

贵阳市土壤中镉的赋存形态及其环境效应

潘自平^{1,2}, 譙文浪², 孟伟², 何邵麟², 李朝晋², 晏承志², 王芳²

(1. 贵州财经大学 资源与环境管理学院, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州省地质调查院, 贵州 贵阳 550004)

摘 要: 对贵阳市镉异常区土壤镉的化学形态进行分析和研究, 结合农作物、水体污染现状和地方病调查, 评价贵阳市土壤高背景值镉对周围环境及人体健康的影响。研究表明: 贵阳市土壤镉的赋存形态以离子交换态、铁锰氧化物结合态、残渣态为主, 弱有机结合态和碳酸盐结合态次之, 强有机结合态较低, 水溶态镉最低; 垂向剖面上, 土壤镉含量随土壤深度的增加而降低, 镉在土壤表层更为富集, 深层土壤中镉的形态分布与表层土壤类似; 土壤异常区的水体未受到镉的污染, 但稻谷、辣椒、烟草等农作物已出现镉超标现象, 且部分地区出现了因镉引起的地方病症状。贵阳市土壤镉背景值高, 且镉的生物有效性较强, 已对农作物、人畜健康造成了一定危害, 潜在威胁较大。

关键词: 贵阳市; 土壤镉污染; 镉化学形态; 环境效应

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2013)04-0737-06

镉是有毒重金属元素, 其毒性仅次于汞, 对人体和动植物均具有毒性^[1], 人体长期摄入镉将导致骨质疏松、脆化、腰痛、脊柱畸形^[2]。20 世纪 50 ~ 70 年代, 发生在日本富山县神通川流域的痛痛病就是镉中毒引起的^[3]。土壤中镉的毒性不仅与土壤镉的总量有关, 更与镉存在的化学形态相关。土壤中镉以多种形态存在, 不同形态镉的生物有效性、迁移转化能力不同, 对环境和人体健康可能造成的危害程度也不同。贵州省多目标区域地球化学调查(贵阳中心区)结果显示, 贵阳中心区表层土壤镉平均值为 0.5×10^{-6} , 是全国土壤平均值的 5.2 倍, 对贵阳市生态环境、农产品质量安全以及人体健康威胁极大^[4]。

因此, 笔者在贵州省贵阳市多目标区域地球化学调查的基础上, 选择贵阳市土壤镉异常面积大、强度高的区域作为对象, 研究土壤中镉的化学形态分布特征, 同时调查水稻、玉米等主要农作物中镉的污染现状, 以评价贵阳市土壤高背景值镉对生态环境、农作物安全及人体健康的影响。

1 研究区概况

多目标区域地球化学调查(贵阳市地区调查)显示, 贵阳市土壤镉异常区主要为开阳县花梨—龙水异常区、清镇市梨倭—齐伯异常区及花溪南部镉

高值区。

花梨—龙水镉异常区位于贵阳市北西, 主要属开阳县花梨镇与龙水乡管辖, 面积 117 km², 异常元素组合为 Pb、Zn、As、Sb、Ba、P 等。该区地貌类型多样, 以山地、丘陵、山间平坝区为主, 山间盆地和低洼处的土质肥沃, 土层深厚, 是重要的农业区, 主要种植水稻、油菜和玉米, 另有较广面积的烤烟。

梨倭—齐伯镉异常区位于贵阳市西南部, 主要属清镇市、毕节地区织金县与安顺市平坝县管辖, 面积约 219.7 km²。异常元素组合为 Cd、Hg、As、Sb、Fe、Cu、Se 等。区内地貌类型多样, 以山间平坝区、丘陵区和山地为主, 山间盆地和低洼处的土质肥沃, 土层深厚, 是重要农业区。该异常区属贵阳市郊区, 是贵阳市主要铝、煤工业基地, 农业种植以水稻、油菜、玉米为主, 另种植有较广面积的蔬菜。

花溪南部镉异常区位于贵阳市花溪南部, 主要属于花溪区、惠水县及长顺县管辖。

2 样品采集

2.1 表层土壤

根据各异常区地层构造特点, 按照垂直于主构造线方向布置横向土壤剖面线 5 条, 分别采集不同岩石地层控制的土壤样品, 采样深度为 0 ~ 20 cm, 共采集表层土壤样品 68 件。

