

赵兴敏, 王春玲, 董德明, 等. 2010. 重金属和有机氯农药在沈阳郊区农田土壤中的吸附和迁移[J]. 环境科学学报, 30(9): 1880 - 1887  
Zhao X M, Wang C L, Dong D M, et al. 2010. Sorption and transportation of heavy metals and organochlorine pesticides in agricultural soils from a Shenyang suburb[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(9): 1880 - 1887

# 重金属和有机氯农药在沈阳郊区农田土壤中的吸附和迁移

赵兴敏<sup>1,2</sup>, 王春玲<sup>2</sup>, 董德明<sup>1,\*</sup>, 花修艺<sup>1</sup>, 任建锋<sup>1</sup>, 高明<sup>1</sup>

1. 吉林大学 环境与资源学院, 长春 130012

2. 吉林农业大学 资源与环境学院, 长春 130118

收稿日期: 2010-01-02 修回日期: 2010-03-14 录用日期: 2010-05-05

**摘要:** 采用静态吸附和土柱淋溶实验研究了重金属和有机氯农药在沈阳郊区农田土壤中的迁移转化规律. 吸附实验结果表明, 土壤对 Pb 和 Cd 阳离子的吸附大于对 Cr(VI) 和 As(V) 阴离子的吸附, 对 Cr(VI) 的吸附大于对有机氯农药六六六(BHC, 包括  $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC、 $\delta$ -BHC) 和滴滴涕(DDT, 包括  $o,p'$ -DDT、 $p,p'$ -DDT) 的吸附能力. 土柱淋溶实验结果表明, Cr(VI) 和 As(V) 在耕层土壤中的迁移速度远大于 Pb、Cd 的迁移速度,  $\alpha$ -BHC 由于淋溶液初始浓度较低, 因而迁移速度较慢. 淋溶实验后, 具有较高生物可利用性和迁移性的可交换态重金属的相对含量增加了 1.2% ~ 5.4%, 从而增加了 Pb、Cd、Cr 和 As 等重金属对生态系统的威胁. 结合吸附和迁移实验结果可知, 所研究污染物中, Cr(VI) 和 As(V) 对地下水的威胁较大, Pb 和 Cd 对农业生产的威胁较大, 而目前有机氯农药已被国家明令禁止使用, 土壤中的部分残留有机氯农药由于土壤的吸附作用, 使得其对农业生产的威胁逐渐减小, 对地下水的威胁性也较小.

**关键词:** 农田土壤; 重金属; 有机氯农药; 吸附; 迁移

文章编号: 0253-2468(2010)09-1880-08 中图分类号: X142 文献标识码: A

## Sorption and transportation of heavy metals and organochlorine pesticides in agricultural soils from a Shenyang suburb

ZHAO Xingmin<sup>1,2</sup>, WANG Chunling<sup>2</sup>, DONG Deming<sup>1,\*</sup>, HUA Xiuyi<sup>1</sup>, REN Jianfeng<sup>1</sup>, GAO Ming<sup>1</sup>

1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012

2. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118

Received 2 January 2010; received in revised form 14 March 2010; accepted 5 May 2010

**Abstract:** Sorption and vertical transportation of heavy metals and organochlorine pesticides in agricultural soils from Shenyang suburb were investigated in this work. The results of adsorption experiments showed the sorbed amounts of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  were greater than those of anionic Cr(VI) and As(V), and the amounts of Cr(VI) sorbed by the soils were greater than that of organochlorine pesticides. Soil column leaching tests indicated that the breakthrough speed of Cr(VI) and As(V) in agricultural soil was much higher than that of Pb, Cd, and due to low initial concentration of leaching solution the migration speed of  $\alpha$ -BHC was slower. In addition, the breakthrough speed of Cr(VI) was greater than that of As(V). For heavy metals, the proportion of exchangeable fraction with higher bioavailability and mobility were increased by 1.2% to 5.4% after the leaching tests, which increased the risk of Pb, Cd, Cr and As in the ecological system of the soils. Combining the results of sorption and vertical transport, anthropogenic Cr(VI) and As(V) pose the greatest risk to groundwater among all the pollutants studied, while anthropogenic Pb and Cd pose the greatest risk to agricultural production. However, organochlorine pesticides have been prohibited by the state and residual organochlorine pesticides in soils should be gradually degraded, which will reduce the risk of organochlorine pesticides to agricultural production and groundwater.

