汞、氧化汞等形式。土壤重矿物中辰砂矿物的发现(图 2a),不仅证实了土壤中的 Hg 至少有一部分是以硫化物形式存在,还证实了是以硫化物矿物的形式存在(图 2b)。结合与辰砂同时发现的具有生物组构的黄铁矿(图 3)推断,这种辰砂矿物是在地表条件下通过微生物的参与形成的。

2.1.2 Hg 生态效应

既然土壤中的 Hg 至少有一部分是以辰砂矿物 形式存在,而且这种辰砂矿物是在地表条件下形成 的,那么辰砂矿物就应该是稳定的。以辰砂矿物形 Hg含量(µg/kg)

Hg含量(µg/kg)



不同试验区土壤热释 Hg 图谱 图 1

Fig. 1 Pyrolytic Hg maps of soils in different experimental areas





Fig. 2 (a) Cinnabar in heavy minerals in Hg anomaly soils of Nanjing experimental area and (b) its Raman spectrum characteristics

式存在的 Hg 总体应该表现为"惰性",即有效态 Hg 含量很低,该形态在 Hg 全量中所占比例很小。AB -DTPA 有效态提取结果证实,黑龙江一吉林、江 苏、浙江—湖南试验区土壤中有效态 Hg 平均含量 为0.23~0.82µg/kg,在Hg全量中所占的比例仅有 0.15%~0.4%(表2)。由此推测,即便土壤中存在 Hg 异常,但是其生态效应也不会很敏感,黑龙江一 吉林、浙江一湖南试验区水稻中 Hg 含量状况充分 说明了这一点(表3)。黑龙江一吉林试验区水稻中 Hg含量只有 1.1% 超过无公害食品卫生标准, 6.7%介于无公害食品与绿色食品卫生标准之间, 92.2%低于绿色食品卫生标准;浙江一湖南试验区 水稻中 Hg 含量均低于无公害食品卫生标准,6.0% 介于无公害食品与绿色食品卫生标准之间,94.0% 低于绿色食品卫生标准。但是,当土壤中 Hg 异常 达到一定程度后,水稻中就会出现更多 Hg 含量超 标现象,江苏试验区水稻中 Hg 含量有 3.4% 超过无 公害食品卫生标准,25.0%介于无公害食品与绿色 食品卫生标准之间,低于绿色食品卫生标准的为 71.6% 就是例证。江苏试验区土壤中 Hg 全量平均 值为538µg/kg,是三个试验区中最高的,水稻中Hg 含量超标比例较高应该与此有关。

释放温度(℃)



图 3 生物组构黄铁矿显微图片

Fig. 3 Microscopic pictures of biofabric pyrite

表2 水稻根系土中 Hg 和 Cd 含量统计

Table 2 Hg and Cd content in rice root soils

试验区	Hg 全量	有效态 Hg 含量	有效态 Hg 在 Hg	Cd 全量	有效态 Cd 含量	有效态 Cd 在 Cd
	(µg∕kg)	$(\mu g/kg)$	全量中的占比(%)	(µg/kg)	(µg/kg)	全量中的占比(%)
黑龙江一吉林	53 (N = 340)	0.23	0.4	122(N = 340)	82	66.8
江苏	538 (<i>N</i> = 198)	0.82	0.15	234 (<i>N</i> = 198)	105	44.7
浙江一湖南	483 (<i>N</i> = 248)	0.72	0.15	1008(N = 248)	475	47.1

