

张 璠, 赵玉杰, 马秀兰, 等. 基于DGT技术分析土壤重金属Cd、Ni的老化特征[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(11): 2487–2495.

ZHANG Fan, ZHAO Yu-jie, MA Xiu-lan, et al. Aging characteristics of Cd and Ni in soil based on DGT technology[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(11): 2487–2495.

## 基于DGT技术分析土壤重金属Cd、Ni的老化特征

张 璠<sup>1,2,3</sup>, 赵玉杰<sup>2,3\*</sup>, 马秀兰<sup>1\*</sup>, 周其文<sup>2,3\*</sup>, 刘潇威<sup>2,3</sup>, 张铁亮<sup>2,3</sup>, 郭新蕾<sup>2,3</sup>,  
王祖光<sup>2,3</sup>, 宋志廷<sup>2,3</sup>, 王继军<sup>2</sup>

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室, 天津 300191)

**摘 要:** 为明确重金属在土壤中的老化进程, 锁定关键影响因子, 采用梯度扩散薄膜(DGT)技术探究了外源添加Cd和Ni两种重金属在6种不同类型土壤中的老化特性, 并探讨了影响重金属老化过程的关键因子。结果表明: Cd、Ni在不同土壤中的老化过程差异性明显, Ni比Cd更易老化。进入土壤中的重金属老化过程大致分为3个阶段, 添加后20~30 d为快速老化阶段, 30~60 d为缓慢老化期, 除个别高污染土壤外, 其余土壤均在60 d后基本达到平衡。数据分析结果表明, 6种土壤中Cd、Ni的老化平衡浓度由初始浓度决定, 初始浓度、CEC等因子为影响Cd、Ni老化速率的主控因素。DGT作为一种原位、非破坏性、不引入外源离子的监测技术, 可以动态展示土壤外源添加重金属在老化过程中的活性变化, 对评估土壤重金属污染风险具有重要参考价值。

**关键词:** 老化; DGT; 镉; 镍; 土壤

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)11-2487-09 doi:10.11654/jaes.2019-0196

### Aging characteristics of Cd and Ni in soil based on DGT technology

ZHANG Fan<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Yu-jie<sup>2,3\*</sup>, MA Xiu-lan<sup>1\*</sup>, ZHOU Qi-wen<sup>2,3\*</sup>, LIU Xiao-wei<sup>2,3</sup>, ZHANG Tie-liang<sup>2,3</sup>, GUO Xin-lei<sup>2,3</sup>, WANG Zu-guang<sup>2,3</sup>, SONG Zhi-ting<sup>2,3</sup>, WANG Ji-jun<sup>2</sup>

(1. College of Presources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. Key Laboratory for Environmental Factors Control of Agro-product Quality Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

**Abstract:** The bioavailability of heavy metals entering the soil gradually decrease with aging time, and their toxicities are weakened. This process is greatly affected by the physical and chemical properties of the soil and the types and concentrations of the heavy metal. To study the aging process of exogenous heavy metals in the soil and analyze the influences of soil properties on the aging process, it is critical to assess the pollution risk of heavy metals. In the present study, the diffusive gradients in thin-films (DGT) technique was employed to investigate the aging characteristics of Cd and Ni in six types of soils. The aging process was fitted by a three-parameter isotope dilution equation, and the main factors were clarified by the Lasso model and the DPS method. The results showed that the aging process of Cd and Ni in different soils had significant differences, and the bioavailability of Ni decreased faster than that of Cd. The aging process of Cd and Ni could be divided into three stages generally. The period of rapid aging lasted about 20 to 30 days; the period of slow aging lasted about 30 to 60 days; and the final stage, the balance period lasted about 60 days, these features were true in all soil types except in some highly polluted soil. The equilibrium concentrations of Cd and Ni in the six soils were determined based on the initial total concentrations before the aging

收稿日期: 2019-02-25 录用日期: 2019-08-28

作者简介: 张 璠(1992—), 男, 江苏南京人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境监测。E-mail: 386006618@qq.com

\*通信作者: 赵玉杰 E-mail: yujiezhaoy@126.com; 马秀兰 E-mail: 491277643@qq.com; 周其文 E-mail: zhouqiwen@cae.org.cn

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项项目(201403014-01); 国家科技支撑项目(2015BAD06B03-1); 国家重点研发计划项目(2016YFD0800301-01)

**Project supported:** The Public Welfare Industry (Agriculture) Scientific Research Project(201403014-01); The National Key Technology Research and Development Project(2015BAD06B03-1); The National Key R&D Program of China(2016YFD0800301-01)

process. Another factor affecting the aging rate of Cd and Ni was the cation exchangeable capacities (CEC). DGT, as a non-destructive in-situ technique, could represent dynamic changes in the bioavailable heavy metals during the aging process of exogenous heavy metal entering the soil.

**Keywords:** aging; DGT; cadmium; nickel; soil

我国是受重金属污染影响较为严重的国家,“镉米”和“镉麦”都源于农田重金属镉(Cd)污染<sup>[1-3]</sup>。与铜(Cu)、铅(Pb)等重金属相比,镍(Ni)易被作物吸收<sup>[4]</sup>,个别地区土壤Ni的高蓄积风险对农产品安全造成较大的危害<sup>[5-6]</sup>。农田土壤Cd、Ni污染源主要来自工业、矿业“三废”和含Cd含Ni化肥的大量使用,Cd、Ni可通过灌溉水进入土壤,也可通过大气干湿沉降进入农田土壤。进入土壤中的重金属受土壤环境因子的影响,会逐步与土壤胶体、有机质及铁锰氧化物等结合而活性逐渐减弱,这一过程称之为重金属老化<sup>[7-9]</sup>。重金属在不同土壤中的老化由于其自身特性以及土壤理化性质而存在着明显的差异。研究表明,可交换态Ni虽在酸性土壤中含量较高,但相比Cu更容易老化<sup>[10]</sup>。土壤中pH、阳离子交换量(CEC)<sup>[11]</sup>和土壤黏粒<sup>[12]</sup>等也控制着外源重金属在土壤中的老化,如外源Cd、Cu和Zn在土壤中的老化主要受土壤pH控制<sup>[13-14]</sup>。总体而言,重金属老化速率都存在一个由快向慢最后平衡的转化过程。可以根据实际情况选用一阶指数衰减函数方程<sup>[15]</sup>、伪二价模型<sup>[10]</sup>、Elovich方程<sup>[16]</sup>及同位素稀释方程<sup>[17]</sup>等模拟这一变化过程。