收稿日期: 2012-06-20

基金项目: 中国地质调查局多目标区域地球化学调查项目(GZTR20080113); 1: 25 万贵阳、独山区调项目(黔国土资发 2008-114); 贵州地矿局地质科研项目(黔地矿科(2009)18 号)

2.2 深层土壤剖面

在镉含量高值点附近共布置 9 条垂向土壤剖面,用麻花钻分别采集 0 ~ 50 cm、50 ~ 100 cm、100 ~ 150 cm、150 ~ 200 cm 深度的土壤,共采集样品 36 件。

2.3 农作物样品

农作物样品的采集方法按照《区域生态地球化学评价技术要求》(试行)(DD2005-03)^[5]有关规定执行。采样点主要布置在异常区范围内的高值点附近,主要在实地采集当地大宗农作物,以水稻、油菜、玉米为主,辅以烟草等其他农作物样品。采集部位分别为成熟水稻籽实、成熟菜籽、成熟玉米籽实、成熟烟草茎叶部分。采用十字交叉对角和中心点 5 点

取样,组合成一个样品,样品质量要求大于 500 g。共采集各类农作物样品 26 件。

3 样品分析

所有样品分析均由国土资源部南京矿产资源监督检测中心承担,分析方法为:采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测定土壤及农作物样品中的镉含量;采用电位法测定土壤 pH 值;采用中国地质调查局地质调查技术标准《生态地球化学评价样品分析技术要求》(2005-03)^[6]中的方法进行土壤中镉的形态分析。

镉的形态提取步骤见表 1,将各形态提取液配成 5% 的盐酸溶液,在 ICP-MS 上测定镉。

表 1 土壤中镉的化学形态连续提取方法

化学形态	提取方法
水溶态(F1)	25 mL 蒸馏水(煮沸,冷却,pH=7),25℃下超声清洗 30 min
离子交换态(F2)	1.0 mol/L 氯化镁溶液 25 mL,25℃条件下超声提取 30 min
碳酸盐结合态(F3)	1.0 mol/L 醋酸钠溶液 25 mL,25℃条件下超声提取 1 h
腐植酸结合态(F4)	0.1 mol/L 焦磷酸钠溶液 50 mL,25℃条件下超声提取 40 min,离心分离,取上层清液加硝酸、高氯酸加热消解有机质
铁锰氧化物结合态(F5)	0.25 mol/L 盐酸羟胺溶液 50 mL,在 25℃条件下超声提取 1 h
强有机结合态(F6)	0.02 mol/L 硝酸 3 mL,过氧化氢溶液 5 mL,在 83℃恒温水浴锅中保温 1.5 h。室温条件下加 3.2 mol/L 醋酸铵—硝酸溶液 2.5 mL,在 25℃放置 10 h
残渣态(F7)	盐酸、硝酸、高氯酸混合酸(1:1:1)5 mL,氢氟酸 5 mL,于电热板上加热至白烟冒尽,用 3 mL 6.0 mol/L HCl 提取。

4 结果与讨论

4.1 土壤镉含量及 pH 值的分布特征

表 2 为表层土壤 pH 值、不同形态镉含量及全量统计,共分析了表层土壤 68 件,其中有 8 件未测

定 pH 值。可以看出,异常区的镉含量为 $(0.12 \sim 11.4) \times 10^{-6}$,平均值为 1.79×10^{-6} ,是贵阳市土壤平均值(0.5×10^{-6})的 3.6 倍,富集程度相当高,且分布极不均匀,镉异常特征明显。土壤呈中偏酸性特征。

表 2 贵阳镉异常区表层土壤 pH 值、全镉及镉的化学形态分布特征

参数	全量	pH 值	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
最小值/ 10^{-6}	0.12	5.02	0.006	0.032	0.008	0.031	0.0003	0.0075	0.015
最大值/ 10^{-6}	11.4	8.12	0.13	3.05	1.1	1.43	6.17	0.42	2.41
平均值/ 10^{-6}	1.79	6.70	0.01	0.44	0.18	0.19	0.47	0.07	0.28
标准偏差	2.40	0.87	0.02	0.57	0.24	0.26	1.00	0.08	0.38
变异系数	1.34	0.13	1.74	1.28	1.31	1.39	2.10	1.06	1.32