表 3 水稻中 Hg 和 Cd 食品卫生质量统计

Table 3 Food hygienic quality of Hg and Cd in rices

试验区	水稻中 Hg 含量 所占比例			水稻中 Cd 含量		所占比例(%)		
	(µg⁄kg)	Hg 含量≤GS	GS <hg td="" 含量≤ns<=""><td>Hg 含量 > NS</td><td>(mg/kg)</td><td>Cd 含量≤GS</td><td>GS <cd td="" 含量≤ns<=""><td>Cd 含量 > NS</td></cd></td></hg>	Hg 含量 > NS	(mg/kg)	Cd 含量≤GS	GS <cd td="" 含量≤ns<=""><td>Cd 含量 > NS</td></cd>	Cd 含量 > NS
黑龙江一吉林	5.7(N=90)	92.2	6.7	1.1	0.011(N=90)	98.9	1.1	0
江苏	8.7(N=86)	71.6	25.0	3.4	0.035(N=86)	98.3	1.7	0
浙江一湖南	5.5(N=248)	94.0	6.0	0	0.47(N=248)	42.2	13.7	44.1

注: GS--绿色食品卫生标准,在此标准中,Hg 限量为0.01mg/kg,Cd 限量为0.1mg/kg;NS-无公害食品卫生标准,在此标准中,Hg 限量为0.02mg/kg,Cd 限量为0.2mg/kg。

2.2 土壤中 Cd 存在形态及其生态效应

2.2.1 Cd 存在形态

土壤 Cd 异常多出现在大的江河沿岸,尽管强 度不大但是分布范围广,平面上表现出区域性,垂向 上表现出连续性,生态风险不容忽视。异常主导控 制因素研究结果表明,长江和珠江沿岸的 Cd 异常 均与土壤的机械组成(粒级组成)及由此决定的土 壤常量元素化学组成具有相关性。

长江南京段八卦洲试验区土壤中 Cd 含量与土 壤超微粒(<0.1μm)、胶粒(0.1~0.2μm)、黏粒 (0.2~2μm)、细粉砂粒(2~6μm)、中粉砂粒(6~
20μm)呈明显的正相关,而与砂质粉粒(20~60μm) 呈明显的负相关;与 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、K₂O 呈正相 关,与 SiO₂、Na₂O 呈负相关。广州黄埔试验区土壤 中 Cd 含量与土壤超微粒、胶粒、黏粒、细粉砂粒、中 粉砂粒、砂质粉粒呈明显的正相关,而与极细砂(60 ~200μm)、细砂(200~500μm)呈明显的负相关;与 Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O呈正相关,与SiO₂呈负相关。 根据上述相关性,综合 Cd 异常垂向连续分布的特 点推测,广布在江河沿岸的区域性 Cd 异常主体由 自然作用形成,是 Cd 在地质体风化产物迁移、沉淀 过程中与土壤中细粒级物质组成一起沉淀富集的, 当然不排除局部地段现代人类活动叠加的可能性。 依据 Cd 的地球化学性质分析,土壤中 Cd 与细粒级 物质组成结合的机制是吸附,这势必导致 Cd 有效 态组分在 Cd 全量中占有较大的比例,AB – DTPA 法 有效态提取结果证实(表 2),黑龙江一吉林、江苏、 浙江—湖南试验区有效态 Cd 在 Cd 全量中所占比 例依次是 66.8%、44.7% 和 47.1%, 超过或接近 50%, 预示着土壤中 Cd 更容易被农作物吸收, 生态 效应敏感。

2.2.2 Cd 生态效应

黑龙江---吉林、江苏、浙江--湖南水稻籽实中 Cd 含量状况统计结果见表 3。与绿色食品卫生标 准和无公害食品卫生标准相比,黑龙江一吉林、江苏 两个试验区的水稻籽实中,Cd含量98%以上小于 绿色食品卫生标准,只有不到2%的Cd含量介于绿 色食品和无公害食品卫生标准之间,说明尽管土壤 中有效态 Cd 比例较高,但是在这两个试验区并没 有表现出明显的生态效应。对照根系土中 Cd 含量 不难看出,黑龙江一吉林、江苏两个试验区 Cd 生态 效应不明显的原因在于土壤中 Cd 含量总体不高。 而与黑龙江---吉林、江苏试验区相比,浙江--湖南试 验区 Cd 的超标比例显著增大,在248 件参加统计的 水稻籽实样品中,Cd含量小于绿色食品卫生标准的 仅占 42.2%, 13.7% 的样品中 Cd 含量介于绿色食 品和无公害食品卫生标准之间,44.1%的样品中 Cd 含量超过无公害食品卫生标准。通过对比不难发 现,浙江—湖南试验区水稻根系土中 Cd 含量增高 显著,有效态 Cd 含量都高于黑龙江—吉林、江苏试 验区水稻根系土中 Cd 全量,表明当土壤中 Cd 含量 达到一定程度之后,Cd的生态效应才会显现。