重金属老化过程中常用一步或多步化学提取法测定重金属活性的变化。一步提取法是采用无机盐(氯化钙<sup>[18]</sup>、硝酸镁、氯化镁、硝酸铵、醋酸铵等)、重金属螯合剂(DTPA、EDTA)、稀酸(硝酸、柠檬酸)和复合试剂等作为重金属活性态提取剂来评估老化过程。多步提取法是采用BCR提取<sup>[19]</sup>和五步提取法<sup>[20-21]</sup>评估老化过程中重金属形态的变化。化学提取法多为破坏性采样方法,对土壤扰动大,在提取过程中加入了新的影响重金属活性的物质,导致评估结果与土壤中真实情况产生差异;且不同的化学提取剂提取重金属活性态的效率不同,很难判断土壤中的重金属真实老化状态。梯度扩散薄膜技术(DGT)是一种原位监测技术<sup>[22-23]</sup>,与其他传统提取及分析技术相比,DGT能够对土壤进行原位监测,在不扰动土壤环境的情况下,连续测定土壤重金属活性态变化。DGT监测的重金属含量不仅包括水溶性重金属,还考虑了重金属在土壤体系中的运移过程及固液吸附-解离、有机结合

态吸附-解离的动态补充过程,因此DGT是表征重金属活性态浓度最重要的工具之一。将DGT技术应用于外源重金属在土壤中老化特征研究已有相关报道,如彭琴<sup>[24]</sup>通过对比DGT技术和连续提取技术分析硒在土壤中的老化过程,结果表明DGT技术在土壤老化特征研究中有良好的适用性。但综合以往的研究,DGT仅作为有效态监测的技术手段应用于土壤重金属老化研究,尚未突显出其在土壤重金属老化连续性监测中的优越性,DGT测定浓度( $C_{DGT}$ )与影响重金属老化速率的环境因子、老化平衡时间和老化平衡浓度之间的相关性也未见报道。

本研究基于DGT技术,着重研究外源Cd和Ni在6种土壤中的老化过程以及不同土壤理化性质对老化平衡浓度、老化速率的影响。研究结果对于正确认识外源Cd、Ni进入土壤后的化学行为,合理确定外加重金属在土壤中的老化平衡状况,正确评估重金属污染风险具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤选择及理化性质测定

为探究不同土壤理化性质对外源Cd、Ni在土壤中老化态势的影响,本研究供试土样分别采自陕西西安(黄绵土)、广西刁江(红壤土)、湖南祁阳(水稻土)、重庆北碚(紫色土)、河南郑州(棕壤土)和江苏苏州(黄泥土),土壤统一取自耕作层0~20 cm,取样过程中用环刀法测定土壤容重<sup>[25]</sup>。土壤自然风干后取3 kg研磨过2 mm筛,贮存备用。四分法取100 g备用土壤研磨过20目筛后分别用电位法、重铬酸钾滴定法、氯化钡-硫酸强迫交换法、连二亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )还原法、草酸铵缓冲液提取法和比重计法测定土壤pH、土壤有机质(SOM)、土壤阳离子交换量(CEC)、游离铁、活性铁及黏粒。四分法取10 g土壤过100目筛,采用氢氟酸-高氯酸-硝酸消解,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS(安捷伦7700))法测定Cd、Ni全量<sup>[26]</sup>,具体参数见表1。研究所用土壤在土壤酸碱性、肥力状况、土壤质地以及重金属Cd、Ni含量方面存在着明显差异,采集的土壤覆盖我国华北、西北、西南、东南、华东等区域,具有较好的代表性。

表1 供试土壤相关理化性质

Table 1 Selected properties of tested soil samples

| 地区<br>Region | 类型<br>Type | pH   | 有机质<br>Organic matter/<br>g·kg <sup>-1</sup> | CEC/<br>cmol·kg <sup>-1</sup> | 游离铁<br>Free iron/<br>g·kg <sup>-1</sup> | 活性铁<br>Active iron/<br>g·kg <sup>-1</sup> | 容重<br>Volumetric weight/<br>g·cm <sup>-3</sup> | 黏粒<br>Clay/<br>g·kg <sup>-1</sup> | Cd 全量<br>Cd content/<br>mg·kg <sup>-1</sup> | Ni 全量<br>Ni content/<br>mg·kg <sup>-1</sup> |
|--------------|------------|------|----------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 陕西           | 黄绵土        | 8.27 | 11.27                                        | 20.49                         | 6.85                                    | 0.32                                      | 1.29                                           | 121.6                             | 0.118                                       | 95.86                                       |
| 广西           | 红壤土        | 7.53 | 21.78                                        | 8.68                          | 34.44                                   | 1.33                                      | 1.27                                           | 358.6                             | 2.945                                       | 106.33                                      |
| 湖南           | 水稻土        | 5.37 | 27.43                                        | 12.46                         | 40.89                                   | 3.01                                      | 1.14                                           | 368.8                             | 0.523                                       | 98.42                                       |
| 重庆           | 紫色土        | 4.46 | 15.73                                        | 11.26                         | 17.68                                   | 1.61                                      | 1.01                                           | 300.9                             | 0.307                                       | 116.17                                      |
| 河南           | 棕壤土        | 7.87 | 1.84                                         | 15.63                         | 8.96                                    | 1.24                                      | 1.16                                           | 200.2                             | 0.770                                       | 105.08                                      |
| 江苏           | 黄泥土        | 7.97 | 22.81                                        | 12.88                         | 20.66                                   | 3.99                                      | 1.04                                           | 257.4                             | 0.202                                       | 121.61                                      |

