

长江下游南京段典型潮土镉富集 以及生物有效性影响因素研究

王 成¹, 李文青¹, 李 婧¹, 陈 森¹, 陈红燕², 周艳文¹, 高小杰¹, 陈 旻³,
廖启林⁴

(1. 南京市环境保护科学研究院, 南京 210013; 2. 河海大学环境学院, 南京 210098; 3. 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210093; 4. 江苏省地质调查研究院, 南京 210018)

摘 要:以长江下游南京段某典型潮土分布区为研究区,通过 2014 年与 2003 年两期表层土壤镉等相关成分变化、土壤剖面对比、地球化学统计分析等方法研究了潮土镉富集机制及其生态有效性的主要影响因素。结果表明:相对于 2003 年,研究区表层潮土 2014 年镉平均含量增加了 40.9%。以中国土壤环境质量标准(GB 15618—1995)为参照,有超过 50%的土壤样品达到镉轻度污染水平,且有约 25%土壤样品的生物有效镉含量接近或高于当地潮土镉背景值。地学统计分析与实际调查表明,土壤镉与硫以及有机碳呈显著正相关关系,镉最主要的外源可能是受粉煤灰影响的大气降尘。潮土镉活化主要受碳酸盐、Ca、Mg、pH 和有效 Fe 的影响,其中碳酸盐的影响最为重要。研究区含碳酸盐土壤与贫(无)碳酸盐土壤(含量 $<5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的 Cd 含量没有显著差异,但生物有效镉含量以及镉活化率却存在显著性差异,贫(无)碳酸盐土壤的生物有效镉含量和镉活化率分别是含碳酸盐土壤的 2.5 倍和近 2 倍。研究区表层土壤发生了酸化(pH 平均水平从 2003 年的 7.72 下降到 2014 年的 6.96),为控制酸化及预防可能的土壤重金属生态风险,应及时开展土壤生态平衡修复工程。

关键词:镉;潮土;污染源;生物有效性;碳酸盐

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)02-0274-08 doi:10.11654/jaes.2015.02.010

Cadmium Accumulation and Main Factors Influencing Cadmium Bio-availability in Fluvo-aquic Soils from Lower Region of the Yangtze River

WANG Cheng¹, LI Wen-qing¹, LI Jing¹, CHEN Sen¹, CHEN Hong-yan², ZHOU Yan-wen¹, GAO Xiao-jie¹, CHEN Yang³, LIAO Qi-lin⁴

(1. Nanjing Research Institute of Environmental Protection, Nanjing 210013, China; 2. College of Environment and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 4. Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: Accelerated industrialization has brought a considerable amount of cadmium(Cd) into soils, resulting in Cd accumulation in the topsoil. Here we studied Cd accumulation and main factors influencing Cd bio-availability in fluvo-aquic soils in the lower region of the Yangtze River, a soil Cd anomaly zone. The results show that Cd accumulation occurred in the topsoil during 2003~2014, with soil Cd average concentration increased by about 40.9% relative to that in 2003. More than 50% of the soil samples had Cd concentration up to light pollution level, according to the Chinese soil environmental quality standards. Cadmium was significantly correlated with S and TOC in the soils. The most possible extraneous source of Cd in the topsoil was atmospheric deposition, which was influenced by fly ash. Soil Cd bio-availability was mainly influenced by soil carbonate, pH, Ca, Mg and Available Fe, with carbonate being the most important factor. Soil Cd concentrations did not differ significantly between carbonate- and non-carbonate soils(carbonate concentration $<5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), but bio-available Cd and Cd activation rate were significantly different. The average bio-available Cd and activation rate in non-carbonate soils were 2.5

收稿日期:2014-08-21

基金项目:南京环科技项目(201306);国家地质实验测试中心基本科研业务费专项经费(2013CSG-K04);国土资源部公益性行业科研专项经费项目(201111021);国家自然科学基金项目(40873081)

作者简介:王 成(1981—),男,安徽宿州人,博士,工程师,从事环境地球化学方向研究。E-mail:wangcheng118@163.com

and 2 times that of carbonate-contained soils, respectively. In addition, acidification occurred in the topsoil during the past. This study suggests that it is necessary to execute ecological restoration to control the acidification and prevent the risk of soil heavy metals pollution.

Keywords: cadmium; fluvo-aquic soil; pollution sources; bio-availability; carbonate

潮土是发育在河流冲积物上,受地下水影响,早耕熟化而成的一类半水成土。长江下游平原是我国潮土的主要分布地区之一,自南京长江流向拐点往下游方向,潮土沿长江两侧呈条带状分布,是我国重要的粮、棉、油生产基地。同时,这一地区也是我国重要的工业密集区,分布了许多钢铁、化工、电镀等污染型企业。这些企业向土壤输入了一定的外源污染物,往往改变土壤原有的重金属物质平衡和生态效应,给生态环境带来风险。因此,土壤中镉的富集以及生态效应倍受关注^[1-4]。

前人对土壤镉富集以及生物有效性做了许多研究,结果表明,土壤镉富集以及镉的生物有效性在不同的地区和不同类型的土壤有着不同的机制和影响因素^[5-7]。近年来,国内一些学者开始针对潮土的镉污染及生物效应进行了专门研究,王祖伟等^[7]在天津污灌区研究了潮土重金属含量、pH、有机质和质地与小麦重金属富集的相关关系,有学者针对潮土进行了一系列控制镉生物有效性的盆栽实验^[8-9],也有学者研究了不同施肥措施对镉的生物有效性影响^[1]。

