

贵州铅锌冶炼区农田土壤镉铅有效性评价与预测模型研究^①

张 厦^{1,2}, 宋 静^{1,2*}, 高 慧^{1,2}, 张 强^{1,3,4}, 刘 赣¹

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049;

3 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550001; 4 贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550000)

摘 要: 农田土壤重金属的不同活性库分布和土壤-溶液分配模型能够提供重金属的生物有效性和浸出能力等信息, 因而在风险评价和修复实践中非常重要。本研究采集毕节铅锌冶炼区 30 个历史污染农田土壤, 同时在贵州省范围内采集 5 种类型背景土壤制成不同浓度 Pb/Cd 单一污染土壤经 3 个月老化, 分别测定由 0.43 mol/L HNO₃、0.1 mol/L HCl 和 0.005 mol/L DTPA 提取态表征的重金属反应活性库以及由 0.01 mol/L CaCl₂ 提取态表征的直接有效库; 分析铅锌冶炼区农田土壤 Cd、Pb 不同有效库的分布特征, 建立土壤-溶液分配模型, 并讨论土壤理化性质的影响。结果表明: 历史污染土壤中 Cd 和 Pb 的直接有效库占全量比例分别比人工污染土壤低 4 倍和 223 倍, 然而历史污染土壤 Cd 和 Pb 的反应活性库(0.43 mol/L HNO₃ 提取态)占全量比例要高于相应人工污染土壤中的比例。拓展 Freundlich 形式吸附方程能够准确描述各提取态表征的 Cd 和 Pb 活性库与土壤全量 Cd 和 Pb 的关系, 尤其 0.43 mol/L HNO₃ 提取方法能够克服土壤理化性质对土壤 Cd 和 Pb 提取的影响而与总量建立极显著的相关关系。pH 依附性 Freundlich 吸附方程准确描述了 Cd 和 Pb 的总反应活性库分别与土壤溶液 Cd 和 Pb 的关系, 对于 Pb 而言, 还要考虑土壤有机质和有效磷的影响。本研究可为矿区农田土壤重金属污染评价、修复以及农田有效态标准的推导提供参考。

关键词: 重金属有效性; 土壤-溶液分配模型; 化学提取; 农田土壤; 土法炼锌

中图分类号: X53; X825 文献标识码: A

采矿与金属冶炼是导致农田重金属污染的主要原因^[1-4]。我国贵州毕节市赫章县等地土法炼锌已延续 300 多年^[5], 重金属氧化物等随废渣、矿区废水径流、矿尘、烟尘和烟气等进入农田环境, 造成土壤和农产品重金属含量超标^[6-8]。对于普通人群而言, 饮食暴露是最主要的重金属暴露途径^[9-10]。而对于生活在重金属冶炼区周边的农村居民(尤其是儿童)则同时存在直接暴露(摄入污染土壤)和间接暴露(摄入污染的农产品)^[1, 7, 11]。农田土壤重金属污染风险取决于土壤中对植物或人体有效的那部分重金属, 而非总量。因此, 研究重金属在土壤中的不同形态分布和土壤-溶液分配规律十分必要。

土壤中的重金属可以分为 3 个库, 包括: ①无生物效应的惰性库; ②反应活性库: 可以用 0.43 mol/L HNO₃、0.1 mol/L HCl 或 0.005 mol/L EDTA 等提取态表征; ③直接有效库: 可以用 0.01 mol/L CaCl₂ 提取态表征^[12-15]。其中, 0.43 mol/L HNO₃ 提取态被认

为可以表征总吸附态重金属, 包括吸附在土壤有机质、无定形 Fe/Al/Mn 氧化物以及黏粒表面的总浓度。另有研究表明, 0.43 mol/L HNO₃ 提取态与胃肠吸收模拟试验(SBET)结果十分接近^[16], 可以指示人体吸收的生物有效性。此外, 0.43 mol/L HNO₃ 与土壤重金属全量存在显著的相关关系^[17], 且提取态测定比重金属总量测定更方便快捷^[18]。因此该提取态有可能成为土壤风险评估的一个重要指标。虽然重金属的植物有效性取决于土壤溶液中重金属的浓度和形态, 然而, 目前应用土壤溶液重金属的自由离子形态预测植物吸收并不比用溶液中的重金属总量预测效果好^[19-20]。大量研究表明, 0.01 mol/L CaCl₂ 能较好地模拟土壤溶液重金属的浓度并与作物可食部分重金属含量存在极显著的相关关系^[21-23]。而 0.43 mol/L HNO₃ 提取态结合土壤理化性质也能够与植物吸收建立起非常显著的相关关系。两种提取态分别表征的直接有效库和活性库之间存在密切关系, 可以用考虑土壤理化性

①基金项目: 环保公益专项(201409042)资助。

* 通讯作者(jingsong@issas.ac.cn)

作者简介: 张厦(1988—), 男, 河南永城人, 硕士研究生, 主要从事农田土壤环境质量指导值与标准研究。E-mail: zhangsha@issas.ac.cn

质如 pH 的拓展 Freundlich 吸附方程将两者联系起来^[16, 24-26]。因此, 研究并确定土壤重金属全量-反应活性库-直接有效库之间的关系及其不同重金属库之间转化的影响因素对于开展土壤风险评价和制定基于有效态的土壤环境基准非常重要^[27]。然而, 相关研究并不多, 需要在更广泛的土壤类型和不同的污染程度的条件下探究它们之间的关系^[28]。

