

王柳茜,余 丹,王冬艳,等. 吉林省黑土区土壤重金属元素的生物有效性转化效率特征及相互关系[J]. 江苏农业科学,2017,45(8):274-278.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.08.073

吉林省黑土区土壤重金属元素的生物有效性转化效率特征及相互关系

王柳茜,余 丹,王冬艳,李文博

(吉林大学地球科学学院,吉林长春 130061)

摘要:在吉林省黑土区系统野外调查、土壤样品采集和测试分析的基础上,以土壤重金属有效系数为重金属生物有效性转化效率的评价指标,采用主成分分析法(PCA)对研究区土壤中元素生物有效性的转化效率特征及相关性进行研究。结果表明,研究区农田生态系统中,土壤重金属镉(Cd)、铬(Cr)、锌(Zn)、镍(Ni)等元素的转化效率之间存在极显著正相关关系,土壤重金属各元素有效态转化效率的空间变化趋势基本一致;研究区土壤中磷(P)与Cr、Cd、Zn、Ni元素转化效率指标间呈极显著正相关,其转化程度与重金属元素的转化程度基本一致;研究区钙(Ca)与Cr、Zn、Ni元素转化效率间呈极显著负相关,与Cd呈显著负相关,其转化程度与部分重金属元素的转化程度呈相反趋势。

关键词:吉林省;黑土区;土壤重金属;生物有效性;转化效率;相互作用

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)08-0274-05

粮食安全是我国目前耕地利用中的重要问题,不仅是数量安全,质量安全也不容忽视。土壤重金属污染具有毒性强、残留时间长、难以彻底清除等特点^[1],在破坏土壤环境的同时间接影响土壤肥力,是耕地数量减少、耕地质量下降的主要原因之一^[2],威胁着粮食产量和质量安全。现有的土壤污染

评价方法及相关标准是以土壤中重金属全量为依据的,有研究表明,土壤中理化性质活泼、能为植物迅速吸收与同化,并对环境产生危害的主要是重金属有效态^[3-4],其直接威胁土壤的生态环境安全,影响作物生长,同时通过食物链循环间接危害人体健康。因此,土壤重金属有效态含量及其转化效率成为评价重金属生物有效性的主要参数指标,研究土壤重金属的生物有效性成为重金属污染研究的趋势。

影响土壤重金属有效态转化的因素很多,元素之间的交互作用是其中之一^[5-6]。目前,对元素交互作用的研究主要通过盆栽植物模拟试验,利用土壤元素全量和植物体的元素积累量变化来判断元素间是否存在交互^[7-8],这一程度上

收稿日期:2016-11-28

基金项目:吉林省自然科学基金(编号:201115042)。

作者简介:王柳茜(1991—),女,硕士研究生,主要从事土地资源的评价。E-mail:wanglq_22@163.com。

通信作者:余 丹,博士研究生,主要从事土地资源的评价与规划等。

E-mail:yudan@jlu.edu.cn。

[27] Hayat S, Hayat Q, Alyemeni M N, et al. Cumulative effects of proline and salicylic acid on the cadmium-induced changes in *Cicer arietinum* L. [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2014, 23(2): 330-340.

[28] Kuznetsov V V, Shevyakova N I. Stress responses of tobacco cells to high temperature and salinity proline accumulation and phosphorylation of polypeptides [J]. Physiologia Plantarum, 1997, 100(2): 320-326.

[29] Whiting S N, Leake J R, McGrath S P, et al. Positive responses to Zn and Cd by roots of the Zn and Cd hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* [J]. New Phytologist, 2000, 145(2): 199-210.

[30] Zelinová V, Alemayehu A, Bočová B, et al. Primary stress response induced by different elements is mediated through auxin signalling in barley root tip [J]. Acta Physiologiae Plantarum, 2014, 36(11): 2935-2946.

[31] Sun Y, Zhou Q, Xu Y, et al. Phytoremediation for co-contaminated soils of benzo[a]pyrene (B[a]P) and heavy metals using ornamental plant *Tagetes patula* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 2075-2082.

[32] Sun Y B, Zhou Q X, Liu W T, et al. Joint effects of arsenic and cadmium on plant growth and metal bioaccumulation: a potential

Cd-hyperaccumulator and As-excluder *Bidens pilosa* L. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1/2/3): 1023-1028.

