

云南斗南蔬菜地重金属分布及潜在生态风险评价

赵凌宇¹, 杨浩^{1,2}, 王延华^{1,2}, 王红¹, 谢标¹, 王丹¹, 徐美娜¹

(1. 南京师范大学地理科学学院, 江苏南京 210023)

(2. 江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心, 江苏南京 210023)

[摘要] 在云南省呈贡县斗南蔬菜基地采集耕作层土壤样品, 分析土壤中重金属(Cd、Cu、Pb、Cr、Zn)全量和赋存形态, 并对潜在的生态风险进行评价, 探讨研究区土壤理化性质对重金属形态的影响. 结果表明, Pb含量的平均值低于背景值, 而Cu和Cd平均含量超过了土壤环境质量标准. 土壤中Cu可能来源于工业废物的排放, Cd、Zn、Cr元素的积累主要来源于过量肥料的施用. 与其他重金属相比, Cd的可交换态含量较高, 其移动性和生物毒性最强. 研究区耕作层土壤Cd呈中等污染, 生态风险性极强, 是主要的重金属污染. 耕作过程中营养盐的添加易造成耕作层土壤重金属的累积, 同时会导致土壤中Cd的活动性增强, 加剧Cd对作物的毒害作用.

[关键词] 斗南, 土壤, 重金属, 化学形态, 生态风险

[中图分类号]X53 **[文献标志码]**A **[文章编号]**1001-4616(2015)03-0091-08

Heavy Metal Distribution and Potential Ecological Risks in Flowers Growing Areas of Dounan, Yunnan

Zhao Lingyu¹, Yang Hao^{1,2}, Wang Yanhua^{1,2}, Wang Hong¹, Xie Biao¹, Wang Dan¹, Xu Meina¹

(1. School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Nanjing 210023, China)

Abstract: Soil samples of the plough layer were collected from Dounan where grows lots of flowers and vegetables, the accumulation and chemical forms of heavy metals in soil (Cd, Cu, Pb, Cr, Zn) were determined by AAS (atomic absorption spectrophotometer). The potential ecological risks were discussed on the basis of those data we conducted in the study area. And the most important is to explore the influence of physical and chemical properties of topsoil on heavy metals. The results showed that average concentrations of lead in soil are below the average of the background value, while the contents of Cu and Cd are higher than China agriculture quality standard. Its sources were analyzed by combine principal component analysis with the development of local situation, the accumulation of Zn, Cd, Cr mainly comes from the application of excessive fertilizer; Cu is probably from industrial waste emissions. Zn, Cu, Cr and Pb have lower partitioning levels in the exchange fraction, so they have a low risk of further dispersion to environment. Cd was predominantly dominated by the exchange and the reducible fractions, leading to higher mobility and biotoxicity. Cd in the plough layer of soil was the main heavy metal pollution in the study area, since the extent of Cd pollution was moderate and the ecological risk was extremely strong. The adding of nutrient in the cultivation cause the accumulation of heavy metal in soil, increasing the bioactivity of Cd and the toxicity on crops.

Key words: Dounan, soil, heavy metal, chemical speciation, ecological risk

随着工农业的发展以及城市化水平的不断提高, 工矿业排污、交通运输、农药化肥的施用都导致土壤中重金属污染问题日益严重^[1-3]. 重金属进入土壤后, 具有较强的隐蔽性且很难降解, 农业土壤中的重金属通过作物的富集对人类和动物健康产生危害, 同时影响和改变土壤生态系统, 已引起人们越来越多的关

收稿日期: 2014-10-14.

基金项目: 国家自然科学基金(41273102, 41030751)、江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(KYZZ_0214).

通讯联系人: 王延华, 副教授, 研究方向: 流域生态环境. E-mail: wangyanhua@njnu.edu.cn

注. 重金属进入土壤后不同形态的重金属会表现出不同的环境效应^[4]. 研究重金属已在土壤中的化学形态分布有助于了解重金属在土壤中的变化形式、迁移转化规律及其对生物的毒害作用^[5].

斗南地区是滇池流域重要的蔬菜基地,很多学者对滇池流域农业土壤中重金属的含量、分布、污染状况、风险因子进行了大量的研究^[6-8],然而对于滇池流域耕作层土壤重金属的赋存形态的研究鲜有报道. 本研究以斗南蔬菜基地为研究对象,该地区种植类型和模式在滇池流域具有较强的代表性,结合重金属总量和化学形态来综合评价该地区土壤重金属污染,旨在为研究区土壤中重金属的生物有效性及其动态转化进行预测,同时为农业土壤重金属污染的防护与治理提供理论依据.

