

宋勇进, 张新英, 韦业川, 等. 旱地、水稻田不同粒径颗粒 Cd 形态分布特征[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(11): 280–285.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.11.069

旱地、水稻田不同粒径颗粒 Cd 形态分布特征

宋勇进¹, 张新英², 韦业川¹, 熊 丹¹

(1. 广西师范学院地理科学与规划学院, 广西南宁 530001; 2. 广西师范学院环境与生命科学学院, 广西南宁 530001)

摘要: 由于土壤各粒径组分在理化性质上存在不同差异, 所以不同组分吸附镉的含量也有所不同。按照国际划分把土壤分为沙粒、粉粒、黏粒 3 种粒径, 对不同粒径中镉不同形态的空间特征进行分析研究。采用 1979 年 Tessier 提出的连续提取法对土壤镉的赋存形态分类, 将土壤中的镉分为 5 种形态: 可交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态、有机结合态和残渣态。结果表明, 旱地中含量最高的为铁锰氧化态, 其次是残渣态, 再次是可交换态, 有机结合态和碳酸盐结合态含量较低, 除可交换态和碳酸盐结合态外其他 3 种形态含量趋势为沙粒 > 粉粒 > 黏粒; 而可交换态和碳酸盐结合态含量趋势为黏粒 > 粉粒 > 沙粒。在试样中镉的空间分布差异较大, 研究分析表明, 旱地中镉形态含量与有机质含量、镉全量显著相关, 与 pH 值无显著相关。水稻田中土壤各形态镉分布有所差异, 但是其所占比重总体分布趋势大体与旱地中相似。

关键词: 土壤; 粒径; 镉形态; 分布特征; 成土母质

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)11-0280-05

镉目前已被国际列为有严重毒害的重金属元素之一, 它通过食物链的富集作用对生物体产生重大毒害, 镉的毒性大小不但与其在土壤中的总含量有关, 而且与其在土壤中的存在形态有着更密切的关系^[1]。目前, 很多关于土壤镉的赋存形态研究都是采用 1979 年 Tessier 提出的连续提取法。袁智采用 Tessier 连续提取法对土壤镉的形态分析及对蔬菜的影响进行了研究^[2]; 谢静采用 Tessier 连续提取法分析铁对 2 种母质发育水稻土不同粒径上镉形态分布特征的影响^[3]; 王垒采用 Tessier 连续提取法对灰色冲积性水稻土不同粒径上不同镉形态分布特征及影响因素进行了研究^[4]。土壤粒径的组成是土壤的重要理化性质之一^[5], 由于土壤不同粒径组分不同, 所以土壤有机质含量、pH 值、比表面积等理化性质存在差异^[6-7], 从而导致了镉各形态在不同土壤颗粒中的分布也有所不同。镉在不同粒径中的分布及其形态对环境的危害或潜在危害性都有很大的影响^[8]。本试验通过对供试土样进行粒径分析, 并对不同粒径上镉的不同形态的空间分布特征进行分析研究, 比仅仅研究镉的总量具有更大的意义, 同时为治理土壤高背景镉提供一定理论依据。

据有关研究表明, 我国土壤受镉的污染已经相当严重, 其中, 镉污染物点位超标率达到 7.0%^[9], 这不仅限制了农业的发展, 更对人类的身心健康产生了重大影响^[10]。目前, 我国土壤镉污染已经涉及到 11 个省(市)的 25 个地区^[11], 且在一些特殊的地质条件, 虽然没有受人类的干扰, 但镉的含量也比

较高, 这与其成土母质密切相关, 因为镉的背景值主要取决于成土母质。据研究, 我国 41 个土类 Cd 背景值差异较大, 是因为其土壤类型有所不同, 从而镉含量也会不同, 但其含量变化在一定的范围内(0.017~0.332 mg/kg)^[12]。此外, 我国各区域间土壤镉的背景值分布规律如下: 西部地区 > 中部地区 > 东部地区; 北方地区 > 南方地区。随着工业的迅速发展, 土壤镉污染状况越来越严重, 我国镉污染的土壤面积已达 2 000 万 hm², 约占总耕地面积的 1/6。我国耕地面积有限, 如不采取控制措施, 我国的粮食产量必受影响。2000 年农业部环境监测系统对 14 个省会城市的 2 110 个样品进行检测, 结果表明, 蔬菜中重金属镉等污染超过食品卫生标准, 超标率高达 23.5%, 最多的超过 17 倍。可见, 我国镉污染形势已经非常严峻, 应加快对土壤镉污染机制研究的步伐, 从而为降低土壤中镉的含量提供理论方法。