本研究在贵州毕节赫章县铅锌冶炼区采集 30 个不同程度重金属复合污染的农田土壤, 另外, 在贵州省范围内采集 5 种无明显人为污染的土壤类型, 人工添加 Pb 或 Cd 盐, 并进行老化, 通过化学提取试验研究土壤理化性质对重金属有效态的影响, 建立重金属反应活性库与土壤重金属全量的相关关系, 构建反应活性库与直接有效库之间关系的模型并探究其影响因素。本研究可为我国农田土壤 Cd 和 Pb 的有效性评价、修复实践和地区性土壤环境基准的推导与制定提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

贵州省主要耕地土壤类型为黄壤、石灰土、红壤、黄棕壤、紫色土和水稻土^[29]。本研究供试土壤包括两组, 历史污染农田土壤和人工污染农田土壤。30 个历史污染农田土壤采自贵州省毕节市, 包括石灰土、黄壤、黄棕壤、红壤、紫色土和水稻土 6 种土壤类型。另外本研究在贵州全省典型地区采集无明显人为污染的黄壤、石灰土、黄棕壤、红壤和紫色土。采集的土壤经自然风干, 挑去杂物, 过 2 mm 筛, 用于土壤理化性质和有效态分析(表 1 和表 2), 同时分取少量样品过 100 目, 用于分析重金属总量。理化性质和全量的具体分析参照参考土壤农化常规分析法测定^[30]。

1.2 老化试验

老化试验在南京市中山植物园温室内进行。将自然风干的 5 种无明显人为污染的土壤(过 2 mm 筛), 参照现行《土壤环境质量标准》, 分别以 Cd 和 Pb 的盐溶液(CdSO₄ 和 Pb(NO₃)₂)的形式分别添加到每种土壤, 混匀。同时每种土壤设置未添加重金属的对照组(CK), 每种土壤类型共设置 5 个处理, 即 CK、T1、T2、T3 和 T4(表 2)。添加完成后, 维持 60%~70% 田间持水量促进外源重金属老化。对于历史污染土壤, 经磨碎过 2 mm 筛后, 同样维持 60%~70% 田间持水量, 在相同条件下共同老化 3 个月。其后, 将每个处理重新风干磨碎并分别过筛以用于土壤重金属全

量和有效态的测定。人工添加 Cd 和 Pb 全量的最终浓度经 HF-HClO₄-HCl-HNO₃ 消化后测定见表 2, 具体方法参照参考土壤农化常规分析法测定^[30]。

1.3 土壤化学提取

老化试验结束后, 将每种土壤同一个处理的风干土从 PVC 盆中全部倒出, 混匀, 磨碎, 取样并研磨至 60 目保存待用。分别选用 0.43 mol/L HNO₃^[24]、0.1 mol/L HCl^[31]、0.005 mol/L DTPA^[32]和 0.01 mol/L CaCl₂^[33]提取土壤有效态重金属, 每个土样设置 3 次平行。所有提取试验的水/土比都保持 1:10(w/v), 振荡 2 h。往复式摇床振荡(120 r/min)以及离心(3 500 r/min, 10 min)过程均在恒温条件下(20℃)进行。上清液经过 0.45 μm 水系滤膜(配套一次性医用 20 ml 注射器)过滤、酸化后, 使用电感耦合等离子体发射光谱(Thermo IRIS Intrepid)或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, Thermo X7)进行测定。

1.4 数据分析与处理

重金属在土壤固相-溶液之间的分配取决于土壤 pH、重金属含量和土壤有机质等, 经过对数转换, 通常可以获得因变量与各自变量因子较好的线性关系^[26]。因此, 数据分析采用多元线性(log 转换)逐步回归方式研究土壤重金属全量与重金属反应活性库含量的关系, 以及重金属反应活性库与直接有效库含量的相互关系, 采用拓展的 Freundlich 形式方程(方程(1)或(2))表示。

$$\lg(\text{Me}_R) = \alpha_0 + \alpha_1 \lg(\text{Me}_T) + \sum \alpha_i \lg(X_i) \quad (1)$$

$$\lg(\text{Me}_{\text{CaCl}_2}) = \alpha_0 + \alpha_1 \lg(\text{Me}_R) + \sum \alpha_i \lg(X_i) \quad (2)$$

式中 Me_T 表示土壤重金属全量; $\text{Me}_{\text{CaCl}_2}$ 表示 0.01 mol/L CaCl₂ 提取态重金属的含量(mg/kg); Me_R 表示土壤重金属反应活性库含量, 以 0.43 mol/L HNO₃、0.1 mol/L HCl 或者 0.005 mol/L DTPA 提取态重金属浓度表示(mg/kg); X_i 表示通过相关性检验进入模型的土壤理化性质, 如 pH、有机质、黏粒或有效磷含量。

为了评价模型的预测精度, 本研究计算了平均绝对百分误差(The mean absolute percentage error, MAPE)。

$$\text{MAPE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{|\text{Me}_{\text{实测值}} - \text{Me}_{\text{预测值}}|}{\text{Me}_{\text{实测值}}}} \quad (3)$$

式中: $\text{Me}_{\text{实测值}}$ 为土壤重金属全量或者提取态含量的测定浓度, $\text{Me}_{\text{预测值}}$ 是由方程(1)或(2)计算所得; n 表示模型数据量; MAPE 值越小代表模型预测性越好。