## 1.2 重金属Cd、Ni老化试验

根据土壤环境质量标准<sup>[27]</sup>,设定不同的重金属添加浓度,分别为标准限值和标准限值的两倍,其中Cd添加浓度分别为0.3 mg·kg<sup>-1</sup>和0.6 mg·kg<sup>-1</sup>,Ni添加浓度分别为50 mg·kg<sup>-1</sup>和100 mg·kg<sup>-1</sup>。试验过程简述如下:称取800 g土壤,通过喷施的方式均匀添加不同浓度的Cd、Ni硝酸盐溶液。加超纯水至含水量60%,混匀后加盖培养48 h,再次加水至土壤含水量100%,混匀后再培养24 h,用DGT法测定初始活性态浓度。期间通过称质量法定期添加超纯水保持土壤含水量不变,于恒温培养箱内25℃持续培养120 d,每个处理设置3个平行。测定初始有效态浓度后,分别在5、15、35、45、60、75、90、120 d时用DGT原位提取土壤重金属活性态浓度,ICP-MS检测。DGT装置的制作说明参考文献[22],DGT提取土壤重金属有效态方法简述如下:将DGT自密封袋取出,超纯水清洗DGT窗口表面NaNO<sub>3</sub>溶液后,用木片将适量待测土样轻轻涂抹在窗口表面,将DGT扣于土壤表面,左右轻微旋转使其与土壤充分接触。密封培养24 h后取出,用去离子水冲洗窗口表面附着的土壤,打开装置,用碳素纤维镊子取出结合膜,于1 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>中解离24 h,稀释10倍于ICP-MS测定<sup>[28]</sup>。

为确保数据精确,所有试验均采用优级纯试剂。试验前,玻璃器皿均经稀酸浸泡24 h后再用去离子水清洗。检测过程中每10个样品间添加10 μg·L<sup>-1</sup>标准溶液,回收率控制在80%~120%之间,样品平行间RSD≤10%。

## 1.3 土壤重金属有效态的计算及动力学模型

土壤重金属有效态( $C_{DGT}$ )计算方法见公式(1):

$$C_{DGT} = \frac{M \times \Delta g}{D \times A \times t} \quad (1)$$

$$M = C \times V_{\text{结合膜} + \text{洗脱液}} / f_e \quad (2)$$

式中: $M$ 为DGT结合膜中吸附的Cd、Ni的量,ng; $C$ 为

洗脱液+结合膜的浓度,μg·L<sup>-1</sup>; $V$ 为洗脱液与结合膜体积之和,mL; $f_e$ 为解离系数,本研究中结合相的解离系数为1; $A$ 为DGT窗口面积,cm<sup>2</sup>; $D$ 为Cd、Ni在扩散相中的扩散系数,cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>; $\Delta g$ 为扩散膜厚度与硝酸纤维素膜之和,cm; $t$ 为DGT提取时间,h;本研究DGT装置窗口面积为3.15 cm<sup>2</sup>;扩散膜厚度为0.089 cm;硝酸纤维素膜厚度为0.013 cm;Cd和Ni在扩散膜中的扩散系数分别为6.02×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>和5.77×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup><sup>[29]</sup>。

为更有效地探寻外源金属Cd、Ni在6种类型土壤中的老化规律,评估老化特征差异性,以及计算外源Cd、Ni在土壤中的老化平衡浓度和平衡时间,本研究采用同位素稀释方程对重金属老化过程进行拟合<sup>[30]</sup>,模型形式如下:

$$C_t = [C_1 + (1 - C_1) \exp(-C_2 t)] C_3 \quad (3)$$

式中: $C_t$ 为土壤老化过程中 $t$ (d)相对应的土壤中Cd、Ni的 $C_{DGT}$ 浓度,μg·L<sup>-1</sup>; $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 分别为不同处理条件下的拟合模型参数,可通过DPS软件中的一般非线性回归模型拟合得到,通过此参数得到外源Cd、Ni在6种典型土壤中老化平衡浓度和相应的平衡时间。

## 1.4 数据处理

数据基本运算及数据拟合采用DPS 16.05软件,制图采用Excel 2016软件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤重金属老化试验不同时期有效态含量

模型拟合参数及决定系数 $R^2$ 如表2所示,模型 $P$ 值均小于0.05,说明拟合曲线均具有显著的统计学意义。

Crout等<sup>[30]</sup>指出 $C_1$ 、 $C_2$ 等方程参数与pH呈现良好的相关性,但由于本文土壤类型较少,参数之间差异

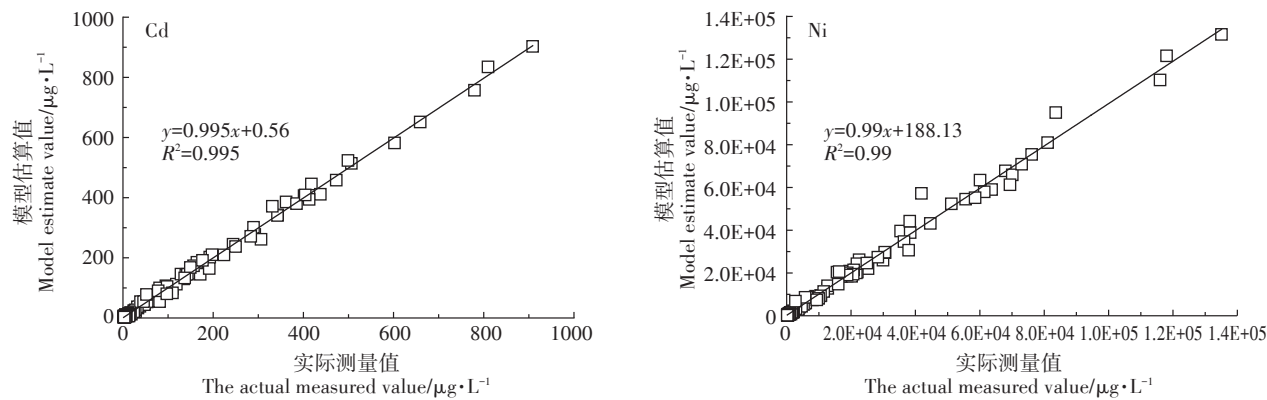


图1 活性态Cd、Ni实际监测值与模型拟合值的相关性

Figure 1 Correlation between actual monitoring values of active Cd and Ni and model fitting values

较大,  $C_1$ 、 $C_2$ 与pH之间无相关性。如图1所示,重金属Cd、Ni实际监测值和模型估算值呈现极显著的线性相关,说明同位素稀释方程能够很好地模拟外源Cd、Ni在土壤中的老化态势。运用模型拟合参数 $C_1$ 、 $C_2$ 以及 $C_3$ 可计算外源Cd、Ni在不同类型土壤中的老化平衡时间,以确定相应的老化平衡浓度。如表2平衡时