1 材料与方法

1.1 研究区自然概况

广西壮族自治区崇左市龙州县全县的土地面积为 23.178 万 hm², 位于广西西南部, 左江上游, 平而河与水口河汇合处, 与越南高平省毗邻。其地形主要以龙州盆地著称, 海拔约 200 m, 最高峰大青山的海拔为 1 046 m。地处亚热带南沿, 气候温和湿润, 四季如春, 各种资源极为丰富。主要矿产资源有铜、铁、锰、大理石等, 其中大理石藏量较为丰富。龙州县还是典型的镉高背景地区, 其土壤一般为中性偏酸, 且有机质含量较高。

1.2 材料与方法

1.2.1 样品的采集 于 2017 年 4 月在广西崇左市三联村、新联村、弄岗自然保护区、龙江镇、乙古村、江洲村、罗白乡、保利村进行采样(图 1), 共采集 30 个样。在土壤采集前对其进行 GPS 定位, 此次土壤采集的深度为 0~20 cm, 即耕作层, 所用工具全为木制品。在采样时去除地面植被、石头、落叶等杂

收稿日期: 2017-10-24

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 41461095); 广西科技开发项目(编号: 2014DD29046); 研究生教育创新计划项目(编号: YCSZ2015184)。

作者简介: 宋勇进(1992—), 男, 广西柳州人, 硕士研究生, 主要从事环境与健康研究。E-mail: 1013390655@qq.com。

通信作者: 张新英, 博士, 教授, 主要从事环境与人体健康研究。E-mail: 348908163@qq.com。

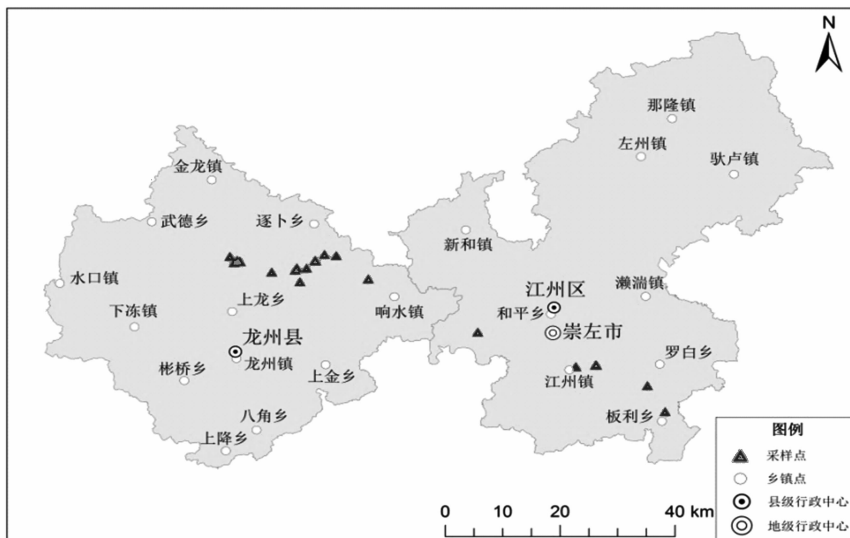


图1 研究区采样点分布

物, 铲除表面 1 cm 左右的表层土, 然后将土样装入塑料密封袋中, 同时做好采样记录, 运回实验室自然晾干保存。

1.2.2 样品的预处理 (1) 样品晾干: 将带回实验室的土壤样品放置好让其自然晾干, 并挑出土样中的碎石及动植物残体等杂质。

(2) 样品粗磨: 将风干的样品倒在板上, 压碎, 挑出土样杂质并用四分法分取土样, 部分土样过 1.000、0.149 mm 孔筛, 之后进行土壤基本理化性质或全镉含量的测定。通过 2.000 mm 筛的用于粒径分离, 将样品全部装于密封袋中。

(3) 样品筛分: 称取过 2.000 mm 筛的风干土, 用尼龙筛和电动振筛机 (振荡 20~30 min) 进行连续筛分 3 个粒径, 即将土壤分为 3 个粒级: 黏粒组 (<0.002 mm)、粉粒组 (0.002~0.020 mm)、沙粒组 (>0.020~2.000 mm)^[4,14]。经筛分后的样品, 分装于样品袋填写好编号, 备用分析。