4.2 表层土壤镉化学形态分布特征

图 1 为贵阳市镉异常区土壤镉的形态分布饼图,可以看出,贵阳市表层土壤镉的赋存形态以离子交换态、铁锰氧化物结合态和残渣态为主,弱有机结合态和碳酸盐结合态比例较高,强有机结合态较低,而水溶态镉最低。因此,贵阳市表层土壤镉化学形态分布特征为:离子交换态 > 铁锰氧化物结合态 > 残渣态 > 弱有机结合态 > 碳酸盐结合态 > 强有机结合态 > 水溶态。

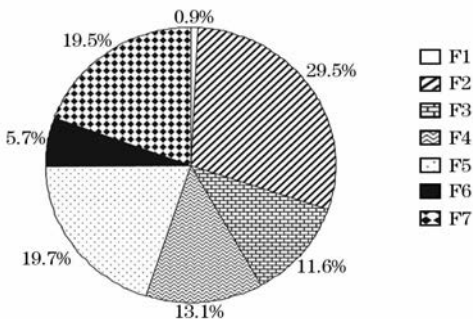


图 1 贵阳市表层土壤镉形态分布

4.3 土壤垂向剖面镉的分布特征

4.3.1 垂向剖面全镉分布特征

图 2 为研究区垂向土壤剖面上镉含量分布特

征。从图中可见,在大多数土壤剖面上,镉含量随着土壤深度的增加而逐渐降低,镉在表层土壤比深层土壤更为富集。

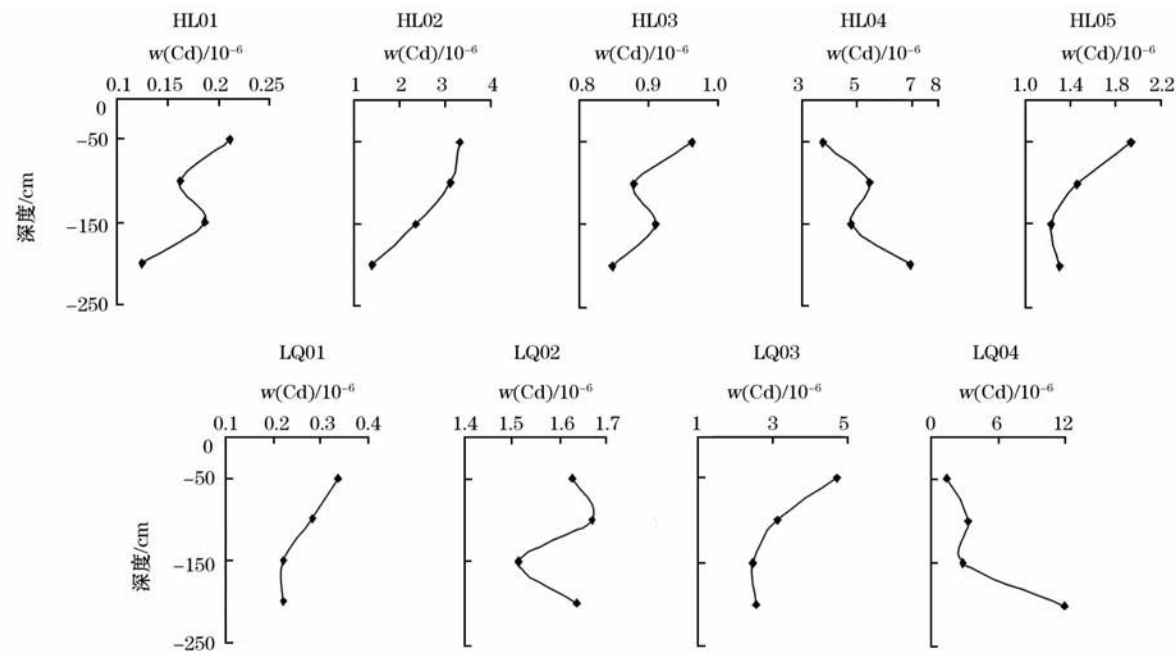


图 2 贵阳市垂向土壤剖面上镉含量分布

4.3.2 不同深度土壤镉的形态分布特征

图 3 和图 4 分别为花梨—龙水异常区和梨倭—齐伯异常区土壤中不同形态镉随土壤深度的变化。

图 3 显示,在花梨—龙水异常区深层土壤垂向剖面上,镉的化学形态分布特征为:铁锰氧化态 > 离子交换态镉 > 残渣态 > 弱有机态 > 碳酸盐结合态 > 强有机态 > 水溶态。铁锰氧化态、弱有机态和强有机态镉占全镉比例基本随土壤深度增加而增加,而离子交换态镉和碳酸盐结合态占全镉比例随土壤深度增加而降低。水溶态镉在土壤中含量极低,不同深度土壤水溶态镉所占比例均小于 0.5%,在 0 ~ 50 cm 深度土壤中所占比例最高,在 50 ~ 200 cm 土壤中水溶态镉随深度的增加而增加。碳酸盐结合态镉含量较低,在不同深度土壤中所占比例的平均值小于 10%,且随土壤深度的增加而降低。弱有机态镉含量中等,占全镉比例的平均值约为 10%,该化学形态呈中间高两头略低的特征,即表层土壤(0 ~ 50 cm)和深层土壤(150 ~ 200 cm)比中间土壤(50 ~ 150 cm)略低。残渣态镉分布特征无明显规律,在 50 ~ 100 cm 和 150 ~ 200 cm 深度土壤中所占比例较高。与杭州市和黄石沿江等地区比较^[7-8],花梨—龙水异常区残渣态镉所占比例较低。