1 研究区域

研究区域位于云南昆明市呈贡县斗南村(图1),邻近马料河和洛龙河,海拔1900 m,高原地貌特征,该区属北亚热带湿润季风气候,年均气温为14.7℃,年平均降雨量约1007 mm;全年无霜期285 d左右,日照充足,四季皆春,是中国乃至亚洲较大的花卉集散地. 土壤以红壤为主,土壤质地均一,以大棚种植蔬菜和花卉为主. 研究区域蔬菜种植以白菜、茼蒿、生菜、西芹为主,多数为叶菜类蔬菜,种植户每年种植3~4茬蔬菜,连续耕作,较少进行土地休耕. 调查发现斗南地区无机肥施用以尿素、复混肥、磷肥、普钙为主,有机肥以牛粪和猪粪为主.

2 材料与方法

2.1 样品采集与处理

对采样区进行调查后,在大棚蔬菜地按均匀布点的方式采集40个土壤样品,同时在邻近的露天菜地和草地布置了20个样点,共采集60个土壤样品. 采样时,每个样点采集0~20 cm的耕作层土壤,每个采样点采集靠近作物根部的5处土壤,混合均匀后作为一个样品. 采集的土壤样品去除石块、植物根系等,室温自然风干. 取部分风干后样品用玛瑙研钵磨碎,过100目尼龙筛网,备用.

2.2 样品测定方法

(1)土壤理化性质分析:pH值采用电位法,用pH计(SevenCompact S220 K,瑞士)测定;土壤有机碳采用TOC分析仪(Shimadzu,日本)测定;土壤粒径采用激光粒度仪(Malvern,英国)测定;土壤总氮、总磷含量采用过硫酸盐消化法^[9],紫外分光光度计(UV3600,Shimadzu,日本)进行测定.

(2)重金属全量测定:用三酸(HF-HNO₃-HClO₄)消化,原子吸收光谱仪(PerkinElmer AA800,美国)测定. 其中,铜和锌用火焰原子吸收光谱仪测定;铅、镉、铬用石墨炉原子吸收光谱仪测定.

(3)重金属化学形态分析采用1987年欧共体参比司(BCR)提出的三步提取法^[10],称取1 g土样于100 mL离心管中,按下列方法提取土壤中不同形态的重金属. 离子交换态:加入0.11 mol/L醋酸40 mL,室温下振荡16 h. 可还原态:向上一步的残渣中加入0.5 mol/L盐酸羟胺40 mL,室温下振荡16 h. 可氧化态:向上一步的残渣中加入10 mL过氧化氢,水浴消解至溶液近干,再加入10 mL过氧化氢,重复上述过程. 冷却后加入1 mol/L醋酸氨50 mL,振荡16 h. 残渣态用HF-HNO₃-HClO₄溶液消化. 振荡后,均离心分离,取上清液用原子吸收光谱仪(PerkinElmer AA800,美国)测定.

2.3 潜在生态风险评价方法

采用Hakanson^[11]潜在生态危险指数法评价土壤重金属潜在生态风险,其公式为:

$$C_s^i = C_{\text{表层}}^i / C_b^i, \quad (1)$$

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_s^i, \quad (2)$$

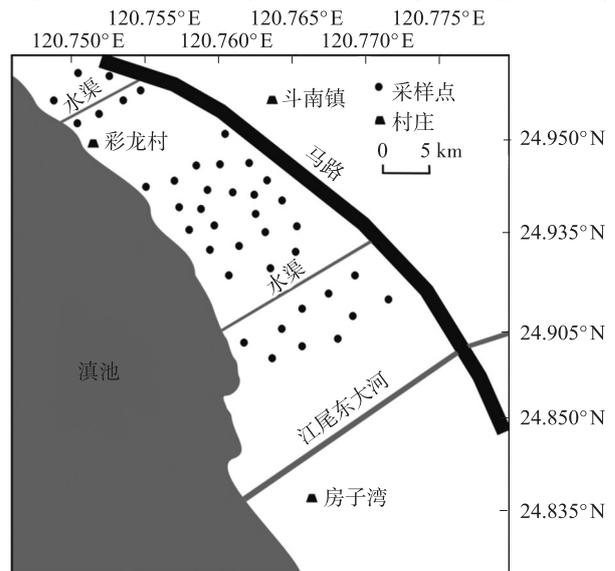


图1 研究区域位置图

Fig.1 Sampling area and site locations

$$E_r^i = T_r^i \times C_s^i, \quad (3)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i, \quad (4)$$