1.3 样品的分析方法

1.3.1 土壤 pH 值、含水率、有机质含量的测定 土壤 pH 值采用玻璃电极法测定。称取 10 g 的 20 目土样于 50 mL 烧杯内, 加入 25 mL 无 CO₂ 蒸馏水, 并且持续搅拌 5 min, 使土粒充分分散, 然后再静置悬浮液约 30 min, 待测液的大部分固体物质都已经沉淀下来, 再用标准酸度计测定其 pH 值。土壤含水率采用水分测定仪测定。土壤有机质含量采用重铬酸钾-硫酸消化法测定。称取通过 0.149 mm 筛孔的土样 0.3~0.5 g (精确到 0.000 1 g), 放入干燥的硬质试管中, 加入 0.800 mol/L (1/6K₂Cr₂O₇) 标准溶液 5 mL, 再加入浓硫酸 5 mL, 摇匀, 管口加上弯颈小漏斗。将试管插入铁丝笼中再放入油浴锅中加热, 使温度控制在 170~180 ℃ 之间, 待试管内液体沸腾时开始计时, 保持 5 min, 取出试管稍冷后, 将试管内容物用蒸馏水全部洗入三角瓶中, 使其总体积在 60~70 mL, 然后再加入 2~3 滴邻菲罗啉指示剂, 溶液的变色过程中由橙黄变为蓝绿再到砖红色为终点。记下 FeSO₄ 滴定体积 (V)。

计算公式:

$$\text{土壤有机质(g/kg)} = \frac{\frac{V \times 5}{V_0} (V_0 - V) \times 10^{-3} \times 3 \times 1.1 \times 1.724}{m \times k} \times 1000. \quad (1)$$

式中: C 为 0.800 0 mol/L (1/6K₂Cr₂O₇ 标液浓度); 5 为总铬酸钾标液加入体积, mL; V_0 为空白滴定用去 FeSO₄ 的体积, mL; V 为样品滴定用去 FeSO₄ 的体积, mL; 3.0 为 1/4 碳原子的摩尔质量, g/mol; 10^{-3} 为将 mL 换算为 L; 1.1 为氧化校正系数; m 为风干土样的质量, g; k 为将风干换成烘干土的系数; 1.724 为土壤有机碳换成土壤有机质系数。

1.3.2 土壤中全镉含量的测定 称取 0.25 g 土样于消解罐中, 加入 6 mL 反王水 (浓盐酸和浓硝酸比例 1:3) 和 2 mL HF, 15 min 后加盖。将其放入 MARS 微波消解仪中消解, 消解的条件分为 4 步: 5 min 升至 120 ℃, 保温 30 min; 3 min 升至 150 ℃, 保温 3 min; 4 min 升至 190 ℃, 保温 15 min; 冷却 20 min。接着放入赶酸器中赶酸 1 h 左右, 将内衬中的液体赶酸至 1~2 mL, 取出加 2 mL 硝酸, 冷却后将消液移入 50 mL 比色管中定容至 50 mL, 摇匀, 静置使溶液澄清待测。Cd 的含量用火焰原子吸收分光光度计来测量。

1.3.3 土壤中 Cd 形态含量的测定

1.3.3.1 可交换态含量的测定 取土壤样品 1.0 g 于 25 mL 离心管中, 加 8 mL 1 mol/L 的 MgCl₂ 溶液, 以 25 ℃、200 r/min 振荡 1 h, 然后 4 000 r/min 离心 30 min, 之后取上清液定容待测。

1.3.3.2 碳酸盐结合态含量的测定 向“1.3.3.1”节的残留物加入 8 mL 1 mol/L 的 NaAC 溶液 (提取前用 HAC 调 pH 值至 5.0), 同上振荡 6 h, 离心 30 min, 取上清液定容待测。

1.3.3.3 铁锰氧化态含量的测定 向“1.3.3.2”节的残留物加 15 mL 0.04 mol/L 的 NH₄OH·HCl 和 5 mL HAC, 96 ℃ 加热 6 h, 每隔 10 min 振荡 1 次, 取出冷却, 离心分离, 定容待测。

1.3.3.4 有机结合态含量的测定 向“1.3.3.3”节的残留物加 3 mL 0.02 mol/L HNO₃ 和 5 mL 30% H₂O₂, 85 ℃ 下每 10 min 振荡 1 次。取出冷却再加 4 mL 3.2 mol/L NH₄OAC 和 1 mL HNO₃, 并稀释到 20 mL, 振荡 30 min, 离心 20 min, 定容待测。

1.3.3.5 残渣态含量的测定 将“1.3.3.4”节留下的残渣转入消解罐中, 进行消解, 然后定容待测。

1.3.4 主要试验仪器 酸度计(赛多利斯 PB-10)购自北京赛多利斯科学仪器有限公司;微波消解仪(CEM MARS);双层摇瓶机(HJY-125)购自宁波新芝科器研究所;恒温水浴锅(HH-SZI-Ni6B)购自北京长源实验设备厂;振荡培养箱(LRH-250-Z);火焰原子吸收分光光度仪(耶拿 contrAA 700),购自德国耶拿分析仪器股份公司。