[33] Yu Z G, Zhou Q X. Growth responses and cadmium accumulation of *Mirabilis jalapa* L. under interaction between cadmium and phosphorus [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/3): 38-43.

[34] Bluskov S, Arocena J M, Omotoso O O, et al. Uptake, distribution, and speciation of chromium in *Brassica juncea* [J]. International Journal of Phytoremediation, 2005, 7(2): 153-165.

[35] Lux A, Sottníková A, Opatrná J, et al. Differences in structure of adventitious roots in *Salix* clones with contrasting characteristics of cadmium accumulation and sensitivity [J]. Physiologia Plantarum, 2004, 120(4): 537-545.

[36] Boominathan R, Doran P M. Cadmium tolerance and antioxidative defenses in hairy roots of the cadmium hyperaccumulator, *Thlaspi caerulescens* [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2003, 83(2): 158-167.

[37] Baker A J M, Reeves R D, Hajar A S M. Heavy-metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J- and -C- Presl (Brassicaceae) [J]. New Phytologist, 1994, 127(1): 61-68.

可揭示元素间的作用规律,对自然生态系统中重金属元素,尤其是其生物有效性间交互作用规律的认识、土地科学利用、土壤重金属污染防治、粮食品质安全保证更具有实际意义。本研究在吉林省中部黑土区进行系统野外调查、土壤样品采集和测试分析的基础上,从土壤地球化学角度出发,以土壤重金属有效系数(土壤中元素有效态含量与元素全量的比值)为重金属生物有效性转化效率的评价指标,采用主成分分析法(PCA),选择铬(Cr)、镉(Cd)、铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)、砷(As)为重金属元素组,磷(P)、钾(K)、钙(Ca)、镁(Mg)、铁(Fe)、硼(B)为营养元素组,分析重金属元素之间、营养元素与重金属元素间生物有效性的转化效率特征与相互关系,为科学认识土壤重金属污染、合理利用土地、保证粮食质量安全提供元素地球化学证据。