**Keywords:** agricultural soil; heavy metal; organochlorine pesticide; sorption; transportation

### 1 引言 (Introduction)

随着工农业的快速发展, 废气、废水、废渣的大

量排放和农用化学品的不合理使用, 使得农田土壤重金属、有机物的污染日趋严重 (Bose *et al.*, 2008). 土壤重金属、有机物污染不仅影响植物生

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2004CB418505)

Supported by the National Basic Development Research Program of China (No. 2004CB418505)

作者简介: 赵兴敏 (1980—), 女, E-mail: zhaoxingmin0704@163.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: dmdong@mail.jlu.edu.cn

Biography: ZHAO Xingmin (1980—), female, E-mail: zhaoxingmin0704@163.com; \* Corresponding author, E-mail: dmdong@mail.jlu.edu.cn

长,而且可以通过食物链等途径影响人类的健康(Khan *et al.*, 2008; Sabour *et al.*, 1998). 吸附作用是污染物在土壤中迁移转化的基本控制因素(刘维屏等, 1996; Veeresh *et al.*, 2003), 另外, 土壤中的污染物还会在雨水冲刷和径流作用下进入地表水和地下水而造成水体污染, 影响生物体的正常生命活动, 使生物体产生疾病、变异甚至死亡(Schipper *et al.*, 2008; 夏增禄等, 1985). 目前, 研究者们根据污染物在地下环境中的迁移途径, 分别从表土层、包气带及含水层三方面开展了一些污染物的迁移转化研究(Xia *et al.*, 1985; Joris *et al.*, 2004; 高太忠等, 2004), 但大多是独立进行静态、纵向或横向迁移及某些环境因素的影响研究, 并没有将这些过程联系起来, 因此, 针对污染物在表土层、包气带及含水层中迁移转化整体模拟的报道相对较少. 同时, 这些研究大多针对单一污染物迁移速率而言, 有关污染物在迁移过程与土壤作用机理的研究则较少. 基于此, 本文针对中国东北沈阳郊区农田土壤污染的现状, 采用静态实验和土柱淋溶实验研究重金属和有机氯农药在表层土、包气带中的吸附及垂向迁移, 并研究重金属在迁移时的形态变化, 以期为污染土壤的合理利用和修复提供科学依据, 并为土壤环境污染风险评估及预测提供理论指导.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 样品采集与处理

实验所用两种土壤分别采自沈阳市一化工厂铬渣堆附近农田(E 123°29'35", N 42°04'00")、沈阳市细河附近农田(E 123°04'35", N 41°38'05"), 分别编号为 A、B. 采集 0~20 cm 深度的土壤样品, 带回实验室后, 在阴凉处摊开, 达半干时剔除碎石、动植物残体等, 充分风干. 用行星式玛瑙球磨机研细后, 过 0.15 mm 孔径的尼龙筛, 供实验用.

### 2.2 等温吸附实验

吸附实验用土壤为 A、B 两种土壤. 所用化学试剂主要包括: 有机氯农药为纯品,  $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC、 $\delta$ -BHC 纯度分别为 98.3%、97.5%、98.5%、98.5%;  $o$ 、 $p'$ -DDT、 $p$ 、 $p'$ -DDT 纯度分别为 98.0%、99.5%;  $Pb(NO_3)_2$ 、 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  为分析纯. 实验用水均为二次去离子水(dd  $H_2O$ ).

每种污染物分别单独进行平行吸附实验, 以

0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 为背景液. 根据各污染物在土壤环境中存在的可能浓度和土壤环境质量标准(GB15618-1995 三级), 确定吸附实验中重金属初始浓度范围均为 0.05~10.00 mg·L<sup>-1</sup>, BHC、DDT 初始浓度范围均为 1~50  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>. 依据预先的水土比吸附实验结果, 确定 Pb、Cd 吸附实验的水土比为 200:1 (mL·g<sup>-1</sup>); Cr(VI)、As(V) 和有机氯农药吸附实验的水土比为 20:1 (mL·g<sup>-1</sup>). 重金属吸附实验在烧杯中进行; 有机氯农药吸附实验在具塞磨口锥形瓶中避光进行. 以不加污染物的土壤溶液进行空白对照实验. 震荡 24h 后, 离心, 测定上清液中重金属和有机氯农药的含量. 用 AA700 原子吸收分光光度火焰法(AA700, 美国 PerkinElmer 公司)测定平衡溶液中的 Pb、Cd 含量; 二苯碳酰二肼分光光度法(WFJ7200, 上海尤尼柯仪器有限公司)测定 Cr(VI) 含量; 流动注射氢化发生-原子吸收分光光度法(AA700 配 FIAS100 流动注射氢化发生装置, 美国 PerkinElmer 公司)测定 As(V) 的含量; 固相萃取后, 利用气相色谱(GC2010, 日本 Shimadzu 公司)测定有机氯农药的含量.