2 结果与讨论

2.1 土壤粒径分布特征

本次在崇左三联村、新联村、弄岗自然保护区旱地采样进行分析,其沙粒、粉粒、黏粒的平均含量分别为 86%、12%、2%;龙江镇、乙古村、江洲村、罗白乡、保利村水稻田采样,其沙粒、粉粒、黏粒的平均含量分别为 75%、19%、6%(图 2)。

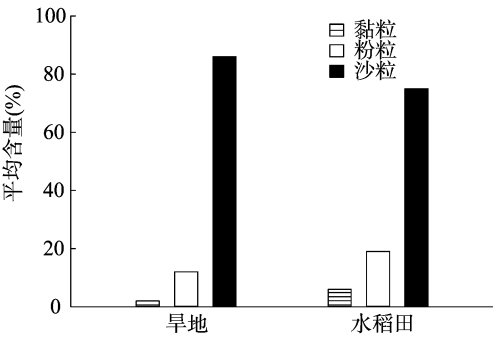


图2 土壤粒径分布统计

表 2 龙州县沙粒中镉不同形态含量分布特征

土壤类型	镉总量 (mg/kg)	镉形态	平均值 (mg/kg)	最小值 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	标准差 (mg/kg)	变异系数 (%)
旱地	8.427	可交换态	1.579	0.059	4.866	0.116	7.35
		碳酸盐态	0.531	0.056	2.488	0.052	9.79
		铁锰氧化态	3.486	0.007	14.740	0.190	5.45
		有机结合态	0.719	0.073	3.802	0.047	6.54
		残渣态	2.112	0.805	5.013	0.177	8.38
水稻田	1.280	可交换态	0.260	0.124	0.470	0.230	88.46
		碳酸盐态	0.190	0.014	0.477	0.125	65.79
		铁锰氧化态	0.252	0.016	1.100	0.133	52.78
		有机结合态	0.140	0.044	0.380	0.080	57.14
		残渣态	0.438	0.108	1.743	0.118	26.94

注:变异系数<10%为弱变异;10%~100%为中等强度变异;>100%为强变异。表3、表4同。

表 3 龙州县粉粒中镉各形态的描述性统计

土壤类型	镉总量 (mg/kg)	镉形态	平均值 (mg/kg)	最小值 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	标准差 (mg/kg)	变异系数 (%)
旱地	6.839	可交换态	1.243	0.092	4.223	0.177	14.23
		碳酸盐态	0.613	0.058	2.822	0.070	11.42
		铁锰氧化态	2.765	0.036	12.79	0.192	6.94
		有机结合态	0.587	0.036	3.055	0.040	6.81
		残渣态	1.631	0.077	3.486	0.185	11.34
水稻田	1.213	可交换态	0.310	0.159	0.718	0.169	54.52
		碳酸盐态	0.191	0.011	0.713	0.137	71.73
		铁锰氧化态	0.194	0.015	0.777	0.128	65.98
		有机结合态	0.119	0.074	0.217	0.131	94.24
		残渣态	0.399	0.089	1.193	0.202	50.63

2.2 旱地、水稻田沙粒中镉各形态含量分析

从表 2 可以看出,旱地镉以铁锰氧化态为主,平均含量达 3.486 mg/kg,占总量的 41.36%;其次是残渣态,其平均含量为 2.112 mg/kg,占总量的 25.06%;占总量 18.74%的可交换态的平均浓度是 1.579 mg/kg;而碳酸盐态和有机结合态的含量相对较低,浓度分别为 0.531、0.719 mg/kg,分别占总量的 6.30%、8.53%。可见,龙州县的旱地沙粒上镉的形态分布为铁锰氧化态>残渣态>可交换态>有机结合态>碳酸盐态。土壤中镉各形态的变异系数相差不大,在 5.45%~9.79%之间,说明该区域内土壤镉的各形态属于弱变异强度。

水稻田镉以残渣态为主,平均含量达 0.438 mg/kg,占总量的 34.22%;其次是可交换态,其平均含量为 0.260 mg/kg,占总量的 20.31%;铁锰氧化态的平均浓度是 0.252 mg/kg,占总量的 19.69%;而碳酸盐态和有机结合态的含量相对较低,浓度分别为 0.190、0.140 mg/kg,分别占总量的 14.84%、10.94%。可见,龙州县的水稻田沙粒上镉的形态分布为残渣态>可交换态>铁锰氧化态>碳酸盐态>有机结合态。土壤中镉各形态的变异系数相差较大,在 26.94%~88.46%之间,但是变异系数都处在 10%~100%,所以该区域内土壤镉的各形态均属于中等变异强度。

