

柳影, 卢维盛, 赵扬, 等. 不同污染类型水稻土中镉的化学形态分布特征及其影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9): 1703-1708.
LIU Ying, LU Wei-sheng, ZHAO Yang, et al. Cadmium fraction distribution and its influencing factors in paddy soils polluted by different pollution sources[J].
Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(9): 1703-1708.

不同污染类型水稻土中镉的化学形态分布特征及其影响因素

柳影, 卢维盛*, 赵扬, 李贵杰, 李华兴, 曾祖蕾, 张秋华

(华南农业大学资源环境学院土壤学, 广州 510642)

摘要:土壤 Cd 的活性不仅取决于其在土壤中的全量, 更大程度上取决于化学形态。以广东省 6 种不同类型的污染水稻土为研究对象, 通过 BCR 三步法对土壤中 Cd 的形态分布特征进行分析, 并采用逐步回归法探讨了影响 Cd 化学形态的主要因素。结果表明: 供试土壤 Cd 赋存形态均以酸提取态为主, 根据 RAC(Risk assessment code) 风险评价指标体系, 钢铁厂周边、冶炼厂周边、火电厂周边水稻土 Cd 处于超高风险水平, 大宝山矿山污染的上坝村水稻土、乐昌铅锌矿周边水稻土和中山水稻土(三角洲沉积土)处于高度风险水平。全量 Cd 是影响各形态 Cd 最主要的因素, pH、黏粒、活性 Mn 也能影响不同形态 Cd 分配, 但残渣态 Cd 含量不受土壤性质影响。

关键词: 水稻土; 镉; 化学形态; 影响因素

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)09-1703-06 doi:10.11654/jaes.2016-0103

Cadmium fraction distribution and its influencing factors in paddy soils polluted by different pollution sources

LIU Ying, LU Wei-sheng*, ZHAO Yang, LI Gui-jie, LI Hua-xing, ZENG Zu-lei, ZHANG Qiu-hua

(College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The environmental problems of Cd contaminated soils are of great concern all over the world. Cadmium toxicity in soil is not only related with total concentration, but also depends on its chemical forms. Six different contaminated paddy soils in Guangdong Province, Southern China, were collected. Cadmium chemical fractions were determined by the BCR protocol, and stepwise regression method was employed to characterize the relationship between cadmium fractions and soil properties. Results showed that total Cd content in six paddy soils was higher than the Class II of the soil environmental quality standards. Cadmium concentrations in soils around smelter were the highest, followed by soils around steel plant, thermal power plant, and lead-zinc mine in Shangba village and Zhongshan. Soil Cd was dominated by acid extractable fraction. Risk assessment code(RAC) indicated that Cd was at very high risk level in soils around steel plant, smelter and thermal power plant, and high risk level in soils around lead-zinc mine, Shangba village and Zhongshan. The total Cd concentration was the dominant factor affecting Cd chemical fractions. Soil pH, clay content, and Mn_{AO} content also affected soil Cd fractions to some extent. Residual Cd fraction was not correlated with soil properties.

Keywords: paddy soil; cadmium; chemical fraction; affecting factor

广东省是我国第一经济大省, 经济总量占全国的 1/8, 同时也是生态环境变化最快、环境污染最严重的地区之一, 重金属污染问题尤为突出^[1-2]。近年来关于

广东省珠江三角洲、韶关大宝山矿区等地土壤 Cd 污染报道屡见不鲜^[1-5]。调查发现, 广东省有近 40% 的农田土壤 Cd 污染超标, 其中 10% 属严重超标^[5], 珠三角地区土壤 Cd 平均含量是广东省土壤背景值的 5 倍以上^[6], 可见该地区土壤 Cd 污染状况已不容忽视。水稻种植过程中污水灌溉导致水稻土是接受污染物数量较多并较集中的土壤, 广东省 70% 以上的水稻 Cd

收稿日期: 2016-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271266)