### 2.3 土柱淋溶实验

土柱淋溶实验所用样品为土壤 A, 土柱内径和高度分别为 3.5 cm 和 30 cm. 用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 的背景液分别配置含有 Pb、Cd、Cr(VI)、As(V) 和  $\alpha$ -BHC 的淋溶液. 根据热力学实验中土壤对每种污染物的吸附能力和污染物在环境中可能存在的实际浓度, 确定淋溶液 Pb、Cd 初始浓度均为 100 mg·L<sup>-1</sup>, Cr(VI)、As(V) 初始浓度均为 10 mg·L<sup>-1</sup>,  $\alpha$ -BHC 初始浓度为 50  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>. 从土柱顶端加入淋溶液, 保持 5 个土柱内的水流速度均为 4 cm·d<sup>-1</sup>, 进行连续淋溶. 每隔一定时间, 在土柱底端取样口取淋出液, 记录取样时间、淋入液体积、淋出液体积、淋溶实验历时 45d.

采用 Tessier 连续萃取法(Tessier *et al.*, 1979) 分别单独萃取原土和淋溶后的土壤中 Pb、Cd、Cr、As 的形态, 即可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)和残渣态(F5). 考虑到交换态 Cr 和 As 的有效萃取, 在 Cr 和 As 萃取时, 将 Tessier 萃取法的第一步进行了改进, 即采用 1 mol·L<sup>-1</sup> KCl + 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液(20 mL)萃取土壤样品 1 h(Barlett *et al.*, 1996), 获得交换态 Cr 和 As 的含量. 每种重金属形态的分析进行平行样萃取操作.

### 3 结果(Results)

#### 3.1 土壤理化性质和污染物含量分析

土壤 A、B 的基本物理化学性质、重金属及有机氯农药的含量列于表 1。由表 1 可以看出,除了土壤 A 的电导率要明显低于土壤 B 以外,两种土壤的理化性质差异并不大。与当地土壤元素背景值(李健等, 1989)对比发现,两种农田耕层土壤中 Pb、Cd 和 As 的含量均超过背景值(Pb 21.60 mg·kg<sup>-1</sup>、Cd 0.112 mg·kg<sup>-1</sup>、As 9.22 mg·kg<sup>-1</sup>),尤其是土壤 B 中 Pb、Cd 含量明显高于背景值。土壤 A 中 Cr 的含

量明显超出背景值(53.40 mg·kg<sup>-1</sup>)。BHC 和 DDT 的几种主要异构体基本均有检出,两种土壤中 BHC 总量( $\Sigma$ BHCs =  $\alpha$ -BHC +  $\beta$ -BHC +  $\gamma$ -BHC +  $\delta$ -BHC)相差很大,土壤 B 中 BHC 总量(105.96  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>)大约是土壤 A(16.47  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>)的 6 倍,且超出土壤背景值(50  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>)约 1 倍。而对于 DDT 总量( $\Sigma$ DDTs =  $p, p'$ -DDE +  $p, p'$ -DDD +  $o, p'$ -DDT +  $p, p'$ -DDT),土壤 A 的 DDT 总量(80.98  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>)是土壤 B(25.99  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>)的 3 倍多,且超出土壤背景值(50.01  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>)30.97  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>。

表 1 土壤的基本物理化学性质和重金属、有机氯农药的含量

Table 1 Physical and chemical properties and concentrations of heavy metals and organochlorine pesticides in soils

土壤	pH	TOC	容重/ (g·cm <sup>-3</sup> )	电导率/ ( $\mu$ S·cm <sup>-1</sup> )	吸湿水	烧失量	CEC/ (mmol·kg <sup>-1</sup> )	
A	7.07	7.30%	1.35	28	1.78%	2.52%	157	
B	7.02	10.74%	1.53	105	1.87%	3.49%	135	
土壤	砂粒	粉粒	粘粒	pH <sub>pzc</sub>	Pb/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Cd/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Cr/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	As/ (mg·kg <sup>-1</sup> )
A	18%	58%	24%	2.97	34.52	0.39	179.27	17.67
B	23%	51%	26%	2.87	360.90	22.52	29.97	20.29
土壤	$\alpha$ -BHC/ ( $\mu$ g·kg <sup>-1</sup> )	$\beta$ -BHC/ ( $\mu$ g·kg <sup>-1</sup> )	$\gamma$ -BHC/ ( $\mu$ g·kg <sup>-1</sup> )	$\delta$ -BHC/ ( $\mu$ g·kg <sup>-1</sup> )	$o, p'$ -DDT/ ( $\mu$ g·kg <sup>-1</sup> )	$p, p'$ -DDT/ ( $\mu$ g·kg <sup>-1</sup> )	$p, p'$ -DDE/ ( $\mu$ g·kg <sup>-1</sup> )	$p, p'$ -DDD/ ( $\mu$ g·kg <sup>-1</sup> )
A	0.59	6.57	7.39	1.92	46.41	3.09	24.37	7.11
B	10.43	51.04	25.21	19.28	3.29	ND	6.43	16.27