目前,对长江下游土壤镉的环境问题已经做了一些调查研究^[10-12],基本确定了镉富集的地域范围^[13]。2003年前后,中国地质调查局和江苏省政府联合进行了江苏省国土区域地球化学调查(多目标),明确了南京八卦洲地区存在一土壤镉异常带^[14-15],异常带的主要土壤类型为潮土。时隔十年,该镉异常带土壤镉的含量变化以及生态效应状况如何,尚未见报道。因此,本文选择长江下游南京段典型潮土分布区作为研究区,再次勘查2003年江苏多目标区域地球化学项目的采样点并进行对照采样,分析潮土镉的地球化学变化特征,研究土壤镉富集的机制并确定镉的生物有效性影响因素,拟为在土壤酸化背景下控制潮土中镉的生态风险提供有效的科学技术依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采集依据中国地质调查局《多目标区域地球化学调查规范》进行。2014年在研究区借助于GPS采集了28件表层潮土样品(0~20 cm),采样点坐标严格

按照2003年江苏生态地球化学调查进行重复(2003年采样工作皆留有坐标以及采样点位置标记)。样品多采集于耕地,部分采集于荒地。在每个采样点,利用铁锹采集4件表层土样(“十”字采样法)充分混合成一件表层土壤样品,置于样品布袋中,运回实验室进行预处理,同时在其中两个表层土壤采样点采集了两套土壤剖面样品,剖面深1 m。每条剖面分别采集0~20 cm、20~40 cm、40~60 cm、60~80 cm和80~100 cm五件分层样品。土壤样品首先自然风干,过2 mm尼龙筛去除土壤中较大的碎屑、石块等杂物。去部分过筛后的土壤在玛瑙研钵中研磨至<0.074 mm,储存备化学分析。化肥样品采集于研究区及周边区域,为当地农业常用的品牌种属,主要包括复合肥和尿素。

1.2 分析方法

为保持2014年样品数据与2003年样品数据的对比性,2014年样品分析根据中国地质调查局《生态地球化学评价样品分析技术要求》执行。土壤pH值用pH计在土液(水)比为1:2.5的条件下测试^[16]。土壤Ca、Mg、K、Fe、Ti、S和P含量利用粉末压片XRF法测试。对于微量元素的测试,先用HCl-HNO₃-HClO₄-HF四联酸对土壤粉末样品消解,然后Zn用ICP-OES分析完成,Cd用ICP-MS分析完成。TOC利用重铬酸钾氧化+氧化还原法分析^[17]。土壤总氮分析先采用硫酸分解-加浓碱蒸馏处理,酸碱滴定容量法测定含量^[18]。土壤生物有效铁和生物有效镉采用DTPA浸提法^[19],铁的含量用ICP-OES测试,镉的含量用ICP-MS测试。土壤有效磷根据pH值的不同采用NH₄F-HCl或NaHCO₃溶液提取^[16],浓度用ICP-OES测试。土壤速效钾采用1 mol·L⁻¹ NH₄OAc提取,浓度用ICP-OES测试^[18]。土壤缓效钾含量采用扣除法计算得到,即先用1 mol·L⁻¹ 热HNO₃提取样品中K并用ICP-OES测试,再从热HNO₃提取K的浓度值中扣除速效钾便得到缓效钾的含量^[18]。土壤铵态氮用氢氧化镁-扩散处理,容量法测定浓度值^[16]。阳离子交换量(CEC)采用醋酸铵提取法^[16]。碳酸盐含量采用傅里叶转换漫反射红外光谱法测定^[20]。质量磁化率采用磁化率分析仪直接测定。化肥样品Cd分析按照中国地质调查局《生态地球化学评价样品分析技术要求》执行。

分析数据质量采用中国标准物质(BW07402 和 GBW07406)控制。检测数据符合中国地质调查局生态地球化学调查标准和规范的要求。

1.3 统计分析

文中数据统计分析用 SPSS 18 完成,相关分析用皮尔逊系数法。

2 结果

2.1 表层土壤镉及其生物有效态含量以及主要土壤参数特征

表 1 给出了 28 件潮土 Cd 含量以及基本理化参数。土壤总 Cd 含量范围 0.225~1.234 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均

表 1 表层土壤镉、生物有效镉含量以及主要土壤参数

Table 1 Concentrations of Cd, bio-available Cd and relevant soil parameters of topsoil

项目	平均值 Mean	最大值 Max	最小值 Min	StD	CV/%
S/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.33	0.93	0.21	0.14	42.77
Si/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	283.6	321.9	267.3	1.21	4.28
Al/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	77.8	96.0	51.6	1.00	12.80
K/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	23.3	27.8	17.0	0.30	12.62
Mg/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	12.6	15.3	10.4	0.11	8.32
Ca/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	17.3	33.7	4.5	0.84	48.89
P/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.40	1.97	0.77	0.27	19.23
Ti/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	5.84	7.31	4.10	0.65	11.13
V/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	130.08	173.80	76.10	25.82	19.85
Mn/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.77	1.00	0.45	0.15	19.32
Fe/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	44.40	53.37	28.69	0.65	14.62
Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.465	1.234	0.225	0.24	51.41
N/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.403	2.948	0.784	0.50	35.31
TOC/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	14.54	23.98	5.93	0.41	28.45
速效 K/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.269	0.736	0.101	0.14	53.00
缓效 K/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.707	0.977	0.426	0.15	21.19
铵态氮/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	17.68	223.86	2.49	41.21	233.14
硝态氮/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	78.50	336.06	22.39	67.36	85.81
有效 P/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.141	0.709	0.008	0.15	108.92
有效 Fe/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	98.63	342.38	17.44	97.79	99.14
生物有效 Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.169	0.763	0.034	0.17	101.58
pH	6.961	8.040	4.590	1.02	14.59
CEC/ $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$	15.58	25.34	3.63	5.19	33.31
碳酸盐/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	28.4	88.2	0.0	2.78	101.59
磁化率/ $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$	90.9	174.2	41.6	38.41	42.26
镉活化率/%*	33.88	63.34	7.40	15.09	44.55

