

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.1068

张萌, 毋燕妮, 解静芳, 等. 2015. 太原市污灌区土壤镉存在形态与生物可利用性研究[J]. 环境科学学报, 35(10): 3276-3283

Zhang M, Wu Y N, Xie J F, et al. 2015. Chemical speciation and bioavailability of cadmium in sewage-irrigated farm soils in Taiyuan[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(10): 3276-3283

太原市污灌区土壤镉存在形态与生物可利用性研究

张萌¹, 毋燕妮¹, 解静芳^{1,*}, 刘瑞卿¹, 郭晓君², 范仁俊²

1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006

2. 山西省农业科学院植物保护研究所, 太原 030031

收稿日期: 2014-11-07 修回日期: 2014-12-18 录用日期: 2014-12-19

摘要: 为了了解太原市污灌土壤镉污染现状, 研究其存在形态特征与生物可利用性, 本文采用 Tessier A 连续提取、石墨炉原子吸收等方法, 测定了太原市污灌区土壤重金属镉的总量, 研究了不同功能区、不同分层、不同化学形态的分布特征, 并对生物可利用性进行了评价。结果表明, 与太原市土壤背景值相比, 污灌区土壤中重金属镉含量已达太原市土壤背景值的 3 倍, 镉在土壤表层含量明显高于其它分层, 均表明表层土壤有明显的镉累积。不同功能区土壤镉的含量大小不同, 具体排序为: 小店区 > 晋源区 > 清徐县。总体来看, 研究区 5 种化学形态含量从大到小排序为: 铁锰氧化物结合态 > 有机物结合态 > 碳酸盐结合态 > 残余态 > 可交换态。高的铁锰氧化物结合态与灌溉区土壤偏碱性且铁锰含量较高直接相关。分层土壤形态分析结果表明, 镉在表层土壤含量最高, 随深度增加镉含量逐渐降低, 该变化与分层土壤 pH 值的变化相反。与上一层相比, 各分层土壤不同形态分布变化, 统计学检验无明显差异。生物可利用性评价结果表明, 太原市污灌区土壤中镉相对比较稳定, 但由于其潜在利用态的含量很高, 因此, 镉对环境的影响不能忽视。研究表明, 太原市污灌区镉含量虽然没有超出土壤质量二级标准, 但有积累趋势, 形态分布特征表示的潜在生物可利用性应引起高度重视。

关键词: 太原市; 污水灌溉; 镉; 形态分析; 生物可利用性

文章编号: 0253-2468(2015)10-3276-08 中图分类号: X53 文献标识码: A

Chemical speciation and bioavailability of cadmium in sewage-irrigated farm soils in Taiyuan

ZHANG Meng¹, WU Yanni¹, XIE Jingfang^{1,*}, LIU Ruiqing¹, GUO Xiaojun², FAN Renjun²

1. College of Environment and Resource, Shanxi University, Taiyuan 030006

2. Institute of Plant Protection, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031

Received 7 November 2014; received in revised form 18 December 2014; accepted 19 December 2014

Abstract: To characterize the current cadmium pollution status, chemical species and bioavailability in sewage-irrigated farm soils in Taiyuan, Cd concentrations were analyzed using Tessier A sequential extraction followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The distributions of different Cd species in different soil depths across different functional areas were investigated. The results showed that Cd concentration in sewage-irrigated farms was 3 times the background in Taiyuan. Most Cd was found at the surface layer, suggesting the main terrestrial sink for Cd accumulation. The variations were noted in Cd distribution in the functional areas with the following order: Xiaodian > Jinyuan > Qingxu district. The concentration of 5 Cd species generally declined in the order of: Cd bound to Fe and Mg oxides > Cd bound to organic matter > Cd bound to carbonates > Cd residual > Cd in exchangeable state. The high concentration of Cd bound to Fe and Mg oxides is directly related to the slightly alkaline soil with elevated Fe and Mg in the sewage-irrigated farmland. The morphological study demonstrated the highest Cd content at the surface layer, which declined along the soil depth. This is opposite to the trend of pH changes. No statistical difference in Cd species was observed in the other layers. The bioavailability assessment showed that Cd remained rather stable in the sewage-irrigated soils in Taiyuan. However, due to the high concentration of the Cd species of potential bioavailability,

基金项目: 国家自然科学基金(No.30740037); 国家公益性行业(农业)科研专项(No.201103024); 太原市环保局资助项目; 山西省自然科学基金(No. 201401103)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.30740037), the Special Fund for Agro-scientific Research in the Public Interest(No. 201103024), the Fund Project of Taiyuan Environmental Protection Bureau and the Natural Science Foundation of Shanxi Province(No. 201401103)

作者简介: 张萌(1991—), 女, E-mail: 200723902008@mail.sxu.cn; * 通讯作者(责任作者), E-mail: xiejf@sxu.edu.cn

Biography: ZHANG Meng(1991—), female, E-mail: 200723902008@mail.sxu.cn; * **Corresponding author**, E-mail: xiejf@sxu.edu.cn

further environmental impacts should be addressed. In conclusion, although Cd concentration in the sewage-irrigated soils has not exceeded the Grade-II limits as defined in the Chinese Environment Quality Standard for Soils, the local Cd tends to accumulate with potential bioavailability and therefore should be preferentially controlled.

