

文章编号: 1003-8701(2015)02-0049-04

# 土壤中镉的赋存形态及生物有效性研究

翟 琨

(生物资源保护与利用湖北省重点实验室/湖北民族学院化学与环境工程学院,湖北 恩施 445000)

**摘要:**为研究镉在土壤-植物系统中的赋存形态和生物有效性,以棕壤为供试土壤,添加1、3、8、15、30 mg·kg<sup>-1</sup>等5个不同浓度的外源镉,测定不同浓度和不同处理时间下土壤中镉的存在形态及质量分数。结果表明随外源镉处理浓度的升高,土壤中碳酸盐结合态和有机结合态的镉向交换态、残渣态方向转化,铁锰氧化物结合态变化不大;随处理时间的延长,土壤中交换态和碳酸盐结合态的镉向残渣态、铁锰氧化物结合态和有机结合态方向转化,镉的生物有效性逐渐降低。

**关键词:**土壤-植物系统;镉;形态分布;生物有效性

**中图分类号:** S153

**文献标识码:** A

DOI:10.16423/j.cnki.1003-8701.2015.02.014

## Studies on the Geometrical Shape and Bioavailability of Soil Cadmium

ZHAI Kun

(Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization of Hubei Province /

School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Nationalities, Enshi 445000, China)

**Abstracts:** In order to study chemical speciation and bioavailability of cadmium in the soil-plant systems, 1, 3, 8, 15, 30 mg·kg<sup>-1</sup> exogenous cadmium were dropped into the brown soil, and morphology of cadmium and quality scores in soil were detected under different concentrations and different treatment time. The results showed that with the increase of concentration of exogenous cadmium, carbonate and organic soil cadmium would convert into exchange state and residual cadmium, but almost Fe-Mn oxides would not change. With the last of time, soil exchangeable and carbonate bound would change to residual cadmium, Fe-Mn oxides and organic-bound cadmium, thus bioavailability of cadmium decreased.

**Keywords:** Soil-crop systems; Cadmium; Morphological distribution; Bioavailability

重金属镉对于人体、动物和植物都是非必需的,镉并不会参与生物机体的结构形成、功能表达,但可以沿着食物链通过消化道进入到身体,有时还可表现为生物富集性,达到一定阈值会危害到健康,甚至会产生各类疾病,如脏器损害、骨骼疼痛等<sup>[1-2]</sup>。自1955年日本发现了由镉污染引发的骨痛病,镉污染问题备受关注。土壤中镉的主要来源有工业废物中镉的扩散及沉降,含镉废水灌溉农田,以及含镉农药和化肥的大量施用等。我国受镉污染土地已涉及到10余省市。农业部农业环境监测总站1996~1998年的监测结

果表明,污灌区镉污染面积最大,占重金属超标面积的56.9%,农产品镉超标率达10.2%<sup>[1,3-5]</sup>。镉污染的评价和修复势在必行。本文拟探讨镉在土壤-植物系统中的赋存形态及生物有效性,为镉污染修复提供理论支撑。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

供试土壤及处理:以湖北省恩施市沐抚开发区棕壤(海拔高度1074 m,东经109°11'36.98",北纬30°26'29.62")为供试土壤,根据地形蛇形布点采样,布设6个采样点,采样深度为0~20 cm。采集后的土壤样品再风干、剔杂、过筛,备用。供试土壤基本理化性质pH值5.78,有机质21.97 g·kg<sup>-1</sup>,碱解氮102.36 mg·kg<sup>-1</sup>,有效磷23.10 mg·kg<sup>-1</sup>,速效钾93.08 mg·kg<sup>-1</sup>。

分别称取0.4 kg相当于烘干土重的风干供试

收稿日期:2014-10-14

基金项目:湖北省教育厅重点科研项目(D20131905、D20131906);生物资源保护与利用湖北省重点实验室开放基金(PKL-HB1316);湖北民族学院团队项目(MY2013T003)