图 4 显示,在梨倭—齐伯异常区土壤垂向剖面上,不同化学形态镉的分布特征为:残渣态 > 铁锰氧化态 > 离子交换态 > 弱有机态 > 碳酸盐结合态 > 强有机态 > 水溶态。除强有机态镉随土壤深度增加而升高外,其他化学形态镉的分布特征随土壤深度变

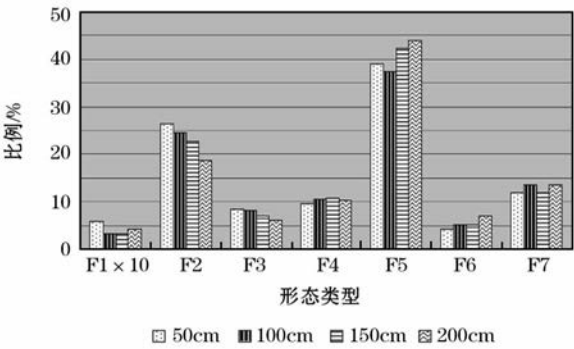


图 3 花梨—龙水异常区垂向土壤剖面镉的化学形态分布

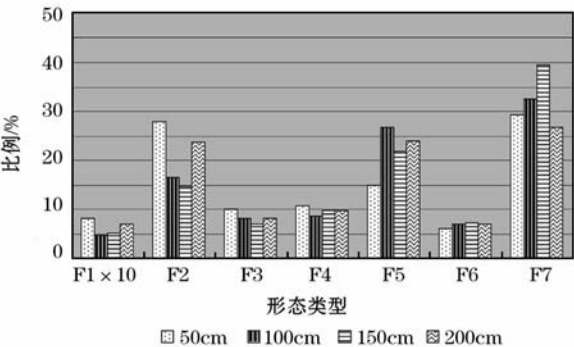


图 4 梨倭—齐伯异常区垂向土壤剖面镉的化学形态分布

化规律不明显。水溶态镉的分布特征与花梨—龙水异常区类似。该异常区残渣态镉占全镉比例为花梨—龙水异常区的 2 倍多。

4.4 土壤镉的化学形态与 pH 值的关系

pH 是土壤所有化学性质的综合反映,pH 值对土壤中镉的存在形态和转化有一定影响。使用

表 3 贵阳市土壤中镉的赋存形态所占比例与镉总量、pH 值的相关性分析

形态	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	Cd	pH
F1	1.000	0.519 **	0.055	0.434 **	-0.270 *	0.006	-0.339 **	-0.23	-0.229
F2		1.000	-0.106	0.273 *	-0.444 **	-0.059	-0.371 **	-0.231	-0.425 **
F3			1.000	0.245	0.117	0.157	-0.459 **	-0.116	0.686 **
F4				1.000	-0.092	0.195	-0.585 **	-0.260 *	0.074
F5					1.000	-0.458 **	-0.474 **	0.596 **	0.378 **
F6						1.000	0.141	-0.472 **	0.12
F7							1.000	-0.137	-0.289 *
Cd								1.000	0.042
pH									1.000