式中, $C_{\text{表层}}^i$ 为表层土样中重金属 i 的实测值, C_b^i 为重金属 i 的参照值, C_s^i 为重金属 i 的单项污染系数, C_d 为综合污染系数, E_r^i 为重金属 i 的单项潜在生态风险指数, RI 为综合潜在生态风险指数; T_r^i 为重金属 i 的毒性系数; 对于毒性系数的选择, 一般选用 Cu、Zn、Pb、Cr、Cd 的毒性系数分别为 5、1、5、2、30^[12,13], 各评价因子的分级标准见表 1。

表 1 各评价因子的分级标准^[14]

Table 1 Grade standards for evaluation factors

C_s^i	C_d	污染程度	E_r^i	RI	风险程度
<1	<5	轻微	<5	<20	轻微
1~<3	5~<10	中等	5~<10	20~<40	中等
3~<6	10~<20	强	10~<20	40~<80	强
≥6	≥20	很强	20~<40 ≥40	≥80	很强 极强

2.4 数据处理

土壤重金属相关性、显著性分析和主成分分析采用 SPSS 18.0 软件, 研究区域采样点分布图采用 CorelDRAW 12 绘制, 其他数据处理与统计分析在 Excel 2010 中进行。

3 结果与分析

3.1 耕作层土壤中重金属全量的分布特征

研究区耕作层土壤 pH 值、TOC 和重金属含量见表 2。该区域耕作层土壤 pH 值范围为 6.42~7.73, 均值为 7.03, 表明 60 个土壤样点有弱酸性和弱碱性点, 但整体偏中性。TOC 含量 10.65~35.37 g/kg, 均值为 23.64 g/kg, 高于滇池流域其他小流域土壤中 TOC 含量^[16]。从重金属平均值与背景值来看, Pb 含量的平均值低于背景值, 所有样点的 Cu、Zn、Cd 都高于背景值, Cr 元素超出背景值的比例达到了 85% 以上, 表明斗南大棚种植基地土壤重金属外源进入量较大。参照国家土壤环境质量标准 (GB15618-1995), 土壤 Cu、Cd 的平均含量超过土壤环境质量标准, 说明该地区 Cu、Cd 两种重金属累积超标情况严重。Cd 含量的变异系数较大, 可能和长期的灌溉和施肥方式有关, 一方面是排污沟渠污水中所含微量元素可能就近富集^[6], 导致局部微量元素含量增高。另一方面, 通过调查发现该区域种植模式是个体农户种植, 农户们施肥模式均不相同, 有些农户超量施肥会造成土壤重金属元素局部含量偏高。

表 2 土壤重金属的描述性统计分析

Table 2 Statistical analysis of concentrations of heavy metals in soils

	pH	TOC/(g/kg)	Cu/(mg/kg)	Zn/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)	Cd/(mg/kg)	Cr/(mg/kg)
最大值	7.73	35.37	197.10	210.50	45.04	0.71	171.80
最小值	6.42	10.65	76.95	71.80	13.02	0.24	61.49
平均值	7.03	23.64	141.19	146.05	26.15	0.46	115.90
标准差	0.32	5.40	24.59	28.94	6.36	0.14	28.59
变异系数	4.58	22.84	17.41	19.81	24.31	30.03	24.66
土壤环境质量标准 (6.5<pH<7.5)			100	250	300	0.3	300
云南省土壤背景值 ^[15]			47.2	93.76	42.42	0.24	76.32

比较不同土地利用方式的土壤重金属全量 (表 3) 可以发现, 大棚菜地土壤的 Pb、Cu 含量低于露天菜地和草地土壤, 可能是由于大棚菜地 50%~70% 地面长期覆盖着塑料薄膜^[17], 在一定程度上减少了大气中 Pb、Cu 的干湿沉降。而大棚菜地和露天菜地土壤的 Cd、Zn 元素均高于草地土壤, 长期大量施用肥料和农药是菜地重金属元素含量偏高的主要原因之一^[7]。

表3 研究区不同土地利用类型重金属含量

Table 3 Soil properties and heavy metal contents under different land use in study area

土壤类型	pH	TOC/(g/kg)	Cu/(mg/kg)	Zn/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)	Cd/(mg/kg)	Cr/(mg/kg)
大棚菜地	7.12	23.92	134.34	147.23	24.67	0.46	127.19
露天菜地	7.01	23.21	149.04	150.47	30.87	0.46	120.65
草地	6.96	19.19	160.07	133.15	25.19	0.30	99.86

3.2 土壤重金属累积的来源分析

为了鉴别研究区耕作层土壤中重金属累积的主要来源,对60个样品进行主成分分析(表4),旋转后提取出特征值大于1的因子,解释了62.78%的数据变异.主成分1在Cd、Zn、Cr上有较高的载荷,第一主成分同时支配土壤中重金属Cd、Zn、Cr的来源,主成分2在Pb、Cu上有较高的载荷.