Keywords: Taiyuan; sewage irrigation; cadmium; speciation analysis; bioavailability

1 引言(Introduction)

污水灌溉是我国北方许多缺水地区解决农业灌溉用水的主要途径之一.虽然污水灌溉中水肥资源可以得到充分利用,但长期污灌,特别是污水和工业废水混排的污水灌溉,容易引起土壤污染物累积,尤其是重金属,当其累积量超过土壤的环境容量时,可通过食物链对人类健康造成潜在威胁,因而引起国内外学者的普遍关注(李志博等,2006; Shrivastava *et al.*, 2004; Kiziloglu *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008; Al-Lahham *et al.*, 2007; Abbas *et al.*, 2007; 崔刑涛等, 2010; 刘小娟等, 2010).

重金属的生物毒性不仅与其总量有关,更大程度上是由其形态分布所决定的.土壤中镉的存在形态直接关系到其生物有效性差异(艾建超等, 2013),污灌区土壤镉存在形态的研究,对研究镉在污灌区土壤中的环境行为、归趋、环境容量、临界值及镉污染土壤的治理修复具有重要意义.镉的毒性大,在土壤环境中滞留时间长,且易在人体内蓄积,镉对人体的毒性取决于接触剂量和时间、进入人体的途径和方式等(Kuester *et al.*, 2002).近年来,诸多研究证明镉可致体外培养细胞系癌变(Aramphongphan *et al.*, 2009; Achanzar *et al.*, 2001),并能诱导实验动物的肺脏、前列腺、睾丸、胰腺和肝脏产生恶性肿瘤(Alvarez *et al.*, 2007; Waalkes, 2003),被国际抗癌联盟(IARC)认定为确定性的人类致癌毒物(Waalkes, 2000).重金属在环境中的形态不同会产生不同的环境效应,也会直接影响到毒性、迁移及在自然界的循环(钱进等, 1995; 彭克明等, 1980).近年来,我国学者围绕污灌区土壤中重金属全量(朱桂芬等, 2009)和重金属风险评价(陈涛等, 2012)等做了大量的工作,但太原市污灌区土壤镉的形态分析研究尚未见报道.近年来也有很多学者对我国其它地域污灌农田土壤重金属污染的来源、重金属形态和有效性进行了初步研究,如陈俊等(2007)对新河污灌区土壤中重金属的形态分布和生物有效性进行了研究,朱桂珍(2001)研究了北京东南郊污灌区土壤环境重金属污染现状并提出了防治对策.但不同地域污灌问题

涉及因素众多,与当地的污灌历史、污水来源、甚至与当地的土壤类型、气候、农业、经济发展和工业化水平等密切相关(王振中等, 2006; 张彦等, 2007; Liu *et al.*, 2005; Weggler *et al.*, 2004; Kassasi *et al.*, 2008; Alborés *et al.*, 2000).因此,为了解决不同污灌历史、不同地域、不同污染特征的土壤镉污染治理问题,仍然有必要对太原市污灌区土壤重金属的存在形态和生物可利用性做进一步的研究.

太原污灌区是我国污灌历史较长、污灌水质复杂、面积较大的典型污灌区之一,长期污灌使土壤的性质发生了较大的变化.特别是重金属镉的污染现状、镉的存在形态、生物可利用性程度及与污水灌溉的关系,是否会对当地农业生产、特别是蔬菜食用安全性产生影响?是否对人体健康存在潜在影响?都需要对此进行研究.为此,本文通过网格布点,表层和分层采样,对土壤镉含量进行测定,全面分析土壤镉含量的时空分布,并采用 Tessier 连续提取法对土壤镉的形态进行分析,旨在为污灌土壤重金属污染的修复、当地的农业规划、居民身体健康及科学灌溉等提供基础数据资料和科学依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 研究地区概况

太原市位于山西中部,东经 $111^{\circ}30' \sim 113^{\circ}09'$,北纬 $37^{\circ}27' \sim 38^{\circ}25'$,地势南低北高,地形以山地丘陵为主,最高点海拔 2760 m,最低点海拔 760 m.气候属中温带季风半干旱半湿润气候,年平均气温 10.8°C ,年日照时数 2550~2870 h,年降雨量 376.2 mm,无霜期 170 d,河流分属汾河流域.土壤类型以石灰性褐土和褐土性土为主.太原市的污水灌溉主要集中在汾河沿岸的小店区、晋源区和清徐县 3 个分区.太原市污水灌溉始于 20 世纪 60 年代,其污灌区是我国污灌历史较长、面积较大的典型污灌区之一,污灌区种植作物主要有水稻、玉米、小麦、蔬菜等.贯穿南北的汾河是太原市城市生活污水和工业废水排放的总归宿,各种污水和工业废水经 18 条支流从东西两侧汇入其内,灌区污水来源包括阳兴河工矿污水、北涧河(含太原钢铁公司的废水)、杨家堡污水处理厂、虎峪沙河、殷家堡汾河补水泵站、西

蒲汾河补水泵站、汾河二坝、牛家营退水渠、二十三号管线、北张退水渠和太榆退水渠,灌溉方式以漫灌为主,年灌水量约 $6000 \sim 67500 \text{ m}^3 \cdot \text{hm}^{-2}$ 。