作者简介: 柳影(1985—), 女, 博士研究生, 专业方向为土壤重金属污染。E-mail: 15002001585@126.com

* 通信作者: 卢维盛 E-mail: lws2869@scau.edu.cn

含量超出国家食品卫生标准限量值($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[7]。但是土壤中 Cd 毒性并不完全取决于其总量,更大程度上由其在土壤中形态分布决定,不同形态表现出不同的生物有效性^[8-13]。土壤中 Cd 的形态不仅与元素本身含量有关,还受到土壤性质如 pH、有机质、阳离子交换量等的影响^[14-17]。目前关于土壤 Cd 的形态分布及影响因素研究主要针对各形态 Cd 含量与土壤理化性质的关系,然而土壤性质在影响各形态 Cd 含量的同时,也会影响其在土壤中的分配系数,分配系数即某种形态 Cd 占总 Cd 的比例^[18],一定程度上可反映土壤 Cd 的活性,而对于土壤性质影响各形态 Cd 分配系数方面的研究鲜见报道。因此,研究 Cd 在不同来源土壤中的形态分布特征和各形态 Cd 含量及其分配系数的影响因素,可以了解 Cd 在不同土壤中的迁移转化规律,对广东省典型 Cd 污染水稻土的治理具有重要的现实意义和理论意义。

本文以广东省不同污染类型的水稻土为研究对象,分析土壤中 Cd 的形态分布特征,并通过相关性分析及多元逐步回归分析探讨了影响 Cd 化学形态及其分配系数的主要因素,旨在为降低土壤 Cd 毒性及修复土壤 Cd 污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 采样点布置与土壤样品采集

本试验土壤样品采集于 2014 年 11 月,选择广东省 6 种不同污染类型水稻土,分别采自韶关市钢铁厂周边($24^{\circ}42'N, 113^{\circ}38'E$)、冶炼厂周边($24^{\circ}41'N, 113^{\circ}35'E$)、火力发电厂周边($24^{\circ}36'N, 113^{\circ}35'E$)、韶关市翁源县新江镇上坝村($24^{\circ}46'N, 113^{\circ}49'E$)、乐昌市铅锌矿周边($25^{\circ}51'N, 113^{\circ}24'E$)以及中山市($22^{\circ}54'N, 113^{\circ}41'E$)。钢铁厂周边、冶炼厂周边、火电厂周边和铅锌矿周边主要是这些厂矿生产所造成的重金属污染农田,其中上坝村水稻土 1969—1989 年灌溉大宝

山褐铁矿和黄铜矿开采过程中产生的酸性矿山废水,1989 年后改为清水灌溉,中山市三角洲沉积水稻土是由于灌溉北江河水所造成的农田重金属污染。

本研究采用五点式采样法收集表层(0~20 cm)土壤样品,等质量混匀五点采集的样品作为该区域的代表样。每个污染类型选取 3 个具有代表性的土样,共 18 个样品。土壤样品带回实验室后室温下风干,磨碎,分别过 2 mm、0.149 mm 尼龙筛备用。供试土壤基本理化性质见表 1。

1.2 测定项目及方法

1.2.1 土壤基本理化性质测定

土壤 pH 采用土:水=1:2.5, pHS-3C 酸度计法测定;有机质(SOM)采用重铬酸钾-浓硫酸外加热法,土壤阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵交换法,土壤黏粒含量采用吸管法测定,土壤全硫(S)采用硝酸镁氧化-硫酸钡比浊法^[19]。

1.2.2 土壤重金属含量及形态测定

土壤活性铁(Fe_{AAO})、锰(Mn_{AAO})采用草酸铵缓冲提取法(AAO);土壤全镉(Cd)采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 消解-原子吸收光谱法;土壤 Cd 形态采用 BCR 三步连续提取法,测定酸提取态、可还原态和可氧化态,土壤总 Cd 减去这 3 种形态之和即为残渣态^[20]。

2 结果与讨论

2.1 土壤 Cd 化学形态

供试土壤样品中各形态 Cd 含量及其分配系数测定结果见表 2 和图 1。由表 2 可知,6 种土壤中全 Cd 含量为 $0.60 \sim 13.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均高于国家环境质量标准 GB 15618—1995($0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。冶炼厂周边土壤全 Cd 含量最高,达到 $13.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;其次为钢铁厂周边、火电厂周边和铅锌矿周边土壤,全 Cd 含量在 $1.99 \sim 2.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 上坝村和中山土壤全 Cd 含量偏低,分别为 $1.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of selected soils