表4 研究区土壤重金属的主成分分析

Table 4 Principal component analysis of heavy metals in study area

项目	旋转成份矩阵	
	PC1	PC2
Cd	0.798	0.007
Pb	0.211	-0.695
Zn	0.814	0.245
Cu	0.270	0.847
Cr	0.666	-0.260
特征值	1.860	1.298
累积贡献率/%	37.203	62.776

该地区Pb含量较低,低于云南省土壤背景值,这与已有的研究成果一致^[7,18].已有研究中某些地区以前调查的土壤重金属背景值偏高^[19],这有待于进一步研究云南省土壤重金属背景值.一般认为,土壤中Pb主要来源于大气沉降^[20].大气中重金属的主要来源是经济生产、采矿、金属冶炼与提纯、制造业、交通运输以及废物焚化,土壤中重金属沉降量是由距离污染源的远近来决定的^[20].近年来,由于无铅汽油的使用,汽车尾气排放的铅含量大幅度减少.虽然研究区内并没有工矿企业,但该区域东南部为呈贡工业园区,以铜、铝深加工为主的新型材料行业为主.研究区全年以西南风为主,夏季受东南风的影响,位于东南方向的呈贡工业园区的大气污染物会扩散到处于下风口的斗南农业种植区,且随着昆明市大学城的外移,越来越多的人类活动向呈贡县迁移,Cu会通过大气沉降的方式在该地区积累.大棚菜地土壤的Pb、Cu含量低于露天菜地和草地土壤,可能是由于大棚菜地覆盖的塑料薄膜减少了重金属的干湿沉降,因此推断高度载荷Cu的因子2可能来源于工业废物的排放.

不同于Cu的工业释放来源,该区域土壤中较高含量的Cd、Zn、Cr可能是来源于长期的农业耕作.研究区目前水体中重金属呈较低污染水平^[21],而且当地对农药使用管理严格,只有少量的农户使用含Cu、Zn等重金属的农药,因此农药和灌溉不可能是导致研究区土壤中重金属增加的主要原因.已有研究表明呈贡县斗南镇化肥施用强度最高,达122 41.73 kg/hm²,主要投入到农业生产中^[22].斗南镇农业无机肥施用以尿素、复混肥、硫酸钾、普钙为主,目前国内使用的大部分无机肥中重金属含量没有超出国家标准,氮肥和钾肥中重金属元素含量较低,而磷肥和复合肥中重金属元素含量较高,尤其是Cd、Zn和Hg^[23].虽然施用的肥料中重金属没有超过相应标准,但是高强度的肥料施用将会加剧重金属在土壤中积累,从而超出土壤环境质量标准,对生态系统产生危害.据统计,斗南地区磷肥和复合肥施用量占农用化肥施用量的40%^[24],且该地区已有30多年的栽培历史,长期施肥导致农田中重金属积累.Zn是家禽体内酶辅助因子必需的微量元素,饲料中会添加Zn来防止刚断奶的小猪腹泻^[25].研究区农业用地大量的施用以牛粪和猪粪为主的有机肥,这可能是当地Zn含量较高的原因.此外,大棚菜地和露天菜地土壤的Cd、Zn元素均高于草地土壤,长期大量施用肥料是菜地重金属元素含量偏高的主要原因之一.因此推断高度载荷Cd、Zn、Cr的因子1可能来源于当地过量肥料的施用.

3.3 耕作层土壤中重金属化学形态分析

图2给出了研究区耕作层土壤中重金属形态分布图. 土壤中Cu、Zn、Cr不同形态中,残渣态所占比例较高,大部分样点的残渣态比例超过70%,说明斗南地区元素Cu、Zn、Cr活性较低,较为稳定,不易被植物吸收. 同样Pb的可交换态所占比例也很小,大部分土样都未检出;而可还原态和残渣态有相当高的含量,可还原态Pb所占比例为31%~76%,可能是由于其易于吸附粘土矿物、有机质和铁、锰、铝氧化物,并且与金属氧化物共同沉淀^[26]. 不同于其他元素的形态分布,不同形态Cd的含量相对均衡. 相比其他四种金属, Cd的可交换态所占比例最高,说明Cd的移动性和生物毒性最强. 而Cd的可还原态含量较高,应该同Cd易与土壤胶体结合有密切关系^[27].

pH值是影响土壤中重金属形态分布的重要因素之一,在较低pH值下,有机质、黏粒颗粒和铁铝氧化物表面的负电荷减少,同时会溶解更多的化合物比如铁氧化物和硫化物^[28]. 该区域土壤pH值对重金属活性的影响不大,因为检测的5种重金属的可交换态含量均很低. 与草地相比,大棚和露天菜地土壤中较高含量的可交换态重金属可能是由于农业耕作,说明农业耕作可能会导致土壤中重金属的移动. 研究表明工矿废弃物排放、农药化肥的施用、污水灌溉等人为活动导致重金属累积,其增加的主要是可交换态和碳酸盐结合态的重金属^[29]. 外源金属刚加入到土壤中时其活性最强,随着时间的推移,金属离子和土壤相互反应,外源金属会由与土壤结合较弱的形态变成结合较强的形态^[30]. 长期的农业耕作会改变土壤的理化性质,从而影响重金属的化学形态的分布以及其在土壤中的地球化学行为.