2.2 研究方法

2.2.1 土壤样品采集 采用网格布点法,在3个污灌分区共设置135个表层(0~20 cm)采样点,10个分层采样点(每点分5层采样:0~20 cm、20~40 cm、40~60 cm、60~80 cm、80~100 cm)。每个采样点采用梅花形采集5个样品混为一个采样点。各区采样点分布数量如下:小店区50个0~20 cm表土采样点,4个分层采样点;晋源区35个表土采样点,3个分层采样点;清徐县50个表土采样点,3个分层采样点,具体采样布点图见图1。土样经充分混匀后,四分法保留500~1000 g样品,编号登记后,带回实验室。自然风干并去除侵入体,磨碎过尼龙筛(2 mm),装入棕色玻璃瓶备用。

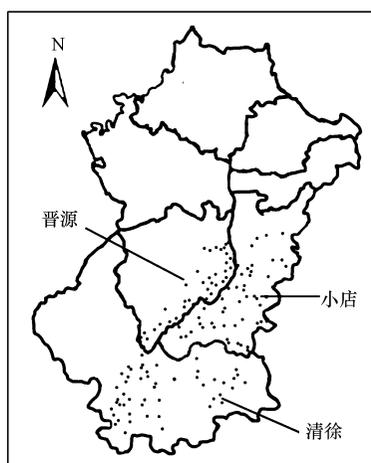


图1 太原市污灌区土壤采样布点图

Fig.1 Distribution of soil sampling points in the sewage-irrigated soils in Taiyuan

2.2.2 土样基本理化性质的测定 土壤基本理化性质的测定方法参见文献(孙波等,2007),供试土壤基本性质见表1。

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Chemical properties of tested soils

| pH | 全盐量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 碱解氮/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 速效磷/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) |
|------|--|--|--|
| 8.11 | 202.33 | 78.37 | 30.24 |

2.2.3 土壤总镉含量和不同形态的测定 土壤镉含量采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 法消解土壤样品,至溶液完全澄清后转移到50 mL的容量瓶内,定容后待测,

待测液用石墨炉原子吸收仪测定土壤中的总镉。

土壤镉的形态分析采用 Tessier 连续提取法(Tessier *et al.*, 1979),称取1.0000 g风干土,按以下方法对5种形态进行测定:①可交换态(Exchangeable, Exc 或 F1):土壤样品用8 mL浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液(pH=7)连续振荡提取1 h, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离30 min,取上清液于预先用酸浸洗过的试管中,沉淀物用超纯水洗涤2次离心后,上清液合并,定容待分析;②碳酸盐结合态(Bound to Carbonates, Carb 或 F2):将步骤①中的残渣用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc 溶液(提取前用 HAc 调 pH=5) 8 mL,于室温振荡提取5 h, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离30 min,同上取上清液待分析;③铁锰氧化物结合态(Bound to Iron and Manganese Oxides, Fe-Mn OX 或 F3),将步骤②中的残渣用 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 的25%醋酸溶液20 mL,于 $(96 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ 下间歇振荡提取6 h, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离30 min,同上取上清液待分析;④有机物结合态(Bound to Organic Matter, OM 或 F4):将步骤③中的残渣用3 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 和5 mL 30% H_2O_2 溶液(用 HNO_3 调 pH=2),将混合物加热到 $(85 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,保持2 h,间歇振荡;再加入3 mL 30% H_2O_2 溶液(用 HNO_3 调 pH=2),加热并搅拌,维持温度 $(85 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,保持3 h;冷却后加入5 mL $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Ac 的20%(V/V)硝酸溶液,稀释到20 mL,振荡30 min,同上取上清液分析;⑤残余态(Residual, Res 或 F5):将步骤④中的残渣用 $\text{HNO}_3(\text{HF})\text{-HClO}_4$ 进行高温高压消解,二者体积比为5:1,之后用1%硝酸将消化液定容于50 mL容量瓶,待测。用石墨炉原子吸收法测定以上各浸提液的镉含量。

2.2.4 数据分析与处理 用 Excel 2003、origin 8.0 软件对数据进行统计分析和处理,用 T-test 方法检验各组数据之间是否具有显著差异。

3 结果分析与讨论(Results analysis and discussion)

3.1 污灌区土壤镉含量的测定结果

太原市污灌区表层土壤镉含量测定结果见表2。统计分析结果表明,3个研究区镉含量均显著大于太原市土壤背景值(史崇文等,1996),均值已达到土壤背景值的3倍,表明污灌区土壤已经表现出明显的镉累积。与《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)二级标准相比,镉含量均值低于二级国家标准值,但其最大值已经超过国家二级标准的75.5%,

应引起高度的重视。

3 个污灌区相比,小店和晋源污灌区因其受纳污水种类复杂,污灌历史长,人为活动影响较大,土壤镉含量处于较高水平,小店区土壤镉含量在 $0.118 \sim 0.453 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间;晋源区土壤镉含量在

$0.113 \sim 0.264 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,介于小店区和清徐县之间;清徐县的土壤镉含量范围为 $0.106 \sim 0.218 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 由此可知,小店区土壤镉含量较高. 可以认为镉对该地区的农业生产在一定程度上存在潜在威胁。

表 2 太原市污灌区表层土壤镉含量和 pH 值统计分析结果

Table 2 Statistical analysis of cadmium concentrations and pH in the surface sewage-irrigated soils in Taiyuan

| 灌溉分区 | 样本数 (N) | 镉含量均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 标准偏差 S/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 最大值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 最小值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | pH |
|--------------|------------|--|---|--|--|------|
| 小店区 | 50 | 0.238 | 0.076 | 0.453 | 0.118 | 8.16 |
| 晋源区 | 35 | 0.165 | 0.032 | 0.264 | 0.113 | 7.94 |
| 清徐县 | 50 | 0.157 | 0.026 | 0.218 | 0.106 | 8.15 |
| 太原市土壤背景值 | — | 0.077 | — | — | — | — |
| 我国土壤环境质量二级标准 | — | 0.60 | — | — | — | — |