2.3 旱地、水稻田粉粒中镉各形态含量分析

由表 3 可知,旱地粉粒中镉以铁锰氧化态为主,平均含量达 2.765 mg/kg,占总量的 40.43%;其次是残渣态,平均含量为 1.631 mg/kg,占总量的 23.85%;占总量 18.18%的可交换

态的平均浓度是 1.243 mg/kg;而碳酸盐态和有机结合态的含量相对较低,浓度分别为 0.613、0.587 mg/kg,分别占总量的 8.96%、8.58%。可见,龙州县的旱地粉粒上镉的形态分布为铁锰氧化态>残渣态>可交换态>碳酸盐态>有机结合态。土壤中镉各形态的变异系数都处于 6.81%~14.23%之间,该区域内土壤镉除铁锰氧化态、有机结合态属于弱变异强度外,其余形态属于中等变异强度。

水稻田粉粒中镉不同形态含量分布特征分析表明,镉以残渣态为主,平均含量达 0.399 mg/kg,占总量的 32.89%;其次是可交换态,其平均含量为 0.310 mg/kg,占总量的 25.56%;铁锰氧化态的平均浓度是 0.194 mg/kg,占总量的 15.99%;碳酸盐态浓度为 0.191 mg/kg,占总量的 15.75%;含量较低的有机结合态浓度为 0.119 mg/kg,占总量的 9.81%。可见,龙州县的水稻田粉粒中镉的形态分布为残渣态铁锰氧化态>可交换态>铁锰氧化态>碳酸盐态>有机结合态。土壤中镉各形态的变异系数相差较大,在 50.63%~94.24%之间,但是变异系数都处在 10%~100%,则该区域内土壤镉的各形态属于中等变异强度。

2.4 旱地、水稻田黏粒中镉各形态含量分析

表 4 龙州县黏粒中镉各形态的描述性统计

类型	总量 (mg/kg)	形态	平均值 (mg/kg)	最小值 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	标准差 (mg/kg)	变异系数 (%)
旱地	6.373	可交换态	1.522	0.090	4.370	0.213	13.99
		碳酸盐态	0.723	0.043	2.905	0.047	6.50
		铁锰氧化态	2.203	0.044	9.117	0.160	7.26
		有机结合态	0.471	0.093	2.370	0.068	14.44
		残渣态	1.454	0.140	0.870	0.307	21.11
水稻田	1.296	可交换态	0.211	0.033	0.732	0.102	48.34
		碳酸盐态	0.268	0.021	0.761	0.124	46.27
		铁锰氧化态	0.161	0.040	0.282	0.073	45.34
		有机结合态	0.298	0.087	0.774	0.167	56.04
		残渣态	0.358	0.140	0.870	0.307	85.75

2.5 旱地和水稻田中不同形态镉的含量差异

由图 3 可以看出,在不同粒径中各形态镉的含量有所差异。因为重金属镉元素进入土壤环境后可与土壤中的某些物质发生氧化-还原、吸附-解吸、络合、溶解-沉淀等反应,导致重金属镉元素形态迁移等的变化^[17],且各形态镉含量总趋势为沙粒>粉粒>黏粒。

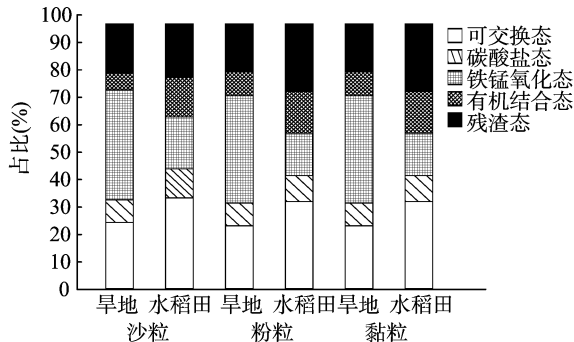


图3 旱地和水稻田不同形态镉占全镉比例分布

在旱地中铁锰氧化态镉含量最高,其次是残渣态,从图 3 可以看出,残渣态含量占总量的 25%左右,碳酸盐态、铁锰氧

化态、有机结合态镉占 65%,可交换态镉占 10%。据有关研究,5 种镉形态中可交换态镉活性最大、生物有效性最高,因此对人类和环境所造成的危害也较大^[18]。碳酸盐态和有机结合态含量较低。可交换态和碳酸盐态含量趋势为黏粒>粉粒>沙粒,其余各形态含量趋势为沙粒>粉粒>黏粒。

在水稻田中土壤各形态镉分布有所差异,但是其所占比重总体分布趋势大体与旱地的相似。但是碳酸盐态、铁锰氧化态、有机结合态镉的总量趋势为黏粒>粉粒>沙粒,这可能是因为在细颗粒中黏土矿物、水合氧化物、有机质等比较容易富集,所以当颗粒越细时重金属的总可提取态含量也会越高^[19]。可根据不同镉形态所占比重,为治理污染土壤的方案提供依据。