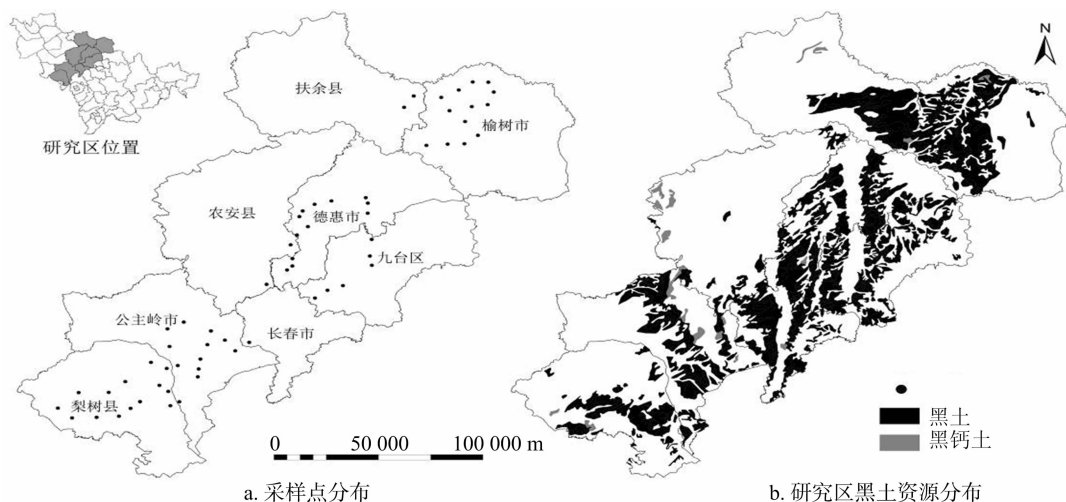


图1 土壤样品采样点及吉林中部黑土、黑钙土分布情况

1.2 测量内容和方法

采用酸碱法测定土壤 pH 值,并根据不同的土壤 pH 值,依据林业土壤测试标准 LY/T 1260—1999《森林土壤有效铜的测定》、LY/T 1261—1999《森林土壤有效锌的测定》、LY/T 1262—1999《森林土壤有效铁的测定》采取相应的浸提方法。碱性土壤中, P 用 0.5 mol/L NaHCO_3 溶液提取; K、Ca、Mg 用 1.0 mol/L NH_4Ac 溶液提取; B 用沸水提取; As、Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Zn 用 0.005 mol/L DTPA - 0.01 mol/L CaCl_2 - 0.1 mol/L TEA 溶液提取。酸性土壤中, P 用 0.03 mol/L NH_4F - 0.25 mol/L HCl 溶液提取; K、Ca、Mg 用 1.0 mol/L NH_4Ac 溶液提取; B 用沸水提取; As、Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Zn 用 0.1 mol/L HCl 溶液提取。As 含量采用氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定; P、K、Ca、Mg、Fe、B 含量采用等离子体光谱法(ICP-OES)测定; Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 含量采用等离子体质谱法(ICP-MS)测定。

1.3 研究方法

采用主成分分析法^[10]、相关分析法分析吉林省黑土区土壤重金属元素的生物有效性转化效率特征及相互关系。

2 结果与分析

2.1 土壤元素的转化效率

为研究各元素间转化效率的相互变化规律,将土壤中元

1 材料与方法

1.1 样品采集

研究区位于吉林中部玉米产区,包括梨树县-公主岭市(东辽河流域)、九台区-德惠市(松花江流域)、榆树市-扶余县(松花江流域)3个工作区,土壤类型主要以黑土、黑钙土等为主(图1)。采样地块选择具代表性土壤类型的农田,刮去地表杂物,取距地表 0~30 cm 的土壤;每采样地块随机选择 4~6 个点,取等量耕作层土壤混合,“四分法”混匀,封存。梨树县-公主岭市工作区、九台区-德惠市工作区、榆树市-扶余县工作区分别采集 27、20、15 份土壤样品,共计采集 62 份样品。采样时间为 2016 年 5 月。

素有效态含量与元素全量(表1)的比值即生物可利用性系数 $K^{[11]}$ 作为土壤元素有效系数,即土壤转化效率指标。试验数据经 $K-S$ 检验,剔除异常值,由表2可见,研究区 Ca、Cd 的有效系数均值相对较高,分别为 43.99%、34.42%,As、Cr、Fe 的有效系数均值较低,分别为 0.19%、0.53%、0.40%,其他元素有效系数均值分布在 1%~10%之间;K、Mg 的有效系数变异系数小于 20%,呈弱变异,其有效性在研究区内变化不大,Cd、Cu、Ca、B 的有效系数变异系数在 20%~50%之间,呈中等变异,As、Cr、Ni、Zn、P、Fe 的有效系数变异系数大于 50%,呈强变异,其有效系数在研究区内的变化较大。

2.2 土壤元素的生物有效性主成分分析

由表3可见,在研究区由初始特征值选取 4 个主成分,这 4 个主成分对各种元素指标的解释方差贡献率分别为 41.53%、19.63%、11.37%、8.83%,累积贡献率达到 81.35%。利用最大方差法对初始主成分矩阵进行因子旋转,由表4可见,元素 Cr、Cd、Zn、Ni、P、Ca 受 4 种主成分因素的影响程度较为相近。因此,选择 Cd、Cr、Ni、Zn、P、Ca 进行相关分析。由表5可见,Cd、Cr、Ni、Zn 等 4 种重金属元素有效系数间呈极显著正相关;P 有效系数与重金属元素 Cd、Cr、Ni、Zn 的有效系数呈极显著正相关,Ca 有效系数与 Cr、Zn、Ni 有效系数呈极显著负相关,与 Cd 呈显著负相关。为呈现 Cd、Cr、Ni、Zn、P、Ca 这 6 种土壤元素生物有效性在空间上的变异