不同分层土壤 pH 值和镉含量测定结果见表 3. 由表 3 结果可知,表层土壤 pH 均小于其他分层,随着分层土壤深度的增加,自上而下土壤 pH 值逐渐增大,至 $40 \sim 60 \text{ cm}$ 分层往下 pH 值基本不变. 与表层土壤镉含量相比,其它各分层镉含量明显下降 ($** p < 0.01$, $*** p < 0.001$). 随着剖面深度的增加,镉含量有降低趋势,表现为表层镉含量最高, $20 \sim 40 \text{ cm}$ 次之,至 $40 \sim 100 \text{ cm}$ 镉含量更低,且该深度范围土壤镉含量变化不明显,该变化与 pH 值变化趋势恰好相反. 换言之,表层土壤镉含量远高于其它分层,这也说明研究区表层土壤已出现明显的镉积累。

表 3 太原市污灌区土壤分层镉含量和 pH 值统计分析结果

Table 3 Statistical analysis of cadmium concentrations and pH in the layered sewage-irrigated soils in Taiyuan

| 土壤采样深度/cm | 样本数/个 | pH | 镉含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) |
|-----------|-------|------|--|
| 0~20 | 10 | 8.11 | 0.19 |
| 20~40 | 10 | 8.55 | 0.127** |
| 40~60 | 10 | 8.69 | 0.117*** a |
| 60~80 | 10 | 8.68 | 0.114*** |
| 80~100 | 10 | 8.65 | 0.118*** |

注:与表层(0~20 cm)相比, $** p < 0.01$, $*** p < 0.001$;各分层含量与上一分层相比, a: $p < 0.01$.

3.2 土壤镉的形态分析

3.2.1 污灌区表层土壤中镉的化学形态分布规律

用 Tessier 连续提取法对 3 个污灌分区表层土壤镉的不同形态进行测定,不同功能区表层土壤不同形态镉含量比较见图 2. 由图 2 可知,小店、晋源和清徐县 3 个分区可交换态镉(F1)含量均较低,分别为 0.0160 、 0.0258 和 $0.0144 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,以晋源区可交换

态镉的含量最高. 可交换态镉主要通过扩散作用和外层络合作用非专性吸附在土壤表面,通过离子交换即可进入土壤溶液. 该形态镉含量虽然较低,但该形态是土壤中镉活动性最强的部分,对于植物的影响比其他形态影响大,在污染土壤中,植物可以通过根部吸收可交换态镉进行富集,从而对人体产生潜在的危害(杨军等,2005). 由表 2 可知,晋源区土壤 pH 在 3 个区最低,所以与碳酸盐沉淀结合的那一部分碳酸盐结合态镉也可能变为可交换态镉,导致晋源区可交换态镉含量最高。

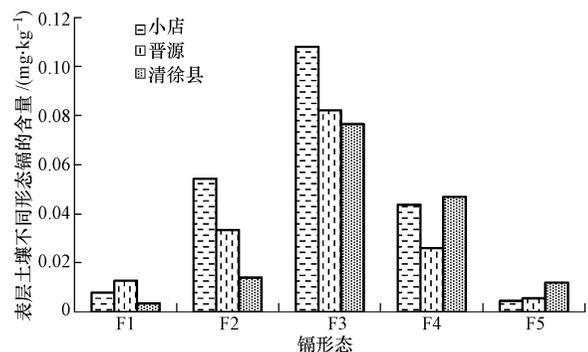


图 2 不同分区表层土壤不同形态镉含量比较

Fig. 2 Content of different chemical speciations of cadmium on the surface soil in different functional areas

碳酸盐结合态镉(F2)是与碳酸盐沉淀结合的那一部分镉离子,土壤中的碳酸盐结合态镉易受水溶液和根际分泌物的影响从而被植物吸收或迁移,特别是对 pH 的变化最为敏感,当 pH 值下降时,土壤中的重金属离子会被释放出来,从而被植物吸收或迁移(段飞舟等,2005). 小店、晋源清徐县 3 个分

区碳酸盐结合态镉含量大小依次为:小店>晋源>清徐县,因此,小店碳酸盐结合态镉潜在风险最大。

铁锰氧化物结合态镉(F3)是镉离子与铁锰氧化物结合在一起被包裹定型或本身就成为氢氧化物沉淀的部分,这部分镉属于较强的离子键结合的化学形态,因此,不易被释放(刘勇等,2011)。但在还原条件下,如长期渍水时易被释放,因此,其也具有一定的生物有效性。由图2可知,3个分区表层土壤铁锰氧化物结合态镉含量较高,这与研究区土壤偏碱性有关,其由大到小的排序为:小店>晋源>清徐县。这与小店和晋源区周边分布有化工厂、热电厂、造纸厂、医药园区等污染源排放有关,因而导致土壤铁锰氧化物结合态镉含量较高。