3 Hg 和 Cd 存在形式及其转化控制生态风险

3.1 Hg 和 Cd 的自然存在形式控制生态效应

以上解析了土壤中 Hg、Cd 两个重金属元素的 存在形式,并以水稻中元素含量与无公害食品、绿色 食品卫生标准进行比较,探讨了 Hg 和 Cd 的生态效 应,其中揭示出的核心问题是自然存在形式控制重 金属元素的生态效应。从城市周边土壤 Hg 异常分 布特征不难推测,异常区内 Hg 是由人类活动叠加 的,主要来源是燃煤,主要途径有固态释放物、气态 释放物两种方式。基于 Hg 的挥发特性及其在燃煤 中大量存在的事实分析,气态释放物应该是更主要 的叠加途径。在煤燃烧过程中,Hg呈气体状态从煤 中释放出来,扩散到大气中随着温度降低又回落到 土壤中,在土壤中经历存在形式转化,形成硫化物矿 物----辰砂。正是由于这种存在形式转化,在一定 程度上减缓了 Hg 在土壤 - 农作物系统中的迁移能 力,进而减弱了 Hg 的生态效应。本项试验结果显 示,尽管 Hg 异常强度通常比较大,但是其有效态含 量并不高,生态效应也并不显著。与Hg不同,Cd异 常区内的 Cd 与黏土矿物的吸附有关,大约 50% 以 有效态的形式存在,导致其生态效应较 Hg 更敏 感^[36],即便是在土壤中 Cd 含量总体不太高的情况 下,农作物中也可能出现 Cd 含量超标现象。水稻 中 Hg、Cd 含量及其超标情况统计结果充分证实了 重金属元素存在形式对生态效应的控制作用。

3.2 Hg和Cd的存在形式转变决定生态风险

尽管水稻中出现了 Hg、Cd 含量超标现象,说明 土壤中 Hg、Cd 等重金属元素异常产生了相应的生 态效应。但是,如果据此就断言土壤中 Hg、Cd 异常 将产生生态风险,似乎依据也还欠充分。在南京八 卦洲和江宁、漳州东园、广州黄埔的土壤 Hg、Cd 异 常区内,土壤溶液和浅表地下水中 Hg、Cd 含量都没 有明显增高,表明土壤 Hg、Cd 异常对浅表水体并未 造成直接影响,就浅表水体而言不存在生态风险。 在长春周边、南京八卦洲和江宁、漳州东园、山西等 地土壤 Hg、Cd 异常区, 玉米中 Hg、Cd 含量普遍不 高,甚至是未检出,至少表明玉米对土壤中 Hg、Cd 异常的生态效应不敏感,说明不同的农作物种类对 Hg、Cd 异常的生态效应存在差异,生态风险也不尽 相同。即便是水稻中出现 Hg、Cd 元素含量超标现 象,表明土壤中以有效态形式存在的Hg、Cd可以被 水稻吸收,产生了一定的生态效应。但是,被水稻吸 收后大米中的 Hg、Cd 是否还以有效态形式存在呢? 如果是以有效态形式存在,人们食用了含 Hg、Cd 的 食品后 Hg、Cd 的存在形式又如何转变? 这些才是 决定其是否产生生态风险的关键。