间所示,外源重金属添加后,活性态Cd相对于Ni更先达到平衡,Cd、Ni浓度越高,所需老化时间越长。

图2所示为外源Cd、Ni在6种典型土壤中有有效态变化情况及式(2)拟合结果。6种土壤中有有效态Cd、Ni随时间都表现为先快速下降后缓慢降低的趋势。在老化过程前20~30 d,全部土壤中 $C_{DGT-Cd}$ 、 $C_{DGT-Ni}$ 均迅

表2 老化动力学方程对Cd、Ni老化过程中的拟合参数及相应的老化平衡时间

Table 2 Parament of kinetic requagions used to describe aging of available Cd, Ni fractions in soils

| 土壤类型<br>Soil type | 添加量<br>Add amount/mg·kg <sup>-1</sup> | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$      | $R^2$ | 平衡时间<br>Balance time/d | 平衡浓度<br>Balance concentration/μg·L <sup>-1</sup> |
|-------------------|---------------------------------------|-------|-------|------------|-------|------------------------|--------------------------------------------------|
| 水稻土               | Cd-高                                  | 0.11  | 0.16  | 109.50     | 0.97  | 46                     | 11.79                                            |
|                   | Cd-低                                  | 0.17  | 0.12  | 36.72      | 0.90  | 48                     | 6.25                                             |
|                   | Ni-高                                  | 0.02  | 0.23  | 30 818.23  | 0.99  | 59                     | 742.75                                           |
|                   | Ni-低                                  | 0.04  | 0.21  | 7 080.43   | 0.98  | 57                     | 275.14                                           |
| 棕壤土               | Cd-高                                  | 0.32  | 0.04  | 55.67      | 0.92  | 144                    | 11.92                                            |
|                   | Cd-低                                  | 0.35  | 0.18  | 19.06      | 0.55  | 46                     | 3.99                                             |
|                   | Ni-高                                  | 0.14  | 0.04  | 9 417.36   | 0.97  | 288                    | 1308.34                                          |
|                   | Ni-低                                  | 0.26  | 0.06  | 2 226.42   | 0.96  | 156                    | 586.24                                           |
| 黄绵土               | Cd-高                                  | 0.42  | 0.11  | 16.17      | 0.52  | 41                     | 6.90                                             |
|                   | Cd-低                                  | 0.61  | 0.15  | 4.62       | 0.32  | 22                     | 2.85                                             |
|                   | Ni-高                                  | 0.12  | 0.05  | 6 287.71   | 0.99  | 197                    | 772.70                                           |
|                   | Ni-低                                  | 0.12  | 0.04  | 2 207.60   | 0.98  | 222                    | 254.87                                           |
| 黄泥土               | Cd-高                                  | 0.22  | 0.08  | 431.55     | 0.99  | 102                    | 96.67                                            |
|                   | Cd-低                                  | 0.19  | 0.17  | 280.31     | 0.97  | 49                     | 54.38                                            |
|                   | Ni-高                                  | 0.24  | 0.08  | 86 139.20  | 0.98  | 161                    | 20 388.99                                        |
|                   | Ni-低                                  | 0.20  | 0.12  | 42 856.35  | 0.99  | 105                    | 8 630.15                                         |
| 红壤土               | Cd-高                                  | 0.41  | 0.05  | 928.01     | 0.99  | 169                    | 377.73                                           |
|                   | Cd-低                                  | 0.33  | 0.10  | 436.64     | 0.98  | 80                     | 145.22                                           |
|                   | Ni-高                                  | 0.42  | 0.05  | 135 254.69 | 0.93  | 267                    | 56 904.17                                        |
|                   | Ni-低                                  | 0.33  | 0.11  | 56 093.05  | 0.98  | 122                    | 18 440.32                                        |
| 紫色土               | Cd-高                                  | 0.27  | 0.05  | 603.25     | 0.97  | 154                    | 163.21                                           |
|                   | Cd-低                                  | 0.25  | 0.05  | 312.35     | 0.96  | 147                    | 77.33                                            |
|                   | Ni-高                                  | 0.26  | 0.05  | 73 583.49  | 0.97  | 245                    | 18 897.53                                        |
|                   | Ni-低                                  | 0.21  | 0.04  | 30 570.62  | 0.94  | 320                    | 6 432.8                                          |