作者简介:翟 琨(1978-),女,副教授,在读博士,主要从事土壤化学与环境方面的教学和研究工作。

土壤,置于系列已编号的塑料盆中,外源添加 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Cd}\%=43.9\%$ ),设计0、1、3、8、15、30  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以纯镉计)6个处理浓度,重复3次设置平行样。同时分别拌入 $0.4 \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 尿素, $0.4 \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 磷酸氢二钾做基肥,混匀,保持底部通气。保持土壤含水量为田间持水量的60%~70%,预培养21 d,使重金属与土壤达到平衡。根据黑麦草的生长周期,分别在塑料盆放入光照培养箱的第0、15、30及45 d各采集供试土壤一次,供试土壤采集植物根系附近1 cm处,深度1~5 cm的土壤30 g,每次采集后用塑料盆边缘的土壤填补上采样处,降低每次采样对黑麦草生长的影响。

供试植物:以黑麦草为供试植物,将黑麦草种子用蒸馏水浸泡一夜,用量均匀的直播于预先培养好的土壤中,模拟自然环境下的植物生长环境,放入光照培养箱中,在 $20^\circ\text{C}$ 恒温下持续光照培养。每天浇水1次,每盆10 mL。自塑料盆放入光照培养箱的第15、30及45 d各采集植物样一次,每次将黑麦草地上0.5 cm以上的叶子全部刈割。

## 1.2 方法

土壤理化性质的测定<sup>[6]</sup>:有机质测定采用重铬酸钾容量法-稀释热法;碱解氮测定采用碱解扩散法;速效磷测定采用钼锑抗比色法;速效钾测定采用火焰光度法。

土壤中镉的测定:镉形态采用Tessier(1979)连续提取法<sup>[7]</sup>分为交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态5种形态,用原子吸收分光光度法测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤中镉的形态分布

#### 2.1.1 不同处理浓度对土壤中镉形态变化的影响

由图1分析可知,供试土壤经21 d预培养(未种植供试植物)后,镉处理浓度不同对土壤中镉各种形态比例分布具有一定的影响。当用 $1 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 镉处理时,土壤镉以交换态占绝对优势,占60.49%;其次为残渣态和碳酸盐结合态,分别占25.68%和9.79%;铁锰氧化物结合态、有机结合态

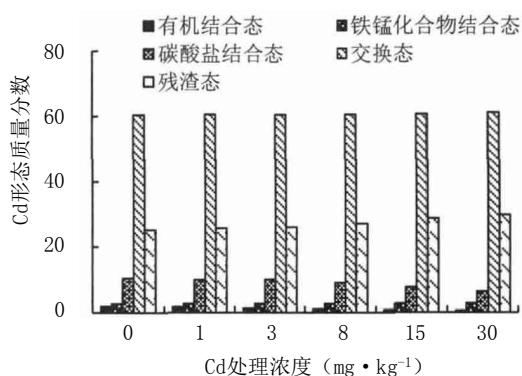


图1 处理浓度对形态变化的影响(0 d)

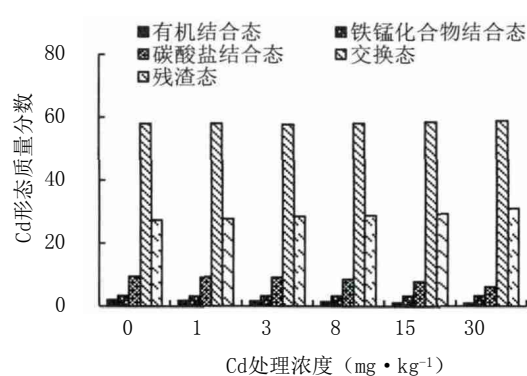


图2 处理浓度对形态变化的影响(15 d)