注:*, 镉活化率(又称有用元素活性), 计算方法根据文献[23], 即样品生物有效镉/总镉 $\times 100$ 。

Note:*, Activation rate of Cd (i.e., bio-availability). See Reference [23] for detail.

0.465 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。土壤 Cd 平均含量超出当地潮土背景值(0.19 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ [21])145%, 可见外源镉输入对当地表层潮土镉含量的影响。28 件土壤样品中, 有 25 件镉含量超过中国土壤二级质量标准的最低值(0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[22], 14 件达到土壤镉轻度污染标准, 2 件镉含量超过中国土壤三级质量标准的最低值, 达到严重污染水平。土壤生物有效镉含量范围 0.034~0.763 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均 0.169 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。28 件潮土样品中, 有 2 件生物有效镉含量超过 0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 另有 7 件生物有效镉含量超过 28 件潮土样品的平均值(0.17 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); 这些样品的生物有效镉含量接近或高于当地潮土镉背景值, 具有一定的生态风险。研究区土壤主量元素含量的变异系数都在 50%以下, 其中土壤 Cd 和有效 Cd 的变异系数分别为 51%和 102%, 说明土壤 Cd 的离散程度较主量元素明显大且 Cd 有效性的影响因素复杂。

2.2 近十年表层土壤镉以及相关元素含量变化特征

研究区 2014 年土壤 Cd 等元素含量与 2003 年数据^[24]的方差分析表明, 两期土壤样品 Cd、TOC、S、P 含量和磁化率以及 pH 值存在显著差异, Fe、Mn 和 K 含量未存在显著差异。表 2 给出了采样点土壤镉等元素含量的变化特征。与 2003 年相比, 2014 年表层潮土 Cd、TOC、S、P 平均含量和磁化率平均值分别增加 40.9%、22.9%、70.7%、57.2%和 14.2%; Fe、Mn 和 K 含量未发生显著的含量变化。特别值得注意的是, pH 值平均从 2003 年的 7.72 下降到 6.96, 降幅为 9.8%, 平均每年下降约 0.1 个单位, 说明研究区表层土壤发生了明显的酸化。

表 2 表层土壤镉以及相关元素平均含量时间变化

Table 2 Temporal change in concentrations of topsoil Cd and other relevant parameters

项目	2003 平均值 *2003Mean	2014 平均值 2014Mean	Δ (2003— 2014)	增长率 Ratios/%
Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.330a	0.465b	0.135	40.9
TOC/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	11.8a	14.5b	2.7	22.9
S/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.19a	0.33b	0.14	70.7
P/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.89a	1.40b	0.51	57.2
磁化率/ $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$	79.6a	90.9b	11.3	14.2
pH	7.72a	6.96b	-0.76	-9.8
Fe/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	47.0a	44.4a	-2.6	-5.5
Mn/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.79a	0.77a	-0.02	-2.9
K/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	21.8a	23.3a	1.5	6.9

注: *2003 年数据引自文献[24]; a, b 表示方差分析显示两期样品存在显著差异。

Note: * Indicates the data is cited from Reference[24]; a, b indicate that there is a significant difference between two groups.

2.3 土壤剖面镉及其生物有效态含量特征

本文随机采集了两条剖面样品(CA 和 CB)。CA 剖面表层土壤 Cd 和生物有效 Cd 含量分别为 0.452、0.079 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 深层土壤 Cd 和生物有效 Cd 含量范围分别为 0.332~0.374 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.044~0.067 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。CB 剖面表层土壤 Cd 和生物有效 Cd 含量分别为 0.422、0.092 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 深层土壤 Cd 和生物有效 Cd 含量范围分别为 0.237~0.274 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.026~0.030 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从土壤剖面元素含量变化规律来看,两条剖面均呈现出表层样品较深层样品具有较高的总镉和有效镉含量,且 2014 年剖面浅层(40 cm 以内)土壤 Cd 含量明显低于 2003 年(图 1)。联合上文关于表层土壤 Cd 富集的结果可知,研究区表层土壤近年来发生了镉富集,富集源自土壤圈外物质的输入。另外,相对于深层样品,表层土壤具有较低的碳酸盐含量和 pH 值(图 1),说明表层土壤出现了酸化和碳酸盐淋失。

2.4 表层潮土镉与主要参数的相关关系

相关分析表明:土壤 Cd 主要与 S、Ti、TOC 呈极显著正相关关系;生物有效 Cd 主要与 S、Ti、TOC 呈极显著正相关关系;镉活化率主要与碳酸盐、pH、Ca、Mg 呈极显著负相关关系,与有效 Fe 呈极显著正相