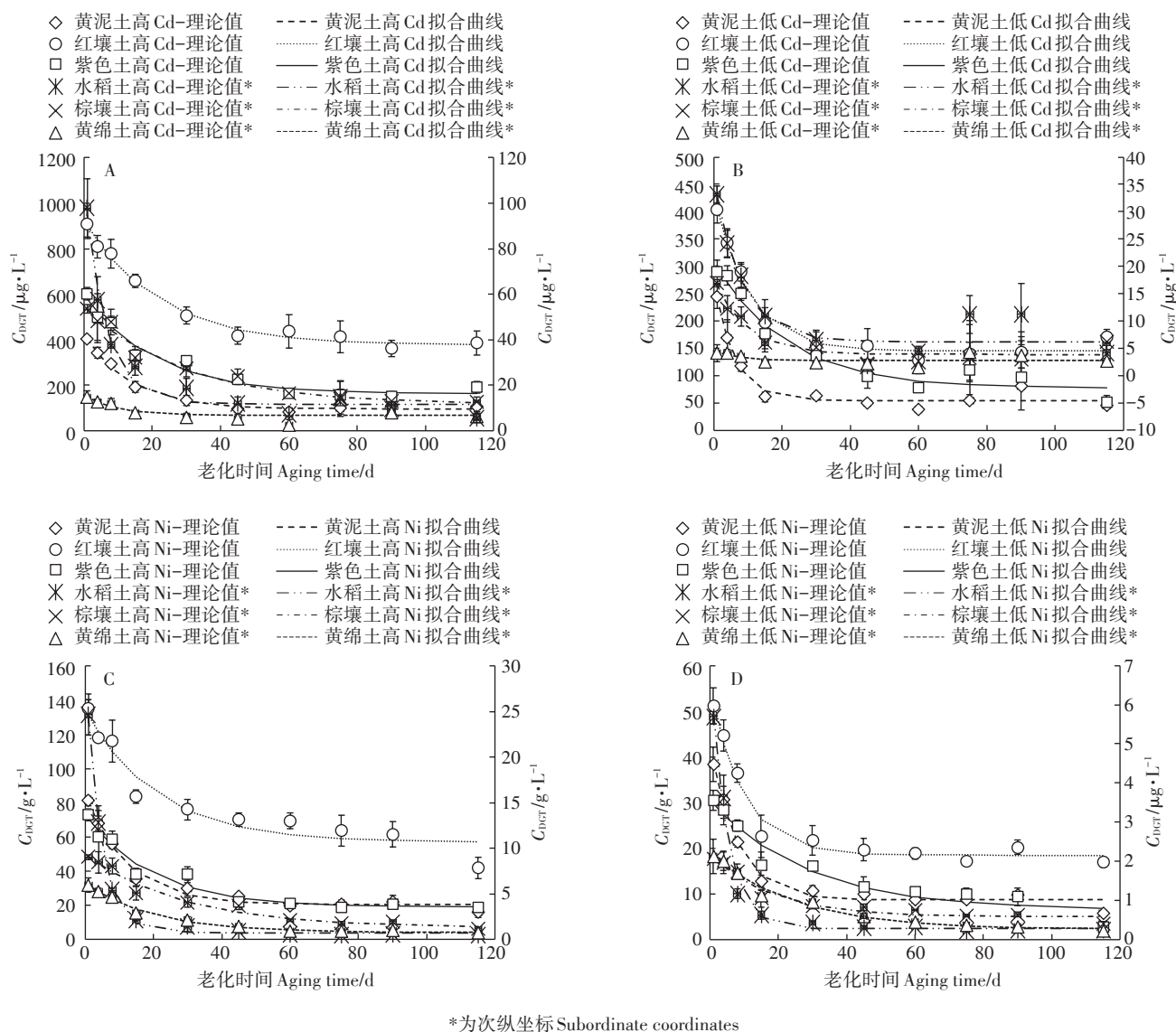


图2 外源添加Cd、Ni在土壤中的老化动态趋势

Figure 2 Dynamic trend of aging of Cd and Ni added to soil by external sources

速下降,活性态浓度与初始浓度相比降幅明显, $C_{DGT}$ 浓度均降低50%以上,这与Huang等<sup>[31]</sup>所描述的老化过程一致。不同土壤中 $C_{DGT-Cd}$ 和 $C_{DGT-Ni}$ 浓度变化差异较大,外源Cd、Ni的老化速率依次为水稻土>黄泥土>棕壤土>紫色土>黄绵土>红壤土。其中水稻土下降最快,15 d内高、低浓度外源Cd处理的土壤活性态浓度分别下降了87%和79%,添加高、低浓度外源Ni的水稻土分别下降了97%和95%,随后缓慢降低,60 d内,水稻土中 $C_{DGT-Cd}$ 、 $C_{DGT-Ni}$ 均达到平衡状态。大约60 d后,多数土壤中 $C_{DGT}$ 浓度不再有明显的变化,仅棕壤土、黄绵土、红壤土和紫色土中添加高浓度外源重金属的 $C_{DGT}$ 浓度仍然缓慢下降。由此表明,由于土壤理化背景的不同,外源Cd、Ni在土壤中老化的时间

延长,距离达到平衡状态仍需要一个漫长的过程。其中,红壤土的老化速率远小于其他土壤,高、低浓度外源Cd处理的土壤活性态浓度在20~30 d内分别下降了61%和43%,添加高、低浓度外源Ni的红壤土分别下降了62%和43%。根据拟合方程的迭代计算,可获得外源Cd、Ni在土壤中的老化平衡时间(表2)。然而在老化的75~90 d期间, $C_{DGT}$ 浓度有所增加。分析可能原因是试验期间处于夏季,试验后期DGT提取间隔时间较长,土壤水分蒸发的较快,水分未及时补充,土壤含氧量增加造成的。这一变化也表明,DGT技术可以捕捉到老化过程中重金属活性态变化的细节,从而更有利于研究重金属的老化机制。

从 $C_{DGT}$ 浓度变化趋势来看,外源添加重金属在土

壤中变化趋势一致,但不同土壤类型中的 $C_{DGT}$ 变化速率差异较大。Cd在水稻土、黄泥土和紫色土中的老化速率较快,而在棕壤土、红壤土和黄绵土中的速率较低。与Cd不同,Ni在水稻土、黄泥土和黄绵土中的老化速率较快,棕壤土、紫色土和红壤土次之。通过对比高低外源Cd、Ni的老化速率发现,高浓度外源Cd、Ni的老化速率相对于低浓度的老化速率更快。以往的研究认为pH是影响外源重金属老化的主要因素,如徐明岗等<sup>[12]</sup>研究Cu、Zn在红壤土、水稻土和褐土等3种典型土壤中的老化时,发现pH与重金属有效态老化速率呈显著负相关。这与本研究中Cd、Ni在黄绵土和水稻土中的结果相吻合。但此结论并不能完全适用于其他类型土壤,如在pH较低的紫色土中,Cd、Ni的老化速率较其他土壤低。这是由于土壤中其他理化性质也同时影响着重金属的老化,为解决这一问题,需要对土壤性质在重金属老化中所占的影响权重作进一步的分析。

## 2.2 影响重金属老化过程的关键因子分析

为了分析老化过程中影响土壤老化的关键因子,采用DPS数据处理系统,以老化平衡状态时 $C_{DGT-Cd}$ 、 $C_{DGT-Ni}$ 浓度为因变量对土壤因子以及初始 $C_{DGT}$ 浓度进行广义线性模型LASSO建模。图3为高、低浓度外源Cd、Ni在土壤中老化后平衡浓度与土壤中各参数以及初始浓度等变量引入过程路线图,路线图直观地显示了每个变量的重要程度,可见,初始 $C_{DGT}$ 浓度是决定老化平衡浓度的关键因素。平行纵坐标的红色线为黄金分割线,凡在黄金分割线左边引入的变量均可

被认定为“重要因子”。模型结果表明,初始浓度、Cd全量和CEC为影响外源Cd在土壤中老化的关键因素,相对Ni而言影响其老化的关键因素为初始浓度、CEC和土壤容重。土壤容重指一定容积的土壤烘干后的质量与原始含水质量的比值,对Ni在土壤中老化的影响大于Cd,土壤容重是土壤质地、压实状况、土壤颗粒密度、土壤有机质含量及各种土壤管理措施的综合表现,不同影响因子对Ni的作用在本研究中暂不明确,仍需进行进一步的讨论。