注: TOC 表示总有机碳; CEC 表示离子交换容量; pH<sub>pzc</sub> 表示零电荷点; ND 表示未检出。

#### 3.2 土壤对重金属和有机氯农药的吸附

利用 Langmuir 方程拟合 Pb、Cd、As(V) 吸附数据,采用线性方程拟合 Cr(VI)、有机氯农药吸附数据,得到吸附等温线(图 1)和各拟合参数(表 2)。根据图 1 中实验数据点与曲线的吻合程度以及表 2 中

的可决系数  $R^2$  可知,在实验浓度范围内,Langmuir 方程可很好地描述土壤对 Pb、Cd、As(V) 的吸附,线性方程可以很好地描述土壤对 Cr(VI)、有机氯农药的吸附。

表 2 利用 Langmuir 方程拟合 Pb、Cd 和 As(V) 及线性方程拟合 Cr(VI)、有机氯农药吸附数据得到的热力学参数

Table 2 Langmuir parameters for sorption of Pb, Cd, As(V) and linear parameters for sorption of Cr(VI) and organochlorine pesticides in the two soils

化合物	土壤	$K_d$ / (L·mg <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{max}$ / (mg·kg <sup>-1</sup> )	$R^2$	化合物	土壤	$K_d$ / (L·mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
Pb	A	0.23	12902	0.9776	$\beta$ -BHC	A	$16.64 \times 10^{-5}$	0.9626
	B	0.17	10806	0.9548		B	$15.61 \times 10^{-5}$	0.9460
Cd	A	0.11	3290	0.9079	$\gamma$ -BHC	A	$0.89 \times 10^{-5}$	0.9940
	B	0.08	4158	0.9916		B	$0.84 \times 10^{-5}$	0.9975
As(V)	A	0.07	688	0.9980	$\delta$ -BHC	A	$1.90 \times 10^{-5}$	0.9145
	B	0.07	689	0.9980		B	$0.61 \times 10^{-5}$	0.9869
Cr(VI)	A	11.67		0.9300	$o, p'$ -DDT	A	$4.94 \times 10^{-5}$	0.9982
	B	10.87		0.9122		B	$3.18 \times 10^{-5}$	0.9990
$\alpha$ -BHC	A	$1.79 \times 10^{-5}$		0.9894	$p, p'$ -DDT	A	$4.99 \times 10^{-5}$	0.9999
	B	$0.94 \times 10^{-5}$		0.9657		B	$4.33 \times 10^{-5}$	0.9995