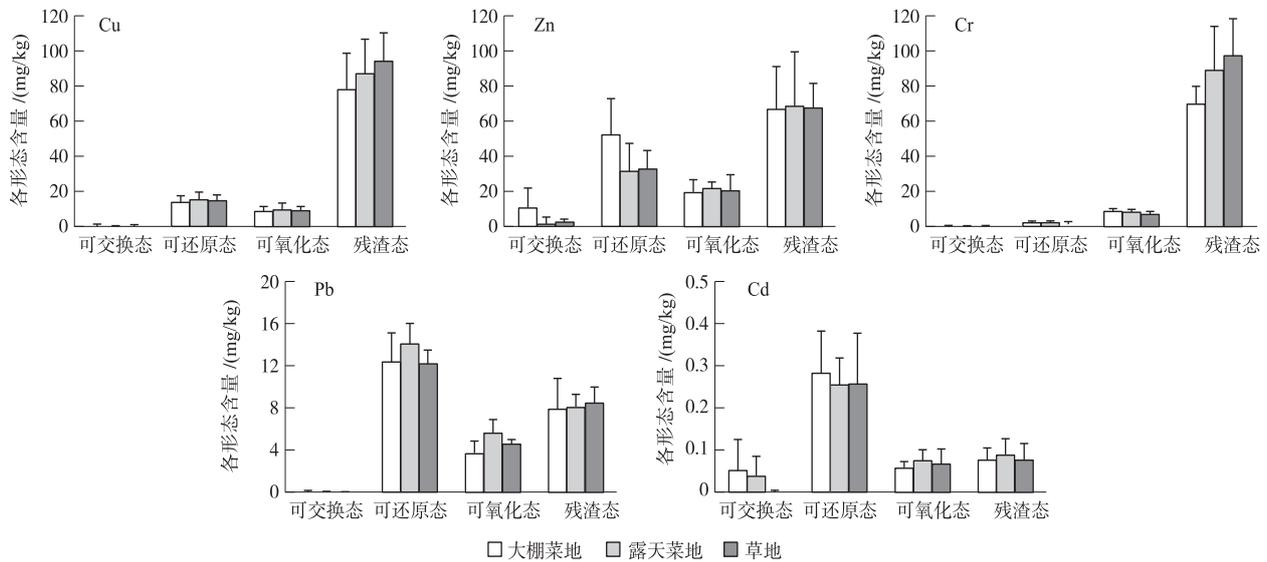


图2 研究区土壤重金属形态分布图

Fig.2 Distribution of heavy metals in soils

3.4 研究区土壤有机质对重金属形态的影响

从表5可知,TOC含量与可还原态和可氧化态重金属呈显著的正相关性,和可交换态没有相关性. 可氧化态重金属可以反映土壤中的有机质,可以说明研究区土壤中的有机质容易与这5种重金属结合^[31]. 由于土壤有机质的主要成分是腐殖质,而土壤中部分Fe、Mn的黏粒氧化物以胶膜状形式包被在层状的硅酸盐和腐殖质上,因此随着化肥的施用,有机质含量的增高,可氧化态和可还原态重金属的含量逐渐升高^[32].

TN含量与可还原态和可氧化态Cr、Cd、Zn呈正相关性,这可能是由于氮肥施入土壤后,主要通过硝态氮、铵态氮的根际碱化和酸化效应对重金属的活性产生影响,硝态氮能提高根际土壤pH值,降低根际土壤中的重金属活性,而铵态氮作用刚好相反^[33]. 根际土壤pH值的变化,会对铁锰氧化物和有机物含量产生一定的影响^[34]. TP含量与可还原态和可氧化态Cd呈正相关性,主要是因为重金属元素与土壤中的P形成难溶性的磷酸盐降低了重金属活性^[32].

土壤质地对重金属各化学形态含量影响较复杂,一般来说,土壤中黏粒含量越高,土壤的物理、化学吸附作用越强,土壤表面会吸附更多重金属离子,可移动性和生物有效性就越差^[35]. 本研究表明可还原态Cu、Pb与土壤中黏粒的含量呈显著的正相关,而可交换态Cr、Cd、Pb与土壤中砂粒的含量呈正相关.