水稻土样品	pH	SOM/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	黏粒 Clay<0.002 mm/%	S/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{Fe}_{\text{AAO}}/\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{Mn}_{\text{AAO}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
钢铁厂 Steel plant	5.53±0.42	38.06±2.69	7.47±1.46	17.88±2.73	0.67±0.12	3.69±0.42	51.48±4.76
冶炼厂 Smelter	5.13±0.16	35.17±3.71	8.06±1.05	19.01±2.92	0.95±0.18	4.19±0.33	11.14±2.37
火电厂 Thermal power plant	5.28±0.20	37.82±3.43	8.89±0.31	15.45±3.35	0.88±0.12	3.89±0.26	35.11±4.02
上坝村 Shangba village	4.85±0.20	29.05±2.71	8.66±2.35	16.33±2.45	0.88±0.38	5.63±0.64	88.30±6.81
铅锌矿 Lead-zinc mine	6.71±0.12	52.12±6.31	17.53±1.65	16.39±2.22	1.91±0.38	5.35±0.70	86.60±5.72
中山 Zhongshan	6.28±0.02	46.67±0.95	14.76±4.66	27.05±3.40	1.12±0.24	6.33±0.51	190.00±17.76

注:SOM 为土壤有机质;CEC 为阳离子交换量;S 为全硫; Fe_{AAO} 为活性铁; Mn_{AAO} 为活性锰。

Note:SOM—Soil organic matter; CEC—Cation exchange capacity; S—Total sulfur; Fe_{AAO} —Active iron; Mn_{AAO} —Active manganese.

从不同土壤 Cd 形态分布来看,除残渣态 Cd 含量外,冶炼厂周边土壤各形态 Cd 含量均高于其他土壤,尤其酸提取态 Cd 含量高达 $9.63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,较其他土壤高出 5~40 倍;其次为钢铁厂周边和火电厂周边土壤,酸提取态 Cd 含量分别为 $1.53 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;上坝村、铅锌矿周边和中山土壤中酸提取态 Cd 含量较低,在 $0.22\sim 0.79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。酸提取态是最易迁移、生物有效性最高的形态,可反映出土壤 Cd 污染的严重程度^[21]。由此可见,冶炼厂周边土壤 Cd 污染最严重,对植物的毒害最大。可还原态 Cd 和可氧化态 Cd 在 6 种土壤中分布规律相似,含量最高均为冶炼厂周边土壤,其次为钢铁厂周边、火电厂周边以及铅锌矿周边土壤,上坝村和中山土壤中可还原态 Cd 和可氧化态 Cd 含量较低。中山土壤残渣态 Cd 含量最低,仅为 $0.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其他 5 种土壤中残渣态 Cd 含量相近($0.29\sim 0.46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

由图 1 可看出,不同土壤之间 Cd 的形态分布有较大差异。冶炼厂周边土壤 Cd 以酸提取态为主,分配系数高达 74%,其次为可还原态(18%),可氧化态和残渣态分配系数较低,分别为 5%和 3%。钢铁厂周边和火电厂周边土壤 Cd 形态分布相似,均以酸提取态为主,分配系数分别为 59%和 55%,其次为可还原态>残渣态>可氧化态。上坝村土壤 Cd 主要为酸提取态(43%)和残渣态(36%),分配系数最低的为可氧化态(7%)。铅锌矿周边土壤 Cd 形态分布由大到小依次为酸提取态>可还原态>残渣态>可氧化态。中山土壤 Cd 形态分布与冶炼厂周边土壤相似,由大到小依次为酸提取态>可还原态>可氧化态>残渣态。总体而言,广东省 6 种污染水稻土中 Cd 主要以酸提取态为主,说明这 6 种土壤中 Cd 活性较高,易于释放到环境中,对生态安全的威胁较大。

风险评估编码法(Risk assessment code,RAC)常用

于评价重金属活性风险^[22-23]。根据 Cd 形态中酸提取态在总量中所占的比例,即酸提取态 Cd 分配系数来评价其潜在环境风险的高低。分配系数越大,Cd 释放到环境中的可能性越大,对植株的潜在危害性也就越高,污染水平越高。根据 RAC 将污染等级分为 4 级(表 3)。图 1 显示,钢铁厂周边、冶炼厂周边和火电厂周边土壤 RAC 值均高于 50%,属于极高风险,上坝村、铅锌矿周边和中山土壤 RAC 值在 30%~50%之间,属于高度风险。