图4是外源Cd、Ni在土壤中老化后平衡浓度与初始浓度的关系图,Cd、Ni初始浓度与老化后平衡浓度的关系分别用线性模型和指数模型进行拟合,线性模型决定系数分别为0.97和0.90,指数模型决定系数分别为0.978和0.972,表明老化平衡浓度与初始浓度的关系更符合指数模型,模型可以解释平衡浓度变异性的97%以上,对平衡浓度有着主导作用。与上述LASSO分析研究结果一致,模型分析结果表明,老化平衡后的 $C_{DGT}$ 浓度随土壤初始 $C_{DGT}$ 浓度的增加而增加,在初始浓度较低时平衡浓度上升缓慢,而随初始浓度的升高,平衡浓度快速升高。这说明,随着污染浓度的加重,重金属的危害会呈指数增加,这一结论与费杨等<sup>[32]</sup>的研究结论一致。模型的结果表明,外源重金属在土壤中的老化平衡浓度可以通过DGT技术监测初始浓度估算获取,而这一结论有助于评估外源重金属在土壤中的老化程度。为探究土壤理化性质对初始浓度大小的影响,以外源Cd、Ni添加后的初始浓度对土壤理化性质作逐步线性回归分析,线性回归

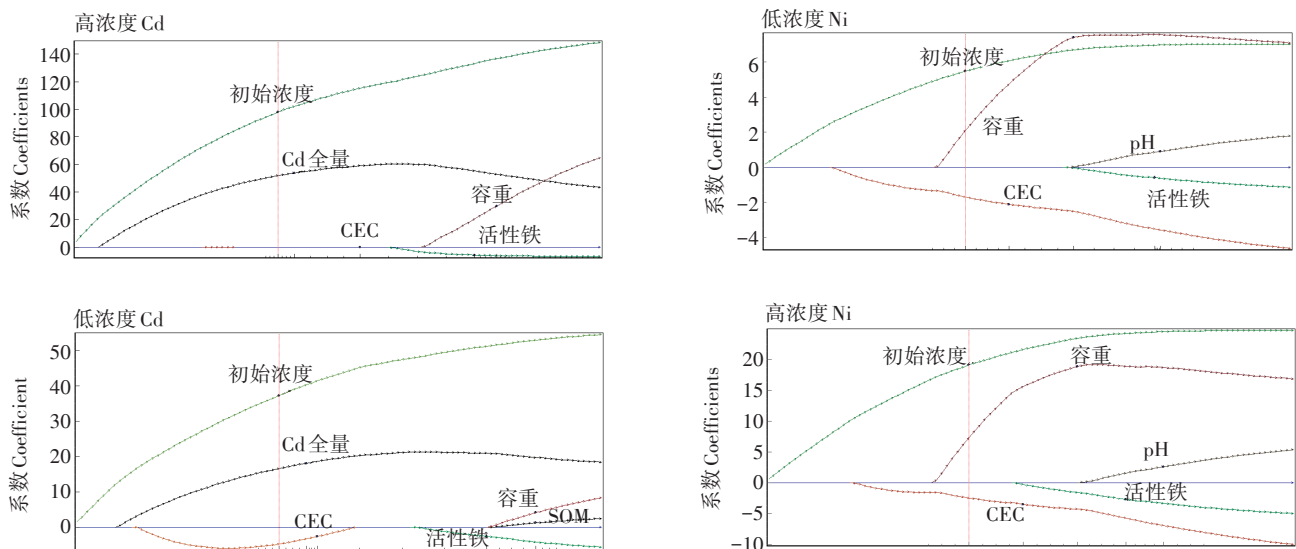


图3 Cd、Ni老化平衡浓度受土壤环境因子影响LASSO分析图

Figure 3 LASSO analysis of aging balance of Cd and Ni affected by soil environmental factors

方程分别为:

$$Cd_{\text{高}} = 1\,325.97 - 72.20 \times CEC (R^2 = 0.67)$$

$$Cd_{\text{低}} = 619.81 - 33.49 \times CEC (R^2 = 0.64)$$

$$Ni_{\text{高}} = 193.83 - 10.24 \times CEC (R^2 = 0.67)$$

$$Ni_{\text{低}} = 76.19 - 4.02 \times CEC (R^2 = 0.68)$$

结果表明,外源重金属进入土壤后的初始浓度主要由土壤CEC决定。

为探明土壤理化参数对重金属老化速率的影响,本研究以老化速率为因变量,以土壤各理化参数为自变量,建立广义线性LASSO模型。老化速率=(老化初始浓度-近似平衡浓度)/老化天数,近似平衡浓度定义为相邻两次 $C_{\text{DGT}}$ 浓度差 $\leq 10\%$ 的检测时间段的 $C_{\text{DGT}}$ 浓度。高、低浓度外源Cd、Ni快速老化阶段的老

化速率与土壤中各参数以及初始浓度等变量引入过程路线图见图5。结果表明,外源Cd、Ni在土壤中的老化速率均受到初始浓度的显著影响,即土壤重金属初始浓度越高,相对应的老化速率越快。同时也与上文初始浓度为影响Cd、Ni在土壤中老化的关键因素的研究结论一致。除初始浓度外,影响老化速率的次要因素为土壤CEC。研究表明,CEC对于Cd、Ni活性态的变化呈一定的正相关,随着CEC的上升,土壤中黏粒矿物等对Cd、Ni离子的吸附固持作用增大,致使重金属有效性降低,老化速率变快<sup>[10,33]</sup>。LASSO分析结果也表明,与Cd不同,Ni的老化速率还受到了Ni全量以及SOM的影响,重金属全量在一定程度上决定了土壤初始活性态浓度。与Cd相比,土壤中的Ni