表5 土壤重金属各形态与土壤性质的相关关系

Table 5 Correlation between soil properties and speciation percentage of heavy metals in soils

		pH	TOC	黏粒	粉粒	砂粒	TN	TP
Cu	可交换态	-0.075	0.729**	0.244	-0.139	-0.095	0.609**	0.048
	可还原态	0.032	0.448*	0.470*	0.031	-0.461*	0.393	-0.112
	可氧化态	-0.045	0.779**	0.334	0.204	-0.496*	0.645**	0.128
	残渣态	-0.277	-0.308	0.367	-0.079	-0.265	-0.351	-0.225
Cr	可交换态	-0.373	-0.028	-0.278	-0.491*	0.709**	-0.004	-0.222
	可还原态	-0.115	0.617**	-0.182	0.118	0.058	0.65**	0.190
	可氧化态	0.137	0.837**	0.305	0.270	-0.530**	0.609**	0.54**
	残渣态	-0.158	-0.027	0.236	0.322	-0.515**	-0.097	-0.066
Cd	可交换态	-0.314	-0.189	-0.319	-0.478*	0.735**	-0.272	-0.254
	可还原态	0.114	0.846**	0.121	0.182	-0.280	0.664**	0.575**
	可氧化态	-0.179	0.45*	-0.027	0.138	-0.103	0.48*	0.459*
	残渣态	0.351	-0.145	0.245	0.390	-0.586**	-0.019	-0.065
Pb	可交换态	-0.328	-0.214	-0.308	0.484*	0.730**	-0.284	-0.281
	可还原态	-0.034	0.554**	0.600**	-0.091	-0.467*	0.344	0.271
	可氧化态	-0.184	0.513**	0.116	0.149	-0.245	0.505**	0.449*
	残渣态	0.465*	-0.193	-0.029	0.458*	-0.397	-0.325	0.244
Zn	可交换态	0.131	-0.405	-0.058	0.120	-0.058	-0.359	-0.105
	可还原态	0.270	0.591**	0.044	0.350	-0.364	0.447*	0.360
	可氧化态	0.006	0.572**	0.115	0.347	-0.426*	0.416*	0.261
	残渣态	0.123	0.161	-0.103	0.102	0.000	-0.018	0.218

**为 $p < 0.01$ 水平上的相关性,*为 $p < 0.05$ 水平上的相关性.

3.5 耕作层土壤重金属污染与潜在生态风险评价

对于农业用地来说,化肥、粪便和其他来源的外源重金属的输入量较低,重金属含量需要数十年的累积才会超过背景值水平,因此在评价土壤中重金属的环境效应时,同时考虑重金属全量和化学形态是必要的.本文选取 $C_{\text{表层}}^i$ 为除残渣态以外的3种重金属形态的含量之和^[36];以云南省土壤背景值^[15]作为参照值,按公式计算,结果如表6.

表6 土壤重金属污染与潜在生态风险指数

Table 6 Index of pollution and potential ecological risks of heavy metals in soils

统计项	C_s^i					C_d	E_r^i					RI
	Cu	Zn	Cr	Pb	Cd		Cu	Zn	Cr	Pb	Cd	
最大值	0.780	0.718	0.167	0.479	2.441	3.864	3.900	0.718	0.335	2.396	73.218	78.004
最小值	0.285	0.198	0.072	0.217	0.686	1.600	1.424	0.198	0.145	1.087	20.580	24.104
平均值	0.475	0.399	0.120	0.326	1.537	2.858	2.377	0.399	0.241	1.632	46.099	50.748

表6分析表明,从重金属平均单项污染系数来看,研究区耕作层土壤Cd呈中等污染,Zn、Cu、Cr、Pb均呈轻微污染,土壤中各个重金属的污染程度为 $Cd > Cu > Zn > Pb > Cr$,Cd对综合污染系数的贡献率达到53.8%,是该地区主要的重金属污染.有15%的样点土壤Pb处于轻微污染,有85%的样点达到了中等污染程度.虽然土壤中Zn、Cu、Cr含量较高,但由于残渣态所占比例较高,均高于70%,所以这些重金属元素污染程度普遍较低,所有样点均为轻微污染.

从重金属平均单项潜在生态风险指数来看(表6),研究区耕作层土壤Cd生态风险极强,Cd对重金属综合潜在生态风险的贡献率达到88.7%.耕作层土壤中各重金属的生态危害大小为 $Cd > Cu > Pb > Zn > Cr$.土壤Cd达到很强和极强的生态风险水平的样点百分数分别为85%和15%.由于Zn、Cu、Cr、Pb的毒性系数小于Cd,且这些重金属的残渣态含量较高,因此所有样点土壤Zn、Cu、Cr、Pb均属轻微生态风险.