Yang 等研究表明,随着土壤中重金属总量的增加,活性态重金属所占的比例也有所增加^[24-25]。与前人研究结果相似,受外源 Cd 污染最严重的冶炼厂周边土壤 RAC 值最高,而污染较轻的中山和上坝村土壤 RAC 值相对偏低。总体来看,随着土壤 Cd 总量积累,RAC 值也随之增大,污染风险逐渐提高。

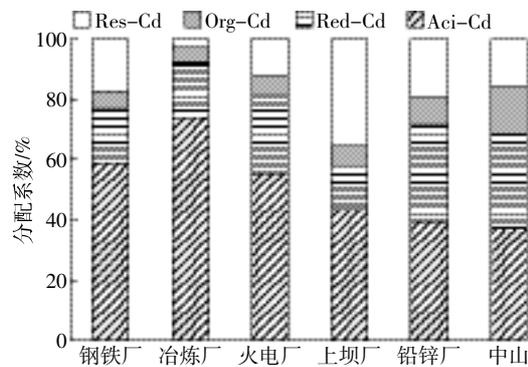


图 1 不同污染土壤各形态 Cd 分配系数

Figure 1 Percentages of Cd fractions in different polluted paddy soils

表 3 RAC 值与风险程度关系

RAC	<1%	1%~10%	10%~30%	30%~50%	>50%
风险程度 Degree of risk	无风险	轻度风险	中度风险	高度风险	极高风险

表 2 不同污染土壤 Cd 形态分级

Table 2 Cadmium fractions of different polluted paddy soils

水稻土样品	Aci-Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Red-Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Org-Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Res-Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	T-Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
钢铁厂 Steel plant	1.53 ± 0.25	0.49 ± 0.13	0.13 ± 0.06	0.46 ± 0.09	2.61 ± 0.57
冶炼厂 Smelter	9.63 ± 0.68	2.40 ± 0.46	0.66 ± 0.14	0.38 ± 0.20	13.08 ± 1.25
火电厂 Thermal power plant	1.30 ± 0.38	0.61 ± 0.26	0.15 ± 0.03	0.29 ± 0.03	2.35 ± 0.70
上坝村 Shangba village	0.48 ± 0.15	0.16 ± 0.05	0.07 ± 0.04	0.40 ± 0.04	1.12 ± 0.25
铅锌矿 Lead-zinc mine	0.79 ± 0.23	0.64 ± 0.16	0.17 ± 0.05	0.38 ± 0.16	1.99 ± 0.50
中山 Zhongshan	0.22 ± 0.03	0.19 ± 0.05	0.10 ± 0.01	0.09 ± 0.05	0.60 ± 0.11

注:Aci-Cd 为酸提取态 Cd;Red-Cd 为可还原态 Cd;Org-Cd 为可氧化态 Cd;Res-Cd 为残渣态 Cd;T-Cd 为总量 Cd。

Note:Aci-Cd: Acid extractable Cd; Red-Cd: Reducible Cd; Org-Cd: Oxidizable Cd; Res-Cd: Residual Cd; T-Cd: Total Cd.

2.2 土壤理化性质对 Cd 形态的影响

通过广东省污染水稻土各形态 Cd 含量及其分配系数与土壤理化性质相关性分析(表 4)得出:土壤总 Cd 含量与土壤性质之间的相关性不显著,Wileke 等^[26]研究表明主要来自土壤母质的重金属与土壤黏粒含量显著正相关,而人为排放的部分则与土壤性质不相关。本实验所采用的土壤均受到不同程度的外源污染,因此影响污染土壤 Cd 含量的主要因素为土壤周围污染源排放的污染物,包括废水、废气及固体废弃物等,而非土壤本身性质。