注：“*”、“**”分别表示显著性水平为 0.05 和 0.01。

从 pH 值与不同形态镉的相关系数可以看出,pH 值与碳酸盐结合态的相关性最显著(相关系数为 0.686),与离子交换态镉成较显著的负相关性(相关系数为 -0.425),与铁锰氧化态呈弱正相关性,与其他形态镉的相关性不明显。

pH 值对碳酸盐结合态分布影响最大,这主要由于土壤 pH 值的变化可以改变土壤无机碳的含量,影响碳酸盐结合态的形成和溶解,从而导致碳酸盐结合态含量与土壤 pH 值及碳酸盐含量成正比。土壤 pH 值越低,越有利于碳酸盐分解,使土壤碳酸盐含量降低,碳酸盐结合态镉含量也随之降低。pH 值对离子交换态影响较大,它们之间成弱负相关性,这主要是当土壤 pH 值大于 6 时,交换态镉与土壤胶体之间发生的是离子交换吸附,与土壤胶体带电荷多少有关,随着 pH 值的升高,土壤溶液中 H⁺ 浓度降低,因而游离的镉阳离子与带负电的土壤胶体结合增多,从而降低了土壤溶液中交换态镉的含量。

4.5 贵阳市土壤镉污染的环境效应

4.5.1 农作物调查评价

贵州省多目标区域地球化学调查(贵阳市地区)结果表明,贵阳市地区表层土壤镉含量的平均值为 0.57×10^{-6} ,为全国土壤背景值(0.097×10^{-6})的 5.9 倍,为贵州省土壤背景值(0.18×10^{-6})的 3.2 倍,接近国家土壤环境质量二级标准限值(0.6×10^{-6});三级及以上类型土壤占总面积的 31%,对城市生态环境、农作物安全和人畜健康的潜在威胁极大。

土壤中镉的毒性不仅与土壤镉的总量有关,更与镉存在的化学形态相关。由于不同形态镉具有不

同的活动性和迁移转化能力,被农作物等植物吸收和利用的程度也不一样。研究表明,一般水溶态可直接被植物吸收利用,离子交换态最易被吸收,碳酸盐结合态较易重新释放进入水相,铁锰水合氧化态当 Eh 改变时也会释放,有机部分硫化物态则不易被吸收,残渣态对生物无效。因此,农作物等植物中镉含量与土壤镉总量及其赋存的化学形态存在一定的关联性。

贵阳市镉异常区表层土壤及深层土壤镉的水溶态比例极低,但离子交换态、铁锰氧化物结合态、有机结合态及碳酸盐结合态比例均较高,特别是表层土壤中离子交换态镉比例高达 29.5%,表明贵阳市土壤镉容易被农作物吸收和利用,导致农作物中镉的积累甚至超标,对农作物安全和人畜健康危害较大。

贵阳市镉异常区表层土壤及深层土壤镉的水溶态比例极低,但离子交换态、铁锰氧化物结合态、有机结合态及碳酸盐结合态比例均较高,特别是表层土壤中离子交换态镉比例高达 29.5%,表明贵阳市土壤镉容易被农作物吸收和利用,导致农作物中镉的积累甚至超标,对农作物安全和人畜健康危害较大。

调查区玉米和稻谷样等大宗农作物中镉的分析结果列于表 4,油菜、辣椒、烤烟等次要作物中镉的分析结果列于表 5。

从表 4 可以看出,所有玉米样品中镉含量均未超过国家标准限值。11 件稻谷样品中有 5 件超过国家标准限值,超标率达 36.4%,且平均值也超过国家标准限值,其中梨倭—齐伯区 LQZ02 稻谷样品镉含量最高(0.78×10^{-6}),为国家标准限值的 3.9 倍。由此可见,贵阳市土壤中镉易被稻谷等农作物吸收而超标。