综上所述,从重金属单项生态风险程度与其生物活性来看,研究区耕作层土壤中潜在生态风险水平最大的元素是Cd.这与重金属化学形态分析一致,研究区土壤中可交换态Cd含量的比例为0~21%,这种形态的Cd极易被释放,具有较大的移动性,容易被植物吸收利用,因此存在潜在的生态危害风险.另外,

本文的相关性分析表明,可氧化态和可还原态Cd与TOC、TN和TP含量均呈正相关,有的甚至达到显著水平,说明长期的肥料施用会增加可氧化态和可还原态Cd含量,然而在有机质被氧化分解或遇到淹水等还原条件^[37],土壤中的可氧化态和可还原态Cd会释放出来,成为潜在的可交换态.随着种植年限的增加土壤pH值不断降低,会增加重金属生物有效性,提高其环境危害性.斗南地区营养盐的添加增强了土壤中Cd的活性,并加剧对作物的毒害作用,因此合理施用化肥在以后的农业生产中显得尤其重要.

贾琳^[38]等对典型农业区山东禹城的农田表层土壤中重金属潜在生态风险进行评价,研究表明土壤中Hg和Cd存在较大的生态风险,而且造成土壤Cd高生态风险的主要因素是城市化进程、畜禽养殖和污灌.江西崇义县小江流域农田土壤各重金属生态风险大小为Cd>As>Cu>Zn>Cr^[39],而河南新乡市近郊农田土壤中重金属Cd也明显超标^[40].研究表明,蔬菜对Cd的富集系数最大,最容易吸收土壤中的Cd并富集在其体内^[41],从而通过食物链富集影响人体健康.因此,我国农田土壤中重金属Cd的污染较严重,应该引起极大的关注.

4 结论

(1)研究区耕作层土壤中重金属Zn、Cu、Cr和Cd元素明显累积,其中,Cu和Cd平均含量超过了土壤环境质量标准.土壤中Cu可能来源于工业废物的排放,土壤中Cd、Zn、Cr元素的积累主要来源于过量的肥料的施用.相比其他4种重金属,Cd的可交换态所占比例最高,移动性和生物毒性最强.

(2)耕作层土壤中Zn、Cu、Cr、Pb均呈轻微污染,生态风险弱;Cd呈中等污染,生态风险性极强,贡献率达到88.7%,是斗南农业地区最主要的重金属污染.

(3)土壤营养盐与重金属的相关性研究表明,研究区土壤中的有机质容易与这5种重金属结合.耕作过程中营养盐的添加易造成耕作层土壤重金属的累积,同时会增强土壤中Cd的活性,加剧Cd对作物的毒害作用.今后,对斗南蔬菜基地的环境管理应着重于严格控制肥料的施用量,另外需对周围工业园区进行管理,减少污染物的排放,以此来减少土壤中重金属的积累.

[参考文献]

- [1] Wong C S C, Wu S C, Duzgoren-Aydin N S, et al. Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145: 434-442.
- [2] 曹伟,周生路,王国梁,等. 长江三角洲典型区工业发展影响下土壤重金属空间变异特征[J]. *地理科学*, 2010, 30(2): 283-289.
- [3] Rodriguez L, Ruiz E, Alonso-Azcarate J, et al. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain[J]. *Journal of Environment Management*, 2009, 90(2): 1 106-1 116.
- [4] 韩春梅,王林山,巩宗强,等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. *生态学杂志*, 2005, 24(12): 1 499-1 502.
- [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] 祖艳群,高红武,范家友,等. 云南省呈贡县蔬菜地表层土壤Pb, Cu和Zn的小尺度空间分布特征[J]. *环境科学学报*, 2010, 29(2): 299-307.
- [7] 段永蕙,史静,张乃明,等. 设施土壤重金属污染物累积的影响因素分析[J]. *土壤*, 2008, 40(3): 469-473.
- [8] 赵筱青,李丽娇,杨红辉,等. 云南泔江流域农田土壤重金属Pb, Zn, Cd, As的地球化学特征[J]. *地球学报*, 2012, 33(3): 331-340.
- [9] 钱君龙,张连弟,乐美麟. 过硫酸盐消化法测定土壤全氮全磷[J]. *土壤*, 1990, 22(5): 258-262.
- [10] Rauret G, Rubio R, Lopez-Sanchez J F. Optimization of tessier procedure for metal solid speciation in river sediments[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1989, 36: 69-83.
- [11] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1 001.
- [12] 刘成,王兆印,何耘,等. 环渤海湾诸河口潜在生态风险评价[J]. *环境科学研究*, 2002, 15(5): 33-37.
- [13] 刘文新,奕兆坤,汤鸿霄. 乐安江沉积物中重金属污染的潜在生态风险评价[J]. *生态学报*, 1999, 19(2): 206-211.
- [14] 候千,马建华,王晓云,等. 开封市幼儿园土壤重金属生物活性及潜在生态风险[J]. *环境科学*, 2011, 32(6): 1 764-1 771.

