

DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202008006

承德市富硒土壤区镉的地球化学特征及生态风险评价

杨帆^{1,2}, 王京彬¹, 王晨昇¹, 何泽新¹, 贾凤超¹, 黄行凯¹, 张晓敏³, 刘卫³, 崔晓英³

(1. 北京矿产地质研究院, 北京 100012; 2. 中国地质科学院地球物理地球化学研究所, 河北廊坊 065000;
3. 华北地质勘查局五一四地质大队, 河北承德 067000)

摘要: 硒是人体必需的生命元素, 开发富硒农产品是提升人体硒摄入的安全有效途径, 富硒土地资源是开发富硒农产品的基础。然而, 近年来全国开展的多目标地球化学调查发现, 富硒土壤中重金属元素镉通常较高, 不利于富硒土地开发利用, 因此, 研究富硒土壤区镉的地球化学特征和生态风险状况对于富硒土地开发利用具有重要的指导意义。文章对承德市富硒土壤区表层土壤中主要的重金属元素镉的地球化学特征及生态风险进行评价, 旨在为承德市富硒土地开发利用提供科学依据。采用“七步提取法”研究了表层土壤镉的形态特征。同时, 配套分析了苹果、玉米样品中的重金属元素镉的含量, 以了解其生物有效性。结果显示: 承德市富硒土壤区表层土壤镉在全区均较富集, 在新积土和中性粗骨土、水田中显著富集。研究区圈定了 4 处镉轻度污染土壤, 均在表层土壤镉的高值区。表层土壤镉形态平均含量大小顺序为: 水溶态 < 离子交换态 < 强有机结合态 < 腐殖酸结合态 < 铁锰氧化物结合态 < 碳酸盐结合态 < 残渣态, 生态风险相对较低。表层土壤镉未对苹果和玉米样品产生影响, 苹果和玉米中镉均不超标。承德市富硒土壤区表层土壤镉的生态风险较低, 暂不影响承德市富硒土地开发利用。

关键词: 重金属; 镉; 地球化学特征; 生态风险; 富硒土壤

中图分类号: P632+.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2020)06-0163-10

Geochemical characteristics and ecological risk assessment of cadmium in selenium-rich soil of Chengde City in Hebei Province

YANG Fan^{1,2}, WANG Jingbin¹, WANG Chensheng¹, HE Zexin¹, JIA Fengchao¹,

HUANG Xingkai¹, ZHANG Xiaomin³, LIU Wei³, CUI Xiaoying³

(1. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS, Langfang, Hebei 065000, China; 3. 514 Brigade of North China Geological Exploration Bureau, Chengde, Hebei 067000, China)

Abstract: Selenium is an essential bioelement for human being. It is a safe and effective way to increase the level of human selenium by selenium-enriched agricultural products. Selenium-enriched land resources are the main selenium source for selenium-enriched agricultural products. However, the multi-purpose geochemical surveys carried out nationwide in recent years have found that Cadmium, a heavy metal element, is usually relatively high in selenium-enriched soils. Therefore, the study on the geochemical characteristics and ecological risk status of Cadmium in selenium-enriched lands has an important guiding significance for the development of selenium-enriched soils. In this paper, the geochemical characteristics and ecological risks of

收稿日期: 2020-08-02; 修订日期: 2020-09-20

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20160229-01; DD20190822)

第一作者: 杨帆 (1983-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事勘查地球化学及环境地球化学相关基础理论研究和调查评价工作。

E-mail: yangfan@igge.cn

通讯作者: 王京彬 (1961-), 男, 博士, 研究员, 从事造山与金属矿床成矿作用及找矿预测研究、矿业金融及生态地质等研究工作。

E-mail: wjb@bigm.com.cn

Cadmium in the surface soil of selenium-rich soil area of Chengde city in Hebei province were evaluated, aimed at providing scientific basis for the development and utilization of selenium-rich land. The spatial distribution characteristics and environmental grades of Cadmium in topsoil were studied. The water-soluble, ion exchangeable, carbonates bound, humic acid bound, Fe-Mn oxides bound, tightly organic matter bound, residual of Cadmium were extracted step by step. At the same time, the contents of Cadmium in apple and corn were analyzed to understand their bioavailability. The results show that Cadmium is enriched in the surface soil in the selenium-rich soil area of Chengde city, and significantly enriched in the new accumulation soil, neutral coarse bone soil and paddy fields. In the study area, four piece of Cadmium lightly contaminated soils are delineated in the high value areas of Cadmium in the surface soil. The order of the average content of Cadmium in surface soil is water soluble < ion exchange < tightly organic matter bound < humic acid bound < Fe-Mn oxides bound < carbonates bound < residual fraction. The carbonates bound component is high and has potential environmental hazard. Cadmium in apple and corn is low. The ecological risk of Cadmium in surface soil in the selenium-rich soil area of Chengde city is low. The development and utilization of selenium-rich land in Chengde city is not affected by Cadmium in surface soil, temporarily.