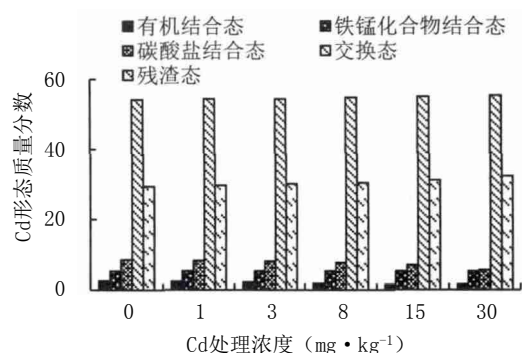


图3 处理浓度对形态变化的影响(30 d)

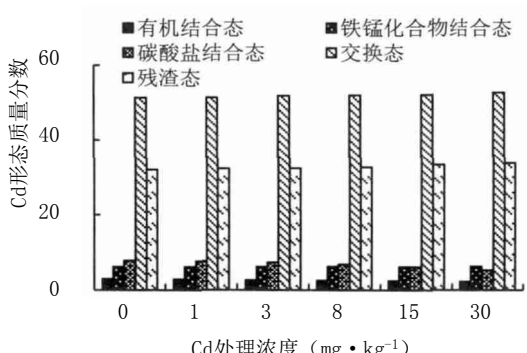


图4 处理浓度对形态变化的影响(45 d)

比例分别为2.51%和1.53%。当用 $30 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 镉处理时,交换态仍占绝对优势,且所占比例略有增大,占61.03%;残渣态所占的比例增至29.69%,

而碳酸盐结合态和有机结合态所占比例下降幅度为6.21%和0.46%;铁锰氧化物结合态所占比例变化不大,为2.61%。由图2、3、4分析可知,供试土

壤种植黑麦草后的 15、30、45 d, 镉处理浓度不同对土壤中镉各种形态比例分布具有类似影响, 即在同一时间随处理浓度的增加(由  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  镉增加到  $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  镉), 土壤镉以交换态占绝对优势, 占 51% 以上且所占比例略有增大; 其次为残渣态和碳酸盐结合态, 但残渣态所占的比例有所增加, 而碳酸盐结合态所占比例则下降, 且两种形态的变化值均较大; 铁锰氧化物结合态和有机结合态所占的比例较少, 铁锰氧化物结合态所占比例变化不大, 有机结合态所占比例略有下降。

综上所述, 镉处理浓度不同对土壤中镉形态分布有以下类似的规律, 即以交换态和残渣态二者占优, 共占 80% 以上, 而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态占的比例小于 20%。

### 2.1.2 不同处理时间对土壤中镉形态变化的影响

由图 5 分析可知, 供试土壤未添加外源镉且供试植物播种 0 d 时, 土壤镉以交换态为主, 为 60.32%, 其次为残渣态和碳酸盐结合态, 分别为 25.12% 和 10.28%, 铁锰氧化物结合态和有机结合态占的比例分别为 2.56% 和 1.72%。当黑麦草播种后 15 d (第一次刈割), 交换态下降至 57.94%,

碳酸盐结合态下降为 9.41%, 残渣态上升为 27.34%, 铁锰氧化物结合态和有机结合态则分别上升至 3.29% 和 2.02%。当黑麦草播种后 45 d 时 (第三次刈割), 交换态下降为 51.36%, 碳酸盐结合态下降为 7.73%, 残渣态上升为 32.06%, 铁锰氧化物结合态和有机结合态则分别上升为 6.02% 和 2.83%。同样, 图 6~10 表明, 土壤镉存在形态随时间呈现相同变化规律, 即在黑麦草播种后 0 d, 土壤镉以交换态为主, 其次为残渣态和碳酸盐结合态, 铁锰氧化物结合态和有机结合态占的比例较少。但随着供试植物的生长和时间的推移, 供试土壤中交换态和碳酸盐结合态所占比例逐渐下降但变幅较小, 残渣态、铁锰氧化物结合态和有机结合态所占比例则分别上升且升幅相对较大; 交换态仍在土壤镉各形态中占主导优势但所占比例大幅降低, 降幅 10% 左右。由此可见, 随着供试植物的生长和时间的推移, 一方面, 土壤中部分镉元素能够以可吸收形态进入黑麦草; 另一方面, 土壤中的镉元素残渣态所占比例增加 7 个百分点, 镉的生物有效性有所下降。