表 1 土壤元素全量、有效态含量及 pH 值

元素	全量				有效态含量			
	极小值 (mg/kg)	极大值 (mg/kg)	均值 (mg/kg)	变异系数 (%)	极小值 (mg/kg)	极大值 (mg/kg)	均值 (mg/kg)	变异系数 (%)
As	5.1	17.8	10.6	20.89	0.003	0.07	0.02	70.34
Cd	0.08	0.2	0.1	18.33	0.01	0.19	0.05	68.80
Cr	24.1	74.8	55.8	16.28	0.02	0.54	0.29	52.13
Cu	8.3	29.1	21.4	14.43	0.54	3.34	1.60	35.09
Ni	10.2	36.3	26.8	18.18	0.33	5.52	2.43	55.53
Zn	23.4	89.2	57.5	15.00	0.61	5.77	2.33	49.10
P	284.0	994.0	483.0	21.65	2.1	104.5	20.7	84.37
K	17 517.0	23 216.0	20 299.0	6.24	304.0	693.0	461.0	17.99
Fe	18 727.0	39 250.0	28 998.0	12.90	27.2	212.3	112.6	47.60
Ca	7 869.0	26 450.0	11 144.0	32.49	2 057.0	17 967.0	5 163.0	75.25
Mg	3 263.0	9 262.0	6 847.0	14.19	321.0	1 085.0	653.0	21.60
B	23.1	56.4	40.2	13.61	0.2	0.9	0.5	27.32
pH 值	5.28	8.10	6.74	11.10				

表 2 土壤元素的有效系数

元素	有效系数(%)			
	均值	极小值	极大值	变异系数
As	0.19	0.04	0.99	91.81
Cd	34.42	10.95	78.81	48.13
Cr	0.53	0.03	1.35	58.04
Cu	7.37	2.37	14.57	31.88
Ni	9.09	1.23	18.93	55.27
Zn	3.94	1.04	11.27	53.28
P	4.29	0.48	19.14	79.70
K	2.28	1.51	3.56	19.09
Fe	0.40	0.09	0.90	51.20
Ca	43.99	21.94	86.23	39.42
Mg	9.56	5.13	12.36	16.70
B	1.27	0.46	2.32	29.44

表 3 土壤元素生物有效性主成分分析

成分	初始特征值			提取特征值		
	特征值	解释方差 (%)	累积 (%)	特征值	解释方差 (%)	累积 (%)
1	4.98	41.53	41.53	4.98	41.53	41.53
2	2.36	19.63	61.16	2.36	19.63	61.16
3	1.36	11.37	72.53	1.36	11.37	72.53
4	1.06	8.83	81.35	1.06	8.83	81.35
5	0.67	5.56	86.91			
6	0.47	3.88	90.79			
7	0.39	3.22	94.01			
8	0.29	2.42	96.44			
9	0.16	1.34	97.78			
10	0.14	1.18	98.96			
11	0.07	0.57	99.53			
12	0.06	0.47	100.00			

表 4 土壤元素有效系数的主成分矩阵

元素	载荷值				旋转载荷值			
	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
As	0.659	0.455	-0.163	-0.177	0.257	0.779	0.149	0.055
Cd	0.708	-0.032	0.625	0.107	0.855	0.132	-0.085	0.388
Cr	0.826	-0.37	-0.164	-0.189	0.662	0.241	0.592	-0.187
Cu	0.443	0.396	0.178	0.706	0.138	0.280	0.105	0.880
Ni	0.711	-0.468	0.432	-0.162	0.950	-0.067	0.169	-0.043
Zn	0.953	0.013	0.127	-0.02	0.753	0.468	0.32	0.189
P	0.767	0.381	0.088	-0.015	0.470	0.662	0.101	0.266
K	-0.087	-0.776	0.002	0.382	0.128	-0.743	0.426	0.079
Fe	0.569	0.168	-0.679	0.165	-0.075	0.565	0.711	0.103
Ca	-0.675	0.502	0.274	0.309	-0.561	-0.128	-0.627	0.394
Mg	0.397	-0.532	-0.349	0.431	0.178	-0.224	0.795	0.183
B	0.474	0.569	-0.137	0.014	0.061	0.711	0.055	0.235

规律,采用自然断点法将各元素有效系数划分为 5 级,得到土壤元素有效系数在研究区的空间分布变异规律,由图 2 可见,梨树县-公主岭市、榆树市-扶余县 2 个工作区土壤重金属 Cd、Cr、Ni、Zn 的转化效率相对较高,而九台区-德惠市的转化效率较低;梨树县-公主岭市、榆树市-扶余县工作区 P 的有效系数相对较高,而九台区-德惠市的有效系数相对较低;梨树县-公主岭市、榆树市-扶余县工作区 Ca 的有效系数相