Keywords: heavy metal; cadmium; geochemical characteristics; ecological risk; selenium-rich soil

镉是环境中的持久性污染物之一^[1],化学活性强,易进入生物体系^[2],进而可能对人类及其他生物体健康造成威胁^[3-4]。因此,镉的地球化学行为及其生态环境效应一直是包括地球化学在内的各相关学科持续关注的学术热点^[5]。而硒是动物和人体必需的微量元素。土壤硒可以通过食物链进入人体,是人类获取硒营养的重要来源,也是当前各相关学科关注的学术热点^[6]。近年来,多项报导指出通常富硒土壤中镉元素含量较高,富硒土壤区中土壤镉的潜在风险不容忽视^[7]。因此,研究富硒土壤区镉的地球化学特征及其潜在的生态风险对于富硒土壤的开发利用具有重要意义^[8]。

河北省承德市处于国家生态文明建设“五位一体”重大战略布局、京津冀协同发展和脱贫攻坚三大战略的交汇节点,处于坝上高原生态防护区和燕山—太行山生态涵养区,在中国北部崛起发展战略中具有举足轻重的作用。承德市土壤具有多种生态、社会、经济功能和潜在价值,但目前有关承德土壤中重金属元素的环境地球化学特征研究较少。孙厚云等^[9]研究了滦河流域的 351 件土壤样品中重金属的累积效应,认为农用地中土壤镉累积程度较高。刘宝林等^[10]研究认为承德市武烈河沉积物存在铜和锌污染。

承德市地处中国典型土壤低硒带^[11],但在 2018—2019 年开展的土地质量地球化学调查中发现了集中连片的富硒土壤。这些地处低硒带的富硒土壤显得异常珍贵,如何正确有效地开发利用尤为重要,因此研究该富硒土壤区中土壤镉的地球化学特征及生态风险具

有重要的现实意义^[8]。

本文研究了承德市富硒土壤区重金属元素镉的全量及形态分布特征。同时,配套分析了部分苹果和玉米样品中的重金属含量,以了解其环境地球化学特征及潜在的和现实的生态影响,服务于承德市生态文明、美丽乡村和新型城镇化建设需求,为国土空间格局优化、自然资源合理开发利用等提供支撑,推进公益性地质调查工作与地方绿色产业发展的精准对接,具有重要的现实意义和理论意义^[12]。

1 研究区概况

研究区位于承德市西南,年平均气温为 8.0℃;年均降水量为 531 mm,主要在 7—9 月;年日照时数为 2 638.8 h;海拔 500~1 200 m,为半干旱低山区。土地利用类型主要为农用地和未利用地,其次为建设用地,面积依次占研究区的 48.94%、12.62% 和 38.44%。

区内出露元古代、中生代和新生代地层。中元古代地层为长城纪团山子组白云岩、黏土岩,大红峪组灰白色石英砂岩和石英岩。中生代地层为侏罗系和白垩系。侏罗系出露髫髻山组二段气孔、杏仁状安山岩;后城组一段紫红色砾岩、砂砾岩和大三岔口灰绿色火山岩,二段砂砾岩夹含砾砂岩,三段砂砾岩夹粉砂岩;张家口组以熔结凝灰岩、晶屑凝灰岩为主,上段为砖瓦窑灰白色球粒流纹岩。白垩系出露大北沟组皮壳状、杏仁状安山岩,局部见火山角砾岩及火山集块岩;西瓜园组灰黄色砾岩、砂岩、深灰色页岩。新生代地层主要为第四系砂砾石、黏土、黄土等。区内构造以 NE 向、SN

