

黔中地区不同污染风险等级黄壤镉形态分布特征*

龚思同¹ 付天岭^{1*} 冯娜¹ 刘桂华² 付余霞³ 范成五²

(1.贵州大学资源与环境工程学院,新农村发展研究院,贵州 贵阳 550025;

2.贵州省土壤肥料研究所,贵州 贵阳 550006;3.贵州雏阳环保科技有限公司,贵州 贵阳 550003)

摘要 为探究喀斯特地区地带性黄壤的镉形态分布特征,在中国南方喀斯特中心区域——黔中地区进行了农田黄壤样品采集,并对其化学成分进行了定量分析,通过对土壤镉形态及 pH、钙、镁的分析测定,探究了喀斯特背景对黄壤中镉形态分布的影响。结果表明,黔中地区黄壤全镉为 0.184~3.316 mg/kg,具有较大的空间差异,各形态镉含量随污染风险等级的提高而显著增加($p < 0.01$)。黄壤中的镉主要以残渣态及可还原态存在,可交换态镉占全镉的 17.52%(质量分数,下同)~22.83%,且随着风险等级的提高,可交换态镉向更为稳定的形态转变。可交换态镉与全镁、可交换态镁均显著负相关($p < 0.05$),镁组分可在一定程度上降低黄壤中可交换态镉含量,对镉的生物有效性具有一定的调控作用。

关键词 镉 黄壤 喀斯特 形态分布 活性

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.07.020

Distribution characteristics of cadmium in yellow soils with different pollution risk levels in central Guizhou GONG Sitong¹, FU Tianling¹, FENG Na¹, LIU Guihua², FU Yuxia³, FAN Chengwu². (1. College of Resource and Environmental Engineering, New Rural Development Research Institute, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025; 2. Guizhou Institute of Soil and Fertilizer, Guiyang Guizhou 550006; 3. Guizhou Chuyang Ecological Environmental Protection Technology Co., Ltd., Guiyang Guizhou 550003)

Abstract: In order to explore the distribution characteristics of cadmium in zonal yellow soils in karst areas, samples of farmland yellow soils were collected in the central area of karst in southern China (central Guizhou), and their chemical compositions were quantitatively analyzed. The cadmium forms in soil, pH, calcium and magnesium were analyzed. The effect of karst background on the distribution of cadmium species in yellow soil was explored. The results showed that the total cadmium content of yellow soil in central Guizhou was 0.184-3.316 mg/kg, which had a large spatial difference. The content of different forms of cadmium increased significantly with the increase of pollution risk level ($p < 0.01$). Cadmium in the soil mainly existed in the residue and reducible state. Exchangeable cadmium accounted for 17.52% (mass fraction, the same below)-22.83% of the total cadmium, and the exchangeable cadmium changed to a more stable form with the increase of the risk level. There was a significant negative correlation between exchangeable cadmium and total magnesium, as well as exchangeable magnesium ($p < 0.05$). The magnesium component could reduce the content and activity of exchangeable cadmium in the soil, and it had a regulating effect on the availability of cadmium.

Keywords: cadmium; yellow soil; karst; fraction distribution; activity

土壤是人类赖以生存的重要自然资源,维持着地球上多种生命的生息繁衍。然而随着人类社会的发展,土壤的开发强度越来越大,向土壤排放的污染物也成倍增加。据统计,我国耕地土壤镉的点位超标率达 7%^[1]。镉对动植物有很强的毒性,在土壤环境中不易被分解,易于积累,可以通过食物链对生物造成持续危害^[2]。贵州省属于典型的镉高背景值地区,土壤镉背景值为 0.659 mg/kg^[3]。宋春然

等^[4]研究表明,贵州省农业土壤中镉的单因子污染指数高达 4.05,土壤镉污染问题突出。黔中地区为中国南方喀斯特中心区域,土壤类型以黄壤为主,是水稻、玉米等粮食作物和蔬菜的主产区,属于典型的喀斯特丘陵地貌,地带性黄壤和石灰土交错分布^[5],使得该地区黄壤具有酸性偏弱且富钙镁的独特理化特征,影响土壤中镉赋存形态、生物活性及其在植物体中的富集与转移^[6]。

第一作者:龚思同,男,1993 年生,硕士研究生,研究方向为农田重金属污染防治。* 通讯作者。

* 国家自然科学基金委员会-贵州省人民政府喀斯特科学研究中心项目(No. U1612442);贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2019]2846 号);贵州大学引进人才科研项目(贵大人基合字[2015]27 号)。