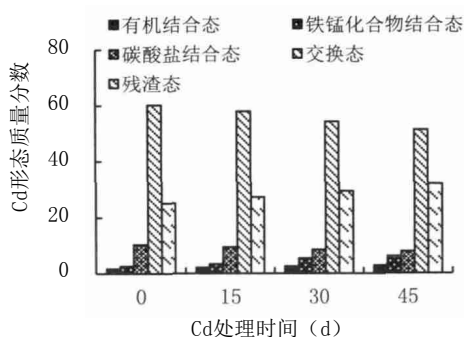


图 5 处理时间对形态变化的影响 ( $0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

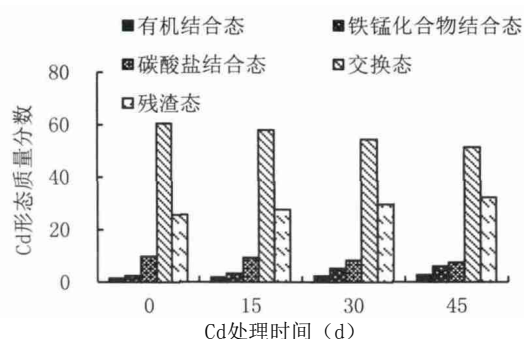


图 6 处理时间对形态变化的影响 ( $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

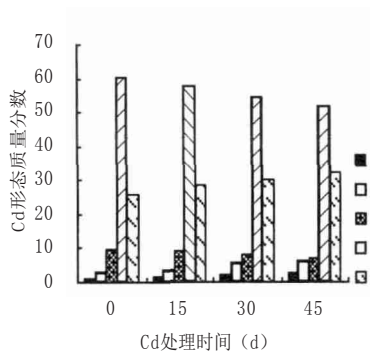


图 7 处理时间对形态变化的影响 ( $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

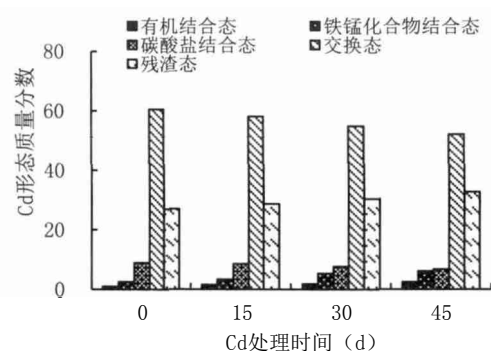


图 8 处理时间对形态变化的影响 ( $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

## 2.2 镉在土壤-植物系统中的生物有效性

研究表明, 镉的生物有效性与土壤镉化学形态关系密切。当镉以不同形式进入土壤后, 镉离

子将会与土壤相互作用, 通过化学作用最终达到平衡, 并以交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态及残渣态赋存于土壤中。除残

渣态外(约占30%~35%)其余4种形态对黑麦草均会有效吸收<sup>[8]</sup>。由图11分析可知,提取剂所提

取的各种形态Cd的浓度都是随Cd处理浓度的增加而增加,二者间可达显著正相关。

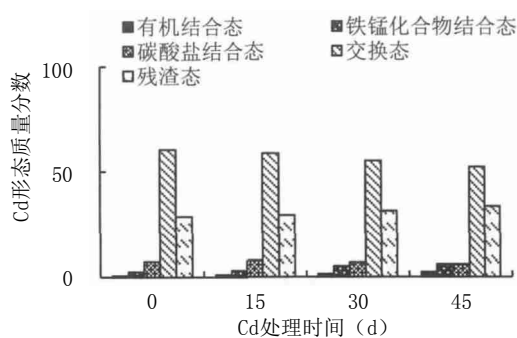


图9 处理时间对形态变化的影响 (15 mg·kg<sup>-1</sup>)