土壤 Hg、Cd 异常的生态风险既与含量状况有 关,更与其存在形式和存在形式转变有关,此外还与 作物根系吸收重金属的机制有关。只有探明土壤中 Hg、Cd 等重金属的存在形式及其在自然和人体系 统中的转变规律,才可能对这些重金属的生态风险 进行客观、准确的评估。相关研究亟待深入。

4 结论

土壤中 Hg、Cd 等元素生态效应的敏感程度与 该元素含量有关。更确切地说,是与 Hg、Cd 等元素 的有效态有关,而 Hg、Cd 等元素的有效态直接受其 自然存在形式影响,因此控制 Hg、Cd 等元素生态效 应的根本因素是该元素的自然存在形式。在长春等 城镇周边土壤 Hg 异常区,Hg 以辰砂矿物形式存 在,其有效态含量低,在 Hg 全量中所占的比例小, 由此限制了 Hg 的生态效应;在长江等大江河沿岸 区域性 Cd 异常区,Cd 以黏土矿物吸附形式存在,其

-230 -

有效态含量高,在 Cd 全量中所占的比例大,导致 Cd 的生态效应敏感。

尽管 Hg、Cd 两个重金属元素的生态效应敏感 程度不同,但生态效应毕竟存在。自然和人为活动 双重影响决定了土壤中 Hg、Cd 等重金属元素的含 量,重金属元素的自然存在形式限定其有效态含量, 有效态含量直接影响 Hg、Cd 的生态效应敏感程度。 通过本文研究认为,在生态效应基础上,还需要深入 了解农作物、食物乃至人体系统中 Hg、Cd 等重金属 元素的存在形式及其转化特性,才能对 Hg、Cd 的生 态效应是否存在生态风险进行客观、准确的评估。

5 参考文献

- [1] 黄昌勇.土壤学[M].北京:中国农业出版社,2000.
 Huang C Y. Pedology [M]. Beijing: China Agriculture Press,2000.
- [2] 徐友宁,张江华,柯海玲,等.某金矿区农田土壤重金 属污染的人体健康风险[J].地质通报,2014,33(8):
 1239-1252.

Xu Y N, Zhang J H, Ke H L, et al. Human health risk under the condition of farmland soil heavy metals pollution in a gold mining area[J]. Geological Bulletin of China, 2014, 33(8): 1239 – 1252.

[3] 王喆,谭科艳,陈燕芳,等.南方某工业区大气总悬浮 颗粒物重金属来源解析及其对土壤环境质量的影响 [J].岩矿测试,2016,35(1):82-89.

Wang Z, Tan K Y, Chen Y F, et al. Origin of heavy metals in total suspended particle and their influence on soil environmental quality in an industrial area of South China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35 (1): 82 - 89.

 [4] 刘硕,吴泉源,曹学江,等.龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征[J].环境科学,2016,37(1): 270-279.

Liu S, Wu Q Y, Cao X J, et al. Pollution assessment and spatial distribution characteristics of heavy metals in soils of coal mining area in Longkou City [J]. Environmental Science, 2016, 37(1):270 – 279.

 [5] 孙鹏,李艳伟,张连科,等.包头市典型工业区表层土 壤中重金属污染状况及其潜在生态风险研究[J]. 岩矿测试,2016,35(4):433-439.

> Sun P, Li Y W, Zhang L K, et al. Heavy metal pollution in topsoil from the Baotou industry area and its potential ecological risk evaluation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 433 – 439.

[6] 钱贞兵,孙立剑,徐升,等.淮河流域安徽段土壤重金 属元素分布特征研究[J].岩矿测试,2018,37(2): 193 – 200.

Qian Z B, Sun L J, Xu S, et al. Distribution characteristics of heavy metals in soils of the Anhui section of the Huaihe River Basin[J]. Rock and Mineral Analysis,2018,37(2):193 – 200.