目前关于土壤类型对土壤中镉赋存形态的影响已经有很多报道,但针对具有独特性质的黔中地区地带性黄壤中镉的形态分布特征及其影响因素的相关研究还鲜有报道。为弄清黔中地区不同污染风险等级下黄壤中镉的赋存形态、生物有效性以及区域喀斯特背景对它们的影响,在该区域开展了不同污染风险等级农田黄壤中镉赋存形态及有效性的差异分析,同时结合土壤钙、镁等组分的相关性分析,旨在探明土壤特性对镉赋存形态的影响,以为该区域镉的污染防治和风险评估提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况与样品采集

研究区地处黔中地区,地跨 $106^{\circ}7'E \sim 107^{\circ}17'E$ 、 $26^{\circ}11'N \sim 26^{\circ}55'N$ 。黄壤是贵州省最主要的土壤类型,集中分布在黔北、黔东、黔中、黔西南、黔西北地区,其面积约 $7.4 \times 10^6 \text{ hm}^2$, 占全省土壤总面积的 46.51% ^[7],比例高于石灰土(17.5%),水稻土(9.7%)等非地带性土壤类型^[8]。此外,贵州省喀斯特地貌面积 $109\,084 \text{ km}^2$, 占全省面积的 61.9% , 是典型的碳酸盐岩地区。受喀斯特地貌影响,研究区土壤具有独特的理化特征。因此本研究选择位于南方喀斯特中心区域的黔中地区,采集典型的地带性农田黄壤,开展实验分析工作(采样点分布见图 1)。



图 1 采样点布设
Fig.1 Layout of sampling points

在研究区内的 30 个采样点上采用双对角线五点采样法,采集耕层(0~20 cm)黄壤样品,所采集的土壤样品中的镉含量采用《土壤环境质量 农用地土

壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中的农用地污染风险筛选值作为风险评估参比值,同时采用单因子指数法评价土壤中镉的污染风险等级,将供试黄壤划分为无风险、低风险、中风险、高风险4个等级。每个样点均使用四分法取土壤样品2 500 g,混匀后运回实验室。土壤经风干后,除去混杂的砖瓦石块、石灰结核、动植物残体等杂物。将全部土样反复研磨后混匀,全部过孔径2 mm尼龙筛后用于土壤pH测定,过0.149 mm筛后用于重金属全量及形态测定。

1.2 样品处理与测试

实验所用的 HF、HNO₃、HClO₄、SrCl₂ 纯度均为优级纯,水为超纯水。土壤样品经水浸提后,采用 pH 计(PB-10 型)测定土壤 pH;土壤全镉含量测定前采用 HF-HNO₃-HClO₄ 高压密闭消解;土壤全钙、全镁含量测定前采用 HF-HNO₃-HClO₄ 消解,同时加入释放剂 SrCl₂,以克服磷、铝及高含量钛、硫的干扰。土壤镉、钙、镁形态采用 BCR 连续提取法提取^[9]。在样品分析过程中,采用空白及平行双样法进行质量控制。待测液中镉、镁、钙含量均采用原子吸收光谱仪(AAS,ICE 3500 型)测定。

1.3 数据处理

采用 Kruskal-Wallis 检验分析不同风险等级下土壤中各形态镉含量分布存在的差异。采用 Spearman 相关系数分析土壤参数间的相关水平。

2 结果与讨论

2.1 黄壤镉含量分析

由图 2 可知,黔中地区黄壤中全镉含量在空间上具有较大差异,为 0.184~3.316 mg/kg。30 个采样点根据镉污染风险等级,记为 W1~W8(无风险)、D1~D9(低风险)、Z1~Z7(中风险)、G1~G6(高风险),分别占总采样点的 27%、30%、23%、20%,且全镉含量随着风险等级的提高而显著增加($p < 0.01$)。黄壤是贵州省喀斯特地区主要的农业土壤类型,质地黏重,比水容量小,阳离子交换量(CEC)低,保肥能力较弱^[10]。为了保证农业生产,常需要人为提升土壤肥力及调节土壤 pH,从而导致外源镉进入土壤。此外,贵州省不同母质发育的黄壤中,以砂页岩为母质发育的黄壤镉含量最高,而黔中地区黄壤主要由砂页岩发育而成,因而具有较高的土壤镉背景值^[11]。在人为活动与高背景值的叠加作用下,黔中地区黄壤中全镉含量具有较大的空间差异。