试验数据采用 Excel 2013 和 SPSS 22.0 进行统计分析, 所有图由 Origin pro 8.6 或者 sigmaplot 13 绘制。

2 结果与讨论

2.1 供试土壤特征

供试土壤的基本理化性质和全量重金属如表 1 和表 2 所示。供试土壤的理化性质高度变异,如 pH 范围在 4.05 ~ 7.88,其中,历史污染土壤 pH 多在 7.5 以上,人工污染土壤的 pH 在 7 以下。土壤重金属含

量范围广,Cd 全量范围在 0.21 ~ 64.7 mg/kg,Pb 全量范围在 20.21 ~ 6 153 mg/kg。其中黄棕壤 CK 处理的 Cd 含量为 1.39 mg/kg(表 2),比历史污染土壤的最小值(表 1)1.05 mg/kg 还要大,主要在于黄棕壤采集于威宁草海镇郑家营村(104.177704° E, 26.861269° N),虽然周围无历史污染源,但威宁县(毕节市)土壤主要为石灰岩发育,为典型的高 Cd 背景土壤地区。

表 1 历史污染土壤基本理化性质(*n* = 30)
Table 1 Physicochemical properties of historically contaminated soils

特征值	pH	有机质 (g/kg)	黏粒 (v/v, %)	全磷 (g/kg)	有效磷 (mg/kg)	全量 Cd (mg/kg)	全量 Pb (mg/kg)
平均值	7.00	63.26	47.54	1.35	15.83	15.00	1 089
最小值	4.56	16.94	28.60	0.70	5.74	1.05	46.50
中位值	7.63	54.73	48.20	1.36	15.77	8.42	563.5
90%分位值	7.84	87.35	59.30	1.80	24.36	47.50	2 266
最大值	7.88	210.7	68.50	2.00	38.19	64.70	6 153

表 2 人工 Cd/Pb 添加土壤的基本理化性质(*n* = 50)
Table 2 Physicochemical properties of artificially-spiked Cd and Pb soils

土壤类型	pH	有机质 (g/kg)	黏粒 (v/v, %)	全磷 (g/kg)	有效磷 (mg/kg)
红壤	6.14	14.16	58.4	0.38	4.98
石灰土	6.02	44.09	44.5	1.23	16.62
黄壤	5.80	27.14	51.9	0.47	5.00
紫色土	4.05	10.08	28.6	0.38	4.98
黄棕壤	5.60	25.64	34.7	0.45	10.33

土壤类型	CK		T1		T2		T3		T4	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
红壤	0.21	20.21	0.32	88.66	0.43	237.6	0.77	319.6	1.17	680.0
石灰土	0.52	69.33	0.72	72.96	0.86	206.8	0.97	312.0	1.13	657.4
黄壤	0.30	37.71	0.52	76.76	0.77	198.9	0.84	308.2	1.31	699.6
紫色土	0.32	30.68	0.43	228.1	0.53	270.3	0.81	323.2	1.18	728.7
黄棕壤	1.39	45.68	1.64	83.33	1.69	216.5	1.93	311.3	2.56	657.4

注:每种土壤包括 Cd 和 Pb 两组处理,浓度为全量,单位为 mg/kg。

2.2 土壤 Cd、Pb 反应活性库和直接有效库

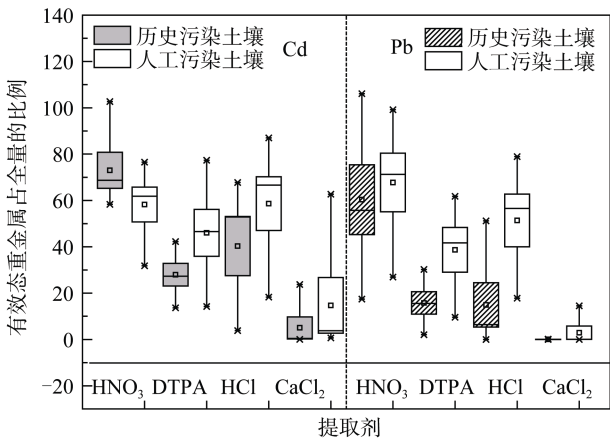
如表 3 所示,全部 80 种土壤,包括历史污染土壤(30 个)和人工污染土壤(50 个),Cd 和 Pb 总化学反应活性库(0.43 mol/L HNO₃ 提取态)范围分别在 0.076 ~ 44.37 mg/kg、8.080 ~ 5 774 mg/kg,而 Cd 和 Pb 的直接有效库(0.01 mol/L CaCl₂ 提取态)范围分别在 0.001 3 ~ 4.81 mg/kg 和 0.001 7 ~ 95.50 mg/kg,这与许多该地区土壤污染特征研究保持一致,如孙力^[34]和敖子强等^[35]报道在贵州毕节赫章县污染土壤中的水溶态 Cd 和 Pb 分别为 0 ~ 0.11 mg/kg 和 0 ~ 0.03 mg/kg,与本试验结果(≤90 分位值)十分接近。

历史污染土壤和人工污染土壤 Cd 和 Pb 不同提

取态含量如图 1 所示。由图 1 可知,各提取剂提取能力依次为 0.43 mol/L HNO₃>0.1 mol/L HCl>0.005 mol/L DTPA>0.01 mol/L CaCl₂,直接有效态 Cd 或 Pb 相比于 HNO₃ 提取态或全量所占比例很小。相对于历史污染土壤,人工污染土壤上直接有效态 Cd 以及 DTPA 和 HCl 表征的活性态 Cd 占土壤全量的比例较大。这可能是因为人工污染土壤 pH 为酸性或微酸性,外源 Cd 或 Pb 老化时间较短,向更稳定的残渣态转化较少,进而导致直接有效态 Cd 和 Pb 比例分别是历史污染土壤上直接有效态比例的 5 倍和 224 倍。然而,历史污染土壤的 0.43 mol/L HNO₃ 提取态 Cd 占全量比例要高于人工污染土壤上 0.43 mol/L HNO₃ 提取态