土壤各形态 Cd 含量主要受到土壤总 Cd 的影响,与其他土壤性质相关性不显著,而各形态 Cd 分配系数受土壤理化性质的影响较大。这是由于重金属进入土壤之后在土壤环境中的迁移和转化等与土壤环境特别是 pH、CEC 及有机质等理化性质密切相关^[27]。

本研究中,酸提取态 Cd 分配系数与土壤 CEC、pH、活性 Fe、活性 Mn 呈显著负相关,说明随着土壤 pH、CEC、活性 Fe 和活性 Mn 值的升高,酸提取态 Cd 占总 Cd 比例下降。这是由于酸提取态 Cd 与土壤胶体之间发生的是离子吸附,与土壤胶体带电荷的多少直接相关,随着 pH 值的升高,土壤溶液中 H⁺浓度降低,游离的 Cd²⁺与带负电的土壤胶体结合增多,从而降低了土壤中酸提取态 Cd 含量^[28];当土壤 Fe 和 Mn 提高时,会与酸提取态 Cd 结合形成稳定化合物,从而降低酸提取态 Cd 的分配系数。

土壤理化性质与可还原态 Cd 及可氧化态 Cd 分配系数关系相似,随着土壤 pH、SOM、CEC、黏粒、活

性 Fe、活性 Mn 及全 S 的升高,可还原态 Cd 及可氧化态 Cd 分配系数均提高。这一结果与前人研究相符合。蔡奎等^[29]研究认为,随着土壤 pH、有机质及氧化铁等提高,土壤中活性态 Cd 会向非活性态转化;周长松等^[30]研究认为,土壤 CaO、SOM、Mn、CEC、pH 与铁锰氧化态和有机结合态 Cd 呈正相关关系。可还原态是 Cd 与土壤中 Fe 和 Mn 氧化物的结合态,而可氧化态则是 Cd 与土壤中有有机物和 S 氧化物的结合态^[31],因此土壤活性 Fe、活性 Mn、有机质和全 S 提高,会增加游离 Cd²⁺在土壤中的结合,形成难溶性沉淀,提高可还原态 Cd 及可氧化态 Cd 比例;可还原态及可氧化态 Cd 分配系数随着土壤 CEC 升高而降低,可能是由于随着土壤 CEC 的增大,土壤吸附的 Cd²⁺增加,进而促使 Cd 从活性态向非活性态转化。

残渣态 Cd 分配系数仅与土壤总 Cd 含量呈显著负相关,其他土壤性质对其影响不显著。残渣态 Cd 存在于原生矿物晶格中,性质稳定,不易发生迁移转化,因此土壤性质对其影响较小。

2.3 土壤 Cd 形态的影响因素分析

为了探讨影响广东省土壤 Cd 化学形态分布的主要因素,以土壤中各形态 Cd 为因变量,以土壤性质为自变量,用逐步回归方法对 Cd 形态及土壤性质数据进行分析,建立了土壤中各形态 Cd 的逐步回归方程(表 5)。为确保回归方程的可靠性,其显著性水平需要达到 0.05。因为残渣态 Cd 含量与土壤因子之间未达到此水平,所以并未建立回归模型。本研究选择土壤总量 Cd、pH 值、SOM、CEC、Clay、活性 Fe、活性 Mn 和全

表 4 土壤各形态 Cd 及其分配系数与土壤性质相关性

Table 4 Relationship between various Cd fractions, distribution rates and soil physic-chemical characteristics

	T-Cd	pH	SOM	CEC	Clay	Fe _{AO}	Mn _{AO}	全 S
总 Cd 含量 Total Cd	1	-0.33	-0.19	-0.33	-0.02	-0.47*	-0.40	-0.26
酸提取态 Cd 含量 Aci-Cd	0.99**	-0.36	-0.21	-0.36	-0.01	-0.44	-0.41	-0.27
酸提取态 Cd 分配系数 Distribution rate of Aci-Cd	0.83**	-0.55*	-0.38	-0.67**	-0.22	-0.71**	-0.68**	-0.47*
可还原态 Cd 含量 Red-Cd	0.97**	-0.21	-0.11	-0.22	-0.05	-0.38	-0.35	-0.22
可还原态 Cd 分配系数 Distribution rate of Red-Cd	-0.31	0.84**	0.66**	0.78**	0.23	0.60**	0.57*	0.48*
可氧化态 Cd 含量 Org-Cd	0.92**	-0.17	-0.05	-0.14	0.02	-0.34	-0.32	-0.21
可氧化态 Cd 分配系数 Distribution rate of Org-Cd	-0.38	0.55*	0.50*	0.59**	0.60**	0.60**	0.52*	0.14
残渣态 Cd 含量 Res-Cd	0.28	-0.23	-0.25	-0.16	-0.13	-0.36	-0.31	-0.08
残渣态 Cd 分配系数 Distribution rate of Res-Cd	-0.68**	-0.14	-0.17	0.06	-0.14	0.21	0.23	0.20