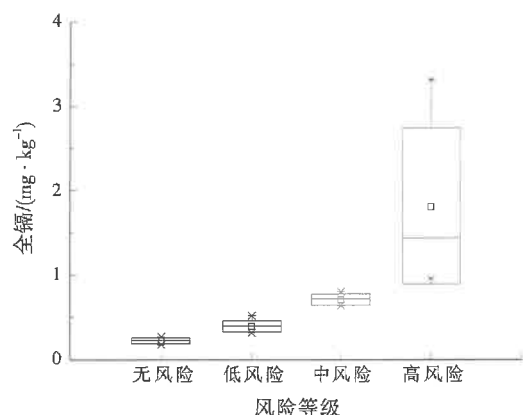
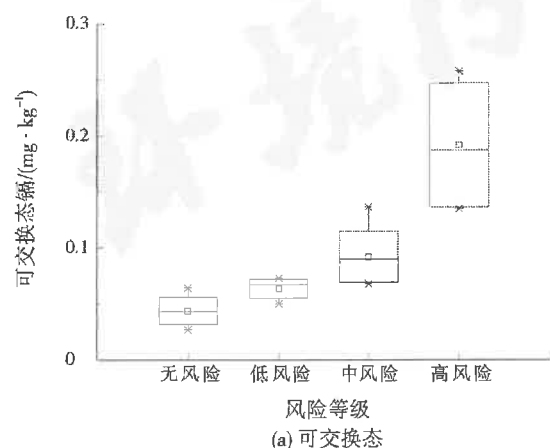


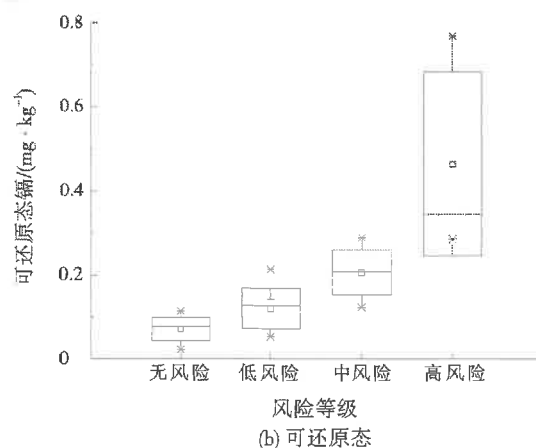
图2 不同风险等级下黄壤全镉质量浓度
Fig.2 Total cadmium concentrations in yellow soils at different risk levels

2.2 黄壤中镉形态分析

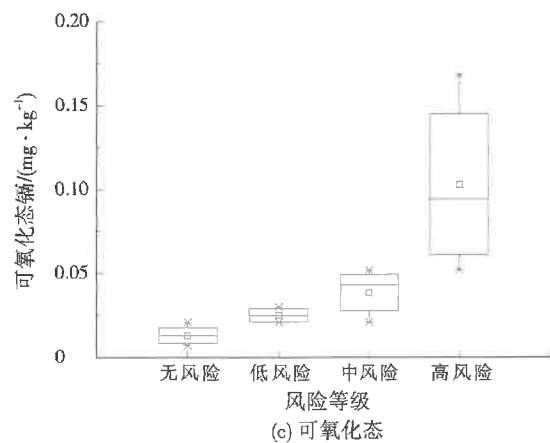
由图3可知,黄壤中不同形态镉的含量随风险等级的提高而增加,且在不同风险等级间存在显著差异($p < 0.01$)。但对于部分采样点,镉的形态分布规律并不严格与土壤全镉保持一致。若只采用全镉作为评价依据,难免会对镉的污染风险造成错估。对土壤中的镉进行形态分析,能更准确地评价土壤中镉的生态风险。



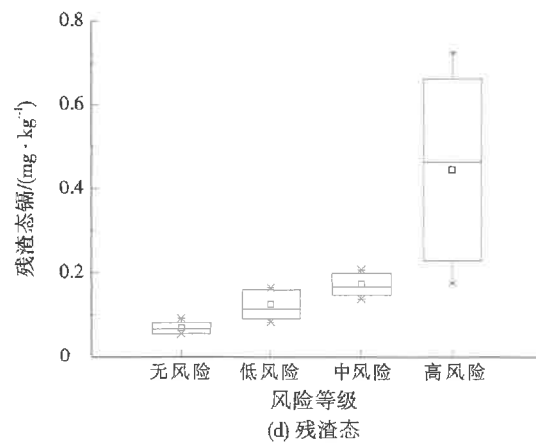
(a) 可交换态



(b) 可还原态



(c) 可氧化态



(d) 残渣态

图3 不同风险等级下黄壤中各形态镉质量浓度

Fig.3 Concentrations of various forms of cadmium in yellow soils at different risk levels