表 3 供试土壤 Cd 和 Pb 反应活性库和直接有效库含量(*n* = 80)
Table 3 Reactive and directly available metal pools in tested soils

特征值	HNO ₃ 提取态		DTPA 提取态		HCl 提取态		CaCl ₂ 提取态	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
平均值	5.61	572.1	2.41	142.1	3.28	113.3	0.176	3.73
最小值	0.076	8.080	0.030	2.28	0.055	0.085	0.001 3	0.001 7
中位值	1.49	234.3	0.69	122.8	1.11	27.63	0.03	0.02
90%分位值	7.54	760.7	3.51	249.4	3.54	241.3	0.13	0.13
最大值	44.37	5 774	27.33	614.4	40.55	614.4	4.81	95.50



(箱体图包含了数据的最大值, 75%分位值, 中位数, 平均值
(空心方框表示), 25%分位值, 最小值)

图 1 不同提取剂在不同土壤上提取 Cd 和 Pb 能力差异的箱形图

Fig. 1 Box-plot of Cd and Pb extractable capacities of different chemical extractants in different soils

Cd 占全量的比例。对于 Pb 而言, 情况相反, 可能原因是历史污染土壤中 Pb 的惰性库比例相对较大。一般而言, 在城市重金属污染土壤的风险评价中, 要考虑经口无意摄入的重金属污染土壤在人体内的生物有效(oral bioaccessibility), 常用采用基于生理学的 In Vitro 实验来评估。而在农田土壤上, 通常忽略经口摄入途径。但在中国农村, 居民尤其是儿童在重金属污染区接触到污染土壤的机会比较大, 同样存在经口摄入污染土壤颗粒的风险。Rodrigues 等^[16]研究发现由 0.43 mol/L HNO₃ 提取的重金属浓度与胃肠吸收模拟试验(SBET)结果之间存在着接近 1 : 1 的关系。0.43 mol/L HNO₃ 提取在操作上较 SBET 方法要简便, 费用也较低。本试验中, 在铅锌冶炼导致污染的农田土壤中, 0.43 mol/L HNO₃ 提取态占全量重金属的比例很高(>60%), 如果受试土壤上 0.43 mol/L HNO₃ 提取态 Cd 或 Pb 同样与 SBET 结果接近, 这意味一旦经口摄入这些污染土壤颗粒, 将有很大的比例是对人体有效的, 进而威胁人体健康。

2.3 土壤 Cd、Pb 活性库的模型预测

应用方程(1), 分别对 0.43 mol/L HNO₃、0.1 mol/L HCl 和 0.005 mol/L DTPA 提取态所表征的 Cd 和 Pb 活性库与土壤 Cd、Pb 全量进行多元线性回归分析, 得到相应的回归模型(表 4); 并应用平均绝对百分误差(MAPE)比较各模型的预测性(表 4)。本研究同时分别比较了基于各提取态 Cd 活性库预测值与实测值(图 2A、B、C)以及各提取态 Pb 活性库预测值与实测值(图 2D、E、F)的关系。