2.6 镉各形态含量与 pH 值、有机质含量、镉全量的相关性分析

土壤中的镉元素含量及其各形态之间的比率具有相对的稳定性,当土壤的来源相同或相似时,其中的各形态之间具有显著的相关性。由表 5 可以看出,所测试样点中的旱地各粒径中镉的各形态与 pH 值都没有显著相关性,与镉全含量极显著相关。在沙粒中,镉的各形态与有机质含量也呈极显著

相关;在粉粒中,碳酸盐态、铁锰氧化态、有机结合态与有机质含量极显著相关,可交换态、残渣态与有机质含量显著相关;在黏粒中,碳酸态、铁锰氧化态与有机质含量极显著相关,可交换态、有机结合态、残渣态与有机质含量显著相关性。总体来说,有机质含量与镉的各形态呈显著相关,这与有机质含量对镉的络合作用有着密不可分的关系。因为有机质具有大量的官能团,从而更有利于对镉的吸附。从表 5 可知,有机质含量相对于 pH 值而言对镉形态分配影响更大。可以通过增施肥料来吸附更多的镉,从而减轻镉直接对环境的污染。

表 5 旱地镉各形态含量与 pH 值、有机质含量、镉全量的相关关系

土壤粒径	镉形态	相关系数		
		pH 值	有机质含量	镉全量
沙粒	可交换态	0.219	0.589 **	0.857 **
	碳酸盐结合态	0.321	0.557 **	0.854 **
	铁锰氧化物结合态	0.201	0.629 **	0.992 **
	有机结合态	0.083	0.584 **	0.933 **
	残渣态	0.324	0.570 **	0.879 **
粉粒	可交换态	0.120	0.442 *	0.900 **
	碳酸盐结合态	0.362	0.587 **	0.944 **
	铁锰氧化物结合态	0.257	0.587 **	0.994 **
	有机结合态	0.195	0.555 **	0.948 **
	残渣态	0.358	0.518 *	0.830 **
黏粒	可交换态	0.082	0.481 *	0.860 **
	碳酸盐结合态	0.296	0.613 **	0.953 **
	铁锰氧化物结合态	0.273	0.580 **	0.992 **
	有机结合态	0.15	0.508 *	0.922 **
	残渣态	0.369	0.507 *	0.825 **

注: *、** 分别表示在 0.05、0.01 水平上显著相关。下表同。

由表 6 可知,在水稻田中只有沙粒中的碳酸盐结合态与 pH 值呈极显著相关,粉粒中碳酸盐态、铁锰氧化物结合态与 pH 值呈显著相关,黏粒中铁锰氧化态、有机结合态与 pH 值呈显著相关。无论在沙粒、黏粒中可交换态与有机质含量均呈显著负相关,在沙粒和粉粒中有机结合态与有机质含量呈显著负相关,这一现象与常理相反,有较多文献研究表明土壤有机结合态含量会与土壤有机质含量呈显著正相关,其原因有待进一步研究^[20]。除了粉粒和黏粒中残渣态与镉全量无显著相关关系外,其他都与镉全量呈显著相关甚至是极显著相关。

3 结论与讨论

通过对崇左部分地区的旱地和水稻田采样分析可知,在旱地中铁锰氧化态镉含量最高;其次是残渣态,这两者的含量都是沙粒>粉粒>黏粒;可交换态含量居第三,且黏粒>粉粒>沙粒,其活性大,对生物和环境造成的伤害更大;碳酸盐态含量居第四,且黏粒>粉粒>沙粒;有机结合态含量最低,且沙粒>粉粒>黏粒。而在水稻田中残渣态含量最高,且沙粒>粉粒>黏粒;其次是可交换态,且所占比重比旱地的还要高,黏粒>粉粒>沙粒,可见水稻田中黏土矿物、水合氧化物、有机质等易在黏粒中富集,从而对可交换态提取含量更高;含量第三的是铁锰氧化态,且沙粒>粉粒>黏粒;有机结合态和碳酸盐态含量较低,它们的含量趋势为黏粒>粉粒>沙粒,虽然有机结合态和碳酸盐态含量较低但是也不能将其忽略,因