关,与 TOC 呈显著正相关(表 3)。

3 讨论

3.1 土壤镉富集成因

上文对表层土壤镉含量与背景值、国家土壤质量标准、深层土壤镉含量以及 2003 年土壤镉含量的对比分析一致表明,研究区表层土壤发生了明显的镉富集。一般来说,表层土壤中镉的外源主要有大气降尘、煤灰、污水灌溉、工业固体废弃物的不当堆置引起的扩散、矿业活动以及农业中化肥的使用^[23]。本研究样品采自于工农业交错区的农田和荒地土壤,采样点周围没有明显的固体废物堆积和矿业开采废弃物,但是区域范围内有钢铁企业和火力发电厂,存在煤灰源,且粉煤灰扩散通过大气降尘影响土壤成分。从实际调查分析来看,这些农田土壤中镉可能的外源主要是大气降尘(受粉煤灰扩散影响)、化肥施用等。研究表明,从贡献率的角度来看,煤灰和大气沉降是土壤镉最主要的外源,化肥中镉的浓度虽然可能会很高,但是通量往往较小,因而贡献通常较小^[23,25]。本文在研究区及周边采购了当地农业生产常用的化肥,4 件复合肥样品 Cd 平均含量为 0.17 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,4 件尿素 Cd 平均含量

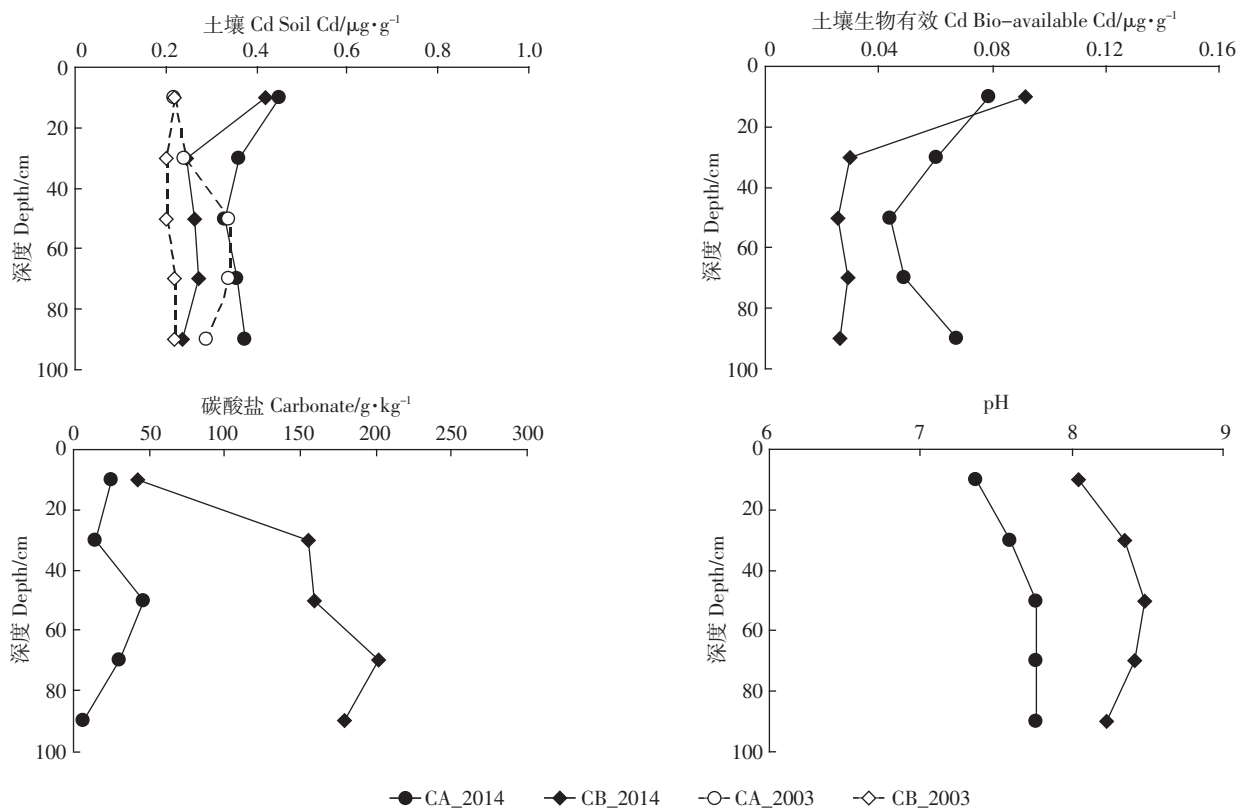


图 1 土壤剖面 Cd 含量、生物有效 Cd 含量、碳酸盐和 pH 值

Figure 1 Concentrations of Cd, bio-available Cd and carbonate and pH values in soil profiles

表 3 土壤 Cd 及其生物有效性与土壤参数的相关分析

Table 3 Pearson correlation coefficients between soil Cd, bio-available Cd and activation rate of bio-available Cd with soil parameters

项目	Cd	生物有效 Cd	镉活化率
S	0.608**	0.623**	0.265
Si	-0.298	-0.144	0.040
Al	0.119	0.252	0.380*
K	-0.008	0.093	0.271
Mg	-0.129	-0.464*	-0.542**
Ca	0.115	-0.249	-0.655**
P	-0.273	0.006	0.361
Ti	0.643**	0.570**	0.258
V	0.224	0.368	0.454*
Mn	0.296	-0.040	-0.394*
Fe	0.144	0.209	0.293
Cd	1.000**	0.875**	0.317
N	0.170	0.337	0.424*
TOC	0.505**	0.543**	0.397*
速效 K	0.048	0.178	0.295
缓效 K	0.344	0.468*	0.403*
铵态氮	-0.234	-0.089	0.153
硝态氮	-0.115	-0.162	-0.199
有效 P	-0.458*	-0.164	0.382*
有效 Fe	-0.030	0.235	0.547**
pH	0.351	0.03	-0.501**
CEC	0.173	0.263	0.342
碳酸盐	0.029	-0.303	-0.602**
质量磁化率	-0.077	-0.274	-0.399*

注: * $P<0.05$; ** $P<0.01$; $n=28$ 。

Note: * and ** indicate significant differences between treatments at $P<0.05$ and <0.01 , respectively, $n=28$.