对较低,而九台区-德惠市的有效系数相对较高,Ca 与 4 种重金属元素的有效性变化呈明显相反趋势。

3 结论与讨论

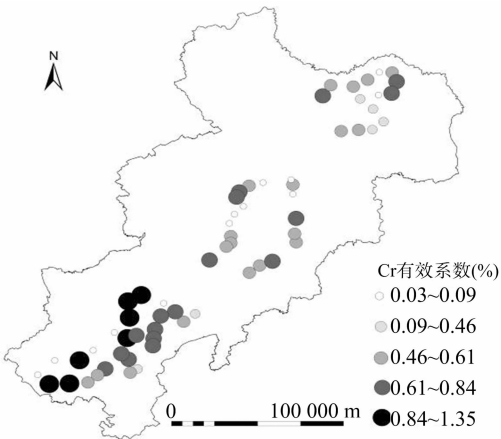
3.1 土壤重金属元素间转化效率的关系

试验表明,土壤重金属元素 Cr、Cd、Zn、Ni 的全量值在研究区内变化不大,有效态含量多呈强变异性,其有效系数间呈

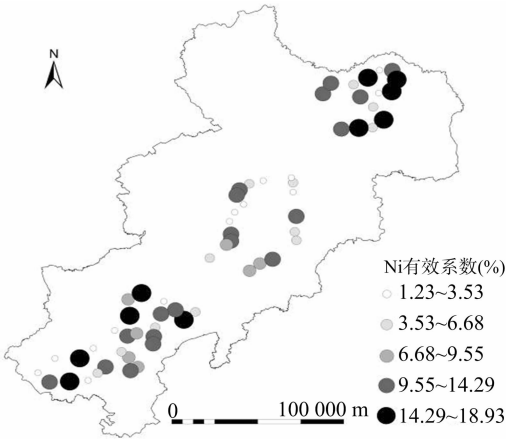
表 5 土壤元素有效系数的 Pearson 相关系数

元素	Pearson 相关系数					
	Cr	Cd	Zn	Ni	P	Ca
Cr	1.000	0.485 **	0.790 **	0.693 **	0.401 **	-0.802 **
Cd		1.000	0.724 **	0.754 **	0.515 **	-0.294 *
Zn			1.000	0.705 **	0.724 **	-0.571 **
Ni				1.000	0.401 **	-0.647 **

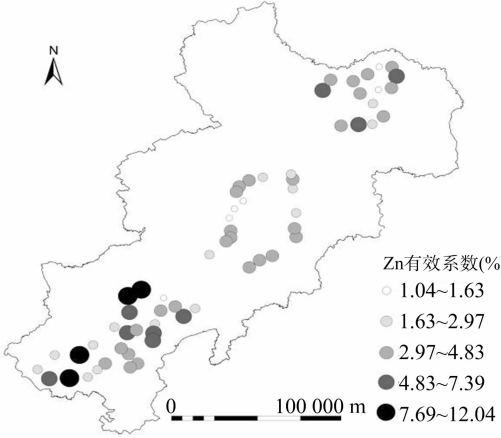
注：*、** 表示相互间存在显著 ($P<0.05$)、极显著 ($P<0.01$) 相关性。



