

## 湘南丘岗地区 3 种红壤 Cd 的化学形态及其影响因素

王静, 张杨珠\*, 韩龙, 石宇

(湖南农业大学 资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

**摘 要:** 采用 BCR(european community bureau of reference)三步连续提取法, 研究了湘南丘岗地区第四纪红土红壤、板岩红壤、石灰岩红壤中 Cd 的化学形态及其影响因素。结果表明: 3 种红壤中 Cd 总量的平均值以板岩红壤最高, 第四纪红土红壤最低; 3 种红壤中不同形态 Cd 的含量从高到低依次为残渣态、酸提取态、可还原态、可氧化态; 3 种红壤中酸可提取态占土壤全 Cd 含量的 22%~28%, 根据 RAC(risk assessment code)风险评价指标体系, 均达到中等污染水平, 土壤中 Cd 的分布与土壤的 pH 值、有机质含量密切相关。

**关 键 词:** 红壤; 镉; 化学形态; 影响因素; 湘南

中图分类号: S152 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2011)01-0099-04

## Chemical fractions of Cd and its influential factors of 3 types of red soil in hills of Southern Hunan

WANG Jing, ZHANG Yang-zhu\*, HAN Long, SHI Yu

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract:** The soil samples of 3 types of red soils, which developed from Quaternary Red Clay, the weathering product of slate, and the weathering product of limestone in the hills of Southern Hunan, were collected to study the total concentrations and chemical fractions of Cd in the soils by BCR sequential extraction and FAAS. The results showed that the concentrations of the different fractions of the 3 types of red soil follow the order of the residual fraction>the acetic extractable fraction>the acid reducible fraction>the organic fraction. The concentrations of the acetic extractable cadmium ranged from 22% to 28%, which would be at medium risk to the environment according to risk assessment code for all the soil samples. Besides the form distribution of cadmium in the soil samples were closely related with soil pH and soil organic matters.

**Key words:** red soil; cadmium; chemical fraction; influential factor; Southern Hunan

随着现代经济的迅速发展,“三废”排放量与日俱增,重金属已成为对生态系统产生影响的重要污染物类型,其中镉是目前最令人关注的元素之一。大量研究<sup>[1-4]</sup>表明,重金属的生物毒性和可利用性与其赋存形态密切相关,其中,酸提取态对环境变化敏感,易于迁移转化,能被生物直接利用;可还原态主要为铁锰氧化物结合态,反映人类活动对环

境的污染程度;可氧化态即有机结合态,反映生物活动及人类排放富含有机物的污染物的结果;残渣态相对稳定,对环境影响不大;因此,研究重金属在土壤中的化学形态有助于了解重金属在土壤中的分散富集过程、迁移转化规律及其在植物营养和土壤环境上的意义,对预测农业或污染土壤中重金属的临界含量、生物有效性及其动态转化具有重要

收稿日期: 2009-12-14

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAD05B01)

作者简介: 王静(1986—),女,山东泰安人,硕士研究生,主要从事土壤环境方面的研究, wangjing\_86@126.com; \*通信作者, zhangyangzhu@163.com

意义<sup>[5]</sup>。笔者采用室内分析方法,研究了湘南丘岗地区红壤的 Cd 的形态特征及其主要影响因素,现将结果报道如下。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤取自祁阳县文富市镇关山坪村,其农田土壤是由第四纪红土、板岩风化物及石灰岩风化物发育而来的红壤。每种母质类型选择 4 块具代表性采样田,并进行编号。每个采样田采集 5 点土样混合,采样深度 20 cm,样品取回实验室后,经风干、磨细并过孔径为 2 mm 和 0.149 mm 筛,每个风干土样质量约 1 kg,于塑料袋中保存备用。

### 1.2 主要仪器设备

TAS-990F 型火焰原子吸收仪、SUKUNSKY-2102 型摇床等。

### 1.3 分析测定方法

土壤常规分析项目均按土壤农化常规分析方

法<sup>[6]</sup>;土壤中重金属 Cd 的形态分级采用 Rauret 等<sup>[7]</sup>于 1999 年修订后的 BCR(european community bureau of reference)三步提取方法;酸提取态(可交换态及碳酸盐结合态)用醋酸提取;可还原态(Fe、Mn 氧化物结合态)用盐酸羟氨提取;可氧化态(有机物及硫化物结合态)用双氧水氧化,醋酸铵提取;残渣态及 Cd 总量用 HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 法消化,火焰原子吸收法测定。BCR 法的回收率为各级形态含量之和(酸提取态+可还原态+可氧化态+残渣态)/土壤 Cd 的实测总量 × 100%。

### 1.4 数据分析

试验数据采用 Excel 2003 处理,并用 SPSS18.0 进行 Pearson 相关性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 供试土壤的主要理化性质