- [15] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990:253-256.
- [16] Wang Y H, Yang H, Zhang J X, et al. Characterization of *n*-alkanes and their carbon isotopic composition in sediments from a small catchment of the Dianchi watershed[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1 346-1 352.
- [17] Zhang G S, Zhang X X, Hu X B. Runoff and soil erosion as affected by plastic mulch patterns in vegetable field at Dianchi-lake's catchment, China[J]. *Agricultural Water Management*, 2013, 122: 20-27.
- [18] 史静,张乃明. 云南设施土壤重金属分布特征及污染评价[J]. 云南农业大学学报, 2010, 25(6): 862-867.
- [19] 陈同斌,郑袁明,陈煌,等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 117-122.
- [20] Nriagu J O. Global metal pollution: poisoning the biosphere?[J]. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 1990, 32(7): 7-33.
- [21] 郁亚娟,王栋,王翔,等. 滇池湖体及其主要入湖河流沉积物中重金属生态风险的时空分布特征评价[J]. 地球与环境, 2013, 41(3): 311-318.
- [22] 段永蕙,张乃明,洪波,等. 滇池流域农田土壤氮磷流失影响因素探析[J]. 中国生态农业学报, 2005, 13(2): 116-118.
- [23] 王起超,麻壮伟. 某些市售化肥的重金属含量水平及环境风险[J]. 农村生态环境, 2004, 20(2): 62-64.
- [24] 昆明市统计局. 昆明市统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社, 2013: 1-36.
- [25] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311(1): 205-219.
- [26] Favas P J C, Pratas J, Gomes M E P, et al. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: environmental implications[J]. *Geochemical Exploration*, 2011, 111(3S1): 160-171.
- [27] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace Elements in Soils and Plants[M]. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2010: 168-175.
- [28] Lenoble V, Omanovic D, Garnier G, et al. Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly contaminated waters used for health care purpose(Srebrenica, Bosnia and Herzegovina)[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443(3): 420-428.
- [29] Singh K P, Mohan D, Singh V K, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments-a tributary of the Ganges, India[J]. *Journal of Hydrology*, 2005, 312(1/4): 14-27.
- [30] Jalali M, Khanlari Z V. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran[J]. *Geoderma*, 2008, 143(1/2): 26-40.
- [31] Yang S L, Zhou D Q, Yu H Y, et al. Distribution and speciation of metals(Cu, Zn, Cd and Pb) in agricultural and non-agricultural soils near a stream upriver from the Pearl River, China[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 177: 64-70.
- [32] 郭平. 长春市土壤重金属污染机理与防治对策研究[D]. 长春: 吉林大学环境与资源学院, 2005.
- [33] Borgese L, Federici S, Zacco A, et al. Metal fractionation in soils and assessment of environmental contamination in Vallecannonica, Italy[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(7): 5 067-5 075.
- [34] Jiao W, Ouyang W, Hao F, et al. Long-term cultivation impact on the heavy metal behavior in a reclaimed wetland, Northeast China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(3): 567-576.
- [35] 杨炜林,祖艳群,李元. 土壤重金属化学形态的空间异质性及其影响因素研究[J]. 云南农业大学学报, 2007, 22(6): 912-916.
- [36] 范文宏,张博,张融,等. 锦州湾沉积物中重金属形态特征及其潜在生态风险[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(1): 54-58.
- [37] 章海波,骆永明,赵其国,等. 香港土壤研究Ⅶ. BCR提取法研究重金属的形态及其潜在环境风险[J]. 土壤学报, 2010, 47(5): 865-871.
- [38] 贾琳,杨林生,欧阳竹,等. 典型农业区农田土壤重金属潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2 270-2 276.
- [39] 林娜娜,许秋瑾,胡小贞,等. 江西崇义县小江流域重金属污染现状评价[J]. 环境科学研究, 2014, 27(9): 1 051-1 060.
- [40] 李飞,王晓钰,汤富强. 新乡市近郊农田土壤重金属生态风险评价[J]. 河南师范大学学报:自然科学版, 2011, 39(5): 84-87.
- [41] Liu H Y, Probst A, Liao B H. Metal contamination of soils and crops affected by Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China)[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 339(1/3): 153-166.

[责任编辑:丁 蓉]