向断裂为主,南部见 EW 向和 NW 向断裂。岩浆岩主要为侏罗纪晚世潜安山岩,白垩纪早世潜石英正长斑岩;闪长玢岩脉、花岗斑岩脉、二长岩脉、正长斑岩脉、

伟晶岩脉发育。变质岩发育,主要分布在研究区北部,以片麻岩为主,其次为角闪岩(图 1)。

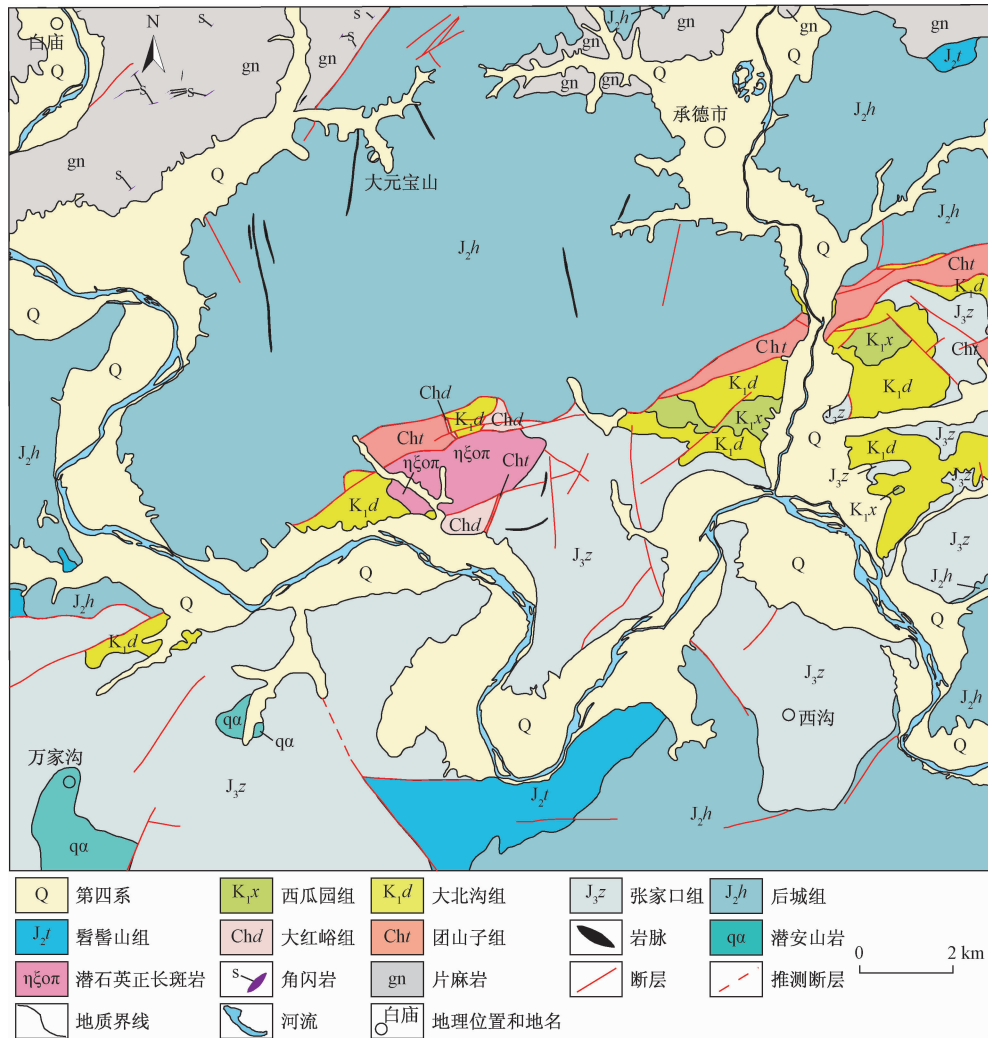


图 1 研究区地质图

Fig. 1 Geological map of the study area

2 样品采集与分析

基于小流域分区,综合考虑土地利用方式、土壤类型及样品的代表性,采集表层土壤样品(0~20 cm),采样位置以耕地、园地为主,兼顾林地等其他用地类型,研究区共采集土壤样品 1 972 件(图 2)。使用 GPS 结合奥维地图定点,采用“S”或“X”形多点采集组合样,去除碎石、杂物、植物残体后自然风干,研磨、过 10 目筛送实验室测试。同时,在研究区苹果、玉米集中分布区分别采集了 5 件苹果样品和 10 件玉米籽实样品。苹果和玉米成熟的时候,在每个采样点附近采集 3~5 个苹果或玉米组成 1 件苹果或玉米样品,每

件均大于 1 000 g,以保证样品的代表性。

土壤样品镉元素全量分析采用等离子体质谱(ICP—MS)法,严格按照《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)^[13]、《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258—2014)^[14]实施,分析过程中以 50 件为一小批,选择 4 个 GBW 标准样密码插入,与样品一起分析,计算了每一批每个标准样测定值与标准值的对数差($\Delta \lg C$)和对数标准偏差(λ),以监控分析准确度和精密度^[15]。中国地调局分析质检组对标准控制样及其它监控参数进行检查,结果表明样品分析质量符合规范要求,分析数据可靠。土壤镉形态分析采用七步提取形态成分法,提取土壤中水溶态、离子交

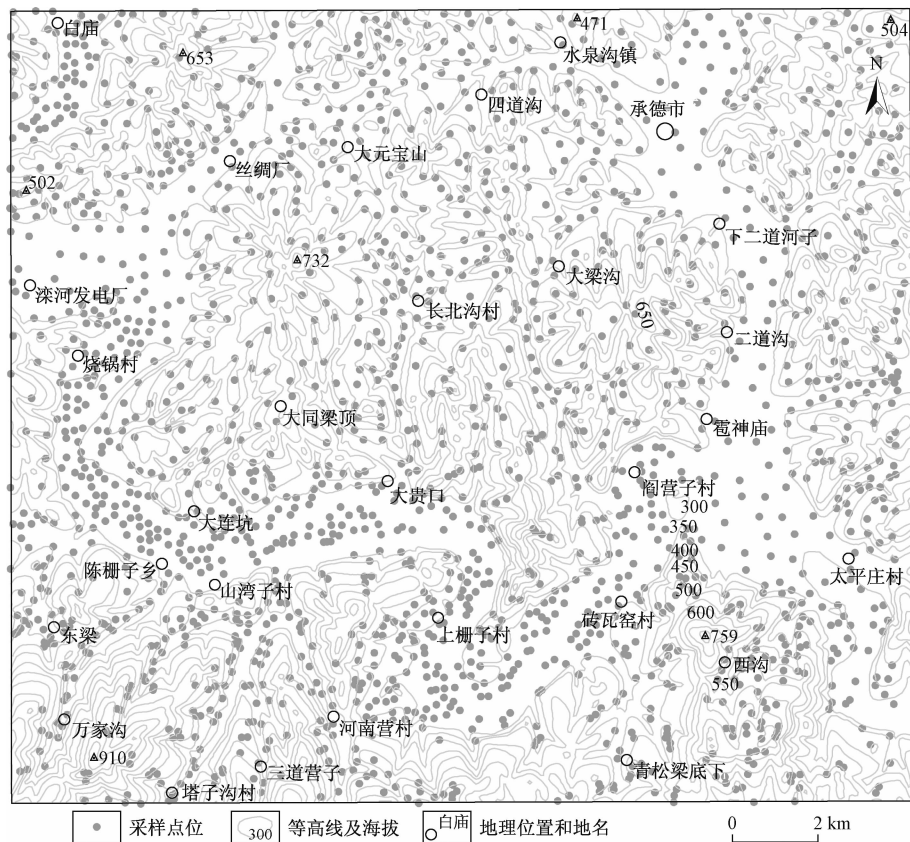


图2 土壤采样点位图

Fig.2 Sampling sites of soil samples

换态、碳酸盐态、腐殖酸态、铁锰氧化态、强有机态和残渣态等7种形式的镉元素含量,采用等离子体质谱(ICP—MS)法和原子荧光光谱法测定(AFS)^[15-17]。土壤镉形态、农作物样品分析均严格按照《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD 2005—03)^[18]实施,分析数据可靠。