测得 3 种母质类型红壤的主要理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的主要理化性质

Table 1 Major properties of the tested soil

成土母质	编号	土壤类型	pH	<0.01 mm 物理性黏粒含量/%	阳离子交换量/(cmol·kg <sup>-1</sup> )	有机质含量/%
第四纪红土	1	旱地土	4.60	51.90	10.99	1.71
	2	旱地土	4.59	49.70	10.62	1.60
	3	旱地土	5.93	40.28	9.66	2.01
	4	旱地土	5.15	38.81	9.42	1.95
板岩风化物	1	水稻土	4.88	34.40	8.96	2.81
	2	水稻土	5.71	35.20	12.71	3.35
	3	旱地土	5.32	28.72	8.82	2.00
	4	旱地土	6.52	26.95	9.27	1.98
石灰岩风化物	1	水稻土	7.59	27.65	19.13	4.15
	2	水稻土	7.68	27.05	19.61	4.00
	3	旱地土	5.04	34.59	9.66	2.32
	4	旱地土	6.60	33.72	9.42	2.23

pH 测定的液土质量比为 1 : 1。

### 2.2 Cd 在 3 种母质类型红壤中的分布

由表 2 可知,第四纪红土红壤 4 份土样中 Cd 的总量相差不大,以残渣态为主,酸提取态次之,可还

原态和可氧化态含量较低或未检出。

板岩红壤中 4 份土样含 Cd 量相差较大,其中 1 号和 2 号土样含量较低,3 号和 4 号土样含量较高;Cd 以残渣态为主,酸提取态次之,可还原态含量除 2

号土样外其余较高，可氧化态含量极低(除1号土样外，其余均未检出)。

石灰岩红壤中4份土样含Cd量有一定差别，Cd以残渣态为主，酸提取态次之，可还原态含量除4号土样未检出外，其余均有检出。1号、2号、3号土样中也检出可氧化态Cd。

总之，3种母质类型红壤中Cd的含量均超出土壤Cd污染的临界值(1.0 mg/kg)<sup>[8]</sup>，达到污染水平，土壤Cd总量的平均值以板岩红壤最高，第四纪红土红壤

最低。供试土壤中Cd均以残渣态为主，其分配系数(相应形态/各级形态含量总和)在54% ~ 86%，说明土壤中大部分Cd的可移动性较差，较难释放到外界环境中。与土壤中Cd的总量高低相对应，酸提取态分配系数以石灰岩最高(28%)，板岩居中(25%)，第四纪红土红壤最低(22%)。采用RAC(risk assessment code)风险评价指标<sup>[9]</sup>进行评价，均达到中等污染水平，对植物有一定的毒害作用。

表 2 供试土壤中重金属 Cd 的形态分布及其含量

Table 2 Total concentrations and chemical fractions of Cd in the tested soil

mg/kg

土壤	编号	酸提取态	可还原态	可氧化态	残渣态	实测总量	回收率/%
第四纪红土红壤	1	0.46	0.02	0.04	1.28	1.65	109
	2	0.57	0.02	0.03	1.29	1.83	104
	3	0.23	0.03	—	1.48	1.64	106
	4	0.28	—	—	1.49	1.67	106
	平均值	0.39			1.48	1.80	
	标准差	0.16			0.02	0.19	
板岩红壤	1	0.48	0.21	0.04	1.20	1.94	99
	2	0.62	0.04	—	1.35	2.03	99
	3	0.59	0.56	—	1.92	2.99	103
	4	0.78	0.58	—	2.12	3.32	105
	平均值	0.62			1.62	2.63	
	标准差	0.12			0.55	0.44	
石灰岩红壤	1	0.62	0.28	0.04	1.09	1.93	105
	2	0.96	0.14	0.01	1.35	2.44	101
	3	0.23	0.02	0.02	1.46	1.68	103
	4	0.31	—	—	1.48	1.74	103
	平均值	0.53			1.35	1.92	
	标准差	0.33			0.18	0.37	

2.3 红壤中 Cd 的各级形态与主要影响因素

土壤重金属的主要影响因素有土壤pH、有机质、黏粒含量、阳离子交换量等<sup>[10]</sup>。

由表 3 可知，除可氧化态外，Cd 在土壤中的各级形态含量均与其总量呈显著或极显著正相关，说明随着土壤中 Cd 含量的增高，其各级形态含量也会相应提高。土壤 Cd 的酸提取态及可还原态与土壤 pH 呈正相关，其中酸提取态与 pH 呈显著正相