注:*表示相关性显著($P<0.05$),**表示相关性极显著($P<0.01$)。

Note: *Indicates significant correlation ($P<0.05$), ** Indicates very significant correlation ($P<0.01$).

表5 Cd化学形态分布及其分配系数与影响因素逐步回归方程
Table 5 Stepwise regression equations of concentrations and distribution rates of various Cd fractions with some factors

	逐步回归方程 Stepwise regressive equation	F	R	SE
酸提取态 Cd 含量 Aci-Cd	$y=-0.433+0.761x_1$	1 965.91	0.996	0.320
酸提取态 Cd 分配系数 Distribution rate of Aci-Cd	$y=0.583+0.020x_1-0.013x_2$	35.89	0.832	0.076
可还原态 Cd 含量 Red-Cd	$y=0.098+0.180x_1$	285.16	0.973	0.197
可还原态 Cd 分配系数 Distribution rate of Red-Cd	$y=-0.284+0.092x_2+0.001x_7$	37.34	0.838	0.043
可氧化态 Cd 含量 Org-Cd	$y=0.039+0.049x_1$	112.56	0.936	0.085
可氧化态 Cd 分配系数 Distribution rate of Org-Cd	$y=0.194-0.002x_5$	13.47	0.676	0.032
残渣态 Cd 含量 Res-Cd	无	—	—	—
残渣态 Cd 分配系数 Distribution rate of Res-Cd	$y=0.230-0.016x_1$	11.66	0.780	0.069

注: $F(0.05, 18) = 4.41$, $F(0.01, 18) = 8.29$

S 含量 8 个影响因子, 分别设为 $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8$ 。

从表 5 可知, 除残渣态 Cd 含量无法建立回归方程以外, 其他形态 Cd 回归效果均较好(所有回归方程的 F 值 >10), 说明土壤理化性质与各形态 Cd 间存在线性回归关系, 上述 8 种影响因子是 Cd 形态的主要影响因素。从土壤理化性质与 Cd 形态的回归结果看, 除残渣态 Cd 含量外, 土壤全量 Cd 是影响其他 3 种形态 Cd 含量的主要因素; 全量 Cd 及 pH 为影响酸提取态 Cd 分配系数的主要因素; pH 和活性 Mn 为影响可还原态 Cd 分配系数的主要因素; 黏粒为影响可氧化态 Cd 分配系数的主要因素; 全量 Cd 为影响残渣态 Cd 分配系数的主要因素。因此, 首先可通过生物修复方法, 利用 Cd 超富集植物吸收土壤中 Cd, 减少土壤全 Cd 含量来降低 Cd 对环境的污染; 其次可提高土壤 pH 直接降低土壤 Cd 污染风险; 还可通过提高土壤活性 Mn 和黏粒含量, 促使酸提取态 Cd 向可还原态和可氧化态转化, 间接降低 RAC 值, 减少 Cd 对生态环境的潜在威胁。

3 结论

重金属 Cd 全量在 6 种土壤中的分布规律为: 冶炼厂 > 钢铁厂 > 火电厂 > 铅锌矿 > 上坝村 > 中山, 均高于广东省土壤背景值。从 Cd 形态分布来看, 6 种土壤中

Cd 均以酸提取态为主, 说明 Cd 在土壤中活性较强。冶炼厂周边、钢铁厂周边和火电厂周边土壤酸提取态 Cd 含量达到 50% 以上, 在 RAC 评价指标中处于超高风险, 上坝村、铅锌矿周边和中山土壤处于高风险。