3 结果与讨论

3.1 土壤镉元素的总体特征

对所有表层土壤样品全量镉的原始数据进行了正态分布检验,并采用迭代剔除法,剔除原始数据中大于

平均值 ± 3 倍标准离差的数值,直到新的数据均在其平均值 ± 3 倍标准离差范围内,并统计土壤中镉元素的地球化学参数^[15]。

结果显示:全区表层土壤镉的含量范围为0.02~0.56 mg/kg,算术平均值为0.13 mg/kg,中位数0.12 mg/kg,标准差为0.05,变异系数为41%;剔除异值后算术平均值为0.12,变异系数为31%,富集系数1.49,表明镉元素在表层土壤中相对富集(表1)。表层土壤镉含量平均值高于中国土壤A层平均含量0.097 mg/kg。对数变换后,各级含量水平的分布频率基本符合正态分布(图3)。

表1 表层土壤镉元素地球化学参数

Table1 Geochemical parameter of Cadmium in surface soil

	分类	最小值/(mg·kg ⁻¹)	最大值/(mg·kg ⁻¹)	算术平均值/(mg·kg ⁻¹)	中位数/(mg·kg ⁻¹)	标准离差	变异系数/%	富集系数
全区	原始数据	0.02	0.56	0.13	0.12	0.05	41	1.56
	剔除异值后	0.02	0.23	0.12	0.12	0.04	31	1.49

3.2 土壤镉元素的空间分布特征

采用MapGIS 67软件,投影并统计了不同地质背景 and 不同土壤类型的表层土壤镉的含量特征(表2);

采用“土地质量地球化学调查与评价数据管理与维护(应用)子系统”和ArcGIS 10.2软件,套合全国第二次土地调查图斑,编制了表层土壤镉的地球化学环境评

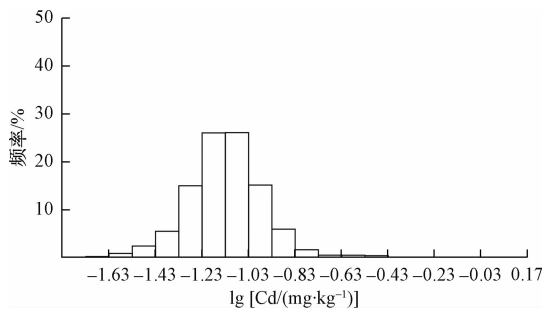


图 3 表层土壤镉含量频率分布图
Fig.3 Frequency distribution of Cadmium content in surface soil

价等级图。为了便于对比研究和简化成果表达方式,将表层土壤镉的地球化学环境评价等级与其地球化学图叠合在一起,并统计了不同用地类型的表层土壤镉的含量特征(表 3)。采用“跨平台金维地学信息处理

研究应用系统”(GeoIPAS V4.0),按照累积频率法分级编制表层土壤镉地球化学图(图 4)。

结果显示:不同地质单元土壤中,镉元素的变异系数在 25% ~ 44% 之间,显示镉元素在不同地质背景的表层土壤中分布不均匀;富集系数在 1.25 ~ 2.00 之间,均较富集。不同的土壤类型中,镉元素的变异系数均在 1% ~ 49% 之间,显示研究区表层土壤中镉元素分布不均匀;除新积土和中性粗骨土中镉元素显著富集外,其他类型的土壤中镉元素均为较富集,富集系数均在 1.25 ~ 2.00 之间,与不同地质单元土壤中镉元素的富集情况吻合(表 2)。不同的用地类型,镉元素的变异系数全部在 23% ~ 33% 之间,亦显示研究区表层土壤中镉元素分布不均匀;除了水田土壤中镉元素显著富集(富集系数 2.20)外,在其他用地类型中,富集系数间于 1.25 ~ 2.00,均为较富集(表 3)。

表 2 不同地质背景和不同土壤类型的表层土壤镉元素地球化学参数

Table 2 Geochemical parameter of Cadmium in surface soil with different geological background and agrotype								
分类		最小值/(mg·kg ⁻¹)	最大值/(mg·kg ⁻¹)	算术平均值/(mg·kg ⁻¹)	中位数/(mg·kg ⁻¹)	标准离差	变异系数/%	富集系数
地质背景	第四系	0.04	0.24	0.13	0.12	0.04	32	1.56
	西瓜园组	0.07	0.27	0.15	0.13	0.06	40	1.85
	大北沟组	0.05	0.21	0.12	0.12	0.04	30	1.55
	张家口组	0.03	0.22	0.12	0.12	0.04	29	1.47
	后城组	0.03	0.22	0.12	0.11	0.04	30	1.44
	髻髻山组	0.05	0.16	0.11	0.11	0.03	25	1.41
	大红峪组	0.06	0.18	0.12	0.13	0.05	39	1.53
	团山子组	0.02	0.20	0.12	0.11	0.05	44	1.44
	潜正长斑岩	0.05	0.22	0.13	0.13	0.05	38	1.61
	潜安山岩	0.05	0.21	0.11	0.10	0.05	42	1.39
	片麻岩	0.02	0.23	0.12	0.11	0.04	34	1.46
土壤类型	潮土	0.02	0.24	0.12	0.11	0.04	33	1.48
	褐土	0.04	0.17	0.10	0.10	0.02	24	1.24
	褐土性土	0.02	0.23	0.12	0.11	0.04	31	1.47
	淋溶褐土	0.04	0.23	0.13	0.12	0.03	27	1.58
	石灰性褐土	0.03	0.20	0.10	0.10	0.04	36	1.28
	新积土	0.16	0.16	0.16	0.16	0.01	01	2.03
	中性粗骨土	0.07	0.35	0.16	0.13	0.08	49	2.00
	棕壤	0.05	0.21	0.12	0.12	0.04	35	1.51