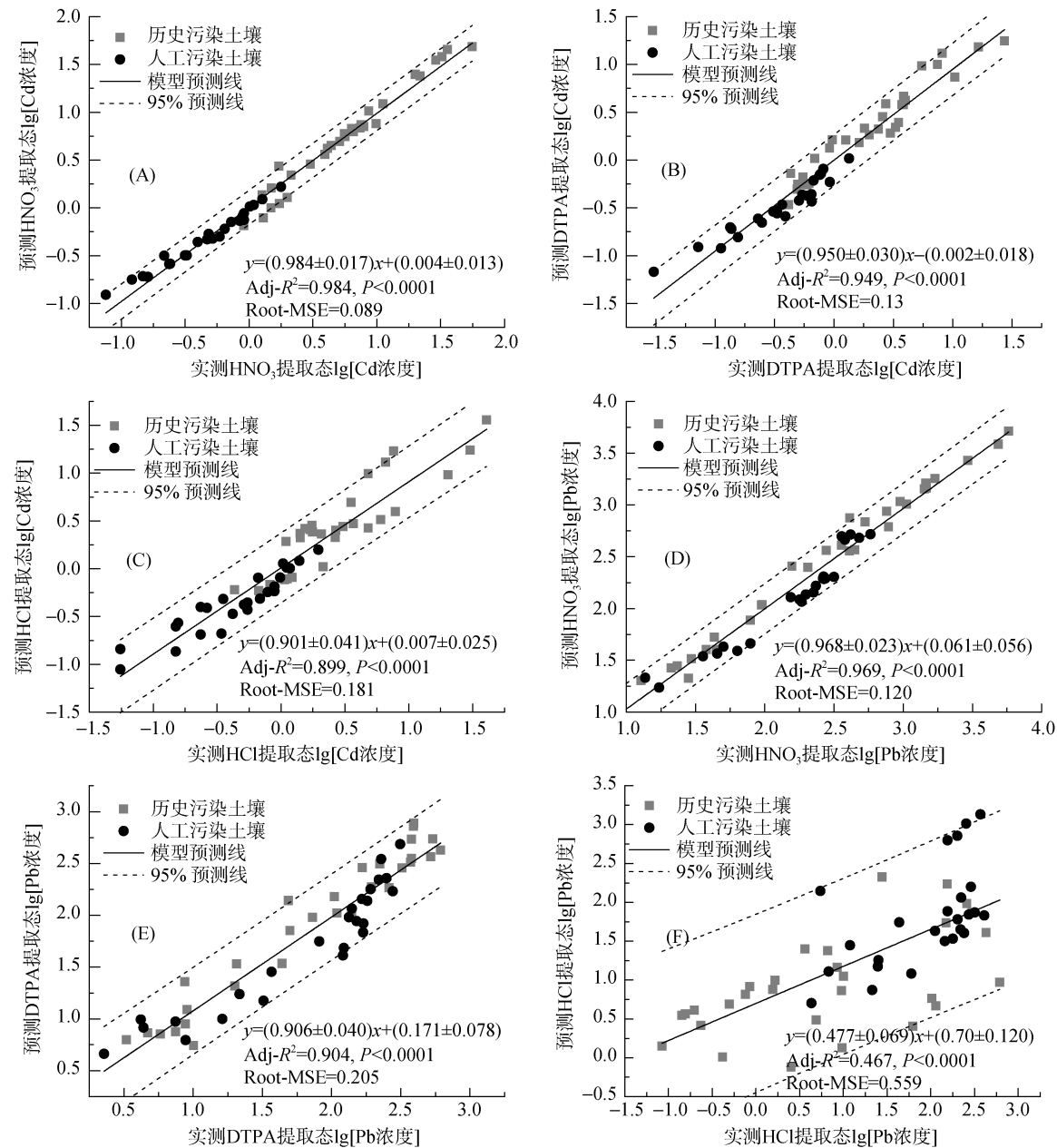
从表 4 可知, 0.43 mol/L HNO₃ 所表征的 Cd 和 Pb 反应活性库分别与土壤 Cd 和 Pb 全量存在极显著的关系, 且相较于另外两种提取态, 0.43 mol/L HNO₃ 提取态 Cd、Pb 预测模型的拟合度最好(*R*² 分别为 0.984 和 0.969), 均方根误差最小(Root-MSE 分别为 0.089 和 0.12), 预测能力最好(MAPE 分别为 0.321 和 0.215)。如图 2 所示, 所有数据点十分接近 1 : 1 线, 0.43 mol/L HNO₃ 最大程度地消除了土壤理化性质的影响, 能够将历史污染土壤和人工污染土壤数据统一起来。简单线性关系能同样地描述 0.43 mol/L HNO₃ 提取态 Cd ($Cd_{HNO_3} = 0.160 + 0.663Cd_{total}$, *R*² = 0.994) 和 Pb ($Pb_{HNO_3} = -90.92 + 0.939Pb_{total}$, *R*² = 0.998) 与土壤全量 Cd 与 Pb 的关系, 这与其他研究一致, 如 De Vries 等^[36]的研究结果为 ($Cd_{HNO_3} = 0.72Cd_{total}$, *R*² = 0.99), 其斜率略高于本研究。但预测性上低于 Freundlich 形式模型(数据未显示)。简单相关分析表明土壤理化性质对 HNO₃ 提取态重金属仍然有一定的影响, 比如与黏粒存在较弱的负相关(-0.14*), 但由于影响不显著, 未能进入预测模型。Freundlich 吸附方程更能描述二者之间的真实关系。

应用土壤 Cd 和 Pb 总量预测 0.005 mol/L DTPA 提取态 Cd 和 Pb 含量时, 模型分别显示出对黏粒和有机质含量的依赖性(表 4), 由此可知, 0.005 mol/L DTPA 提取态未能消除黏粒和土壤有机质的影响。类似地, 0.1 mol/L HCl 提取态未能消除 pH 的影响。对

表 4 用于预测土壤 Cd 和 Pb 反应活性库的拓展 Freundlich 形式方程回归结果
Table 4 Extended-Freundlich type models to predict chemically reactive Cd and Pb pools

重金属	回归模型	Adj- R^2	MAPE
Cd	$\lg \text{Cd}_{\text{HNO}_3} = (-0.21 \pm 0.02) + (1.05 \pm 0.02) \lg \text{Cd}_{\text{total}}$	0.984**	0.321
	$\lg \text{Cd}_{\text{DTPA}} = (0.70 \pm 0.28) + (0.87 \pm 0.03) \lg \text{Cd}_{\text{total}} - (0.68 \pm 0.17) \lg \text{clay}$	0.949**	0.595
	$\lg \text{Cd}_{\text{HCl}} = (0.66 \pm 0.19) + (1.04 \pm 0.06) \lg \text{Cd}_{\text{total}} - (0.16 \pm 0.03) \text{pH}$	0.899**	0.998
Pb	$\lg \text{Pb}_{\text{HNO}_3} = (-0.58 \pm 0.07) + (1.15 \pm 0.03) \lg \text{Pb}_{\text{total}}$	0.969**	0.215
	$\lg \text{Pb}_{\text{DTPA}} = (-0.13 \pm 0.17) + (1.23 \pm 0.06) \lg \text{Pb}_{\text{total}} - (0.71 \pm 0.11) \lg \text{OM}$	0.904**	0.328
	$\lg \text{Pb}_{\text{HCl}} = (4.54 \pm 0.66) + (0.59 \pm 0.21) \lg \text{Pb}_{\text{total}} - (0.74 \pm 0.11) \text{pH}$	0.467	0.825