土壤各形态 Cd 含量主要受全 Cd 含量影响, 各形态 Cd 分配系数受土壤全 Cd、pH、SOM、CEC、黏粒、活性 Fe、活性 Mn 及全 S 含量共同影响。影响酸提取态 Cd 分配系数的主要因素为全 Cd 和 pH; 影响可还原态 Cd 主要因素为 pH 和活性 Mn; 黏粒和全 Cd 分别为影响可氧化态 Cd 分配系数和残渣态 Cd 分配系数的主要因素。

参考文献:

- [1] 朱永官, 陈保冬, 林爱军, 等. 珠江三角洲地区土壤重金属污染控制与修复研究的若干思考[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1575-579. ZHU Yong-guan, CHEN Bao-dong, LIN Ai-jun, et al. Heavy metal contamination in Pearl River Delta—Status and research priorities[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(12): 1575-1579.
- [2] LIAO Jian-bo, WEN Ze-wei, RU Xuan, et al. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016(124): 460-469.
- [3] 杨国义, 张天彬, 万洪富, 等. 广东省典型区域农业土壤中重金属污染空间差异及原因分析[J]. 土壤, 2007, 39(3): 387-392. YANG Guo-yi, ZHANG Tian-bin, WAN Hong-fu, et al. Spatial distribution and sources of heavy metal pollution of agricultural soils in the typical areas of Guangdong Province, China[J]. *Soils*, 2007, 39(3): 387-392.
- [4] ZHANG Ling, SHI Zhen, ZHANG Jing-ping, et al. Spatial and seasonal characteristics of dissolved heavy metals in the east and west Guangdong coastal waters, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015(95): 419-426.
- [5] 罗小玲, 郭庆荣, 谢志宜, 等. 珠江三角洲地区典型农村土壤重金属污染现状分析[J]. 生态环境学报, 2014, 23(3): 485-489. LUO Xiao-ling, GUO Qing-rong, XIE Zhi-yi, et al. Study on heavy metal pollution in typical rural soils in Pearl River Delta area[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(3): 485-489.
- [6] 李勇, 余天虹, 赵志忠, 等. 珠三角土壤镉含量时空分布及风险管理[J]. 地理科学, 2015, 35(3): 373-379. LI Yong, YU Tian-hong, ZHAO Zhi-zhong, et al. Prediction and risk management on geochemical accumulation of soil cadmium based on time-space model in Pearl River Delta[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2015, 35(3): 373-379.
- [7] 张良运, 李恋卿, 潘根兴. 南方典型产地大米 Cd、Zn、Se 含量变异及其健康风险探讨[J]. 环境科学, 2009, 30(9): 2792-2797. ZHANG Liang-yun, LI Lian-qing, PAN Gen-xing. Variation of Cd, Zn and Se contents of polished rice and the potential health risk for subsistence-diet farmers from typical areas of South China[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(9): 2792-2797.
- [8] Duplay J, Semhi K, Errais E, et al. Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (Rouffach, France): The