- [7] 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.
- [8] Ghrefat H A, Yusuf N, Jamarh A, et al. Fractionation and risk assessment of heavy metals in soil samples collected along Zerqa River, Jordan [J]. Environmental Earth Science, 2012, 66:199 – 208.
- [9] Xiao Q, Zong Y T, Luo S G. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 120: 377 - 385.
- [10] 韩承华,江解增.重金属污染对蔬菜生产的危害以及
 缓解重金属污染措施的研究进展[J].中国蔬菜,2014
 (4):7-13.

Han C H, Jiang J Z. Research progress on effects of heavy metal on vegetable production and measures for releasing heavy metal stress [J]. China Vegetables, 2014 (4):7-13.

[11] 李一蒙,马建华,刘德新,等.开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J].环境科学,2015,36(3): 1037-1044.
Li Y M, Ma J H, Liu D X, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of urban

soils in Kaifeng City, China [J]. Environmental Science, 2015, 36(3):1037 – 1044.

[12] 王玉军,吴同亮,周东美,等.农田土壤重金属污染评价研究进展[J].农业环境科学学报,2017,36(12):
 2365-2378.
 Wang Y J, Wu T L, Zhou D M, et al. Advances in soil

heavy metal pollution evaluation based on bibliometrics analysis [J]. Journal of Agro – Environment Science, 2017,36(12):2365–2378.

[13] 杨梦丽,叶明亮,马友华,等.基于重金属有效态的农田土壤重金属污染评价研究[J].环境监测管理与技术,2019,31(1):10-13.

Yang M L, Ye M L, Ma Y H, et al. Review on heavy metal pollution evaluation in farmland soil based on bioavailable form of heavy metal [J]. Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2019, 31 (1): 10 - 13.

- [14] Massas I, Ehaliotis C, Gerontidis S, et al. Elevated heavy metal concentrations in top soils of an Aegean island town (Greece): Total and available forms, origin and distribution [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 151:105 - 116.
- [15] 陈卫平,杨阳,谢天,等.中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J].土壤学报,2018,55(2):261-272.
 Chen W P, Yang Y, Xie T, et al. Challenges and countermeasures for heavy metal pollution control in farmlands of China[J]. Acta Pedologica Sinica,2018,55 (2):261-272.
- Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (2): 750 - 759.
- [17] Vareda J P, Valente A J M, Durães L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 246;101-118.
- [18] 王庆仁,崔岩山,董艺婷.植物修复──重金属污染 土壤整治有效途径[J].生态学报,2001,21(2): 326-331.

Wang Q R, Cui Y S, Dong Y T. Phytoremediation an effective approach of heavy metal cleanup from contaminated soil [J]. Acta Ecologica Sinica, 2001, 21 (2):326-331.

- [19] 刘珺,秦善. 层状硅酸盐矿物对重金属污染的防治
 [J]. 岩石矿物学杂志,2001,20(4):461-466.
 Liu J,Qin S. The role of layer silicates in preventing and controlling environmental heavy metal pollution[J]. Acta Petrologica et Mineralogica,2001,20(4):461-466.
- [20] 樊霆,叶文玲,陈海燕,等.农田土壤重金属污染状况及修复技术研究[J].生态环境学报,2013,22(10): 1727-1736.

Fan T, Ye W L, Chen H Y, et al. Review on contamination and remediation technology of heavy metal in agricultural soil [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(10):1727 – 1736.

 [21] 串丽敏,赵同科,郑怀国,等.土壤重金属污染修复技术研究进展[J].环境科学与技术,2014,37(1): 213-222.

> Chuan L M, Zhao T K, Zheng H G, et al. Research advances in remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Environmental Science & Technology,2014,37 (1):213-222.

[22] 安靖,宫晓双,魏树和.重金属污染土壤超积累植物 修复关键技术的发展[J].生态学杂志,2015,34 (11):3261-3270. An J, Gong X S, Wei S H. Research progress on technologies of phytoremediation of heavy metal contaminated soils [J]. Chinese Journal of Ecology, 2015,34(11):3261-3270.