由图4可知,黔中地区黄壤中的镉以残渣态和可还原态为主。总体上看,随着风险等级的提升,黄壤中可交换态镉占比(以质量分数计,下同)呈递减趋势,而可氧化态、可还原态镉占比呈递增趋势。在无风险与低风险等级黄壤中镉的形态分布总体表现为残渣态>可还原态>可交换态>可氧化态,在中风险与高风险等级土壤中镉的形态分布总体表现为可还原态>残渣态>可交换态>可氧化态。

根据杨新明等^[12]的研究,可交换态镉在土壤中通常以可交换的吸附性离子和碳酸盐结合态存在,迁移性强,可以直接被生物利用,因此具有较高的生物有效性。采用风险评价编码法(RAC),根据可交换态镉在土壤中占比来评价重金属的生态风险,不同风险等级下,黔中地区黄壤可交换态镉占比平均值为17.52%~22.83%,处于中风险水平。另一方面,基于不同母质发育的土壤,土壤类型及理化性质会存在一定差异,进而造成不同类型土壤中镉形态差异^[13]。贵州省黄壤主要由砂页岩风化物 and 第四纪红色黏土发育,还有少量由玄武岩风化物发育。

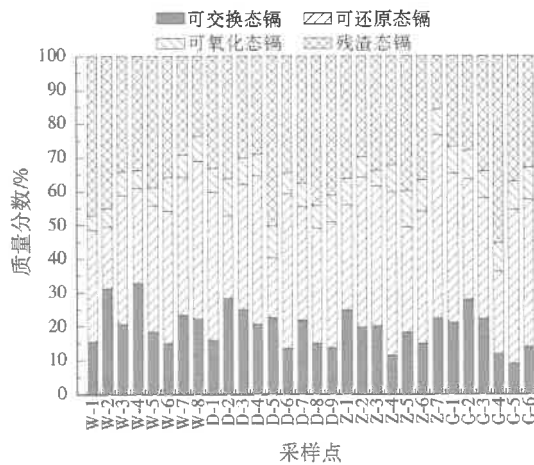


图 4 不同风险等级黄壤中镉的形态分布
Fig.4 Fraction distribution of cadmium in yellow soils at different risk levels

发育在玄武岩上的黄壤富含铁质,发育在第四纪红色黏土母质上的黄壤为硅铁质黄壤^{[14]1817}。同时,我国西南地区以森林生态系统为主,地表凋落物丰富,土壤表层具有较高的有机质含量^[15]。因此,随着镉污染风险等级的提高,供试土壤中镉的赋存形态由可交换态向相对稳定的可还原态(铁锰氧化物结合态)与可氧化态(有机物及硫化物结合态)转变,说明地质背景会影响土壤的成土母质及成土过程,进而影响土壤中镉的赋存形态。

2.3 土壤特性与镉赋存形态间的相关性分析

黔中地区黄壤中全钙、全镁分别为 0.581~15.412、0.378~4.813 g/kg,可交换态钙、镁分别为 0~5.462、0.041~0.578 g/kg;pH 为 4.47~7.00,均值为 5.92,为酸性土壤。相关性分析结果如表 1 所示,土壤中钙镁组分之间有明显的相关性,土壤 pH 与钙组分的相关性显著,这也说明黔中地区黄壤 pH 受区域喀斯特背景影响明显。可交换态镉与全钙、可交换态镁呈显著负相关($p<0.05$),可见镁组