- impact of cultural practices[J]. *Geoderma*, 2014, 230/231: 318–328.
- [9] 黄涓, 刘昭兵, 谢运河, 等. 土壤中 Cd 形态及生物有效性研究进展[J]. 湖南农业科学, 2013, 17: 56–61.
HUANG Juan, LIU Zhao-bing, XIE Yun-he, et al. Progress of form and bioavailability of cadmium in soil[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2013, 17: 56–61.
- [10] Wan Y, Bao Y, Zhou Q. Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 807–812.
- [11] Chakraborty P, Babu P V R, Sarma V V. A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments[J]. *Chemical Geology*, 2012, 294/295: 217–225.
- [12] Lamb D T, Ming H, Megharaj M, et al. Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1–3): 1150–1158.
- [13] Sims J, Kline J. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1991, 20: 387–395.
- [14] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009(4): 1266–1273.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, HUANG Ming-li, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009(4): 1266–1273.
- [15] 李永华. 凤凰铅锌矿区土壤铅的化学形态及污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7): 1337–1342.
LI Yong-hua. Chemical speciation and pollution characteristics of soil Pb in Fenghuang Pb–Zn mining area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(7): 1337–1342.
- [16] 郑顺安, 王飞, 李晓华, 等. 应用 in vitro 法评估土壤性质对土壤中 Pb 的生物可给性的影响[J]. 环境科学研究, 2013, 26(8): 851–857.
ZHENG Shun-an, WANG Fei, LI Xiao-hua, et al. Application of in vitro digestion approach for estimating lead bioaccessibility in contaminated soils: Influence of soil properties[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(8): 851–857.
- [17] 王春香, 徐宸, 许安定, 等. 植烟土壤重金属的有效性及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8): 1532–1537.
WANG Chun-xiang, XU Chen, XU An-ding, et al. Availability of heavy metals and its influencing factors in tobacco grown soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8): 1532–1537.
- [18] 郑绍建, 胡霁堂, 成杰民. 冶炼厂区域污染土壤中镉的形态分配及其影响因素[J]. 南京农业大学学报, 1994, 17(3): 69–74.
ZHENG Shao-jian, HU Ai-tang, CHENG Jie-min. Cadmium fractions and affecting factors in soils near a copper smelter[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 1994, 17(3): 69–74.
- [19] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 199–201.
LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China's Agricultural Science and Technology Press, 2000: 199–201.
- [20] Rauret G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *J Environ Monit*, 1999, 1(1): 57–61.
- [21] 邓朝阳, 朱霞萍, 郭兵, 等. 不同性质土壤中镉的形态特征及其影响因素[J]. 南昌大学学报(工科版), 2012, 34(4): 341–346.
DENG Chao-yang, ZHU Xia-ping, GUO Bing, et al. Distribution and influence factors of Cd speciation on the soil with different properties[J]. *Journal of Nanchang University (Engineering and Technology)*, 2012, 34(4): 341–346.
- [22] Jain C K. Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India[J]. *Water Research*, 2004, 38: 569–578.
- [23] Zhao S, Feng C H, Wang D X, et al. Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: Relative role of sediments' properties and metal speciation[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 977–984.
- [24] Yang Y, Nan Z, Zhao Z, et al. Chemical fractionations and bioavailability of cadmium and zinc to cole (*Brassica campestris* L.) grown in the multi-metals contaminated oasis soil, Northwest of China[J]. *J Environ Sci (China)*, 2011, 23(2): 275–281.
- [25] 王新, 周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 541–545.
WANG Xin, ZHOU Qi-xing. Distribution of forms for cadmium, lead, copper and zinc in soil and its influences by modifier[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(5): 541–545.
- [26] Wilcke W, Müller S, Kanchanakool N, et al. Urban soil contamination in Bangkok: Heavy metal and aluminium partitioning in topsoils[J]. *Geoderma*, 1998, 86(3/4): 211–228.
- [27] 陈涛, 常庆瑞, 刘京. 长期污灌农田土壤 Cd 赋存形态及其有效性的空间变异研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7): 1322–1327.
CHEN Tao, CHANG Qing-rui, LIU Jing. Fractions and bioavailability spatial distribution of soil Cd under long-term sewage irrigation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7): 1322–1327.
- [28] Hong C O, Owens V N, Kim Y G, et al. Soil pH effect on phosphate induced cadmium precipitation in arable soil[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 93(1): 101–105.
- [29] 蔡奎, 段亚敏, 栾文楼, 等. 石家庄农田区土壤重金属 Cd、Cr、Pb、As、Hg 形态分布特征及其影响因素[J]. 地球与环境, 2014, 42(6): 742–749.
CAI Kui, DUAN Ya-min, LUAN Wen-lou, et al. Form distribution characteristic and influencing factors of Cd, Cr, Pb, As and Hg in farmland soil from the Shijiazhuang area, China[J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(6): 742–749.
- [30] 周长松, 邹胜章, 李录娟, 等. 桂林毛村 3 种石灰土 Cd 形态分配特征及影响因素分析[J]. 环境科学与技术, 2015, 12: 104–109.
ZHOU Chang-song, ZOU Sheng-zhang, LI Lu-juan, et al. Characteristics of Cd speciation distribution in three kinds of calcareous soil in Karst area and analysis on affecting factors[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 12: 104–109.
- [31] Sims J, Kline J. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1991, 20(2): 387–395.