

广州农田土壤重金属生物有效性研究

吕文英 汪玉娟 汤洁婷 (广东工业大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006)

摘要 [目的] 为研究农田土壤中镉、铬、铜、铅、锌的生物有效性提供依据。[方法] 研究测定了广州一城中村的水田和旱田土壤中的重金属镉、铬、铜、铅、锌的含量, 并采用五态分级法对镉、铬、铜、铅、锌在土壤中的存在形态进行了提取和测定, 在此基础上探讨了这些重金属的生物有效性。[结果] 结果表明, 该村的水田和旱田土壤中镉的含量分别为土壤环境质量标准(GB15618-1995) 二级标准值的6.87倍和10.23倍; 铜含量分别为标准值的4.68倍和3.76倍, 锌含量分别为标准值的1.22倍和2.01倍, 铬和铅达标。水田土壤中镉和铬以残渣态为主, 铜以有机态为主, 铅以有机态和残渣态为主, 锌以铁/锰态为主。旱田土壤中镉、铬和铅以残渣态为主, 铜以有机态为主, 锌以铁/锰态为主。[结论] 重金属的可交换态和碳酸盐态具有较高的生物有效性, 镉在水田和旱田的可交换态与碳酸盐态之和为0.32 ng/kg 和0.31 ng/kg, 超过土壤环境质量标准(GB15618-1995) 二级标准值, 其污染状况值得关注。

关键词 广州; 水田土壤; 旱田土壤; 重金属形态; 生物有效性

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)33-14725-02

Study on the Bioavailability of Heavy Metal in Farmland in Guangzhou

Lu Wenying et al (Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006)

Abstract [Objective] The scientific basis in the study on the bioavailability of heavy metal in soil: cadmium, chromium, copper, lead and zinc was provided. [Method] The content of the heavy metal: cadmium, chromium, copper, lead and zinc in the soil of paddy field and dry-land in urban village of Guangzhou city was determined and the bioavailability of those heavy metals was discussed based on the extraction and measure of the existence form of cadmium, chromium, copper, lead and zinc with the method of five-classification. [Results] The results showed that the content of cadmium in the village's paddy field and dry-land soil was 6.87 times and 10.23 times of the secondary-level of value of Environmental Quality Standard(GB15618-1995), respectively; the copper, 4.68 times and 3.76 times; the zinc, 1.22 times and 2.01 times; and the content of lead and chromium can meet the demand of the Standard. In paddy field soil, the cadmium and chromium existed with the residue-state, copper, with organic compound-state; the lead, with both residue and organic-state; and the zinc, with iron/manganese compound-state. In dry-land soil, the cadmium, chromium and lead existed with residue-state; the copper, organic-state; and the zinc, with iron/manganese compound-state. [Conclusion] There was high bioavailability of the heavy metal when they existed with on exchangeable and carbonate state. The sum of exchangeable and carbonate state of the cadmium in paddy field and dry-land soil was 0.32 ng/kg and 0.31 ng/kg, respectively, which was more than the secondary level of value of the Environmental Quality Standard(GB15618-1995). Thus, attention to the pollution caused by them should be paid.

Key words Guangzhou; Paddy field soil; Dry-land soil; Form of heavy metal; Bioavailability

富集在土壤中的重金属会被农作物吸收并富集在农作物体内, 通过食物链的传递进一步危害人体健康^[1]。重金属在环境中的存在形态不同时, 表现出不同的环境行为和生物毒性^[2], 重金属对生物的实际危害最终由重金属的生物有效性来体现^[3]。因此, 了解重金属在土壤中的存在形态对全面评价重金属的危害具有重要意义。笔者测定了广州一城中村菜田土壤中的重金属镉、铬、铜、铅、锌的含量, 并采用 Tessier 法对其五态进行提取和测定^[4], 为研究农田土壤中镉、铬、铜、铅、锌的生物有效性提供参考依据。