关，这是由于发生沉淀反应，且金属羟基复合物比游离的金属离子更易被土壤吸附，以及 Fe、Mn 氧化物对 Cd 的专性吸附<sup>[11]</sup>，随 pH 的升高土壤对 Cd 的吸附量也升高，吸附后的 Cd 主要转化为非活性态<sup>[12]</sup>。说明土壤 pH 越高，越有利于将外界环境中的 Cd 固定在其中；而土壤 pH 越低，则有利于 Cd 在环境中的迁移，使土壤中的 Cd 被植物吸收或是随降水进入水环境中，这与刘霞等<sup>[5]</sup>对河北主要土壤中 Cd 的形态影响因素分析结果相似。

表 3 供试土壤中 Cd 的各形态与主要影响因素的相关关系

Table 3 Relationship between content of various forms of Cd in tested soil and its major effectors

形态	Cd 总量	pH	<0.01 mm 物理性黏粒	阳离子交换量	有机质
酸提取态	0.689*	0.626*	- 0.434	0.608*	- 0.092
可还原态	0.902**	0.529	- 0.661*	- 0.120	- 0.469
可氧化态	- 0.575	- 0.325	0.371	- 0.319	0.520
残渣态	0.773**	0.117	- 0.367	- 0.472	- 0.572

可氧化态与有机质呈正相关,这与有机质对 Cd 的络合作用有关<sup>[11]</sup>。酸提取态、可还原态及残渣态与有机质呈负相关,但不显著,说明增加有机质可促进 Cd 向可氧化态转化。

可还原态 Cd 与 <0.01 mm 物理性粘粒含量呈显著负相关,可能因为土壤黏粒表面与 Fe、Mn 氧化物竞争吸附点位有关<sup>[11]</sup>。

酸提取态 Cd 与阳离子交换量呈显著正相关,这与徐红宁等<sup>[13]</sup>研究的作物根对 Cd 的吸收量与根系阳离子交换量呈显著正相关一致,阳离子交换量大的土壤能提高土壤中重金属 Cd 的有效性。

### 3 结 论

湘南丘岗地区 3 种母质红壤中 Cd 的含量普遍偏高,超出土壤镉污染的临界值(1.0 mg/kg),达到污染水平,严重威胁农业生产,其总量以板岩红壤最高,石灰岩红壤次之,第四纪红土红壤最低;Cd 在 3 种母质红壤中均以残渣态为主,说明绝大部分的 Cd 可移动性较差,但活动性高的酸提取态的分配系数较高,达到 22%~28%,处于 RAC 评价指标中的中等污染水平,对生态环境具有一定的影响。

土壤 pH 对 Cd 的总量及各形态(除可氧化态外)含量影响较大,随着 pH 的升高, Cd 在土壤中的总量及各形态(除可氧化态外)含量升高。由此可推断,同种条件下,碱性土更容易吸附重金属 Cd。土壤有机质能抑制 Cd 在土壤中的迁移,因此,多施有机肥,不仅能提高土壤肥力,还可以改善土壤重金属 Cd 的污染,提高农产品质量。

### 参考文献:

- [1] 刘清,王子健,汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学, 1996, 17(1):

89-91.

- [2] Sauerbeck D R. The nickel uptake from different soils and its prediction by chemical extractants[J]. Water Air and Soil Pollution, 1991, 57/58(1-4): 861-871.
- [3] Xian X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants [J]. Plant and Soil, 1989, 113(92): 257-264.
- [4] Olajire A A, Yodele E T, Oyedirdan G O, et al. Levels and speciation of heavy metals in soils of industrial southern Nigeria[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2003, 85(2): 135-155.
- [5] 刘霞, 刘树庆, 王胜爱. 河北主要土壤中 Cd 和 Pb 的形态分布及其影响因素[J]. 土壤学报, 2003, 40(3): 393-399.
- [6] 鲁如坤, 朱海舟, 何平安, 等. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 1999.
- [7] 杨永强. 珠江口及近海沉积物中重金属元素的分布、赋存形态及其潜在生态风险评价[D]. 广州: 中国科学院研究生院, 2007.
- [8] 王凯荣. 我国农田镉污染现状及其治理利用对策[J]. 农业环境保护, 1997, 16(6): 274-278.
- [9] Jain C K. Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India[J]. Water Research, 2004, 38: 569-578.
- [10] 刘铮, 蔡祖聪, 朱其清, 等. 中国土壤微量元素[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996: 379-387.
- [11] 符建荣. 土壤中铅的积累及污染的农业防治[J]. 农业环境保护, 1993, 12(5): 223-226, 232.
- [12] 王新, 周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特征及改性剂的影响[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 541-545.
- [13] 徐红宁, 杨居荣, 许嘉琳. 作物对 Cd 的吸收与根系阳离子交换容量[J]. 农业环境保护, 1995, 14(4): 150-153, 177.

责任编辑: 刘目前

英文编辑: 罗文翠