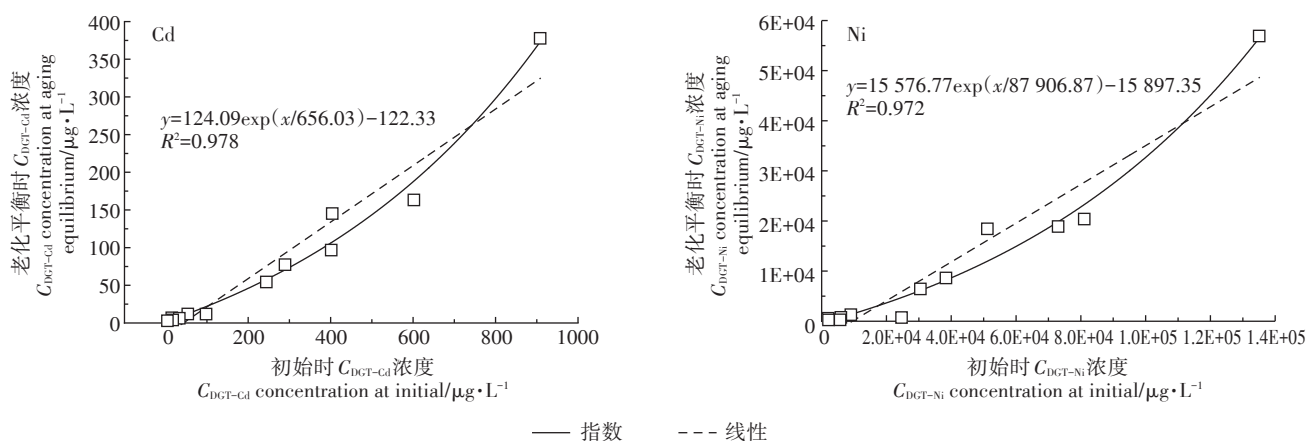


图4 老化前后有效态Cd、Ni浓度的相关性分析

Figure 4 Correlation analysis of effective Cd and Ni concentrations before and after aging

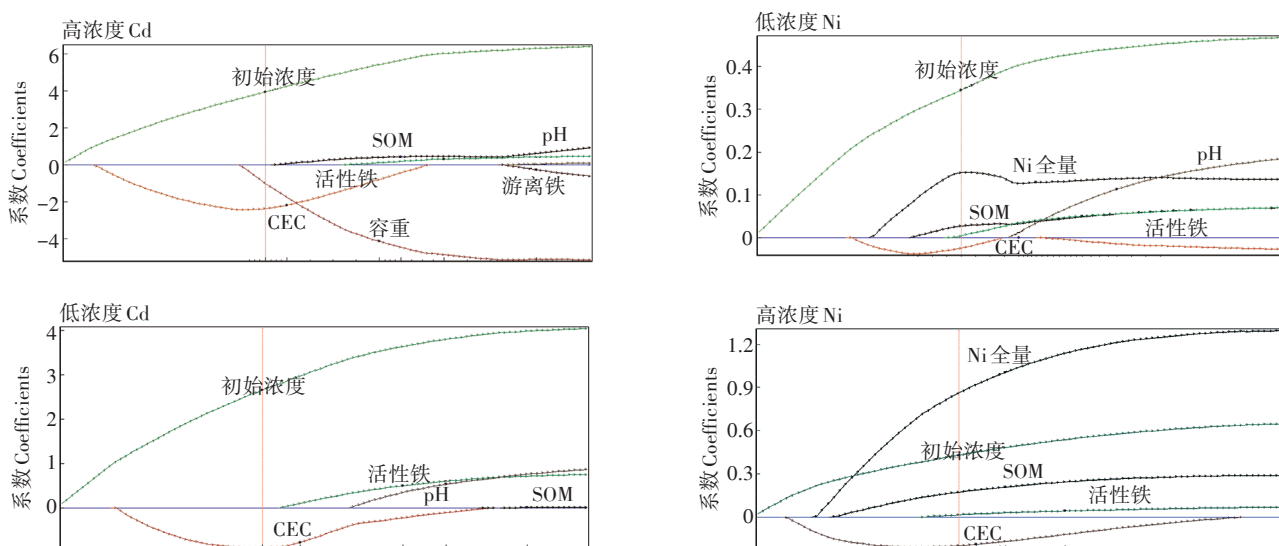


图5 外源Cd、Ni老化速率受土壤环境因子影响LASSO分析图

Figure 5 External source Cd and Ni aging rate soil environmental factors affect LASSO analysis

更易与SOM络合而失去活性,从而显著降低土壤中活性态Ni。SOM对土壤中Ni的可利用性和流动性等表现出一定的正相关。一方面,有机质通过表面吸附和与腐植酸形成稳定化合物,致使Ni在土壤中的构成发生变化,减少土壤中重金属生物可利用性;另一方面,有机物质也为土壤溶液提供有机化学物质,与水溶态离子产生螯合作用,从而减少有效态浓度<sup>[34]</sup>。本研究中外源Ni在红壤土、水稻土和黄泥土等具有较高SOM含量的土壤中的老化速率相对较快,老化平衡时间较短。由于培养过程引起pH发生变化,当pH降低,土壤黏土矿物和SOM表面负电荷减少,对Ni的吸附能力减弱,从而导致土壤老化速率较慢,老化平衡时间较长。

### 3 结论

(1)DGT技术可以指征活性态Cd、Ni在土壤老化进程中的变化规律,揭示Cd、Ni在不同土壤中老化进程的差异性。

(2)模型拟合结果表明重金属老化过程可分为3个时期。老化初始30 d内外源添加Cd、Ni在土壤中快速下降,随后缓慢降低,60 d后基本达到动态平衡。

(3)外源添加Cd、Ni在土壤中的初始浓度主要受土壤CEC控制,其决定了重金属老化后的平衡浓度。结果符合指数模型,通过拟合模型可快速地估算出外源添加Cd、Ni后在土壤中的老化平衡浓度。土壤理化性质影响外源Cd、Ni在土壤中的老化速率,外源金属污染后的 $C_{DGT}$ 浓度为老化速率的主控因素。其次CEC、重金属全量以及SOM对外源Cd、Ni在土壤中的老化速率也有一定的影响。