表 3 不同用地类型表层土壤镉元素地球化学参数

Table 3 Geochemical parameter of Cadmium in surface soil with different type of land use							
用地类型	最小值/(mg·kg ⁻¹)	最大值/(mg·kg ⁻¹)	算术平均值/(mg·kg ⁻¹)	中位数/(mg·kg ⁻¹)	标准离差	变异系数/%	富集系数
旱地	0.04	0.21	0.12	0.12	0.03	26	1.46
水浇地	0.04	0.30	0.15	0.15	0.05	33	1.90
水田	0.12	0.22	0.18	0.18	0.04	23	2.20
园地	0.03	0.18	0.11	0.11	0.03	26	1.34
林地	0.04	0.23	0.12	0.12	0.04	30	1.48
草地	0.02	0.24	0.12	0.11	0.04	33	1.48
其它	0.03	0.22	0.12	0.11	0.04	32	1.45

表层土壤镉地球化学环境评价等级根据其污染指数来划分。其污染指数 P_i 的计算公式如下:

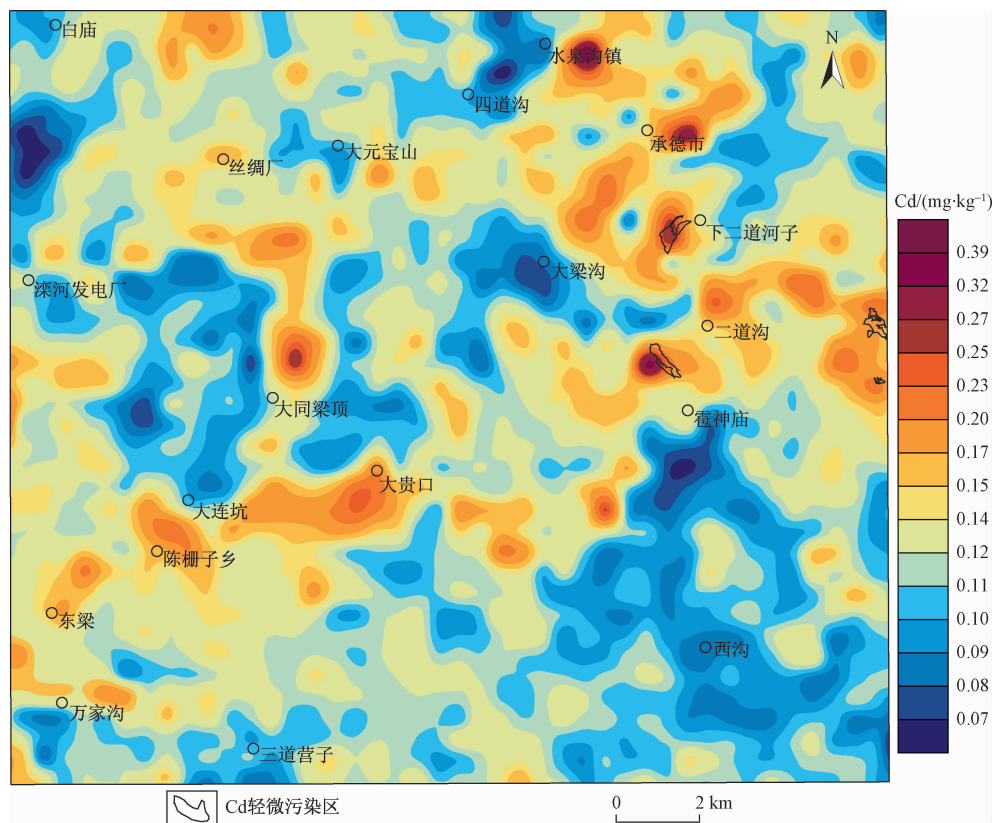


图4 表层土壤镉元素地球化学图及环境评价等级

Fig. 4 Geochemical contour map and soil environmental assessment of Cadmium in surface soil

$$P_i = C_i/S_i,$$

其中, C_i 和 S_i 分别为表层土壤镉的实测质量分数、在《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)^[19]中给出的风险筛选值,单位均为 mg/kg。

根据其污染指数 P_i 的计算值,参照《土地质量地球化学评价规范》DZ/T 0295—2016^[13]将表层土壤镉的环境地球化学等级划分为清洁、轻微污染、轻度污染、中度污染和重度污染等 5 个等级,对应的 P_i 值分别为 $P_i \leq 1$ 、 $1 < P_i \leq 2$ 、 $2 < P_i \leq 3$ 、 $3 < P_i \leq 5$ 、 $P_i > 5$ 等 5 个值域。

表层土壤镉的地球化学图(图 4)显示,表层土壤镉总体上以 NE 向展布,局部以 NW 向和 SN 向展布,与研究区构造线发育方向吻合。高值区主要分布在研究区中部与侏罗系后城组接触的南部的地层上方,沿东梁、陈栅子乡、大贵口、二道沟分布;北部主要分布在断层、岩脉周围,空间位置自大同梁顶至丝绸厂以北,下二道沟、承德和水泉沟镇一带的主要居民区及其外围。低值区主要分布在研究区 NE 向断裂带南部大部分地段,研究区北部的低值区主要是西侧大连坑至白

庙,中部大梁沟、四道沟一带,承德市东部(图 4)。

表层土壤镉地球化学环境等级结果显示,仅在研究区东侧中部发现了 4 处为轻微污染级地块,面积共计约 0.58 km²,土地利用类型均为林地,其余均为清洁区(图 4)。