- [23] 陶雪,杨琥,季荣,等. 固定剂及其在重金属污染土壤 修复中的应用[J]. 土壤,2016,48(1):1-11.
 Tao X, Yang H, Ji R, et al. Stabilizers and their applications in remediation of heavy metal - contaminated soil[J]. Soils,2016,48(1):1-11.
- [24] 崔岩山,王鹏飞,琚宜文.纳米材料在土壤重金属污染修复中的应用[J].地球科学,2018,43(5): 1737-1745.
 Cui Y S, Wang P F, Ju Y W. Process of applications of

nanomaterials in soil heavy metal remediation [J]. Earth Science, 2018, 43(5):1737 – 1745.

- [25] 李韵诗,冯冲凌,吴晓芙,等. 重金属污染土壤植物修复中的微生物功能研究进展[J]. 生态学报,2015,35(20):6881-6890.
 Li Y S, Feng C L, Wu X F, et al. A review on the functions of microorganisms in the phytoremediation of heavy metal contaminated soils [J]. Acta Ecologica Sinica,2015,35(20):6881-6890.
- [26] 曾远,罗立强.土壤中特异性微生物与重金属相互作 用机制与应用研究进展[J].岩矿测试,2017,36(3): 209-221.

Zeng Y, Luo L Q. Research progress on the application and interaction mechanism between specific microorganisms and heavy metals in soil [J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(3):209-221.

- [27] Zhang J R, Li H Z, Zhou Y Z, et al. Bioavailability and soil - to - crop transfer of heavy metals in farmland soils: A case study in the Pearl River Delta, South China [J]. Environmental Pollution, 2018, 235:710 -719.
- [28] Gasparatos D, Mavromati G, Kotsovilis P, et al. Fractionation of heavy metals and evaluation of the environmental risk for the alkaline soils of the Thriassio Plain: A residential, agricultural, and industrial area in Greece [J]. Environmental Earth Science, 2015, 74: 1099 - 1108.
- Yousaf B, Liu G J, Wang R W, et al. Bioavailability evaluation, uptake of heavy metals and potential health risks *via* dietary exposure in urban industrial areas[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23: 22443 22453.
- [30] Pan L B, Wang Y, Ma J. A review of heavy metal pollution levels and health risk assessment of urban soils in Chinese cities [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25:1055 - 1069.

— 232 —

 [31] 刘旭婷,李明,李法松,等.四种连续提取方案在重金 属污染土壤评价中的比较[J].哈尔滨师范大学自然 科学学报,2018,34(6):84-89.
 Liu X T, Li M, Li F S, et al. Comparison of four

sequential extraction procedures used to evaluate trace metal distribution in a contaminated soil [J]. Natural Sciences Journal of Harbin Normal University, 2018, 34 (6):84 – 89.

 [32] 余璨,陈虎林,李清清,等.河流沉积物重金属形态分析方法研究[J].环境研究与监测,2018,31(3): 1-8.

Yu C, Chen H L, Li Q Q, et al. Speciation analysis of heavy metals in river sediment [J]. Environmental Study and Monitoring, 2018, 31(3): 1-8.

[33] 陈岩,季宏兵,朱先芳,等.北京市得田沟金矿和崎峰 茶金矿周边土壤重金属形态分析和潜在风险评价
[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2142-2151.
Chen Y, Ji H B, Zhu X F, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in soils around the gold mine of Detiangou—Qifengcha, Beijing City, China [J]. Journal of Agro – Environment Science, 2012, 31 (11): 2142 – 2151.