1 材料与方 法

1.1 样品采集与处理 土壤样品是2008年2月在广州市天河区某城中村采集的, 样品分为2类, 分别采集于水田土壤和旱田土壤。水田冬天种植西洋菜, 夏天种植通心菜; 旱田冬天种植油麦菜, 夏天种植瓜类蔬菜, 2种土壤平时都用珠江水灌溉。将采集到的土壤样品在阴凉通风处自然风干, 同时将植物残根及石块剔除, 用玛瑙研钵将土壤颗粒研碎后, 过100目尼龙筛后, 放置于80℃烘箱中烘3h。

1.2 土壤样品中的镉、铬、铜、铅、锌总量的测定 准确称取1.0000g处理后的土壤样品, 用HCl、HNO₃、HF和HClO₄混酸消解, 定容, 做镉、铬、铜、铅、锌总量测定。

1.3 土壤样品中镉、铬、铜、铅、锌各形态的提取与测定 镉、铬、铜、铅、锌各形态的提取采用五态分级法即 Tessier 形

态分类法进行提取, 分别提取出可交换态、碳酸盐态、铁/锰态、有机态, 剩余为残渣态^[4]。将残渣态用HF、HCl、HNO₃和HClO₄混酸消解, 定容。以上各样品用ICP-AES测定, 每个样品均同时做空白对照。

2 结果与分析

2.1 水田和旱田土壤中镉、铬、铜、铅、锌的含量 由表1可知, 镉和铬在水田和旱田中的含量较接近, 而铜在水田中的含量高于旱田; 铅和锌在水田中的含量则明显低于旱田。说明铜在水田中较易积累, 而铅和锌则在旱田中较易积累。

表1 镉、铬、铜、铅、锌的含量

Table 1 The content of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn					
土壤形态 Soil forms	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
水田 Paddy field	2.06	56.02	233.90	179.00	244.30
旱田 Upland field	3.07	64.22	187.80	247.20	402.90
土壤环境质量标准 Environmental Quality Standards of Soil (GB15618-1995)	0.30	250.00(水田)	50.00	250.00	200.00
		150.00(旱田)			

与土壤环境质量标准(GB15618-1995) 二级标准相比, 水田和旱田土壤中镉含量分别是标准值的6.87倍和10.23倍, 超标较为严重; 铜含量分别为标准值的4.68倍和3.76倍; 锌含量分别为标准值的1.22倍和2.01倍; 铬和铅达标。说明水田和旱田土壤中的镉和铜的污染比较严重。

基金项目 广东省自然科学基金(6021477); 广东省科技计划(2006-B36801002)。

作者简介 吕文英(1969-), 女, 河南平顶山人, 副教授, 从事环境化学方面的研究。

收稿日期 2008-09-22

2.2 土壤中的镉、铬、铜、铅、锌的形态分布特征及其对环境的影响 采用 Tessier 连续提取分类法对水田和旱田土壤中的镉、铬、铜、铅、锌进行了各种形态的提取,测定。

2.2.1 水田土壤中镉、铬、铜、铅、锌各种形态的含量及其占

总量的比例。从表2 可以知,水田土壤中镉和铬以残渣态为主,占总量的比例分别为71.14%和71.34%;铜以有机态为主,占总量的76.78%;铅以有机态和残渣态为主,占总量的39.34%和33.49%;锌以铁/锰态为主,占总量的58.21%。

表2 水田土壤中镉、铬、铜、铅、锌5种形态含量及其占总量的比例

Table 2 The content and proportion of five forms of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn in the soil of paddy field

重金属 Heavy metals	可交换态 Exchangeable form		碳酸盐态 Carbonate form		铁/锰态 Forms of iron and manganese		有机态 Organic form		残渣态 Residual form	
	含量 ng/kg Content	占总量 % Proportion in total amount	含量 ng/kg Content	占总量 % Proportion in total amount	含量 ng/kg Content	占总量 % Proportion in total amount	含量 ng/kg Content	占总量 % Proportion in total amount	含量 ng/kg Content	占总量 % Proportion in total amount
Cd	0.22	10.67	0.10	4.850	-	-	0.275	13.34	1.47	71.14
Cr	0.24	0.43	0.03	0.053	2.80	5.00	12.980	23.17	39.97	71.34
Cu	2.47	1.06	2.19	0.940	12.40	5.30	179.580	76.78	37.26	15.93
Pb	0.80	0.45	3.23	1.800	44.60	24.92	70.420	39.34	59.95	33.49
Zn	1.99	0.81	10.77	4.410	142.20	58.21	68.120	27.88	21.22	8.69

注:残渣态=总量-可交换态-碳酸盐态-铁/锰态-有机态。下表同。

Note: Residual form = Total amount - exchangeable form - carbonate form - forms of iron and manganese - organic form. The same as follows.