为 $0.02\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 皆未高出研究区土壤 Cd 背景值, 且采集于不施用化肥的荒地土壤样品也呈现出镉富集现象(5 件不施肥的荒地土壤镉平均含量为 $0.79\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。因此, 本文认为研究区土壤镉富集最主要的原因可能是受火电行业粉煤灰影响的大气降尘向表层土壤输入镉的结果。

主成分分析(PCA)通常可以用来讨论各种变量之间的内在联系。在土壤地球化学分析中, PCA 常被用来分析元素之间的地球化学行为内在联系和物质来源^[26]。本文对 28 件潮土元素地球化学参数做主成分分析, 拟从统计学和地球化学角度分析土壤镉富集的成因和镉的主要地球行为特征。通过旋转方差处理, 将所有参数分出 5 组, 5 组成分共解释 87% 的方差总量(表 4)。

表 4 土壤参数主成分分析

Table 4 Principal component analysis of soil parameters

项目	旋转成分矩阵				
	1	2	3	4	5
S	0.099	0.050	-0.129	0.821	0.106
Si	-0.908	-0.103	0.088	-0.352	-0.086
Al	0.785	0.343	0.449	0.191	-0.005
K	0.804	0.315	0.442	0.151	0.066
Mg	0.796	-0.148	-0.427	-0.177	0.267
Ca	-0.338	-0.406	-0.814	0.070	0.180
P	0.007	0.516	0.686	0.007	0.307
Ti	0.812	-0.295	0.231	0.268	-0.113
V	0.772	0.317	0.478	0.180	-0.124
Mn	0.605	-0.628	-0.110	0.069	0.382
Fe	0.877	0.178	0.410	0.107	-0.081
Cd	0.136	-0.533	-0.044	0.605	-0.135
N	0.348	0.612	0.171	0.584	-0.225
TOC	0.417	0.073	0.273	0.761	-0.178
速效 K	0.212	0.603	0.278	0.512	0.339
缓效 K	0.195	-0.211	0.721	0.433	0.275
铵态氮	0.132	0.880	-0.012	0.122	0.042
硝态氮	0.059	0.019	0.050	-0.016	0.859
有效 P	0.035	0.888	0.321	-0.085	0.053
有效 Fe	0.341	0.614	0.395	0.162	-0.453
pH	-0.285	-0.706	-0.472	0.061	0.275
CEC	0.741	0.244	0.421	0.311	-0.047
碳酸盐	-0.278	-0.248	-0.864	0.058	0.092
质量磁化率	-0.470	-0.359	-0.321	-0.403	-0.026

注: 提取方法为主成分旋转法; 具有 Kaiser 标准化的正交旋转法, 旋转在 11 次迭代后收敛。

第一主成分包括 Si、Al、K、Mg、Ti、V、Fe、Mn 元素和 CEC、MS, 这些元素主要是土壤成土过程的稳定性元素, 反映了自然地质过程。从元素组成来看, 第一主成分可认为是“自然地质因子”, 代表着元素的自然来源部分^[26]。第二主成分包括 N、速效钾、铵态氮、有效磷、有效铁、pH, 均为土壤肥力指标因子^[26]。第三主成分包括碳酸盐、Ca、P、缓效钾, 其中碳酸盐和 Ca 的载荷因子较高且呈负值, 因此该因子主要反映与碳酸盐有关的地球化学关系。第四主成分包括 S、Cd、TOC 和生物有效 Cd, 反映了与 Cd 和 S 相关的元素和地球化学行为联系。前人对长三角土壤元素的 PCA 分析也出现了 S 和 Cd 被归为一组的现象^[26], 认为 S 是燃煤排放的标识元素, 多将其解释为“燃煤因子”^[2, 23]。本文根据实际情况以及 PCA 分析结果, 认为该因子主要反映受燃煤影响的大气沉降输入。第五主成分包括硝态氮, 视为其他因子。

总的来说,主成分分析将 Cd、S 和 TOC 分为一组,表明研究区土壤中镉与硫以及有机质有密切内在联系。Cd 在自然界中主要的存在物种是氢氧化物结合态、碳酸盐态、硫化物结合态以及有机结合态^[23]。相关分析中土壤 Cd 与 S、TOC 呈显著正相关(表 3),揭示了镉的来源以及在土壤中的存在与硫和有机质有很大联系。大气沉降是地表系统获得硫的重要途径之一,地表系统的硫可作为大气沉降端元关联的指示因子^[23,26]。除此之外,与 2003 年相比,研究区表层土壤镉、硫以及有机碳均发生显著的增加(增长率分别为 41%、71%和 23%),而反映土壤自然地球化学行为的稳定性元素 Fe、K 和 Mn 含量没有显著变化(表 2)。再从区域环境和工业分布来看,研究区北侧 5~10 km 范围内分布有大型钢铁、化工等高能耗污染型企业,而东部约 20 km 处有火电厂。这两处工业排放对研究区环境具有最主要的直接影响。2013 年采集于研究区及附近范围内的大气干湿沉降样品测试结果表明(数据由江苏省地质调查研究院提供),大气沉降样品 Cd 平均含量为 $3.56 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($n=6$),大气沉降输入到表层土壤的 Cd 通量为 $4.7\sim 11.0 \text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 平均 $7.2 \text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 与 1986—1988 年间甘肃白银有色金属基地附近土壤的通量水平 ($10.8 \text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) 接近^[23]。这表明研究区土壤镉富集主要与受煤灰影响的大气降尘输入有关。