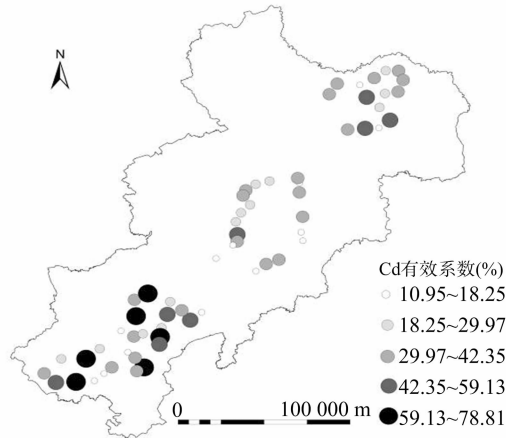
a. Cr 有效系数



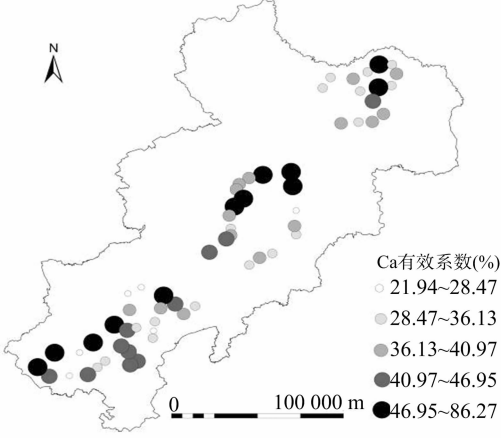
b. Ni 有效系数



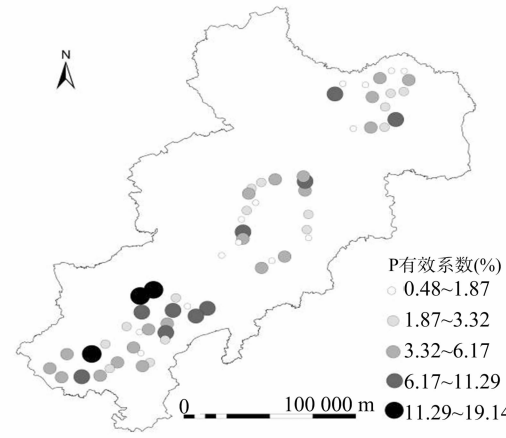
c. Zn 有效系数



d. Cd 有效系数



e. Ca 有效系数



f. P 有效系数

图2 研究区土壤元素有效系数强弱分布变化

极显著正相关;梨树县-公主岭市、榆树市-扶余县 2 个工作区土壤重金属 Cd、Cr、Ni、Zn 的转化效率相对较高,而九台区-德惠市的转化效率较低。在重金属有效性的地球化学变异规律上,研究区土壤重金属各元素有效态转化效率的空间变化趋势基本一致,一种重金属元素转化效率的提升通常伴随其他重金属元素转化效率的升高,这一转化效率特征为“土壤-植物”系统重金属的交互作用提供了地球化学证据。

另外,Cd 可以促进植物对其他重金属元素的吸收^[12-15],尤其是 Cd、Zn 之间呈明显的协同作用^[16]。本研究结果表明,土壤中 Cd 元素的有效系数与其他重金属元素有效系数呈极显著正相关,土壤中 Cd 元素的转化效率与其他重金属之间的转化密切相关,呈明显的协同作用。

3.2 土壤营养元素与重金属元素转化效率的关系

3.2.1 P 与重金属元素 Cr、Cd、Zn、Ni 转化效率的关系 有研究表明,土壤施入磷肥,会造成 Pb、Cd 在内的重金属生物有效性降低^[20]。另有学者认为,磷肥中的阳离子可能会与重金属离子间产生竞争吸附,使其解吸量增加,从而使重金属的有效性增加^[21-22]。这种差异可能与 P 对重金属的有效性影响和不同的土壤环境、元素形态、自身特性有关^[5]。本研究结果显示,研究区 P 全量值变化不大,有效态含量呈强变异性,其有效系数与 4 种重金属元素生物有效系数间呈显著正相关;梨树县-公主岭市、榆树市-扶余县工作区 P 的有效系数相对较高,而九台区-德惠市的有效系数相对较低,P 与重金属有效系数的空间变化基本一致,P 转化效率的提升通常伴随重金属元素转化效率的升高。施用 P 肥可能会引起土壤重金属元素的生物有效性增加,从而引起作物遭受土壤重金属污染的风险。

3.2.2 Ca 与重金属元素 Cr、Cd、Zn、Ni 转化效率的关系 Mg、Ca 具有调节植物体内渗透压和维持植物代谢平衡的作用,可促进植物对营养元素的吸收,而重金属的存在可能会对这种平衡产生影响^[23]。有研究表明,在黄土性土壤中,Ca、Mg 浓度升高,会增加土壤对 Cr、As 的吸附,使土壤对重金属污染的净化能力有所提高^[24];钙浓度的增加会降低挪威云杉体内的 Cd 积累^[25]。本研究结果显示,Ca 全量值在研究区内呈中等变异,有效态含量呈强变异,其有效系数与 Cr、Zn、Ni 有效系数呈极显著负相关,与 Cd 呈显著相关;梨树县-公主岭市、榆树市-扶余县工作区 Ca 的有效系数相对较低,而九台区-德惠市的有效系数相对较高,Ca 与 4 种重金属元素的有效性变化呈明显相反趋势,即 Ca 元素转化效率的提升可抑制土壤中重金属元素生物有效性的转化,从而降低重金属污染风险。