2.2.2 旱田土壤中镉、铬、铜、铅、锌各种形态含量及其占总量比例。从表3 可知,旱田土壤中镉、铬和铅以残渣态为主,占

总量的比例分别为77.82%、81.80%和63.89%;铜以有机态为主,占总量的58.85%;锌以铁/锰态为主,占总量的52.47%。

表3 旱田土壤中镉、铬、铜、铅、锌5种形态含量及占总量比例

Table 3 The content and proportion of five forms of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn in the soil of upland field

重金属 Heavy metals	可交换态 Exchangeable form		碳酸盐态 Carbonate form		铁/锰态 Forms of iron and manganese		有机态 Organic form		残渣态 Residual form	
	含量 ng/kg Content	占总量 % Proportion in total amount	含量 ng/kg Content	占总量 % Proportion in total amount	含量 ng/kg Content	占总量 % Proportion in total amount	含量 ng/kg Content	占总量 % Proportion in total amount	含量 ng/kg Content	占总量 % Proportion in total amount
Cd	0.24	7.83	0.07	2.28	0.12	3.91	0.25	8.15	2.39	77.82
Cr	0.25	0.39	0.09	0.14	2.60	4.05	8.75	13.62	52.53	81.80
Cu	1.23	0.65	1.44	0.77	32.00	17.04	110.52	58.85	42.61	22.69
Pb	0.90	0.36	15.85	6.41	47.00	19.01	25.52	10.32	157.93	63.89
Zn	4.40	1.09	12.25	3.04	211.40	52.47	61.70	15.31	113.15	28.08

2.2.3 重金属各形态的生物有效性分析。可交换态主要指吸附在颗粒物上的重金属。碳酸盐态指可与水中碳酸盐、重碳酸盐结合并与碳酸钙等共沉淀而生成的碳酸盐沉积物相中的金属,当环境pH值降低时,碳酸盐态重金属容易释放出来。铁/锰态重金属是指与铁、锰氧化物反应生成结核或凝结核形式存在于颗粒上,这一部分重金属在氧化还原电位降低时才会释放。有机态是指重金属硫化物沉淀及通过化学键与有机质结合在一起的重金属,只有在强氧化条件下才可以分解,这部分重金属被认为较稳定。残渣态指存在于石英、黏土矿物等晶格里的重金属,主要是某些原生和次生矿物晶格中固定着的痕量金属。这些矿物碎片在自然界正常条件下,不会释放到土壤中而能长期稳定在矿物晶格中,通常不能被生物吸收,是生物无法利用的部分。

一般认为,重金属生物可利用性顺序是:可交换态(包括水溶结合态) > 碳酸盐态 > 铁/锰态 > 有机态 > 残渣态^[5]。镉在水田和旱田的可交换态与碳酸盐态之和为0.32 ng/kg和0.31 ng/kg,已经超出土壤环境质量标准(GB15618-1995) 二级标准0.30 ng/kg,其污染情况值得关注。

可交换态容易被作物吸收,碳酸盐态在pH值降低时容易向环境中释放。广州地区酸雨频率高达85%,pH值平均为4.37,其中pH值低于4.0的强酸性降雨占总降雨次数的

19%,pH值低于5.6的降雨(酸雨)占总降雨次数的85%^[6]。因此,碳酸盐态也具有较高的生物活性。

由表2和表3的数据可以算出,水田中镉、铬、铜、铅、锌可交换态与碳酸盐态占总量的比例之和分别为15.52%、0.48%、2.00%、2.25%、5.22%;旱田中镉、铬、铜、铅、锌可交换态与碳酸盐态占总量的比例之和分别为10.11%、0.53%、1.42%、6.77%、4.13%。由此可见,水田中镉的生物有效性较旱田高,而旱田中的铅的生物有效性比水田高。