注：**表示回归模型系数以及整体方程的显著性均在 $P < 0.0001$ 水平显著。



(图 A 和 D, B 和 E, C 和 F 分别由表 3 中土壤全量 Cd 和 Pb 分别对 0.43 mol/L HNO₃, 0.005 mol/L DTPA 和 0.1 mol/L HCl 提取态 Cd 和 Pb 的预测模型得出)

图 2 实测历史污染 ($n = 30$) 和人工污染土壤 ($n = 50$) 中 Cd 和 Pb 活性库(lg 转换)与模型预测值(lg 转换)的关系
Fig. 2 Relationships between measured extractable Cd and Pb (logarithmic transformed) and their predicted concentrations (logarithmic transformed)

于 0.005 mol/L DTPA 提取态而言, 数据表明土壤有机质强烈影响着 Cd 和 Pb 的有效性, 比如在本试验中有机质含量(210 g/kg)最高的土壤中, 全量 Cd (60.2 mg/kg)和 Pb(6 153 mg/kg)均居本试验土壤重金属含量之首(表 1), 然而 DTPA 提取态 Cd 和 Pb 的浓度相对于其他土壤要低得多。0.1 mol/L HCl 提取态 Pb 与土壤 Pb 全量的相关关系弱, 模型的拟合优度较低($R^2=0.467$), 显示出较低的预测性(图 2 F)。

整体来看, 0.43 mol/L HNO_3 对 Cd 和 Pb 的提取能力受土壤理化性质的影响最小, 与土壤重金属全量的相关性最大, 在提取过程中体现很强的稳健性, 数据结果的重现性和精确性。同样地, 当应用 0.43 mol/L HNO_3 提取态重金属表征土壤重金属全量时, 也具有相同的稳健性。0.43 mol/L HNO_3 提取能够尽可能地排除与生物有效性不相关的那一部分重金属形态(惰性态), 在风险评价中, 可以将 0.43 mol/L HNO_3 提取态而非全量重金属作为重要的评价手段; 且其操作简便, 与全量重金属的测定相比, 提取方法的费用大幅度降低^[16]。

2.4 土壤 Cd 和 Pb 在活性库和直接有效库间的分配

对于 Cd 和 Pb 而言, 直接有效库仅占活性库或者全量的极小部分, 有效态含量非常低。为了增大建模数据的变异, 本研究将人工污染土壤以及历史污染土壤上得到的数据混在一起, 以筛选出影响土壤溶液中重金属含量最主要的影响因素, 以避免出现由于历史污染土壤中有有效态含量低而导致的因变量与自变量的相关性较低, 也避免出现由于人工污染土壤重金属化学活性高而导致对土壤理化性质较低的依附性。根据方程(1)或者(2), 可以得到预测 Cd 和 Pb 直接有效库的多元回归模型(方程(3)~(6))。Cd 的活性库和 pH 能够解释 90% 的变异, 其他未考虑进去的土壤理化性质造成未解释的变异。直接有效态 Cd 浓度与黏粒(-0.188^*)和土壤有机质(-0.551^{**})均呈现显著或极显著负相关。比如, 本试验中有机质含量最高(210 g/kg)、Cd 含量(60.2 mg/kg)最大的土壤, 直接有效态 Cd 占总吸附态 Cd 比例却相对于其他土壤低很多。然而由于本试验土壤有机质和 pH 存在自正相关, 因此并未进入模型。对于直接有效态 Pb 而言, 情况更加复杂。由图 3 b 以及方程(4)可知, pH 依然是最重要的影响因素。但经过多元回归, 土壤有机质进入模型后, 模型的预测性得到提高(R^2 从 0.81 提高到 0.823, 方程(6)), 考虑土壤有效磷(AP)后, 模型预测性进一步得

到提高($R^2=0.857$, 方程(7))。

$$\lg \text{Cd}_{\text{CaCl}_2} = (3.126 \pm 0.215) + (1.106 \pm 0.058) \lg \text{Cd}_{\text{HNO}_3} - (0.771 \pm 0.035) \text{pH}, R^2 = 0.90 \quad (4)$$

$$\lg \text{Pb}_{\text{CaCl}_2} = (1.909 \pm 0.371) + (1.094 \pm 0.107) \lg \text{Pb}_{\text{HNO}_3} - (0.941 \pm 0.066) \text{pH}, R^2 = 0.81 \quad (5)$$

$$\lg \text{Pb}_{\text{CaCl}_2} = (2.037 \pm 0.364) + (1.109 \pm 0.103) \lg \text{Pb}_{\text{HNO}_3} - (0.789 \pm 0.096) \text{pH} - (0.723 \pm 0.340) \lg \text{OM}, R^2 = 0.823 \quad (6)$$

$$\lg \text{Pb}_{\text{CaCl}_2} = (1.478 \pm 0.368) + (1.102 \pm 0.094) \lg \text{Pb}_{\text{HNO}_3} - (0.693 \pm 0.091) \text{pH} - (1.466 \pm 0.377) \lg \text{OM} + (0.168 \pm 0.312) \lg \text{AP}, R^2 = 0.857 \quad (7)$$