有机物结合态镉(F4)为各种有机物如动植物残体、腐殖质及矿物颗粒的包裹层等与镉属整合而成。残余态镉在环境中可认为是惰性的,对土壤中镉的迁移和生物可利用性贡献不大,但遇到强酸、强碱和螯合剂时,还会转化为其他形态进入环境中来(王振中等,2006)。在氧化条件下部分有机物降解可释放出结合的金属离子,对环境会造成一定的影响。由图2可知,3个分区表层土壤有机物结合态和残余态镉(F5)均为清徐县较高。

小店、晋源和清徐县3个分区表层土壤不同形态镉占总镉百分含量见图3。由图3可知,不同形态镉在3个分区的大小排序基本一致,从大到小依次为:铁锰氧化物结合态(F3)>有机物结合态(F4)>

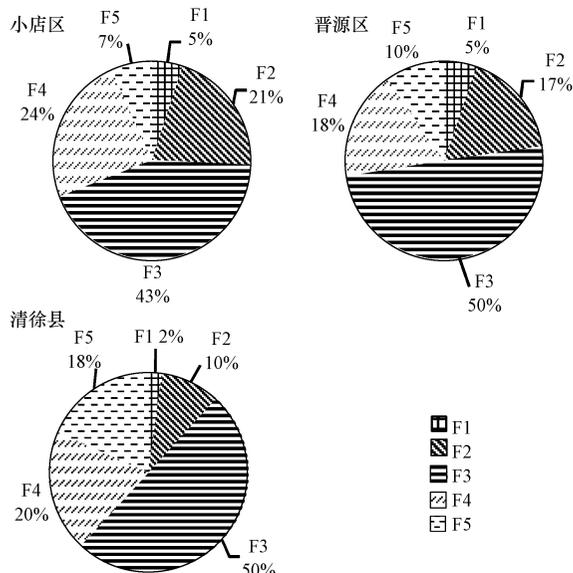


图3 不同分区表层土壤镉不同形态占总镉的百分数分布

Fig.3 Distribution of percentages of different chemical speciations of cadmium on the surface of different sampling sites

碳酸盐结合态(F2)>残余态(F5)>可交换态(F1),但不同分区同一形态占总镉含量的百分数有所不同。整体来看,太原市污灌区土壤镉主要以铁锰氧化物结合态存在,该形态含量占总镉的百分数介于43%~50%之间,晋源区和清徐县该形态所占比例均高于小店区;碳酸盐结合态镉占总镉百分数在3个分区大小依序为小店区(21%)>晋源区(17%)>清徐(10%);有机物结合态镉占总镉百分数分别为小店区24%,晋源区18%,清徐县20%;小店区和晋源区残余态镉含量分别为7%、10%,清徐县较高,为18%;3个区的可交换态镉含量占总镉的百分数均很少,分别等于或小于5%。土壤中铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、有机物结合态之和几乎占总量的85%~90%,铁锰氧化物结合态在各形态镉的分布中占主导地位。

以上各形态镉在太原污灌区土壤中的比例,与Ma等(1997)提取了9种污染土壤上的重金属,镉主要以铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、有机物结合态存在的结果一致;与陈俊等(2007)对新河污灌区土壤重金属形态分布研究表明,镉主要以有机物结合态和残余态的形式存在的结果不同。同样地,与不同地域沉积物镉的形态分布亦完全不同。如Salim等(1996)发现,在污染程度比较高的沉积物中,镉主要以可交换态的形式存在。Pardo等(1990)用 Tessier 连续提取法提取了 Pisuerga 河沉积物的重金属,结果表明,镉主要存在于可交换态和碳酸盐结合态中。有研究表明,土壤中铁锰结合态重金属含量与土壤中的铁锰含量具有统计学上的相关性(Basta *et al.*, 2005),太原污灌区土壤中铁锰氧化物结合态镉含量高达50%,与该污灌区土壤铁锰含量较高相关(刘小娟, 2010)。因此,不同污染类型土壤,因污染历史、土壤土质类型,土壤酸碱度不同,镉的存在形态分布也不同。

3.2.2 污灌区分层土壤中镉的化学形态分布特征

根据太原市污灌区不同分层(0~20 cm、20~40 cm、40~60 cm、60~80 cm、80~100 cm)土壤镉的形态分析测定结果,比较了小店区、晋源区和清徐县不同分层土壤中5种形态镉的变化。小店区、晋源区和清徐县不同分层土壤镉形态分析测定结果见图4。

由图4可以看出,3个分区5种不同形态镉的分布特征表明,可交换态镉和碳酸盐结合态镉均表现为晋源区最大,小店次之,清徐县最小。特别是晋源区,与其他区相比,每一个分层碳酸盐结合态镉

含量均较大,而可交换态镉和碳酸盐结合态镉也是生物活性最高的形态.因晋源区和小店区离太原市区近,人为活动和周边企业污染源影响较大,导致其土壤 pH 值最低,说明土壤 pH 值对可交换态镉和碳酸盐结合态镉形态分布起着决定性的作用.

不同分层铁锰氧化物结合态镉仍然是 5 种形态所占比例最高的形态,该形态在 3 个分区 60~100 cm 分层的变化统计学检验没有明显差异.整体来看,越接近表层,铁锰氧化物结合态镉含量越高.