表 5 数据显示,油菜籽样品中镉含量均未超过国家标准限值;辣椒样品中镉含量为 0.2×10^{-6} ,是相应国家标准限值的 2 倍,说明辣椒已受到较严重的镉污染。烤烟样品中镉含量高达 30.8×10^{-6} ,为

表 4 贵阳市大宗农作物中镉的分析结果

玉米				稻谷			
样品编号	采样位置	$w(\text{Cd})/10^{-6}$	超标倍数	样品编号	采样位置	$w(\text{Cd})/10^{-6}$	超标倍数
HLZ01	花梨—龙水异常区	0.014	0.14	LQZ01	梨倭—齐伯异常区	0.10	0.50
HLZ04	花梨—龙水异常区	0.004	0.04	LQZ02	梨倭—齐伯异常区	0.78	3.90
HLZ05	花梨—龙水异常区	0.050	0.50	LQZ03	梨倭—齐伯异常区	0.019	0.10
HLZ06	花梨—龙水异常区	0.023	0.23	LQZ04	梨倭—齐伯异常区	0.20	1.00
HLZ08	花梨—龙水异常区	0.008	0.08	LQZ05	梨倭—齐伯异常区	0.53	2.65
HLZ09	花梨—龙水异常区	0.026	0.26	DW01	大翁林	0.073	0.37
DW05	大翁林	0.022	0.22	DW02	大翁林	0.31	1.55
MLZ01	马岭	0.019	0.19	DW04	大翁林	0.025	0.13
MLZ03	马岭	0.010	0.10	MLZ02	马岭	0.10	0.50
GPZ01	高坡场	0.022	0.22	GPZ02	高坡	0.10	0.48
GPZ03	高坡	0.016	0.16	GPZ04	高坡	0.12	0.60
	最大值	0.050	0.50		最大值	0.78	3.9
	最小值	0.004	0.04		最小值	0.019	0.1
	平均值	0.019	0.19		平均值	0.21	1.07
玉米国家标准 ^[9]				稻谷国家标准 ^[9]			
0.1				0.2			

表 5 贵阳市次要农作物样品中镉的分析结果

样品编号	采样位置	作物种类	$w(\text{Cd})/10^{-6}$	超标倍数	国家标准 ^[9] $/10^{-6}$
HLZ02	花梨—龙水异常区	油菜籽	0.07	0.36	0.2
HLZ03	花梨—龙水异常区	油菜籽	0.15	0.75	0.2
DW03	大翁林	辣椒	0.20	2.00	0.1
HLZ07	花梨—龙水	烤烟	30.80	154.00	0.2

注:烤烟国家标准参照大米标准。

相应国家标准的 154 倍,说明当地烤烟已受到极为严重的镉污染。

4.5.2 水体调查评价

本次采集梨倭—齐伯异常区泉水样品 1 件,分析结果显示,泉水样品中镉、氟等含量均未超过国家饮用水质量标准,这可能是由于土壤中镉的水溶态含量及所占比例极低,进入水体中的镉量极其有限,对周围水体污染不明显。

4.5.3 地方病调查

在梨倭—齐伯异常区的清镇市梨倭乡小红岩等地,村民膝盖、腰部疼痛现象较多,主要为中老年人,且年龄越大病情越明显,其中流长乡肛朗村一中年妇女行走困难,且头发脱落严重,可能与镉污染引起镉中毒有关。花溪南部与惠水县交界的大翁林村,当地老百姓主要以种植烤烟为生,村民出现驼背、关节疼痛等病症,特别是长期在烤烟房工作的村民病症较严重,可能与烟叶中镉含量较高有关。而花梨—龙水区未发现明显地方病症状,只是在花梨乡的陶家坪村存在玉米等农作物生长不好。

由此可见,在贵阳市土壤镉异常区,土壤受到重金属镉的污染,部分地区污染还比较严重,加之土壤镉离子交换态和碳酸盐结合态比例较高,镉的迁移性和生物有效性较强,容易进入周围水体或被农作物等植物吸收,通过食物链危害人畜健康。目前,异