对比表层土壤镉的地球化学图和环境等级评价图发现,4 处轻微污染土地均对应镉的 4 处高值区中明显的浓集中心,表明两种不同的表达方法的结果是吻合的。地球化学图中其他高值区为清洁区,低于 GB15618—2018 规定的风险筛选值。4 处轻微污染土地下覆岩石的岩性主要为砂岩、页岩、第四系,推测可能是地质背景所致。

3.3 土壤镉的形态特征

在研究区采集了 4 件样品,采用土壤形态成分(七步提取)分析方法,逐级提取了土壤镉的水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态和残渣态。其中, S1 采自城镇用地,土壤类型为褐土性土,下伏地层为第四系; S2 采自草地,土壤类型为褐土性土,下伏地层为片麻岩; S3 采自草地,土壤类型为褐土性土,下伏地层为侏罗

系后城组;S4 采样点的土壤类型为淋溶褐土,下伏地层为侏罗系张家口组。

土壤镉的形态分析结果显示:研究区表层土壤中各形态镉含量差别较大,镉土壤中各形态平均含量大小顺序为:水溶态<离子交换态<强有机结合态<腐殖酸结合态<铁锰氧化物结合态<碳酸盐结合态<残渣态。土壤水溶态镉占总镉百分比范围是 0.56%~1.10%,平均值 0.76%;离子交换态占总镉百分比范围是 1.10%~4.92%,平均值 2.96%;强有机结合态占总镉百分比范围是 1.75%~4.49%,平均值 3.46%;腐殖酸结合态占总镉百分比范围是 3.54%~19.80%,平均值 12.32%;铁锰氧化物结合态占总镉百分比范围是 9.33%~34.11%,平均值 17.02%;碳酸盐结合态占总镉百分比范围是 12.36%~24.51%,平均值 19.41%;残渣态占总镉百分比范围是 27.13%~58.39%,平均值 44.06%(图 5)。已有研究表明,镉元素的不同形态具有不同的生物活性^[12,20]。通常,水溶态是最易迁移、生物有效性较高的形态,残渣态则是不易迁移、生物有效性最低的形态,而离子交换态和碳酸盐结合态也是极易迁移、生物有效性较高的形态^[3,12,16]。研究区表层土壤镉的水溶态和离子交换态较低,显示出表层土壤镉生物有效性较低。然而,碳酸盐结合态较高,又显示出具有一定的生态风险。因为 CdCO_3 在地表氧化条件下可氧化成 CdSO_4 ,从而进入水溶液中,具有潜在的生物毒性^[3,16]。因此,研究区表层土壤镉的生态风险相对较低,但碳酸盐结合态较高,仍存在一定的风险。

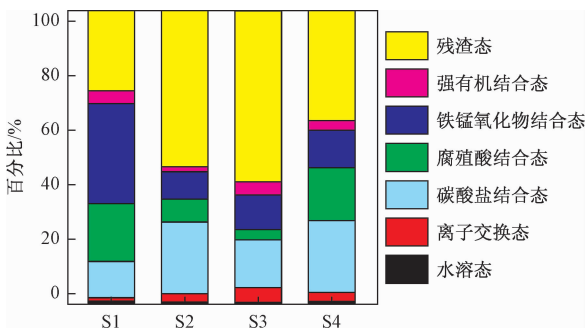


图 5 表层土壤镉元素的形态特征
Fig. 5 Variation in concentration of different fractions of Cadmium content in surface soil

前人研究表明,镉元素在土壤中的形态主要取决于进入土壤的化合物形态^[3,12]。夏增绿等认为,褐土中可溶性镉为镉源时,交换态镉较高;而以硫化镉为镉源时,有机结合态镉较高^[3]。对比可知,S1 和 S4 样品中腐殖酸结合态和强有机结合态镉较 S2 和 S3 样品中

的高;且 S1 和 S4 样品中的水溶态镉较 S2 和 S3 样品中高(图 5)。相对于采自城区的 S1 和 S4,采自草地的 S2 和 S3 相对受人类活动影响较小。因此,推测硫化镉可能是草地表层土壤主要的镉源之一;人为活动区水溶态镉稍高,可能表明人为活动增加了土壤中的可溶性镉,应给予足够的重视^[3,16]。

3.4 农作物镉含量

根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB2762—2017)^[21]规定,苹果镉含量应 $\leq 0.05 \text{ mg/kg}$,玉米镉含量应 $\leq 0.1 \text{ mg/kg}$ 。测试结果显示,采集的所有苹果和玉米中镉含量均远低于该标准限量值,不存在超标样品(表 4)。因此,研究区内土壤镉的污染程度低,未对农产品产生危害,生物有效性差^[22]。

总之,研究区表层土壤镉全量平均值高于中国土壤 A 层平均含量,表层土壤镉相对富集,富集系数 1.56;不同地质背景、不同土壤类型、不同土地利用方式情况下的统计结果相互吻合,显示出镉在表层土壤中分布都不均匀,均较富集。表层土壤镉的地球化学环境等级评价中圈定了约 0.58 km^2 的镉轻度污染土壤。轻度污染地块均分布在表层土壤镉的高值区,与镉的地区化学图一致。人为活动区水溶态镉稍高,可能表明人为活动增加了土壤中的可溶性镉,应给予足够的重视。苹果和玉米籽实未见镉超标现象,表明表层土壤镉未对苹果和玉米产生影响,生态风险低。因此,承德市富硒土地地区表层土壤中重金属镉虽然较富集,但是生物活性相对较低,生态风险低,暂时不影响富硒土地的开发和利用。