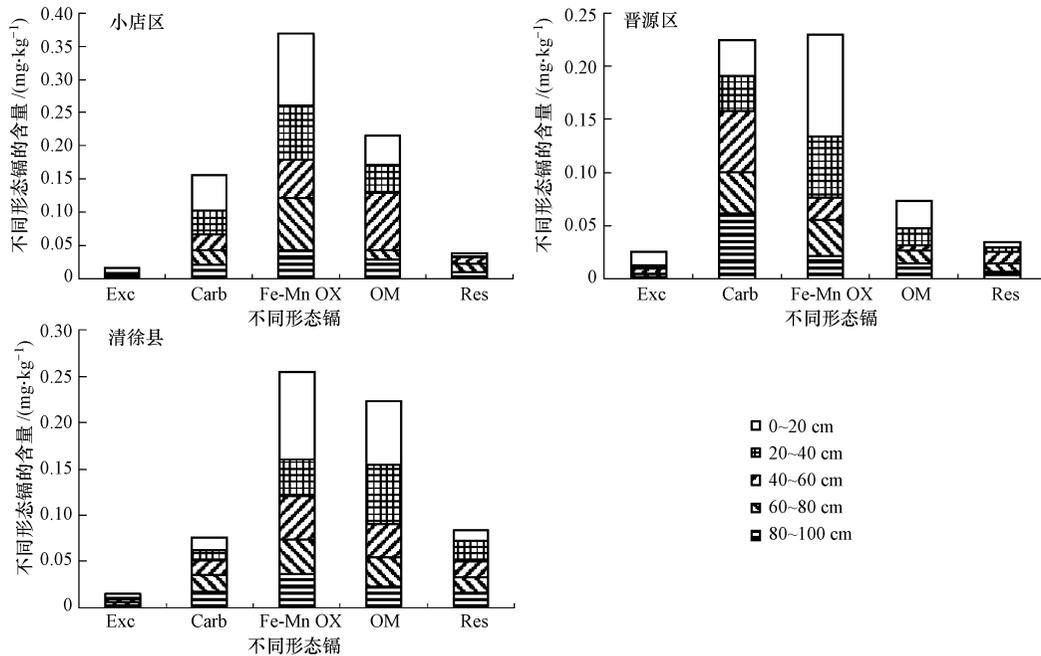


图 4 不同分区不同分层土壤中镉的 5 种化学形态分布特征

Fig.4 Distribution characteristics of five chemical speciations of cadmium in different depths of three sampling sites

有机物结合态镉含量的比较结果显示,清徐县土壤 0~40 cm 分层有机物结合态镉含量明显高于小店区和晋源区,也说明人为活动会导致小店和晋源区有机物结合态镉释放为可交换态镉和铁锰氧化物结合态镉.因为有机结合态镉与硫化物或有机质结合在一起,在中度还原至弱氧化条件下,不易释放,只有在强氧化条件下才可以溶解 (Gunkel *et al.*, 2002).

相对稳定的残余态在表层土壤中最低,各分层土壤随着深度增加残余态镉含量有上升趋势,与有机物结合态镉相同,也是受人类活动少、污染相对少的清徐县最高,说明表层受污水灌溉和人类活动影响比较大.

3.3 镉的生物可利用性及其迁移能力

土壤重金属元素形态不同,其生物可利用性和对环境的影响大小也不同.根据生物可利用性难易可把各种形态归为可利用态、潜在可利用态和不可利用态 3 类 (Mao, 1996).也有学者按照其它方法计算和评价其生物可利用性 (陈俊等, 2007).生物可

利用性的评价,不仅可以更好地理解土壤环境样品中污染重金属元素的转化、迁移等一系列地球化学信息,还可以预测较长时间尺度上它们的生物可利用性 (胡宁静等, 2004).

一般来说,可利用态包括水溶态和离子交换态,该形态的重金属元素易被植物吸收,具有很高的迁移性;潜在可利用态包括碳酸盐态、有机结合态和铁锰氧化物结合态,它们在不同的土壤环境条件下可以被释放,因而具有潜在活性.碳酸盐态重金属在土壤 pH 较低的环境下易释放,迁移性较强;有机结合态重金属在氧化环境下易分解释放;铁锰氧化物结合态重金属在还原条件下可溶解释放,因此,它们均属于潜在可利用态.不可利用态主要指残余态,它们来源于土壤矿物,性质稳定,在自然界正常条件下不易被释放.不同形态测定结果划分为可利用态、潜在可利用态和惰性态的计算结果见表 4.结果表明,小店和晋源区土壤镉可利用态、潜在可利用态均明显高于清徐县,而不可利用态则远低于清徐县.太原污灌区土壤中可利用态都比较低(均小

于6%)。潜在利用态占80%以上,惰性态占6%~18%。所以,太原污灌区土壤中镉总体来说相对比较稳定,但由于其潜在利用态的含量很高,因此,镉对环境的影响仍不能忽视,这部分镉极易因环境中pH、氧化还原条件的变化而释放。因此,要加强对这些污灌区的土壤环境监控,及时有效地控制土壤中镉的含量和活性。

$$MF = \frac{F(\text{Exc}) + F(\text{Carb})}{F(\text{Exc}) + F(\text{Carb}) + F(\text{Fe} - \text{MnOX}) + F(\text{OM}) + F(\text{Res})} \times 100\% \quad (1)$$

表示迁移能力可通过迁移系数 M (艾建超等, 2013) 来评价,即用可交换态镉占总镉的比例来表示(式(2)),计算结果见表3。由表3可知,小店污灌区Cd的生物活性系数比晋源污灌区高2.37%,比清徐污灌区高13.3%。镉的迁移系数大小依次为:小店区>晋源区>清徐县。结果表明,小店区污灌区土壤Cd生态污染风险最大,应引起足够重视。整体评价太原市污灌区土壤Cd的生物可利用性,则处于中