3 结论与讨论

(1) 与土壤环境质量标准(GB15618-1995) 二级标准相比,水田和旱田土壤中镉含量分别是标准值的6.87倍和10.23倍,铜含量分别为标准值的4.68倍和3.76倍,锌含量分别为标准值的1.22倍和2.01倍,铬和铅达标。说明水田和旱田土壤中的镉和铜的污染比较严重。

(2) 水田土壤中镉和铬以残渣态为主,铜以有机态为主,铅以有机态和残渣态为主,锌以铁/锰态为主。旱田土壤中镉、铬和铅以残渣态为主,铜以有机态为主,锌以铁/锰态为主。

(3) 镉在水田和旱田的可交换态与碳酸盐态之和分别为0.32 ng/kg和0.31 ng/kg,超出土壤环境质量标准(GB15618-1995) 二级标准值,

在没有向 DDRAM 中写入新点阵代码地址的情况下, DDRAM 中的内容会自动更新, LCD 屏上的原有字符也随之被新字符代替。这种现象在笔者参阅过的所有 LCD1602 有关说明文件中从未看到。正是由于这个原因, 同一时刻, LCD 屏上最多只能显示 8 个自定义字符。

根据 CO₂ 增施控制器的功能设置, 笔者定义了 12 组自定义字符, 每组由 4 个汉字或符号组成以描述系统工作状态或功能设置, 共 48 个汉字/ 字符。其中, 表示时间和摄氏度符号的“月、日、分、”4 个汉字或符号最常使用, 将其一次性装入 CGRAM 的读出地址 0x04 ~ 0x07, 这 4 个地址空间不再装载其他字符。描述系统工作状态和功能的其他字符装入 CGRAM 读出地址 0x00 ~ 0x03 中, 系统状态更新时也只在这 4 位地址中重新装入字符。汉字的点阵代码占用较多存储空间, 不应该将其存放在 MCU 系统的 RAM 空间, 而应将其存放在 ROM 空间中。为此, 汉字点阵数据应以如下形式在程序中以全局常量形式进行说明^[5]:

```
const char code Dingshi Chongqi[] =
{0x04,0x1f,0x11,0x0e,0x04,0x0e,0x18,0x17, // 定
0x01,0x1d,0x17,0x1d,0x17,0x1d,0x01,0x07, // 时
0x04,0x1f,0x08,0x11,0x1f,0x0a,0x0a,0x13, // 充
0x08,0x0f,0x10,0x06,0x00,0x1e,0x02,0x03} ; // 气
```

以上代码存储了“定时充气”4 个汉字的点阵数据。

采用以下函数将汉字点阵数据写入 CGRAM。

```
void LoadState(char * s) {
unsigned char i ;
for(i = 0 ; i < 32 ; i++) { // 写入 4 个自定义字符
LCD_cmd(0x40 + i) ; // 装入自定义字符命令
LCD_dat(s[i]) ; // 装入自定义字符数据
}
}
```

以上函数中 s 指定了汉字点阵数据的存储器首地址。

如果要将“定时充气”4 个汉字的点阵数据写入 CGRAM, 可调用代码 LoadState(Dingshi Chongqi) 。

自定义汉字点阵数据装入 CGRAM 后, 调用下列函数进行显示。

```
void WriteChar(char x,char y,char dat) {
// x 为列位置,y 为行位置,dat 是 CGRAM 地址
unsigned char address ;
if (y == 0) address = 0x80 + x ; // 在第一行显示
else address = 0xc0 + x ; // 在第二行显示
Busy() ; // 判断 LCD 是否正忙, 忙则等待
LCD_cmd(address) ; // 指定 DDRAM 地址
```

```
Busy() ; // 判断 LCD 是否正忙, 忙则等待
```

```
LCD_dat(dat) ; // 将 CGRAM 地址写入 DDRAM
```

上述函数的功能是显示一个字符。例如, 当“定时充气”的汉字点阵数据装入 CGRAM 时, 这 4 个汉字在 CGRAM 中的地址分别为 0、1、2、3。函数调用 WriteChar(0,0,1) 在 LCD 屏第 1 行第 1 列显示字符“定”, 代码 WriteChar(1,0,1) 在第 1 行第 2 列显示字符“时”。