3.2 生物有效镉的主要影响因素

相关分析表明,研究区潮土镉活化主要受控于碳

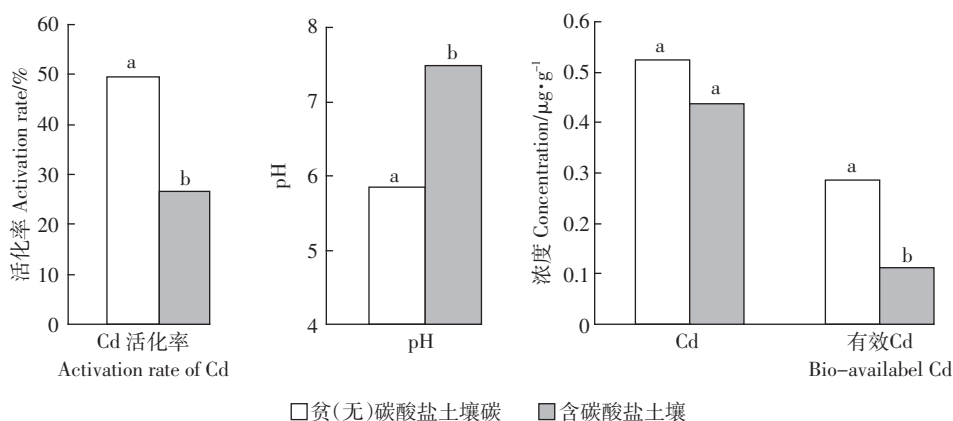
酸盐、pH、Ca、Mg、有效 Fe(表 3)。从相关系数的大小来看,碳酸盐的影响是最重要的,土壤碳酸盐的存在和量的增加有助于抑制镉的活化,从而降低镉的生物有效性。本文将碳酸盐含量低于 $5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的土壤样品视为贫(无)碳酸盐土壤,并将贫(无)碳酸盐土壤的镉含量、生物有效镉含量、生物有效镉活化率以及 pH 对比(图 2)。方差分析表明,含碳酸盐土壤与贫(无)碳酸盐土壤的土壤 Cd 含量没有显著差异,但是 pH、生物有效镉含量以及镉活化率却存在显著性差异。相比含碳酸盐土壤,贫(无)碳酸盐土壤镉含量只高出 22%,但生物有效镉和镉活化率却分别高出 1.5 倍和 86%。这说明碳酸盐的存在对于控制土壤镉生物有效性有重要抑制作用。

为进一步说明碳酸盐等因子对镉活化的重要影响,本文在主成分分析的基础上,将镉活化率与其具有显著相关关系的因子进行回归分析和通径分析,以揭示各因素影响镉生物有效性的重要程度^[26]。回归模型如下($R^2=0.607$, $R_{\text{adj}}^2=0.514$, 回归显著):

镉活化率 = $111.3 + 2.4\text{pH} + 0.015 \text{ 有效 Fe} + 28.29 \text{ 碳酸盐} - 55.6\text{Mg} - 19.7\text{Ca}$

通径分析结果中各因子对镉活化率的直接作用系数分别如下:碳酸盐的直接作用系数为 0.556, Ca 为 -1.183, Mg 为 -0.399, pH 为 0.176, 有效 Fe 为 0.103。Ca 在土壤中的存在形式主要是碳酸盐,因此通径系数反映了碳酸盐是影响镉生物有效性的主要因子。

贫(无)碳酸盐土壤 pH 平均水平为 5.84, 远低于



以碳酸盐含量 $5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 来划分有、无(贫)碳酸盐土壤,含碳酸盐土壤共 19 件、无(贫)碳酸盐土壤共 9 件;

a, b 表示方差分析显示含碳酸盐土壤与贫(无)碳酸盐土壤样品存在显著差异

A carbonate soil is a soil with carbonate concentration $\geq 5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and a non-carbonate soil contains $<5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ carbonate.