表 6 水稻田镉各形态含量与 pH 值、有机质含量、镉全量的相关关系

土土壤粒径	镉形态	相关系数		
		pH 值	有机质含量	镉全量
沙粒	可交换态	0.163	-0.760 *	0.735 *
	碳酸盐结合态	0.852 **	-0.555	0.802 **
	铁锰氧化物结合态	0.354	-0.536	0.940 **
	有机结合态	0.181	-0.634 *	0.939 **
	残渣态	0.110	-0.493	0.924 **
粉粒	可交换态	0.450	-0.654	0.823 **
	碳酸盐结合态	0.720 *	-0.660	0.883 **
	铁锰氧化物结合态	0.709 *	-0.560	0.870 **
	有机结合态	0.416	-0.707 *	0.684 *
	残渣态	0.061	-0.231	0.663
黏粒	可交换态	0.564	-0.722 *	0.797 **
	碳酸盐结合态	0.534	-0.484	0.758 *
	铁锰氧化物结合态	0.745 *	-0.615	0.979 **
	有机结合态	0.664 *	-0.397	0.858 **
	残渣态	0.448	-0.486	0.595

为在一定条件下不同形态之间是可以相互转换和制约的。从相关性分析可知,在旱地中各形态镉与 pH 值都没有显著相关关系,与有机质含量和镉全量都极显著相关。水稻田沙粒的碳酸盐结合态与 pH 值呈极显著相关,粉粒中碳酸盐结合态、铁锰氧化结合态与 pH 值显著相关,黏粒中铁锰氧化结合态、有机结合态与 pH 值显著相关;在沙粒、黏粒中可交换态与有机质含量呈显著负相关,在沙粒和粉粒中有机结合态与有机质含量呈显著负相关;这与旱地、水稻田土壤所属性质有关。

参考文献:

[1]陈媛. 土壤中镉及镉的赋存形态研究进展[J]. 广东微量元素科学,2007,14(7):7-13.

[2]袁智. 土壤镉的形态分析及对蔬菜的影响研究[D]. 重庆:重庆大学,2007:7-13.

[3]谢静. 铁对两种母质发育水稻土不同粒径上镉形态分布特征的影响[D]. 雅安:四川农业大学,2011:18-27.

[4]王奎. 灰色冲积性水稻土不同粒径上不同镉形态分布特征及影响因素研究[D]. 雅安:四川农业大学,2012:395-398.

[5]聂婧,秦莉,凌婉婷,等. 苣在土壤不同粒径组分中的形态分布[J]. 中国环境科学,2015,35(9):2721-2728.

[6]杨振明,闫飞,韩丽梅. 我国主要土壤不同粒级的矿物组成及供钾特点[J]. 土壤通报,1999,30(4):163-167.

[7]王楠,姚佳佳,高彦征,等. 黄棕壤中不同粒径组分的提取分级与表征[J]. 中国环境科学,2012,32(12):2253-2260.

[8]王凯,凌其聪. 武汉市城市土壤重金属粒径分布特征[J]. 环境化学,2013,32(12):2329-2335.

[9]张影,杨桦丹,卢忠林. 广西龙江镉污染事件及反思[J]. 化学教育,2013,34(6):1-2,13.

[10]冉烈,李会合. 土壤镉污染现状 & 危害研究进展[J]. 重庆文理学院学报(自然科学版),2011,30(4):69-73.

[11]韩存亮. 地球化学异常与猪粪施用条件下土壤中镉的分布、有效性 & 风险控制[D]. 北京:中国科学院研究生院,2012:16-19.

[12]卢红玲,肖光辉,刘青山,等. 土壤镉污染现状 & 其治理措施研究进展[J]. 南方农业学报,2014,45(11):1986-1993.

高云西,陈金峰,刘可星.不同重金属负荷下黑曲霉的产酸特性及重金属溶出效果[J].江苏农业科学,2018,46(11):285-287.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.11.070

不同重金属负荷下黑曲霉的产酸特性及重金属溶出效果

高云西¹,陈金峰²,刘可星¹

(1. 华南农业大学新肥料资源研究中心实验室,广东广州 510642; 2. 广东省农业科学院环境园艺研究所,广东广州 510640)

摘要:黑曲霉能够分泌有机酸,对重金属有溶解、络合作用,但是目前关于重金属含量对黑曲霉的产酸特性及黑曲霉产酸对土壤重金属赋存形态影响的研究不多。通过向黑曲霉培养基中添加不同含量的 CdCO_3 ,发现随着添加量的增加,黑曲霉分泌的柠檬酸含量减少,草酸累积量增加,而发酵液 pH 值和溶出率随 CdCO_3 的增加而增加。通过向黑曲霉培养基中添加不同含量的重金属污染土壤,发现不同土壤添加量对黑曲霉菌体生长和镉溶出率有不同的影响,土壤添加量较高时,黑曲霉菌体含量和镉溶出率下降,当土壤添加量为 11.68 g 时溶出效果最优;黑曲霉对土壤重金属镉的可交换态、碳酸盐结合态、氧化物结合态的溶出效果较为明显,但对性质稳定的有机结合态、残渣态溶出效果不明显。