Cd 活性库和土壤 pH 控制着直接有效态 Cd 的浓度, 是影响 Cd 有效性最强烈的因素。通过直接有效库 Cd 含量(包括历史污染土壤和人工污染土壤)对反应活性库以及 pH 的偏相关拟合(图 3A)可知, pH 的降低会直接导致直接有效态 Cd 含量的增加, 进而可能提高种植在相应土壤上作物 Cd 含量的升高而增加 Cd 的暴露风险^[37]。Pb 同样受到土壤 pH 的显著影响, pH 的降低会增加 Pb 的直接有效库浓度。除了土壤 pH 外, 土壤有机质和有效磷(AP)同样强烈影响着 Pb 的直接有效库浓度。Pb 在土壤中的移动性较小, 与土壤黏粒、有机质亲和力强, 即使在酸性条件下也容易与磷生成磷氯铅矿沉淀^[38]。大量研究表明, 对于不同的重金属而言, 影响其在土壤固相-溶液分配的因素不尽相同^[26, 39], 相对于 Cd, Pb 的土壤-溶液模型需要考虑更多的土壤理化性质才能提高模型的预测性。在应用重金属活性库评价土壤污染程度时, 用于预测直接有效库的方程能进一步推导对植物直接有效的重金属浓度, 进而能更真实地评估土壤重金属的实际环境风险。

3 结论

1) 铅锌冶炼区农田土壤重金属的直接有效库含量低, 但以 0.43 mol/L HNO_3 表征的总化学反应活性的重金属含量却非常高, 本研究历史污染土壤上 Cd 的 HNO_3 提取态占全量的比例范围为 58.7% ~ 86.8%, 比相应人工污染土壤上的比例(31.8% ~ 76.5%)大。

2) Freundlich 吸附方程能够很好地描述重金属反应活性库与全量的关系, 0.43 mol/L HNO_3 提取态能够与土壤重金属总量建立极显著的相关关系, 同时操作简单快捷, 重现性好, 在风险评估中, 可成为一个重要的评价指标。

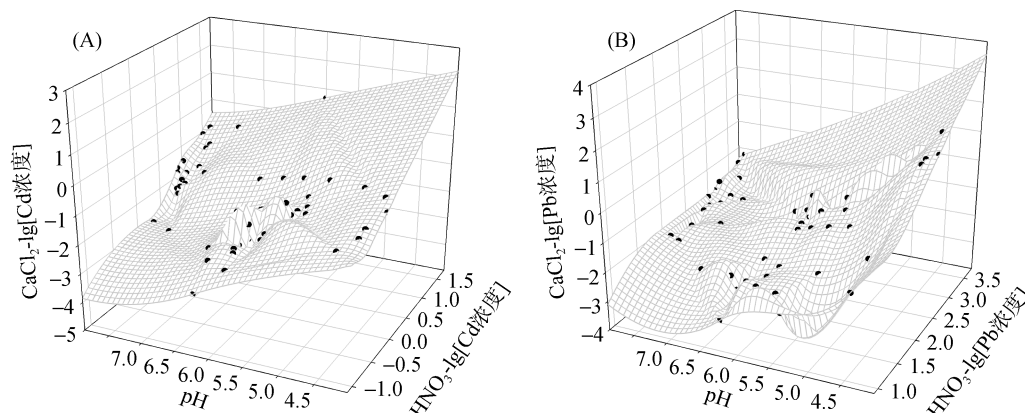


图 3 直接有效态 Cd(A)和 Pb(B)分别与土壤 pH 和 0.43 mol/L HNO₃ 表征的总反应活性库的偏相关关系

Fig. 3 Partial correlations between directly available Cd and Pb and their total reactive pools as indicated by 0.43 mol/L HNO₃

3) pH 依附性 Freundlich 方程能够准确地描述 Cd 和 Pb 的总化学反应活性库与直接有效库的关系。对于 Cd, pH 始终是影响其生物有效性的最主要的影响因素。而对于 Pb, 提高土壤溶液浓度的预测精度, 还需要考虑土壤有机质和土壤磷的影响。

4) 我国西南地区为酸雨多发区, 鉴于铅锌冶炼致污的农田土壤中重金属的总反应活性库占总量比例高, pH 又强烈影响着土壤溶液重金属浓度, 下一步研究需要考虑在酸雨条件下, 土壤重金属的浸出潜能和植物有效态含量的变化, 结合该区作物可食部分重金属含量, 更加真实地评价农田重金属污染的实际风险。

参考文献:

- [1] Li Z, Ma Z, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468: 843–853
- [2] Huamain C, Chunrong Z, Cong T, et al. Heavy metal pollution in soils in China: Status and countermeasures[J]. *Ambio*, 1999, 130–134
- [3] Wei C Y, Wang C, Yang L S. Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(9): 1230–1236
- [4] 曹雪莹, 张莎娜, 谭长银, 等. 中南大型有色金属冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征研究[J]. *土壤*, 2015, 47(1): 94–99
- [5] Li H Y, Gu S Y, Wu Z Q, et al. The polluted situation of heavy metals in Pb–Zn mining area of Northwest of Guizhou Province and the evaluation of environmental impact[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2009, 25(1): 55–59
- [6] Bi X, Feng X, Yang Y, et al. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China[J]. *Environment International*, 2006, 32(7): 883–890
- [7] Ma S C, Zhang H B, Ma S T, et al. Effects of mine wastewater irrigation on activities of soil enzymes and physiological properties, heavy metal uptake and grain yield in winter wheat[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 113: 483–490
- [8] Briki M, Ji H, Li C, et al. Characterization, distribution, and risk assessment of heavy metals in agricultural soil and products around mining and smelting areas of Hezhang, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(12): 1–21
- [9] Zhu Y G, Williams P N, Meharg A A. Exposure to inorganic arsenic from rice: a global health issue?[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 154(2): 169–171
- [10] 丁昌峰, 李孝刚, 王兴祥. 我国两种典型土壤汞的安全阈值研究——以根茎类蔬菜为例[J]. *土壤*, 2015, 47(2): 427–434
- [11] Yang Y G, Liu C Q, Pan W, et al. Heavy metal accumulation from zinc smelters in a carbonate rock region in Hezhang County, Guizhou Province, China[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, 174(1–4): 321–339
- [12] Peijnenburg W J G M, Zablotskaja M, Vijver M G. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(2): 163–179
- [13] Rodrigues S M, Henriques B, da Silva E F, et al. Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of 20 potentially toxic elements in soils: Part II - Solid-solution partition relationships and ion activity in soil solutions[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(11): 1560–1570
- [14] Rodrigues S M, Henriques B, da Silva E F, et al. Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I - The role of key soil properties in the variation of contaminants' reactivity[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(11): 1549–1559