生物活性系数法是以土壤中重金属可交换态和碳酸盐结合态占总量的比例大小来评价重金属的生物可利用性。根据金属与土壤结合力的强弱及金属从土壤中释放进入到食物链能力的大小划分金属的生物可利用性程度及其对环境风险(Olajire *et al.*, 2003)。活性系数MF(Salbu *et al.*, 1998)可用公式(1)进行计算,其中, F 为某形态镉含量。

等风险($10\% < MF \leq 30\%$)。

$$M_j = \sum_{i=1}^n \frac{F_{ij}/T_{ij}}{n} \times 100\% \quad (2)$$

式中, M_j 为元素 j 的迁移系数; i 为采样点土壤; n 为采样点个数; T_{ij} 为元素 j 在土壤 i 中的全量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); F_{ij} 为元素 j 在土壤 i 中可交换态的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

表4 土壤镉的生物可利用性平均百分比

Table 4 Average percentage of cadmium bioavailability in soil

| 污灌分区 | 平均百分比 | | | 生物活性系数 MF | 迁移系数 M |
|------|-------------|---------------|---------------|-----------|----------|
| | 可利用态 | 潜在可利用态 | 惰性态 | | |
| 小店区 | 4.91%±2.55% | 88.50%±27.09% | 6.59%±8.93% | 25.07% | 4.08% |
| 晋源区 | 5.27%±3.05% | 85.08%±19.36% | 9.65%±6.05% | 22.70% | 3.19% |
| 清徐县 | 2.14%±0.28% | 79.52%±39.07% | 18.34%±14.71% | 11.77% | 1.53% |

4 结论(Conclusions)

1)太原市污灌区表层土壤重金属镉含量低于《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)国家二级标准,高于背景值。

2)土壤镉的5种形态分析结果表明,不同形态在3个分区从大到小的排序基本一致,表现为:铁锰氧化物结合态>有机物结合态>碳酸盐结合态>残余态>可交换态;铁锰氧化物结合态含量较高与灌溉区土壤偏碱性,且铁锰含量较高直接相关。土壤pH值的高低,对碳酸盐结合态和可交换态镉的分布起决定作用。

3)不同污灌分区,土壤镉含量大小不同,表现为小店区>晋源区>清徐县;分层形态分析结果表明,镉在表层土壤含量最高,随深度增加镉含量逐渐降低,该变化与分层土壤pH值的变化相反,表层土壤镉有积累趋势。

4)土壤镉可利用性及潜在迁移能力研究结果表明,太原市污灌区土壤中镉总体来说相对比较稳

定,但由于其潜在利用态的含量很高,因此,镉对环境的影响仍不能忽视,极易因土壤环境pH、氧化还原条件的变化而释放,应引起高度的重视。

因此,太原市污灌区镉含量虽然没有超出土壤质量二级标准,但有积累趋势,形态分布特征表示的潜在生物可利用性应引起高度重视。应从调查含镉废水和污水镉的来源、灌溉历史、对作物的潜在影响、通过调控土壤pH值等有效修复措施方面采取对策,以减轻和避免污灌区土壤镉对生态环境、种植作物和人体健康的影响。

责任作者简介:解静芳(1961—),女,环境科学博士,教授,博士生导师。主要研究方向为环境毒理化学、环境有机污染化学、环境污染监测与分析。E-mail: xiejf@sxu.edu.cn.

参考文献(References):

- Abbas S T, Sarfraz M, Mehdi S M, *et al.* 2007. Trace elements accumulation in soil and rice plants irrigated with the contaminated water[J]. *Soil and Tillage Research*, 94(2): 503-509
- Achanzar W E, Diwan B A, Liu J, *et al.* 2001. Cadmium-induced