常区部分稻谷、辣椒和烟草等作物已出现超标现象,并且存在疑似镉中毒症状的地方病,应引起高度重视。

5 结论

(1)贵阳市土壤镉背景值高,镉异常区的土壤镉更为富集,含量分布极不均匀,变化起伏较大,异常特征明显,土壤呈中偏酸性特征。

(2)化学形态研究结果表明,贵阳市表层土壤镉化学形态分布特征为:离子交换态>铁锰氧化物结合态>残渣态>弱有机结合态>碳酸盐结合态>强有机结合态>水溶态。

(3)大多数剖面上土壤镉含量随土壤深度增加而下降,镉在表层土壤更为富集。深层土壤中镉的形态分布与表层土壤类似,花梨—龙水异常区分布特征为:铁锰氧化态>离子交换态镉>残渣态>弱有机态>碳酸盐结合态>强有机态>水溶态,而梨倭—齐伯异常区分布特征为:残渣态>铁锰氧化态>离子交换态>弱有机态>碳酸盐结合态>强有机态>水溶态,其中残渣态镉含量为花梨—龙水异常区的 2 倍多。

(4)异常区水体未受到镉的污染,但稻谷、辣椒、烟草等农作物已出现镉超标现象,且部分地区发现了可能因镉污染引起的地方病症状。贵阳市土壤

镉的潜在威胁较大,应引起高度重视。

参考文献:

[1] 潘自平. 富镉铅锌矿床表生地球化学研究及其环境意义[D]. 北京:中国科学院研究生院,2009,7.

[2] 黄吉厚. 镉对环境和食品的污染[J]. 世界今日医学杂志, 2002,3(9):854-855.

[3] 廖国礼,吴超. 尾矿区重金属污染浓度预测模型及其应用[J]. 中南大学学报,2004,35:1009-1013.

[4] 潘自平,罗明学,李朝晋,等. 贵州省多目标区域地球化学调查(贵阳市地区)报告[R]. 贵州省地质调查院,2012,12.

[5] 中国地质调查局. DD2005-01 多目标区域地球化学调查规范(1: 250 000)[S].

[6] 中国地质调查局. DD2005-03 区域生态地球化学评价样品分析技术要求[S].

[7] 宋明义,刘军保,周涛发,等. 杭州城市土壤重金属的化学形态及环境效应[J]. 生态环境,2008,17(2):666-670.

[8] 李秀娟,靳孟贵,郝汉舟,等. 黄石沿江土壤镉的形态特征及生物可利用性[J]. 环境科学与技术,2010,33(5):25-29.

[9] 中国国家标准化管理委员会. GB2762-2005 中华人民共和国国家标准:食品中污染物限量[S].

CHEMICAL SPECIATION OF CADMIUM IN SOIL
OF GUIYANG CITY AND ITS ENVIRONMENTAL EFFECTS

PAN Zi-ping^{1,2}, QIAO Wen-lang², MENG Wei², HE Shao-lin², LI Chao-jin², YAN Cheng-zhi², WANG Fang²
(1. Department of Resources and Environment Management, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550004, China; 2. Guizhou Institute of Geological Survey, Guiyang 550004, China)

Abstract: In order to evaluate environmental effects of the chemical speciation of cadmium, the authors studied soils with high content of cadmium in Guiyang, and investigated the crop, water pollution and endermic diseases. Some conclusions have been reached: Cadmium is existent mainly in exchangeable fraction, residual phase, and Fe-Mn oxide phase, subordinately in weak organic combinational state and carbonate phase, and very lowly in water soluble phase. In vertical profile of soil, cadmium content decreases with increasing soil depth, cadmium is more concentrated in surface soil, and the distribution of chemical speciation of cadmium in deep soil is similar to that of surface soil. The water has not been polluted by cadmium in abnormal areas, and cadmium in such crops as rice, pepper and tobacco has exceed the state standard. In addition, local disease symptoms induced by cadmium has appeared in some areas. Therefore, the crops and human health are adversely affected by the high soil background values of cadmium in Guiyang, and the potential threat is serious.

Key words: Guiyang City; pollution of cadmium; chemical speciation of cadmium; environmental effects

作者简介: 潘自平(1969-),男,博士,高级工程师,毕业于中国科学院地球化学研究所,主要从事重金属污染及多目标区域地球化学调查研究。