The number of carbonate soil site was 19, while that of non-carbonate soil site was 9. a, b indicate that there is a significant difference between two groups

图 2 含碳酸盐和无(贫)碳酸盐土壤的镉含量、有效镉含量、有效镉活化率以及 pH 对比

Figure 2 Comparison of concentrations of soil Cd and bio-available Cd, activation rate of bio-available Cd and pH between carbonate and non-carbonate soils

含碳酸盐土壤的平均水平 7.49, 达到酸性土壤标准(图 2)。研究区位于长江下游, 本文所采集的潮土又称为冲积土, 在 20 世纪 50 年代曾命名为碳酸盐原始褐土, 本底是含有一定量碳酸盐的^[27], 从 2003 年土壤 pH 可以佐证。长三角地区过去几十年中, 受大气酸沉降和农业化肥过度施用的影响, 表层土壤发生了酸化^[28]。研究区表层土壤发生酸化(pH 平均水平从 2003 年的 7.72 下降到 2014 年的 6.96)导致土壤碳酸盐的淋失, 出现了贫(无)碳酸盐土壤, 进而土壤酸度演变为酸性。酸性条件能促进土壤镉的活化和提高其生物有效性, 进而造成贫(无)碳酸盐土壤镉生物有效性的增加。碳酸盐的存在能缓冲土壤酸化, 使土壤处于中性或碱性环境, 从而有利于固定镉, 降低镉的生物有效态含量^[5]。国外早在上个世纪 80 年代便开展了施用石灰来缓解土壤酸化和控制重金属生物有效性的实际工程^[29-31]。在我国土壤酸化背景趋势下, 有必要及时开展土壤生态平衡修复工程, 控制酸化以及可能的重金属生态安全风险。

4 结论

(1) 2014 年研究区表层潮土相对于 2003 年发生了镉富集, 镉平均含量增加了 40.9%。以中国土壤环境质量标准(GB 15618—1995)为参照, 有超过 50% 的土壤样品达到镉轻度污染水平, 约 25% 的土壤样品具有较高的生物有效镉含量(接近或高于当地潮土镉背景值)。

(2) 土壤镉与硫以及有机碳呈显著正相关关系; 地学统计分析与实际情况表明, 土壤镉最主要的外源可能是受粉煤灰影响的大气降尘。

(3) 潮土镉活化主要受碳酸盐、Ca、Mg、pH 和有效 Fe 的影响, 其中碳酸盐的影响最为重要。研究区含碳酸盐土壤与贫(无)碳酸盐土壤(含量 $< 5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 Cd 含量没有显著差异, 但生物有效镉含量以及镉活化率却存在显著性差异, 贫(无)碳酸盐土壤的生物有效镉含量和镉活化率分别是含碳酸盐土壤的 2.5 倍和近 2 倍。

参考文献:

[1] 王 美, 李书田, 马义兵, 等. 长期不同施肥措施对土壤铜、锌、镉形态及生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8): 1500–1510.
WANG Mei, LI Shu-tian, MA Yi-bing, et al. Influence of different long-term fertilization practices on fractionations and bioavailability of Cu, Zn, and Cd in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014,

33(8): 1500–1510.
[2] 刘洪莲, 李艳慧, 李恋卿, 等. 太湖地区某地农田土壤及农产品中重金属污染及风险评价[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(5): 60–63.
LIU Hong-lian, LI Yan-hui, LI Lian-qing, et al. Pollution and risk evaluation of heavy metals in soil and agro-products from an area in the Taihu Lake region[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(5): 60–63.
[3] 钟晓兰, 周生路, 赵其国, 等. 长三角典型区土壤重金属有效态的协同区域化分析、空间相关分析与空间主成分分析[J]. 环境科学, 2007, 28(12): 2758–2764.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, ZHAO Qi-guo, et al. Coregionalization, spatial-correlation and spatial-factor analysis of soil available heavy metals in a typical region of the Yangtze River Delta[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(12): 2758–2764.
[4] 赵兴敏, 董德明, 花修艺, 等. 污染源附近农田土壤中铅镉铬砷的分布特征和生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1573–1577.
ZHAO Xing-min, DONG De-ming, HUA Xiu-yi, et al. Distribution characters and bioactivity of lead, cadmium, chromium and arsenic in farmland soils near pollution sources[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(8): 1573–1577.
[5] Wang C, Ji J, Yang Z, et al. Effects of soil properties on the transfer of cadmium from soil to wheat in the Yangtze River delta region, China: A typical industry-agriculture transition area[J]. *Biological Trace Element Research*, 2012, 148(2): 264–274.
[6] Zhao K, Liu X, Xu J, et al. Heavy metal contaminations in a soil-rice system: Identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2010, 181: 778–787.
[7] 王祖伟, 李宗海, 王景刚, 等. 天津污灌区土壤重金属含量与理化性质对小麦吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1406–1410.
WANG Zu-wei, LI Zong-mei, WANG Jing-gang, et al. Absorption to heavy metals by wheat and influencing features in sewage-irrigated soil in Tianjin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4): 1406–1410.
[8] 林 笠, 周 婷, 汤 帆, 等. 镉铅污染灰潮土中添加磷对草莓生长及重金属累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 503–507.
LIN Li, ZHOU Ting, TANG Fan, et al. Effects of phosphorus on growth and uptake of heavy metals in strawberry grown in the soil contaminated by Cd and Pb[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 503–507.
[9] 黎佳佳, 付庆灵, 吕 意, 等. 辣椒对灰潮土重金属 Cd、Pb 污染的反应与矿质元素吸收[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 236–241.
LI Jia-jia, FU Qing-ling, LÜ Yi, et al. Absorption of heavy metals cadmium, lead and their complex pollution by pepper grown on Grey Chao Soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2): 236–241.
[10] 方利平, 章明奎, 陈美娜, 等. 长三角和珠三角农业土壤中铅、铜、镉的化学形态与转化[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(4): 39–41.
FANG Li-ping, ZHANG Ming-kui, CHEN Mei-na, et al. Chemical forms and transformations of Pb, Cu and Cd in agricultural soils of Yangtze River and Zhujiang deltas[J]. *Chinese Journal of Eco-Agro-*