- malignant transformation of human prostate epithelial cells [J]. *Cancer Research*, 61(2):455-458
- 艾建超, 李宁, 王宁. 2013. 污灌区土壤-蔬菜系统中镉的生物有效性及迁移特征[J]. *农业环境科学学报*, 32(3):491-497
- Alborés A F, Cid B P, Gómez E F, *et al.* 2000. Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples [J]. *Analyst*, 125(7):1353-1357
- Al-Lahham O, El Assi N M, Fayyad M. 2007. Translocation of heavy metals to tomato (*Solanum lycopersicom* L.) fruit irrigated with treated wastewater [J]. *Scientia Horticulturae*, 113(3):250-254
- Alvarez S M, Gómez N N, Scardapane L, *et al.* 2007. Effects of chronic exposure to cadmium on prostate lipids and morphology [J]. *Biomaterials*, 20(5):727-741
- Aramphongphan A, Laovithayangoon S, Himakoun L. 2009. Snakehead-fish cell line, SSN-1 (*Ophicephalus striatus*) as a model for cadmium genotoxicity testing [J]. *Toxicology in Vitro*, 23(5):963-968
- Basta N T, Ryan J A, Chaney R L. 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability [J]. *Journal of Environmental Quality*, 34:49-63
- 陈俊, 范文宏, 孙如梦, 等. 2007. 新河污灌区土壤中重金属的形态分布和生物有效性研究[J]. *环境科学学报*, 27(5):831-837
- 陈涛, 常庆瑞, 刘京, 等. 2012. 长期污灌农田土壤重金属污染及潜在环境风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 31(11):2152-2159
- 崔刑涛, 栾文楼, 石少坚, 等. 2010. 石家庄污灌区土壤重金属污染现状评价[J]. *地球与环境*, 38(1):36-42
- 段飞舟, 何江, 高吉喜, 等. 2005. 城市污水灌溉对农田土壤环境影响的调查分析[J]. *华中科技大学学报(城市科学版)*, 22(增刊):181-183; 192
- Gunkel P, Jézéquel K, Fabre B. 2002. Temporal evolution of copper distribution in soil fractions, influence of soil pH and organic carbon level on copper distribution [J]. *Environmental Technology*, 23(9):1001-1008
- 胡宁静, 李泽琴, 黄朋, 等. 2004. 贵溪市污灌水田重金属元素的化学形态分布[J]. *农业环境科学学报*, 23(4):683-686
- Kassasi A, Rakimbei P, Karagiannidis A, *et al.* 2008. Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill [J]. *Bioresource Technology*, 99(18):8578-8584
- Kiziloglu F M, Turan M, Sahin U, *et al.* 2008. Effects of untreated and treated wastewater irrigation on some chemical properties of cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. botrytis) and red cabbage (*Brassica oleracea* L. var. rubra) grown on calcareous soil in Turkey [J]. *Agricultural Water Management*, 95(6):716-724
- Kuester R K, Waalkes M P, Goering P L, *et al.* 2002. Differential hepatotoxicity induced by cadmium in Fischer 344 and Sprague-Dawley rats [J]. *Toxicological Sciences*, 65(1):151-159
- 李志博, 骆永明, 宋静, 等. 2006. 土壤环境质量指导值与标准研究 II. 污染土壤的健康风险评估[J]. *土壤学报*, 43(1):142-151
- Liu W H, Zhao J Z, Ouyang Z Y, *et al.* 2005. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China [J]. *Environment International*, 31(6):805-812
- 刘小娟, 解静芳, 范仁俊, 等. 2010. 太原市污灌区土壤有效态铜锌和锰含量评价[J]. *农业环境科学学报*, 29(3):506-509
- 刘小娟. 2010. 太原市污灌区土壤有效态及作物重金属含量分析[D]. 太原: 山西大学
- 刘勇, 岳玲玲, 李晋昌. 2011. 太原市土壤重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 31(6):1285-1293
- Ma L Q, Rao G N. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 26(1):259-264
- Mao M Z. 1996. Speciation of metals in sediments along the Le An River [R]. CERP Final Report, France. 55-57
- Olajire A A, Ayodele E T, Oyedirdan G O, *et al.* 2003. Levels and speciation of heavy metals in soils of industrial southern Nigeria [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 85(2):135-155
- Pardo R, Barrado E, Lourdes P, *et al.* 1990. Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuergra River [J]. *Water Research*, 24(3):373-379
- 彭克明, 裴保义. 1980. 农业化学[M]. 北京: 农业出版社
- 钱进, 王子健, 单孝全. 1995. 土壤中微量元素植物的可给性研究进展[J]. *环境科学*, 16(6):73-75; 78
- Salbu B, Krekling T. 1998. Characterisation of radioactive particles in the environment [J]. *Analyst*, 123(5):843-850
- Salim I A, Miller C J, Howard J L. 1996. Sorption isotherm-sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 60(1):107-114
- 史崇文, 赵玲芝, 郭新波, 等. 1996. 山西土壤元素背景值的分布规律及其影响因素[J]. *农业环境保护*, 15(1):24-28
- Shrivastava S K, Banerjee D K. 2004. Speciation of metals in sewage sludge and sludge-amended soils [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 152(1/4):219-232
- 孙波, 施建平, 杨林章, 等. 2007. 陆地生态系统土壤观测规范[M]. 北京: 中国环境科学出版社. 154-177
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 51(7):844-851
- Waalkes M P. 2000. Cadmium carcinogenesis in review [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 79(1/4):241-244
- Waalkes M P. 2003. Cadmium carcinogenesis [J]. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533(1/2):107-120
- 王振中, 张友梅, 邓继福, 等. 2006. 重金属在土壤生态系统中的富集及毒性效应[J]. *应用生态学报*, 17(10):1948-1952
- Weggler K, McLaughlin M J, Graham R D. 2004. Effect of chloride in soil solution on the plant availability of Biosolid-borne cadmium [J]. *Journal of Environmental Quality*, 33(2):496-504
- 杨军, 郑袁明, 陈同斌, 等. 2005. 北京市凉风灌区土壤重金属的积累及其变化趋势[J]. *环境科学学报*, 25(9):1175-1181
- 张彦, 张惠文, 苏振成, 等. 2007. 长期重金属胁迫对农田土壤微生物量、活性和种群的影响[J]. *应用生态学报*, 18(7):1491-1497
- Zhang Y L, Dai J L, Wang R Q, *et al.* 2008. Effects of long-term sewage irrigation on agricultural soil microbial structural and functional characterizations in Shandong, China [J]. *European Journal of Soil Biology*, 44(1):84-91
- 朱桂芬, 张春燕, 王建玲, 等. 2009. 新乡市寺庄顶污灌区土壤及小麦重金属污染特征的研究[J]. *农业环境科学学报*, 28(2):263-268
- 朱桂珍. 2001. 北京市东南郊污灌区土壤环境重金属污染现状及防治对策[J]. *农业环境保护*, 20(3):164-166; 182