关键词:黑曲霉菌;镉污染土壤;镉形态;溶出效果

中图分类号: X53;S182 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)11-0285-03

当前,我国受重金属污染的耕地面积约为 $2.0 \times 10^7 \text{ hm}^2$,约占耕地总面积的 1/5,每年因重金属污染而损失的粮食约为 $1.0 \times 10^7 \text{ t}$,受污染粮食多达 $1.2 \times 10^7 \text{ t}^{[1]}$ 。有毒重金属不仅导致土壤肥力与作物产量、品质下降,还易引发地下水污染,并通过食物链途径在植物、动物和人体内累积,对生态环境、食品安全和人体健康构成严重威胁。因此,土壤系统中重金属的污染防治一直是国内外研究的热点和难点。生物修复技术具有修复效果好、投资小、费用低、易于管理与操作、不产生二次污染等特点,因而日益受到人们的重视。生物修复技术是重金属污染土壤修复的研究热点,包括植物修复技术和微生物修复技术。生物溶出技术是微生物修复技术中的一种,是利用微生物的直接作用或其代谢产物的间接作用,产生氧化、还原、络合、吸附或溶解作用,将固相中某些不溶性成分分离浸提出来的一种技术^[2]。

生物溶出机制主要有酸解作用、络合作用、氧化还原作用以及生物累积作用,其中以酸解作用为主^[3]。常用的微生物主要分为三大类:化能自养细菌、化能异养细菌、化能异养真

菌^[4],黑曲霉作为化能异养真菌,是在代谢分泌有机酸方面最具优势的一类^[5],被众多研究者用于生物溶出各种介质(如土壤、飞灰、污泥、矿渣、废催化剂等)中的重金属^[6-10]。目前的研究主要关注黑曲霉对重金属生物溶出的效果及溶出条件的优化,如任婉侠等采用分步溶出的方式,利用黑曲霉溶出工业污染土壤、污灌农田土壤中的重金属,结果显示,二步溶出效果明显^[11];Gholami 等优化了黑曲霉的溶出条件,提高了废催化剂中重金属的溶出率^[12];Zeng 等添加芬顿试剂(Fe^{2+} 和 H_2O_2 组合体系)后提高了黑曲霉对底泥中重金属的溶出效果^[10]。但是,目前的研究对于生物溶出重金属形态的变化,特别是对土壤生物溶出过程中的重金属形态变化的报道较少。研究生物溶出土壤重金属及其过程中的重金属形态变化,有利于深入了解土壤重金属的生物溶出机制,并对于了解重金属在土壤中的重金属活性、生物毒性和迁移规律具有重要意义^[10]。

因此,本研究以振荡摇床培养方式,研究不同碳酸镉或土壤添加量对黑曲霉溶出重金属镉(Cd)的影响,以及黑曲霉溶出土壤重金属过程中 Cd 的形态变化,探讨黑曲霉溶出土壤重金属的可能机制,为生物溶出土壤重金属技术提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试菌种:黑曲霉,购自广东省微生物菌种保藏中心。固

收稿日期:2017-01-03

基金项目:广东省省级科技计划(编号:2016A020210052)。

作者简介:高云西(1991—),男,广东英德人,硕士研究生,主要从事固废处理与资源化技术研究。E-mail:18819266010@163.com。

通信作者:刘可星,博士,副教授,主要从事土壤肥料、工农业废物的农业资源化、农业生态环境等领域的研究。Tel:(020)85280302; E-mail:kxliu@scau.edu.cn。

[13]李婧,周艳文,陈森,等.我国土壤镉污染现状、危害及其治理方法综述[J].安徽农学通报,2015,21(24):104-107.

[14]王学松.城市道路不同粒径沉积物中 Pb 的污染特征[J].淮海工学院学报(自然科学版),2005,14(1):62-65.

[15]南京农学院.土壤农化分析[M].北京:农业出版社,1980.

[16]邓朝阳,朱霞萍,郭兵,等.不同性质土壤中镉的形态特征及其影响因素[J].南昌大学学报(工科版),2012,34(4):341-346.

[17]张季惠,王黎虹,张建奎.土壤中镉的形态转化、影响因素及生物有效性研究进展[J].广东农业科学,2013,40(6):169-171.

[18]郑媛.贵州黄壤中镉的生物有效性调控及其机理研究[D].贵阳:贵州大学,2007:125-128.

[19]赵晶,汤旭.不同粒径土壤中重金属的分布规律[J].四川环境,2011,30(4):17-20.

[20]毛竹,王浩.土壤重金属形态分布特性及其影响因素[J].科技资讯,2013(8):163-164.