- [34] 叶宏萌,李国平,郑茂钟,等. 武夷山茶园土壤汞、镉和砷形态及茶叶有效性特征[J]. 热带作物学报,2016,37(11):2094-2099.
 Ye H M, Li G P, Zheng M Z, et al. Fraction distribution and tea bioavailability of Hg, Cd, Se in soil from Wuyishan tea garden [J]. Chinese Journal of Tropical Crops,2016,37(11):2094-2099.
- [35] 吴昆明,魏朝俊,刘云,等. 土壤活性组分提取剂的研制及初步试验结果[J]. 岩矿测试,2014,33(3): 381-389.
 Wu K M, Wei C J, Liu Y, et al. Research of soil activated ions extractant and preliminary test results[J]. Rock and
- Mineral Analysis, 2014, 33 (3):381 389.
 [36] Zhang L Y, Guo S H, Wu B. The source, spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil from the Pearl River Delta based on the National Multi purpose Regional Geochemical Survey [J]. PLoS ONE, 2015, 10(7):1 12.

The Occurrences of Hg and Cd in Soils around Cities and Rivers and Their Ecological Risk Assessment

- MA Sheng $-ming^1$, ZHU Li $-xin^2$, TANG Li $-ling^1$, TANG Shi $-xin^1$
- Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
- 2. China Geological Survey, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) At least a part of Hg in urban soil present as the form of cinnabar.
- (2) The Cd anomaly area along the river is related to clay adsorption, and the effective content is as high as 50%.
- (3) The existence forms and transformation of Hg and Cd are the keys to ecological effect and risk assessment.

ABSTRACT

BACKGROUND: The ecological risk of heavy metal anomaly in soil is widespread due to human activities and natural processes. Hg anomaly in urban soil and Cd anomaly along rivers are the typical cases. Recently, the chemical sequential extraction method is widely used for Hg, Cd and other heavy metals to analyze the content of water – soluble fraction, exchangeable fraction, organic bound fraction, and ferric – manganese oxidation in soil. Normally the contents of different heavy metals at the above different chemical extraction forms constitute the basis for ecological effect evaluation. However, no further discussion has been conducted on the natural occurrences of Hg and Cd in soil.

OBJECTIVES: To provide basis for studies on the key factors of ecological risk assessment.

METHODS: The content of Hg was determined by atomic fluorescence spectrometry (AFS) after dissolution by aqua regia. The content of Cd was determined by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) after digestion by hydrochloric acid – nitric acid – hydrofluoric acid – perchloric acid complexes. The existence forms of Hg were determined by chemical analysis, pyrolytic Hg method, heavy mineral identification, electronic probe and Raman spectrum. The existing forms of Cd were determined by AB – DTPA extraction, X – ray diffractometer and laser particle sizer analyzer. The ecological effects of Hg and Cd were evaluated based on the content of these elements in rice.

RESULTS: The results show that sulfide was the main natural existence form of Hg in Hg anomaly soil around Changchun, Nanjing, Zhangzhou and Guangzhou. At least a part of Hg was in the form of cinnabar, which resulted in the relatively low percentage of bio – availability content to total content of Hg in soil. The proportion of rice grain with Hg content exceeding the standard of pollution – free food was only 3.4% when the average total content of Hg in soil was up to $500 \mu g/kg$. Cd in Cd anomaly area along the Yangtze River and the Pearl River presented as clay adsorption, resulting in about 50% Cd was bio – availability. The ratio of rice grain with Cd content exceeding the standard of pollution – free food was up to 43% when the average content of Cd in soil was 1000 $\mu g/kg$.

CONCLUSIONS: This reveals that the sensitivity of the ecological effects of heavy metal elements such as Hg and Cd in soil is more directly affected by naturally occurring forms. Hg in the form of cinnabar is 'inert' and is not easily absorbed by crops, so it is not sensitive to ecological effects. Cd in the form of clay mineral adsorption is more active and easily absorbed by crops, resulting in sensitive ecological effects. After the heavy metal elements such as Hg and Cd are absorbed by crops and even the human, their existence forms and their transformation characteristics are the keys to assess whether there is an ecological risk.

KEY WORDS: soil; heavy metal anomaly; Hg; Cd; existing forms; ecological effect; ecological risk; atomic fluorescence spectrometry; inductively coupled plasma – mass spectrometry