分能降低镉的生物有效性。喀斯特地区土壤大多钙镁含量高,因此黔中地区黄壤中镉的形态分布会受到影响。

土壤 pH 能通过影响土壤中重金属的吸附、螯合、络合和金属阳离子结合等机制,影响镉的生物有效性^[16]。黔中地区黄壤的成土母质主要为砂页岩的碎屑风化物等,富含磷、钾等元素^{[14]1818}。而当土壤中的钙与钾、锌共存时,可以降低土壤对镉的吸附能力^[17]。土壤中的 Mg^{2+} 能够置换土壤胶体上的 H^+ 生成 $Mg(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ 表面活性位点很多,所以对 Cd^{2+} 有较弱的单分子层吸附作用^[18]。我国西南地区基岩主要由白云岩与石灰岩组成,喀斯特岩溶地区的基岩易于溶解易于侵蚀,产生大量的 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} ^[19]。因此,喀斯特地区土壤酸性偏弱且富钙镁的特征有利于降低土壤中可交换态镉占比,影响镉的生物有效性。此外,喀斯特地区土壤中钙是主要元素,不同污染风险等级的土壤中钙含量的差异不明显,且该区域同属于地带性黄壤,土壤 pH 变化范围不大,而镁由于成土母质不同,在含量上有较大差别,因而相比钙与 pH,镁与镉的相关性更为显著。

3 结 论

(1) 黔中地区黄壤全镉为 0.184~3.316 mg/kg,在空间上存在较大差异,且各形态镉的含量随风险等级的提高而显著增加($p<0.01$)。

(2) 黔中地区黄壤中的镉以残渣态及可还原态为主。不同风险等级下,黄壤中可交换态镉占比平均值为 17.52%~22.83%,属于中风险水平。随着黄壤中镉风险等级的提高,可交换态镉占比呈降低趋势,可还原态、可氧化态镉占比呈增加趋势,黄壤中的镉向相对稳定的形态转变。

表 1 土壤参数相关性分析¹⁾
Table 1 Correlation analysis between soil parameters

参数	pH	全钙	可交换态钙	全镁	可交换态镁	全镉	可交换态镉	可还原态镉	可氧化态镉	残渣态镉
pH	1.00									
全钙	0.37 *	1.00								
可交换态钙	0.51 * *	0.74 * *	1.00							
全镁	0.29	0.73 * *	0.68 * *	1.00						
可交换态镁	0.30	0.41 *	0.66 * *	0.55 * *	1.00					
全镉	0.10	-0.07	0.11	-0.29	-0.16	1.00				
可交换态镉	-0.05	-0.23	-0.17	-0.38 *	-0.39 *	0.78 * *	1.00			
可还原态镉	0.08	-0.06	0.13	-0.24	-0.14	0.97 * *	0.76 * *	1.00		
可氧化态镉	0.12	-0.05	0.10	-0.28	-0.20	0.98 * *	0.83 * *	0.94 * *	1.00	
残渣态镉	0.09	-0.06	0.12	-0.30	-0.10	0.89 * *	0.70 * *	0.84 * *	0.93 * *	1.00

注:1) * 表示显著性水平为 0.05; * * 表示显著性水平为 0.01。

(3) 可交换态镉与全镉、可交换态镉显著负相关($p < 0.05$)。区域喀斯特背景对地带性黄壤的理化特征、镉赋存形态及生物有效性有一定的影响。

参考文献:

- [1] 陈能扬,郑煜基,何晓峰,等.《全国土壤污染状况调查公报》解析[J].农业环境科学学报,2017,36(9):1689-1692.
- [2] NAWROT T, PLUSQUIN M, HOGERVORST J, et al. Risk of cancer and environmental exposure to cadmium in a prospective population study[J]. Epidemiology, 2006, 17(6): S124.
- [3] 邢丹,王永平,任婧,等.贵州典型土壤中Cd形态分布及环境风险评价[J].江西农业大学学报,2015,37(4):743-748.
- [4] 宋春然,何锦林,谭红,等.贵州省农业土壤重金属污染的初步评价[J].贵州农业科学,2005,33(2):13-16.
- [5] 屠玉麟.贵州喀斯特农业生态环境的类型划分[J].中国岩溶,1991,10(2):40-49.
- [6] 罗金发,夏增禄,孟维奇.土壤重金属(镉、铅、铜)化学形态的地理分异研究[J].地理研究,1998,17(3):265-272.
- [7] 杨青,杨广斌,戴丽,等.喀斯特地区石漠化与土壤类型的空间相关分析——以贵州省为例[J].中国岩溶,2019,38(1):80-87.
- [8] 秦松,范成五,孙锐锋.贵州土壤资源的特点、问题及利用对策[J].贵州农业科学,2009,37(5):94-98.
- [9] SUNGUR A, SOYLAK M, YILMAZ S, et al. Determination of heavy metals in sediments of the Ergene River by BCR sequential extraction method [J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 72(9): 3293-3305.
- [10] 宋丹丹.生物炭施用对喀斯特地区黄壤理化性质的影响[D].重庆:西南大学,2018.
- [11] 何亚琳,方重华,付舜珍.贵州黄壤背景值与母质的关系[J].中国环境监测,1992,8(3):112-114.
- [12] 杨新明,庄涛,韩磊,等.小清河污灌区农田土壤重金属形态分析及风险评价[J].环境化学,2019,38(3):644-652.
- [13] 何腾兵,董玲玲,刘元生,等.贵阳市乌当区不同母质发育的土壤理化性质和重金属含量差异研究[J].水土保持学报,2006,20(6):157-162.
- [14] 黄会前,何腾兵,牟力.贵州母岩(母质)对土壤类型及分布的影响[J].浙江农业科学,2016,57(11).
- [15] 盛明,韩晓增,龙静泓,等.中国不同地区土壤有机质特征比较研究[J].土壤与作物,2019,8(3):320-330.
- [16] LIU C, WANG L, YIN J, et al. Combined amendments of nano-hydroxyapatite immobilized cadmium in contaminated soil-potato (*Solanum tuberosum* L.) system[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 100(4): 581-587.
- [17] 宋正国,徐明岗,刘平,等.钙钾共存对赤红壤镉吸附的影响[J].生态环境,2006,15(5):993-996.
- [18] 谢武双,陈卫平,彭驰.锰、镁元素对土壤pH值及镉有效性的影响[J].江苏农业科学,2018,46(11):252-255.
- [19] MA M Z, GAO Y, SONG X W, et al. Migration and leaching characteristics of base cation, indicating environmental effects on soil alkalinity in a karst area[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 20899-20910.
- [22] 武丹,王海英,张震.天津于桥水库夏季浮游生物调查及群落结构变化[J].湖泊科学,2013,25(5):735-742.
- [23] 黄祥飞.湖泊生态调查观测与分析[M].北京:中国标准出版社,2000.
- [24] 裴恩乐,郭文利,复述忠.大莲湖生态修复区浮游生物的分布状况及变动趋势[J].野生动物,2010,31(3):154-156.
- [25] 朱英,沈根祥,钱晓雍,等.上海大莲湖水域浮游植物群落结构特征及水质评价[J].生态与农村环境学报,2010,26(6):544-549.
- [26] SNDRGAARD M, LAURIDSEN T L, JOHANSSON L S, et al. Nitrogen or phosphorus limitation in lakes and its impact on phytoplankton biomass and submerged macrophyte[J]. Hydrobiologia, 2017, 795(1): 35-48.
- [27] DOLMAN A M, MISCHKE U, WIEDNER C. Lake-type-specific seasonal patterns of nutrient limitation in German lakes, with target nitrogen and phosphorus concentrations for good ecological status[J]. Freshwater Biology, 2016, 61(4): 444-456.
- [28] WILLIAMS J J, BEUTEL M, NURSE A, et al. Phytoplankton responses to nitrogen enrichment in Pacific Northwest, USA Mountain Lakes[J]. Hydrobiologia, 2016, 776(1): 261-276.
- [29] ABELL J, ZKUNDAKI D, HAMILTON D. Nitrogen and phosphorus limitation of phytoplankton growth in New Zealand lakes: implications for eutrophication control[J]. Ecosystems, 2010, 13(7): 966-977.
- [30] GUILDFORD S J, HECKY R E. Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans: is there a common relationship? [J] Limnology and Oceanography, 2000, 45(6): 1213-1223.
- [31] JIN M, CHAMPAGNE P, HALL G. Effects of different substrates in the mitigation of algae-induced high pH wastewaters in a pilot-scale free watersurface wetland system [J]. Water Science & Technology, 2017, 75(1): 1-10.
- [32] EDWARDS K F, THOMAS M K, KLAUSMEIER C A, et al. Phytoplankton growth and the interaction of light and temperature: a synthesis at the species and community level[J]. Limnology and Oceanography, 2016, 61(4): 1232-1244.
- [33] REYNOLDS C S. Ecology of phytoplankton [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [34] QU Y, WU N, GUSE B, et al. Riverine phytoplankton shifting along a lentic-lotic continuum under hydrological, physiochemical conditions and species dispersal[J]. Science of the Total Environment, 2018, 619/620: 1628-1636.

编辑:徐婷婷 (收稿日期:2019-11-05)

(上接第 906 页)

编辑:丁 怀 (收稿日期:2019-06-24)