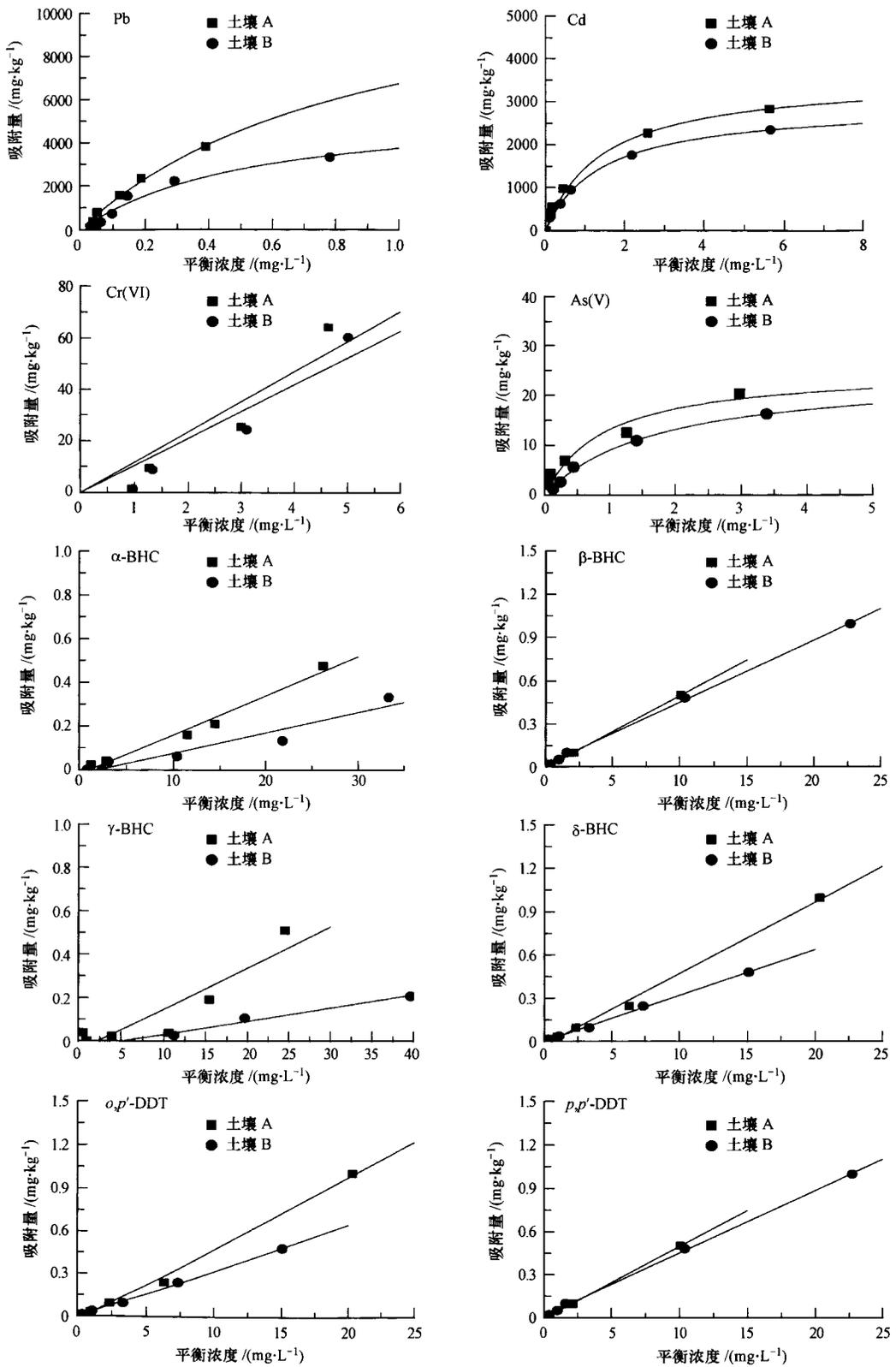


图 1 土壤对重金属和有机氯农药的吸附热力学等温线

Fig. 1 Thermodynamic isotherms of heavy metals and organochlorine pesticide sorption in the two soils

$\Gamma_{max}$  是土壤对污染的最大吸附量, 由  $\Gamma_{max}$  值可

知, 土壤对 Pb 和 Cd 的吸附能力要远大于对 As(VI)

的吸附能力(表2). 线性方程中, 土壤对污染物吸附作用的大小常用分配系数  $K_d$  表示.  $K_d$  是指一定水土比的平衡体系中, 土壤吸附的污染量与水中污染物浓度的比值,  $K_d$  越大代表土壤对污染物的吸附能力越强. 从表2中的  $K_d$  值可以看出, 土壤对 Cr(VI) 的吸附能力要远大于对有机氯农药的吸附能力. 对于每种污染物而言, 两种土壤的吸附能力差异不大, 这与两种土壤的理化性质相近有关.

### 3.3 重金属和 BHC 在耕层土壤中的迁移

以淋出液中污染物的相对浓度  $C_t/C_0$  为纵坐标, 淋溶时间  $t$  为横坐标作图, 得到 Yoon-Nelson 淋

溶曲线(Yoon *et al.*, 1984), 结果如图2所示. 由图2可知, 在淋溶实验45d内, Cr(VI)和As(V)分别在12h、86h出现了穿透点, 并获得了完整的淋溶曲线, 且Cr(VI)的迁移速度大于As(V)的迁移速度. 而Pb、Cd和 $\alpha$ -BHC没有出现穿透点. 由吸附实验可知, 土壤对Pb、Cd有很强的吸附能力, 因此, 虽然二者淋溶液初始浓度较高, 但没有出现穿透点. 由于 $\alpha$ -BHC淋溶液初始浓度较低, 土壤对其吸附没有达到饱和, 所以迁移速度慢, 实验进行936h仍没有穿透.