- culture, 2007, 15(4):39-41.
- [11] 马成玲, 周健民, 王火焰, 等. 农田土壤重金属污染评价方法研究——以长江三角洲典型县级市常熟市为例[J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22(1):48-53.
- MA Cheng-ling, ZHOU Jian-min, WANG Huo-yan, et al. Methods for Assessment of heavy metal pollution in cropland soils: A case study of Changshu[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2006, 22(1): 48-53.
- [12] 廖启林, 刘 聪, 金 洋, 等. 江苏省域土壤元素地表富集及其与人为活动的关系研究[J]. 第四纪研究, 2013, 33(3):1-14.
- LIAO Qi-lin, LIU Cong, JIN Yang, et al. A preliminary study of element bioconcentration factors within milled rice and wheat meal in some typical areas of Jiangsu Province[J]. *Quaternary Sciences*, 2013, 33(3):1-14.
- [13] 成杭新, 杨忠芳, 奚小环, 等. 长江流域沿江镉异常源追踪与定量评估的研究框架[J]. 地学前缘, 2005, 12(1):261-272.
- CHENG Hang-xin, YANG Zhong-fang, XI Xiao-huan, et al. A re-search framework for source tracking and quantitative assessment of the Cd anomalies along the Yangtze River Basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(1):261-272.
- [14] 朱立新, 马生明, 汤丽玲, 等. 中国东部平原土壤地球化学基准值、重金属元素异常成因和生态效应[M]. 北京:地质出版社, 2012.
- ZHU Li-xin, MA Sheng-ming, TANG Li-ling, et al. The geochemical baseline, mechanism of heavy metals anomaly and ecological effect of soils from East China Plain[M]. Beijing:China Geology Press, 2012.
- [15] 廖启林, 范迪富, 黄顺生, 等. 江苏省国土区域生态地球化学调查(1:25万多目标)报告[R]. 南京:江苏省地质调查研究院, 2007.
- [16] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1978.
- Nanjing Institute of Soil Science of Chinese Academy of Science. Soil chemical and physical analysis[M]. Shanghai:Shanghai Scientific and Technological Press, 1978.
- [17] 中国林业局. LY/T 1237—1999 森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算[S]. 北京:中国标准出版社, 1999.
- State Forestry Administration. LY/T 1237—1999 Determination of organic matter in forest soil and calculation carbon-nitrogen ratio[S]. Beijing:China Standards Press, 1999.
- [18] 鲍士旦. 土壤和农业化学分析[M]. 北京:中国农业出版社, 2000.
- BAO Shi-dan. Analysis of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing:Chinese Agriculture Press, 2000.
- [19] Lindsay W L, Norvell W A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper[J]. *Soil Science Society American Journal*, 1978, 42:421-428.
- [20] Ji J, Ge Y, Balsam W, et al. Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308[J]. *Marine Geology*, 2009, 258:60-68.
- [21] 夏增禄, 李森照, 李廷芳, 等. 土壤元素背景值及其研究方法[M]. 北京:气象出版社, 1987.
- XIA Zeng-lu, LI Sen-zhao, LI Ting-fang, et al. The background value of soil element and study methods[M]. Beijing:Chinese Meteorological Press, China, 1987.
- [22] 环保部. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京:中国标准出版社, 1995.
- State Environmental Protection Administration of China. GB 15618—1995 Environment quality standard for soils[S]. Beijing:China Standards Press, 1995.
- [23] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京:科学出版社, 2010.
- CHEN Huai-man. Environmental soil science[M]. Beijing:Science Press, 2010.
- [24] 夏学齐. 苏南沿江地区镉生态地球化学特征及其反射光谱研究[D]. 南京:南京大学, 2007.
- XIA Xue-qi. Cd eco-geochemistry along the Yangtze River drainage basin in Jiangsu section and its study by diffuse reflectance spectroscopy[D]. Nanjing:Nanjing University, 2007.
- [25] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals[J]. *Nature*, 333(12):134-139.
- [26] 骆永明. 长江、珠江三角洲土壤及其环境[M]. 北京:科学出版社, 2012.
- LUO Yong-ming. The soil of Yangtze River delta and Zhujiang River delta regions and their environment[M]. Beijing:Science Press, 2012.
- [27] 江苏土壤调查办公室. 江苏土壤[M]. 北京:中国农业出版社, 1995.
- Soil Survey Office of Jiangsu Province of China. Soil of Jiangsu[M]. Beijing:Chinese Agriculture Press, 1995.
- [28] 刘付程, 史学正, 于东升. 近20年来太湖流域典型地区土壤酸度的时空变异特征[J]. 长江流域资源与环境, 2006, 15(6):740-744.
- LIU Fu-cheng, SHI Xue-zheng, YU Dong-sheng. Spatial and temporal variability of soil acidity in typical areas of Taihu Lake region in the last 20 years[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2006, 15(6):740-744.
- [29] Bårja I, Nilsen P. Long term effect of liming and fertilization on ectomycorrhizal colonization and tree growth in old Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) stands[J]. *Plant and Soil*, 2009, 314:109-119.
- [30] Soon Y K, Arshad M A. Tillage and liming effects on crop and labile soil nitrogen in an acid soil[J]. *Soil & Tillage Research*, 2005, 80:23-33.
- [31] 蔡 东, 肖文芳, 李国怀. 施用石灰改良酸性土壤的研究进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(9):206-213.
- CAI Dong, XIAO Wen-fang, LI Guo-huai. Advance on study of liming on acid soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(9):206-213.