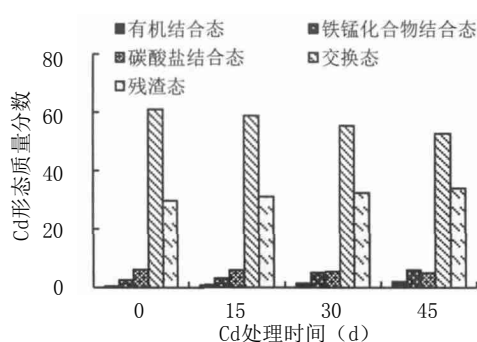


图10 处理时间对形态变化的影响 (30 mg·kg<sup>-1</sup>)

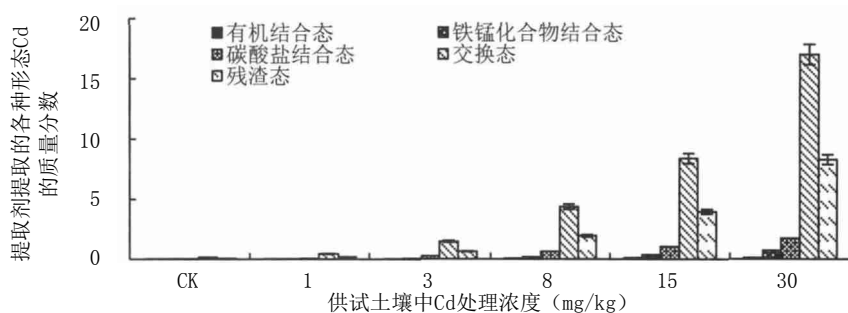


图11 不同形态镉的浓度随土壤外源镉不同处理浓度的变化

### 3 结论

在土壤-植物系统中,不同处理浓度下土壤镉以交换态、残渣态、碳酸盐结合态为主,三者总质量分数占91%~96%或以上,铁锰氧化物结合态和有机结合态的比例占4%~9%。在多种因子相互作用的系统中,不同条件下土壤中不同形态镉所占比例及有效性有升有降,变化复杂。大部分情况下,土壤镉以交换态、残渣态为主;随黑麦草生长和时间的推移,土壤中镉的交换态和碳酸盐结合态所占比例有逐渐下降趋势,而残渣态、铁锰氧化物结合态和有机结合态所占比例则分别有所上升。但土壤镉交换态始终为其主要存在形态,所占质量分数最高,在各种浓度处理和不同时间处理条件下均不低于50%。

#### 参考文献:

- [1] 陈怀满. 土壤圈物质循环系列专著: 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 71-125.
- [2] 胡宁静, 李泽琴, 黄朋, 等. 我国部分市郊农田的重金属污染与防治途径[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(3): 251-254.
- [3] 查燕, 杨居荣, 刘虹, 等. 污染稻麦籽实中镉和铅的分布及其存在形态[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2004, 36(2): 268-273.
- [4] 陈素华, 孙铁布, 周启星, 等. 微生物与重金属间的相互作用及其应用研究[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2): 239-242.
- [5] 部红建, 蒋新, 常江, 等. 根分泌物在污染土壤生物修复中的作用[J]. 生态学杂志, 2004, 23(4): 135-139.
- [6] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 25-109.
- [7] 邵孝侯, 邢光熹, 侯文华. 连续提取法区分土壤重金属元素形态的研究与应用[J]. 土壤学进展, 1994, 22(3): 40-46.
- [8] 王学锋, 杨艳琴. 土壤-植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展[J]. 北工环保, 2004, 24(1): 24-28.