4 结论

按照上述方法编写 CO₂ 增施控制器的 LCD 驱动程序。CO₂ 增施控制器实现了中文操作界面, 可用中文显示系统的多个工作状态和功能设置。部分 LCD 显示界面如图 5 所示。

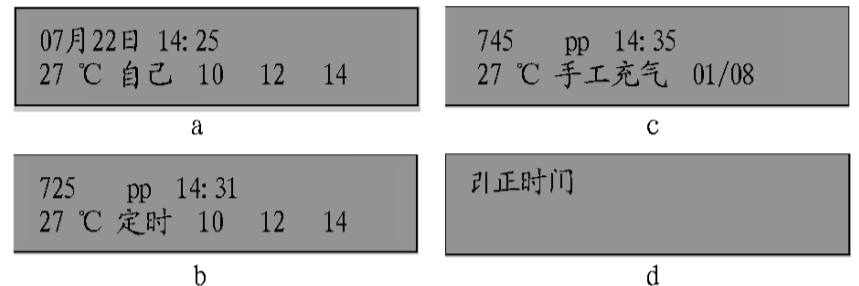


图5 LCD 显示屏界面

Fig. 5 LCD display screen surface

图 5 中 a. 显示当前时间是 7 月 22 日 14 点 25 分, 温度 27, CO₂ 增施方式为自动, 自动增施的时间分别为 10:00、12:00 和 14:00 ; b. 显示当前 CO₂ 浓度是 725 ng/ kg (ppm), 定时增施; c. 显示当前增施方式为手工增施, 且正在向温室中释放 CO₂, 释放进度为 1/ 8 ; d. 显示“改正时间”, 提示操作人员下一步的操作功能是改正系统的当前时间。由于文章篇幅所限, 其他显示界面不一一列举。

总之, 该系统利用 LCD1602 实现了中文操作界面, 每一步操作都有中文提示, 这种汉字显示方式给温室用户带来了极大的方便。相对于专用汉字显示器件如 SED1335^[6]、LCD1602 具有明显的价格优势, 因此, 该汉字显示方法在我国市场环境中具有较大的经济意义。

参考文献

- [1] 段三丁, 陈光东, 成志明, 等. 点阵型液晶显示模块的接口及其 C51 编程[J]. 仪表技术与传感器, 2002(3): 28 - 30.
 - [2] 马洪芹, 吴锡淳. 用单片机控制液晶模块显示[J]. 电子科技, 2008(1): 9 - 13.
 - [3] 崔天祥, 周黎明, 王金星, 等. 通用 LCD 显示模块设计[J]. 自动化技术与应用, 2004(7): 43 - 44.
 - [4] HTACH, LTD. HD44780U (LCD) Dot Matrix Liquid Crystall Display Controller/ Driver [EB/OL]. [2008-09-10]. <http://www.dzsc.com/ic/pdf.ltrh?keyword=HCD&Submit=+%CB%D1+%CF%7+>.
 - [5] 刘文涛. 单片机语言 C51 程序设计[M]. 北京: 原子能出版社, 2004: 16 - 25.
 - [6] 邓燕妮, 常小科, 刘辉琴, 等. 基于 51 单片机控制的液晶显示技术[J]. 工业控制计算机, 2007(3): 53 - 56.
- (上接第 14726 页)
- [4] 镉在水田中的生物有效性较旱田高, 而铅在旱田中生物有效性较水田高。
- 参考文献
- [1] TURKDOGANMK, KILIÇEL F, KARA K, et al. Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2003, 13(3): 175 - 179.
 - [2] 汤鸿霄. 试论重金属的水环境容量[J]. 中国环境科学, 1985, 5(5): 38 - 43.
 - [3] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1551 - 1556.
 - [4] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSEON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844 - 851.
 - [5] XIAN X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants[J]. Plant Soil, 1989, 113: 257 - 264.
 - [6] 刘君峰, 宋之光, 许涛. 广州地区雨水化学组成与雨水酸度主控因子研究[J]. 环境科学, 2006(10): 1998 - 2002.