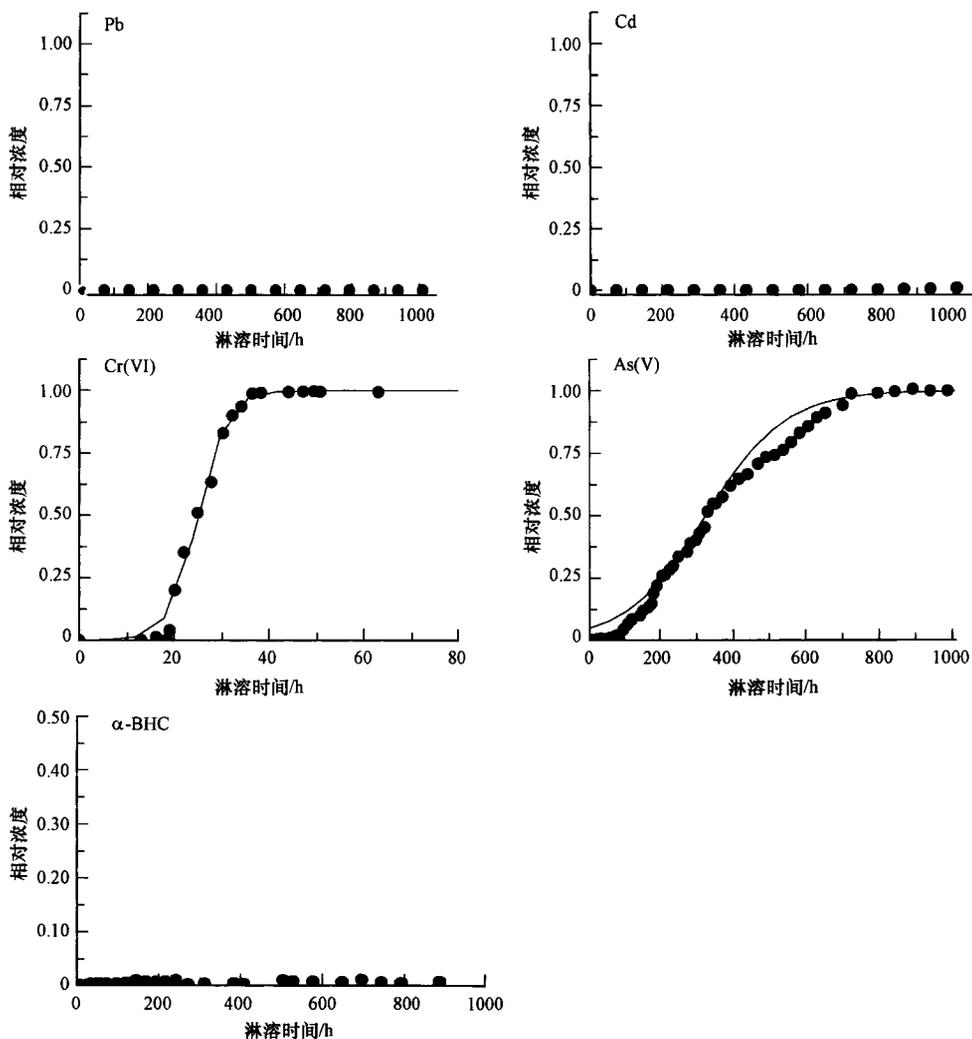


图2 重金属Pb、Cd、Cr(VI)、As(V)和有机氯农药 $\alpha$ -BHC在耕层土壤中的淋溶曲线

Fig. 2 The experimental data and predicted breakthrough curves obtained according to the Yoon-Nelson model for Pb, Cd, Cr(VI), As(V) and  $\alpha$ -BHC leaching tests

### 3.4 淋溶前后土壤中重金属的化学形态

采用 Tessier 连续萃取法对淋溶前后土壤中重金属的存在形态进行了分析, 结果见表3. 从表3可

以看出, 原土中残渣态重金属的相对含量均很高, 尤其是Cr和As的残渣态相对含量已经大于80%. 根据重金属在土壤中的形态分布特点, 一般随着风

化程度和成土过程的增加,土壤中大部分重金属被结合在土壤矿物中以残渣态的形式存在(Ornella *et al.*, 2002).

对于4种金属而言,淋溶实验后,具有较高生物可利用性和迁移性的可交换态的重金属相对含量增加了1.2%~5.4%,这意味着Pb、Cd、Cr和As

对生态系统的直接威胁增大.淋溶实验后,Pb、Cd、Cr和As非残渣态的相对含量分别为65.87%、63.32%、58.0%和61.14%,而原土中4种重金属的相对含量分别为31.23%、44.40%、20.43%和35.90%.

表3 淋溶前后土壤中重金属各结合态的相对含量

Table 3 Proportions of each fraction of the four heavy metals in the soils before and after column tests

重金属	原土样中重金属相对含量					淋溶后土样中重金属相对含量				
	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5
Pb	0.97%	1.66%	10.45%	34.18%	52.93%	4.12%	43.87%	14.00%	13.35%	24.86%
Cd	1.40%	5.60%	21.95%	19.69%	51.53%	3.70%	13.25%	22.97%	25.60%	34.67%
Cr	0.40%	1.16%	0.49%	15.01%	82.94%	10.50%	25.66%	17.21%	24.69%	22.34%
As	0.33%	0.55%	3.39%	1.39%	94.34%	2.34%	17.67%	18.63%	28.31%	33.22%

## 4 讨论(Discussion)

### 4.1 土壤中重金属和有机氯农药的含量

研究结果表明,土壤A重金属Cr污染严重,土壤B重金属Cd污染严重.这是因为A采样点位于一个 $30 \times 10^4 \text{ t}$ 左右的铬渣堆约200m处,而采样点与储存铬渣浸出液的污水池距离仅为20m左右,土壤受到铬渣浸出液的影响较大,因此,A采样点耕层土壤中Cr含量较高.而B采样点位于市郊农灌区,该灌区有30多年的污灌历史,虽然现在已经停止污灌,但大部分土壤受重金属污染程度已经很严重,尤其是Cd污染(铁梅等,2006).尽管有机氯农药已经被明令禁止使用,但土壤A和土壤B中BHC和DDT均有检出,且超出土壤背景值.