表 4 农产品中镉元素含量				
Table 4 Content of Cadmium in agricultural products				
序号	样品编号	采样位置	样品类型	含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1	NC190160017	陈栅子乡河南营村	苹果	<0.005
2	NC190160018	陈栅子乡河南营村	苹果	<0.005
3	NC190160019	陈栅子乡河南营村	苹果	<0.005
4	NC190160020	陈栅子乡河南营村	苹果	<0.005
5	NC190160016	陈栅子乡河南营村	苹果	<0.005
6	NC190150030	冯营子镇青松岭梁底下	玉米籽实	<0.005
7	NC190150027	陈栅子乡塔子沟村	玉米籽实	<0.005
8	NC190150029	冯营子镇砖瓦窑村	玉米籽实	<0.005
9	NC190150032	大石庙镇太平庄村	玉米籽实	0.007
10	NC190150028	冯营子镇上栅子村	玉米籽实	<0.005
11	NC190150023	陈栅子乡山湾子村	玉米籽实	<0.005
12	NC190150026	偏桥子镇大贵口村	玉米籽实	<0.005
13	NC190150031	冯营子镇同营子村	玉米籽实	<0.005
14	NC190150024	西地满族乡烧锅村	玉米籽实	<0.005
15	NC190150025	偏桥子镇长北沟村	玉米籽实	<0.005

需要说明的是,镉的不同结合态形式受土壤中有机质、氧化物、碳酸盐以及黏土含量等影响^[23]。因而土壤类型^[24]、土地利用方式^[25]、土壤的物理化学性质^[26]等不同,镉存在的形态不同,其中土壤的物理化学性质对镉的迁移转化具有重要影响^[27]。镉在土壤中存在的形态及形态转化受土壤理化性质的制约,当赋存介质环境发生变化时,以有效态存在的部分还能释放出来,形成二次污染^[26]。因此,镉元素在土壤中的赋存形态不是一成不变的,其生物有效性和生态风险也随之变化,建议加强保护研究区内的农用地地块,特别是耕地、园地、林地,开发富硒农产品,提升土地利用价值,并长期监控为宜^[28]。

4 结论

(1)承德市富硒土壤区表层土壤镉在全区均较富集,在新积土和中性粗骨土、水田中显著富集。研究区圈定的4处镉轻度污染土壤均在表层土壤镉的高值区,与表层土壤镉地球化学分布特征吻合,下覆岩石的岩性主要为砂岩、页岩、第四系,推测可能是地质背景所致。

(2)表层土壤镉各形态平均含量顺序为:水溶态<离子交换态<强有机结合态<腐殖酸结合态<铁锰氧化物结合态<碳酸盐结合态<残渣态,表明表层土壤镉总体的生态风险相对较低;但碳酸盐结合态分量较高,具有潜在的环境危害。

(3)研究区所采集的苹果和玉米中镉含量均远低于国标(GB2762—2017)限量值,表明表层土壤镉未对上述农产品产生影响,表层土壤镉的生物有效性差、生态风险低,暂不影响承德市富硒土地开发利用。建议在开发富硒农产品,提升土地利用价值的同时,长期监控该区的土地质量状况。

参考文献 (References):

- [1] REZAPOUR S, ATASHPAZ B, MOGHADDAM S S, et al. Cadmium accumulation, translocation factor, and health risk potential in a wastewater-irrigated soil-wheat (*Triticum aestivum* L.) system [J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 579–587.
- [2] SOHAIL M I, ZIA UR REHMAN M, RIZWAN M, et al. Efficiency of various silicon rich amendments on growth and cadmium accumulation in field grown cereals and health risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125481>.
- [3] 夏增禄,孟维奇,穆从如,等. 北京东郊土壤中某些重金属的含量、形态、相互关系及其在环境质量评价中的意义[J]. *环境科学学报*, 1983, 3(2): 132–140. [XIA Z L, MENG W Q, MU C R, et al. Content, state and correlation of some of the heavy metals in soils of east suburb of Beijing and its significance in environmental quality assessment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1983, 3(2): 132–140. (in Chinese)]
- [4] MAHABADI H M, RAMROUDI M, ASGHARIPOUR M R, et al. Assessment of heavy metals contamination and the risk of target hazard quotient in some vegetables in Isfahan[J]. *Pollution*, 2020, 6(1): 69–78.
- [5] EGHBAL N, NASRABADI T, KARBASSI A R, et al. Evaluating the potential of plants (leaves) in removal of toxic metals from urban soils (Case study of a district in Tehran city) [J]. *Pollution*, 2019, 5(2): 387–394.
- [6] RAYMAN M P. The importance of selenium to human health[J]. *Lancet*, 2000, 356: 233–241.
- [7] 唐启琳,刘秀明,刘方,等. 贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价[J]. *环境科学*, 2019, 40(10): 4628–4636. [TANG Q L, LIU X M, LIU F, et al. Cd accumulation and risk assessment for arable soils in the karst region of Northern Luodian, Guizhou [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10): 4628–4636. (in Chinese)]
- [8] 王茜,张光辉,田言亮,等. 农田表层土壤中重金属潜在生态风险效应研究[J]. *水文地质工程地质*, 2017, 44(4): 165–172. [WANG Q, ZHANG G H, TIAN Y L, et al. Research on the potential ecological risk of farmland top-soil of heavy metals [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2017, 44(4): 165–172. (in Chinese)]
- [9] 孙厚云,卫晓锋,甘凤伟,等. 承德市滦河流域土壤重金属地球化学基线厘定及其累积特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(8): 3753–3763. [SUN H Y, WEI X F, GAN F W, et al. Determination of heavy metal geochemical baseline values and its accumulation in soils of the Luanhe River Basin, Chengde[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(8): 3753–3763. (in Chinese)]
- [10] 刘宝林,唐艳茹,丛大利,等. 承德市武烈河表层沉积物中重金属污染研究[J]. *长春师范学院学报(自然科学版)*, 2009, 28(6): 48–50. [LIU B L,