#### 参考文献:

- [1] 汪鹏,王静,陈宏坪,等.我国稻田系统镉污染风险与阻控[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7):1409-1417.  
WANG Peng, WANG Jing, CHEN Hong-ping, et al. Cadmium risk and mitigation in paddy systems in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7):1409-1417.
- [2] 刘佳凤,田娜娜,赵玉杰,等.基于Cubist多元混合回归的稻米富集Cd模型构建研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6):1059-1065.  
LIU Jia-feng, TIAN Na-na, ZHAO Yu-jie, et al. Evaluation of cadmium accumulation in rice using a Cubist multivariate mixed regression model[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6):1059-1065.
- [3] Jiang Y, Xuefeng H U, Shu Y, et al. Accumulation of heavy metals in the soil-rice system and assessment of dietary safety of the rice produced in the paddy fields: A case study of a town in the northern part of Hunan Province, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(2):410-420.
- [4] 陈立伟,杨文弢,辜娇峰,等.复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果[J]. 环境科学, 2017, 38(6):2546-2552.  
CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, et al. Remedying effects of a combined amendment for paddy soil polluted with Cd for spring and autumn rice[J]. *Environment Science*, 2017, 38(6):2546-2552.
- [5] 向仲香,邴海健,吴艳宏,等.成都市近郊蔬菜地土壤Cd、Cu、Ni、Pb、Zn的污染评价[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2017, 42(9):151-158.  
XIANG Zhong-xiang, BING Hai-jian, WU Yan-hong, et al. On pollution assessment of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in suburban vegetable soils of Chengdu[J]. *Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 42(9):151-158.
- [6] 迟清华,韩志轩,王学求,等.珠江三角洲冲积平原土壤重金属元素含量和来源解析[J]. 中国环境科学, 2018, 38(9):3455-3463.  
CHI Qing-hua, HAN Zhi-xuan, WANG Xue-qiu, et al. Occurrence and source identification of heavy metals in the alluvial soils of Pearl River Delta region, south China[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(9):3455-3463.
- [7] Ma Y, Lombi E, McLaughlin M J, et al. Aging of nickel added to soils as predicted by soil pH and time[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8):962-968.
- [8] Lucisne P, Echevarria G, Sterckeman T, et al. Effect of hyperaccumulating plant cover composition and rhizosphere-associated bacteria on the efficiency of nickel extraction from soil[J]. *Applied Soil Ecology*, 2014, 81:30-36.
- [9] 王亚男,曾希柏,白玲玉,等.外源砷在土壤中的老化及环境条件的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7):1342-1349.  
WANG Ya-nan, ZENG Xi-bai, BAI Ling-yu, et al. The exogenous aging process in soil and the influences of environmental factors on aging[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7):1342-1349.
- [10] Wang Y, Zeng X, Lu Y, et al. Dynamic arsenic aging processes and their mechanisms in nine types of Chinese soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 187:404-412.
- [11] Liu B, Sun C, Chen S B, et al. Dynamic characteristics and ageing factors of Cd added to paddy soils with various properties[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(7):2137-2145.
- [12] 徐明岗,王宝奇,周世伟,等.外源铜锌在我国典型土壤中的老化特征[J]. 环境科学, 2008, 29(11):3213-3218.  
XU Ming-gang, WANG Bao-qi, ZHOU Shi-wei, et al. Aging characteristics of copper and zinc added to typical soils of China[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(11):3213-3218.
- [13] Wang Y, Zeng X, Lu Y, et al. Effect of aging on the bioavailability and fractionation of arsenic in soils derived from five parent materials in a red soil region of southern China[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 207:79-87.
- [14] Smolders E, Oorts K, Sprang P V, et al. Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: Using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, 28(8):1633-1642.

- [15] 田 园, 王晓蓉, 林仁漳, 等. 土壤中镉铅锌单一和复合老化效应的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 156-159.  
TIAN Yuan, WANG Xiao-rong, LIN Ren-zhang, et al. Single and combined aging of cadmium, lead and zinc in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1): 156-159.
- [16] 郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 等. 外源Cr(Ⅲ)在我国22种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 698-704.  
ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-chen, et al. Aging process of Cr(Ⅲ) in 22 typical soils of China and influence factors analysis[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(2): 698-704.
- [17] Liu Y R, Li J, He J Z, et al. Different influences of field aging on nickel toxicity to *Folsomia candida* in two types of soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 22(11): 8235-8241.
- [18] Madejón P, Marañón T, Navarrofernández C M, et al. Potential of eucalyptus camaldulensis for phytostabilization and biomonitoring of trace-element contaminated soils[J]. *PLoS One*, 2017, 12(6): e0180240.
- [19] Zemberyová M, Barteková J, Hagarová I. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins[J]. *Talanta*, 2006, 70(5): 973-978.
- [20] 艾建超, 李 宁, 王 宁. 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, 2013, 32(3): 491-497.  
AI Jian-chao, LI Ning, WANG Ning. The bioavailability and migration characteristics of cadmium in soil-vegetable system in sewage irrigation district[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 491-497.
- [21] 安 梅, 董 丽, 张 磊, 等. 不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 892-898.  
AN Mei, DONG Li, ZHANG Lei, et al. Influence of different kinds of biochar on Cd and Pb forms in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5): 892-898.
- [22] Davison W, Zhang H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, 367(6463): 546-548.
- [23] Ding S, Xu D, Sun Q, et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8169-8174.
- [24] 彭 琴. 基于梯度扩散薄膜技术评价土壤硒的生物有效性[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.  
PENG Qin. Assessment of selenium bioavailability in soils based on diffusion gradients in thin films technique[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2017.
- [25] 刘凤枝, 马锦秋. 土壤监测分析实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.  
LIU Feng-zhi, MA Jin-qiu. Practical manual for soil monitoring and analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [26] 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.  
LU Ru-kun. Methods for chemical analysis of soil agriculture[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [27] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.  
Ministry of Ecology and Environment, State Administration of Market Supervision and Administration. Soil environmental quality: Risk control standard for soil contamination of agricultural land GB 15618—2018[S]. Beijing: China Standards Press, 2018.
- [28] 宋志廷. 重金属有效态提取DGT技术结合相材料的开发与应用研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2016.  
SONG Zhi-ting. Development and application of DGT technology for extraction of heavy metals[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2016.
- [29] Scally S, Davison W, Zhang H. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 558(1): 222-229.
- [30] Crout N M, Tye A M, Zhang H, et al. Kinetics of metal fixation in soils: Measurement and modeling by isotopic dilution[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, 25(3): 659-663.
- [31] Huang B, Li Z, Huang J, et al. Aging effect on the leaching behavior of heavy metals (Cu, Zn, and Cd) in red paddy soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(15): 11467-11477.
- [32] 费 杨, 阎秀兰, 李永华. 铁锰双金属材料在不同pH条件下对土壤As和重金属的稳定化作用[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1430-1437.  
FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua. Stabilization effects of Fe-Mn binary oxide on arsenic and heavy metal Co-contaminated soils under different pH conditions[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(3): 1430-1437.
- [33] Dixon J B, 朱永官. 土壤中黏粒的作用[J]. 土壤学进展, 1992, 20(3): 33-35.  
Dixon J.B, ZHU Yong-guan. The action of clay particles in soil[J]. *Soil Science Progress*, 1992, 20(3): 33-35.
- [34] Zeng F, Ali S, Zhang H, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1): 84-91.