### 4.2 土壤对重金属和有机氯农药的吸附能力

研究区土壤对阳离子Pb和Cd的吸附量比阴离子Cr(VI)和As(V)高1~2个数量级,这是由于土壤A和土壤B的 $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 分别为2.97和2.87,说明二者表面均带负电荷,所以,对阳离子的吸附能力较大,而对阴离子的吸附能力较小.Pb和Cd具有不同的水解常数、离子半径和氧化还原电势等性质(Allen *et al.*, 1995),这些性质的不同决定了土壤对Pb和Cd的吸附存在着差异.标准电极电势和共价半径是影响阳离子吸附的两个重要因素.相同条件下,标准电极电势值越高,重金属的吸附能力越大,而离子半径越大,则吸附能力越小.Pb和Cd的标准电极电势值分别为166.7V和10.8V,且Pb的共价半径要小于Cd(Dong *et al.*, 2003),因此,在相同条件下,土壤对Pb的吸附能力要大于Cd.土壤吸

附Pb的 $K_d$ 值大于吸附Cd的 $K_d$ 值,表明相对于Cd而言,Pb在较低的浓度范围内就可以达到吸附饱和,且吸附量大于Cd.

Cr(VI)和有机氯农药的吸附均符合线性方程,从表2中的 $K_d$ 值可以判断,土壤对Cr(VI)的吸附能力大于对有机氯农药的吸附能力.从 $K_d$ 值还可以判断,同种土壤对BHC( $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC和 $\delta$ -BHC)和DDT( $o,p'$ -DDT和 $p,p'$ -DDT)的吸附能力差异并不大.

### 4.3 重金属和 $\alpha$ -BHC在土壤中的迁移能力

重金属在耕层土壤中迁移速度的大小顺序为:Cr(VI) > As(V) > Cd  $\approx$  Pb,这是因为重金属在土壤中的迁移速度取决于土壤对重金属的吸附能力,土壤对重金属的吸附能力越大,重金属的迁移速度越小(Joris *et al.*, 2004),这与吸附实验的结果相吻合.土柱淋溶实验表明,在淋溶液初始浓度较低条件下,土壤对 $\alpha$ -BHC的吸附尚未达到饱和,所以其在耕层土壤中的迁移速度较慢.研究表明(高太忠等,2004),有机物在土壤中的迁移转化过程是吸附、降解等多种因素共同作用的结果,具体过程大致有2个阶段,即吸附上升阶段与吸附饱和阶段,在第一阶段柱内微生物量较少,降解作用较弱,吸附作用较强;在第二阶段,随着柱内微生物量的驯化繁衍增加,降解作用逐渐表现出来,吸附作用逐渐平衡.正是由于吸附和可能存在的降解作用,使得 $\alpha$ -BHC在土壤中的迁移速度较慢.

由于土壤对污染物的截留能力大,且污染物迁移速度缓慢,因此,耕层土壤中便会滞留大量此种污染物,进而威胁到农业安全生产.相反,如果土壤

对污染物的截留能力小,且污染物迁移速度较大,则地下水受污染的可能性会增大.综合吸附和迁移实验结果可以看出,所研究污染物中,Pb和Cd对农业生产威胁较大,Cr(VI)和As(V)对地下水的威胁较大,而土壤中残留的部分有机氯农药由于土壤的吸附作用,使得其对农业生产的威胁会逐渐减小,对地下水构成的威胁性也很小.

#### 4.4 重金属在土壤中迁移时化学形态的变化

原土中重金属主要以残渣态(含量>51.5%)形式存在,而淋溶实验后,具有较高生物可利用性和迁移性的可交换态重金属的相对含量均增加了.这是由于模拟淋溶实验的时间相对于自然条件下重金属与土壤的作用时间要短的多,因此,外源重金属进入土壤后,很难在较短的时间内进入土壤矿物晶格中形成残渣态,短时间内部分重金属会转化为交换态.

一般将残渣态以外的4种形态称为非残渣态,非残渣态重金属的含量代表了具有潜在活动性的重金属的含量(许嘉琳等,1995),而人为输入使得土壤中非残渣态重金属的含量均增加.因此,Pb、Cd、Cr和As非残渣态相对含量的增加提高了其对土壤以及农业生产的潜在危害.