- TANG Y R, CONG D L, et al. Research on heavy metal pollution in the surface sediments of Wulie river, Chengde City [J]. Journal of Changchun Normal University(Natural Science), 2009, 28(6): 48-50. (in Chinese)]
- [11] WANG Z J, GAO Y X. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments [J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(11): 1345-1351.
- [12] 杨帆, 郝志红, 张舜尧, 等. 长江武汉段冲积土壤中重金属的环境地球化学特征[J]. 地质学报, 2016, 90(8): 1955-1964. [YANG F, HAO Z H, ZHANG S Y, et al. Environment geochemistry of heavy metals in the alluvial soils of Yangtze River in Wuhan City [J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(8): 1955-1964. (in Chinese)]
- [13] 中华人民共和国国土资源部. 土地质量地球化学评价规范: DZ/T 0295—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 5-29. [Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Specification of land quality geochemical assessment: DZ/T 0295—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 5-29. (in Chinese)]
- [14] 中华人民共和国国土资源部. 多目标区域地球化学调查规范(1:250 000): DZ/T 0258—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014: 15-22. [Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Specification of multi-purpose regional geochemical survey(1:250 000): DZ/T 0258—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014: 15-22. (in Chinese)]
- [15] YANG F, XIE S Y, CARRANZA E J M, et al. Vertical distribution of major ore-forming elements and the speciation in the semiarid system above the concealed Baiyinnuoer Pb-Zn deposit in inner Mongolia, China [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2019, 19: 46-57.
- [16] 郝汉舟, 靳孟贵, 李瑞敏, 等. 耕地土壤铜、镉、锌形态及生物有效性研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(1): 92-96. [HAO H Z, JIN M G, LI R M, et al. Fractionations and bioavailability of Cu, Cd and Zn in cultivated land[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(1): 92-96. (in Chinese)]
- [17] 杨帆, 郝志红, 张素荣, 等. 土壤铁锰氧化物结合态元素提取技术在内蒙古新巴尔虎右旗头道井铜金矿地球化学勘查中的应用试验[J]. 物探与化探, 2019, 43(4): 692-701. [YANG F, HAO Z H, ZHANG S R, et al. A geochemical ore-prospecting experiment by extracting Fe-Mn oxides bound in soil samples in the Toudaojing Cu-Au deposit in Xin Barag Right Banner, Inner Mongolia[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2019, 43(4): 692-701. (in Chinese)]
- [18] 中国地质调查局. 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行): DD 2005—03[S]. 北京: 中国地质调查局, 2005: 5-19. [China Geological Survey. Technical requirements for sample analysis for ecological geochemical assessment (Trial): DD 2005—03[S]. Beijing: China Geological Survey, 2005: 5-19. (in Chinese)]
- [19] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1-4. [Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018: 1-4. (in Chinese)]
- [20] 邢洪连, 郭华明, 王轶, 等. 河北保定市安新一清苑县土壤重金属形态分布及风险评估[J]. 水文地质工程地质, 2016, 43(2): 140-146. [XING H L, GUO H M, WANG Y, et al. Fraction distribution and risk assessment of soil heavy metals in Anxin—Qingyuan County in Baoding of Hebei [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2016, 43(2): 140-146. (in Chinese)]
- [21] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 1-17. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, National Medical Products Administration. National Food Safety Standard, Contaminant limits in food: GB2762—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017: 1-17. (in Chinese)]
- [22] DIACONU M, PAVEL V, HLIHOR R M, et al. Characterization of heavy metal toxicity in some plants and microorganisms-A preliminary approach for environmental bioremediation [J]. New Biotechnology, 2020, 56: 130-139.
- [23] LIU X Y, SHI H D, BAI Z K, et al. Heavy metal concentrations of soils near the large opencast coal mine pits in China [J]. Chemosphere, 2019, 244: 125360. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere>.

- 2019.125360.
- [24] JADOON S, MUHAMMAD S, HILAL Z, et al. Spatial distribution of potentially toxic elements in urban soils of Abbottabad City, (N Pakistan): evaluation for potential risk [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 153: 104489. <https://doi.org/11.1016/j.microc.2019.104489>.
- [25] KHODRANI N E, OMRANIA S, ZOUAHRI A, et al. Spatial distribution and mapping of heavy metals in agricultural soils of the Sfafa region (Gharb, Morocco) [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 13: 832-840.
- [26] ASHAYERI N Y, KESHAVARZI B. Geochemical characteristics, partitioning, quantitative source apportionment, and ecological and health risk of heavy metals in sediments and water: a case study in Shadegan Wetland, Iran [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149: 110495. <https://doi.org/11.1016/j.marpolbul.2019.110495>.
- [27] YANG M Y, ZHANG H, NI J Z, et al. Effect of cadmium on pyrene biodegradation in solution and soil using free and immobilized *Escherichia* sp. on biochar [J]. *Applied Soil Ecology*, 2020, 150: 103472. <https://doi.org/11.1016/j.apsoil.2019.103472>.
- [28] LI R, TANG X Q, GUO W J, et al. Spatiotemporal distribution dynamics of heavy metals in water, sediment, and zoobenthos in mainstream sections of the middle and lower Changjiang River [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 714: 136779. <https://doi.org/11.1016/j.scitotenv.2021.136779>.