参考文献:

- [1]郭笑笑,刘丛强,朱兆洲,等. 土壤重金属污染评价方法[J]. 生态学杂志,2011,30(5):889-896.
- [2]刘洪来,杨丰,黄顶,等. 农牧交错带草地开垦对土壤有效态微量元素的影响及评价[J]. 农业工程学报,2012,28(7):155-160.
- [3]Janssen C R,Heijerick D G,de Schamphelaere K A,et al. Environmental risk assessment of metals:tools for incorporating bioavailability[J]. Environment International,2003,28(8):793-800.
- [4]王永壮,陈欣,史奕. 农田土壤中磷素有效性及影响因素

- [J]. 应用生态学报,2013,24(1):260-268.
- [5]陈世宝,朱永官,杨俊诚. 土壤-植物系统中磷对重金属生物有效性的影响机制[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(8):1-7.
- [6]尚爱安,刘玉荣,梁重山,等. 土壤中重金属的生物有效性研究进展[J]. 土壤,2000,32(6):294-300,314.
- [7]赵迪. 小麦镉种交互作用的研究[D]. 北京:中国农业大学,2004.
- [8]刘勤,曹志洪. 磷硒交互作用对水稻硒吸收累积的影响[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版),2003,24(4):67-70.
- [9]刘霞,刘树庆. 土壤重金属形态分布特征与生物效应的研究进展[J]. 农业环境科学学报,2006,25(增刊1):407-410.
- [10]赵彦锋,郭恒亮,孙志英,等. 基于土壤学知识的主成分分析判断土壤重金属来源[J]. 地理科学,2008,28(1):45-50.
- [11]雷鸣,廖柏寒,秦普丰,等. 矿区污染土壤 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的形态分布及其生物活性的研究[J]. 生态环境,2007,16(3):807-811.
- [12]王新,梁仁禄,周启星. Cd-Pb 复合污染在土壤-水稻系统中生态效应的研究[J]. 农村生态环境,2001,17(2):41-44.
- [13]王新,梁仁禄. 土壤-水稻系统中重金属复合污染物交互作用及生态效应的研究[J]. 生态学杂志,2000,19(4):38-42.
- [14]Nan Z R,Li J J,Zhang J M,et al. Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions[J]. Science of the Total Environment,2002,285(1/2/3):187-195.
- [15]Liu J,Li K,Xu J,et al. Interaction of Cd and five mineral nutrients for uptake and accumulation in different rice cultivars and genotypes[J]. Field Crops Research,2003,83(3):271-281.
- [16]王吉秀,祖艳群,李元. 镉锌交互作用及生态学效应研究进展[J]. 农业环境科学学报,2010,29(增刊1):256-260.
- [17]桂新安,杨海真,王少平,等. 铬在土壤中的吸附解吸研究进展[J]. 土壤通报,2007,38(5):1007-1012.
- [18]Covelo E F,Andrade M L,Vega F A. Heavy metal adsorption by humic umbrilsols:selectivity sequences and competitive sorption kinetics[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2004,280(1):1-8.
- [19]林青,徐绍辉. 土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展[J]. 土壤,2008,40(5):706-711.
- [20]Zwonitzer J C,Pierzynski G M,Hettiarachchi G M. Effects of phosphorus additions on lead,cadmium,and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil[J]. Water Air and Soil Pollution,2003,143(1/2/3/4):193-209.
- [21]Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments:biogeochemistry,bioavailability,and risks of metals[M]. New York:Springer,2001.
- [22]Harter R D,Naidu R. Role of metal organic complexation in metal sorption by soils[J]. Advances in Agronomy,1995,55(8):219-263.
- [23]安志装,王校常,施卫明,等. 重金属与营养元素交互作用的植物生理效应[J]. 土壤与环境,2002,11(4):392-396.
- [24]易秀,李五福. 黄土性土壤中铬(VI)砷(V)交互作用及钙镁对其吸附的影响[J]. 西北农业学报,2005,14(3):167-172.
- [25]Österas A H,Greger M. Interactions between calcium and copper or cadmium in norway spruce[J]. Biologia Plantarum,2006,50(4):647-652.