## 5 结论(Conclusions)

所选东北耕层土壤对重金属Pb、Cd、Cr(VI)和As(V)和有机氯农药BHC( $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC、 $\delta$ -BHC)和DDT(*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT)的吸附、淋溶研究表明,土壤对阳离子Pb和Cd的吸附量大于对阴离子Cr(VI)和As(V)的吸附量;Cr(VI)和As(V)在耕层土壤中的迁移速度远大于Pb和Cd的迁移速度,且Cr(VI)的迁移速度大于As(V)的迁移速度,由于吸附和降解的共同作用,使得 $\alpha$ -BHC在土壤中的迁移速度较慢.由吸附和淋溶实验结果可以看出,Cr(VI)和As(V)对地下水的威胁较大,Pb和Cd对农业生产威胁较大,有机氯农药由于吸附作用,使得其对农业生产的威胁会逐渐减小,对地下水构成的威胁性也很小.重金属的形态分析表明,人为输入使得土壤中具有较高生物可利用性和迁移性的可交换态重金属的相对含量增加.

责任作者简介:董德明(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事环境污染与控制化学及环境规划与评价研究.  
E-mail: dmdong@mail.jlu.edu.cn.

## 参考文献(References):

- Allen J S, Brown P A. 1995. Isotherm analyses for single component and multi-component metal sorption onto lignite [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 62: 17—24
- Barlett R J, James B R. 1996. Chromium//Spark D L (Ed.). *Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods* [M]. Madison: American Society of Agronomy-Soil Science Society of America. 683—701
- Bose S, Bhattacharyya A K. 2008. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge [J]. *Chemosphere*, 70 (7): 1264—1272
- Dong D M, Li Y, Zhang J J, *et al.* 2003. Comparison of the adsorption of lead, cadmium, copper, zinc and barium to freshwater surface coatings [J]. *Chemosphere*, 51: 369—373
- 高太忠, 黄群贤, 刘野, 等. 2004. 有机污染物在包气带中迁移转化实验研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 5 (2): 42—45
- Gao T Z, Huang Q X, Liu Y, *et al.* 2004. Study on the migration and transformation of organic pollutants in vadose zone [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 5 (2): 42—45 (in Chinese)
- Joris J D, Johannes C L M, Rob N J C. 2004. Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study [J]. *Environ Sci Technol*, 38: 4390—4395
- Khan S, Cao Q, Zheng Y M, *et al.* 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China [J]. *Environ Pollut*, 152 (3): 686—692
- 李健, 郑春江. 1989. *环境背景值数据手册* [M]. 北京: 中国环境科学出版社. 289—291
- Li J, Zheng C J. 1989. *Manual of Data for Environmental Background Value* [M]. Beijing: China Environmental Science Press. 289—291 (in Chinese)
- 刘维屏, 季瑾. 1996. 吸附、脱附—农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素 [J]. *中国环境科学*, 16 (1): 25—30
- Liu W P, Ji J. 1996. One of the most important factors affecting the fate of pesticide in soil-water environmental: sorption and desorption [J]. *China Environmental Science*, 16 (1): 25—30 (in Chinese)
- Ornella A, Maurizio A, Mery M. 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles [J]. *Environ Pollut*, 119: 177—193
- Sabour M F A, Haleem A S A, Sroor A, *et al.* 1998. Accumulation of heavy metals in two crop seeds due to soil contamination as determined by neutron activation analysis techniques [J]. *J Environ Sci*, 10(2): 245—251
- Schipper P N M, Bonten L T C, Plette A C C, *et al.* 2008. Measures to diminish leaching of heavy metals to surface waters from agricultural soils [J]. *Desalination*, 226(1-3): 89—96
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Anal Chem*, 51: 844—850
- 铁梅, 张朝红, 刑志刚, 等. 2006. 工业污染土壤中Cd的分布特征

- 及化学形态分析 [J]. 环境科学与管理, 31(3): 67—69
- Tie M, Zhang C H, Xing Z G, *et al.* 2006. Characteristics of cadmium distribution and chemical speciation in industrial polluted soil [J]. *Environment Science Management* 31(3): 67—69 (in Chinese)
- Veeresh H, Tripathy S, Chaudhuri D, *et al.* 2003. Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils of India [J]. *Appl Geochem*, 18: 1723—1731
- 许嘉琳, 杨居荣. 1995. 陆地生态系统中的重金属 [M]. 北京: 中国环境科学出版社. 158—160
- Xu J L, Yang J R. 1995. Heavy Metal in Terrestrial Ecosystems [M]. Beijing: China Environmental Science Press. 158—160 (in Chinese)
- 夏增禄, 李森照, 穆从如, 等. 1985. 北京地区重金属在土壤中的纵向分布和迁移 [J]. 环境科学学报, 5(1): 105—112
- Xia Z L, Li S Z, Mu C R, *et al.* 1985. Vertical distribution and transfer of heavy metals in soils of Beijing [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 5(1): 105—112 (in Chinese)
- Yoon Y H, Nelson J H. 1984. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service time [J]. *Am Ind Hyg Assoc J*, 45: 509—516