- [15] Rodrigues S M, Pereira E, Duarte A C, et al. Derivation of soil to plant transfer functions for metals and metalloids: Impact of contaminant's availability[J]. Plant and Soil, 2012, 361(1/2): 329–341
- [16] Rodrigues S M, Cruz N, Coelho C, et al. Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: Chemical availability as the central concept[J]. Environmental Pollution, 2013, 183: 234–242
- [17] Kalis E J J, Temminghoff E J M, Visser A, et al. Metal uptake by *Lolium perenne* in contaminated soils using a four-step approach[J]. Environ. Toxicol. Chem., 2007, 26(2): 335–345
- [18] Minca K K, Basta N T. Comparison of plant nutrient and environmental soil tests to predict Pb in urban soils[J]. Science of the Total Environment, 2013, 445: 57–63
- [19] Duffner A, Hoffland E, Weng L P, et al. Predicting zinc bioavailability to wheat improves by integrating pH dependent nonlinear root surface adsorption[J]. Plant Soil, 2013, 373(1/2): 919–930
- [20] Hough R L, Tye A M, Crout N M J, et al. Evaluating a 'Free Ion Activity Model' applied to metal uptake by *Lolium perenne* L. grown in contaminated soils[J]. Plant and Soil, 2005, 270(1–2): 1–12
- [21] Nolan A L, Zhang H, McLaughlin M J. Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques[J]. Journal of Environmental Quality, 2005, 34(2): 496–507
- [22] Zhang M, Zhou C, Huang C. Relationship between extractable metals in acid soils and metals taken up by tea plants[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2006, 37(3/4): 347–361
- [23] Menzies N W, Donn M J, Kopittke P M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils[J]. Environmental Pollution, 2007, 145(1): 121–130
- [24] Romkens P F, Guo H Y, Chu C L, et al. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning[J]. Journal of Soils and Sediments, 2009, 9(3): 216–228
- [25] Groenenberg J E, Romkens P, Comans R N J, et al. Transfer functions for solid-solution partitioning of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in soils: derivation of relationships for free metal ion activities and validation with independent data[J]. European Journal of Soil Science, 2010, 61(1): 58–73
- [26] Sauve S, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(7): 1125–1131
- [27] 曾希柏, 徐建明, 黄巧云, 等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报, 2013, 50(1): 186–194
- [28] Kelepertzis E, Paraskevopoulou V, Argyraki A, et al. Evaluation of single extraction procedures for the assessment of heavy metal extractability in citrus agricultural soil of a typical Mediterranean environment (Argolida, Greece)[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(11): 2265–2275
- [29] 贵州省土壤普查办公室. 贵州省土壤[M]. 贵州: 贵州科技出版社, 1994
- [30] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- [31] Tokalioglu S, Kartal S, Güneş A A. Statistical evaluation of bioavailability of metals to grapes growing in contaminated vineyard soils using single extractants[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2004, 84(9): 691–705
- [32] Lindsay W L, Norvell W A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper[J]. Soil Science Society of America Journal, 1978, 42(3): 421–428
- [33] Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, et al. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent[J]. Commun. Soil Sci. Plan., 2000, 31(9/10): 1299–1396
- [34] 孙力. 贵州赫章土法炼锌地区重金属对植物污染的初步研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006
- [35] 敖子强, 林文杰, 严重玲, 等. 土法炼锌区土壤重金属形态及其转化[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 564–569
- [36] De Vries W, Curlik J, Muranyi A, et al. Assessment of relationships between total and reactive concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in Hungarian and Slovakian soils[J]. Ekologia-Bratislava, 2005, 24(2): 152–169
- [37] 张红振, 骆永明, 章海波, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(4): 628–637
- [38] Cao X D, Wahbi A, Ma L, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2): 555–564
- [39] Buchter B, Davidoff B, Amacher M C, et al. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements[J]. Soil Science, 1989, 148(5): 370–379

Assessment and Modeling of Cd and Pb Availability in Contaminated Arable Soils in Mining Area of Guizhou

ZHANG Sha^{1,2}, SONG Jing^{1,2*}, GAO Hui^{1,2}, ZHANG Qiang^{1,3,4}, LIU Gan¹

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 School of Geography & Environmental Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 4 Guizhou Academy of Environmental Science and Designing, Guiyang 550000, China)

Abstract: Distribution of different metal pools and soil-solution partitioning models are able to provide information on different available fractions of heavy metals and their leaching capacity, thus are crucial for risk assessment and remediation practices. 30 historically contaminated arable soils with a wide range of soil properties and contaminated status were collected from Pb and Zn mining areas in Bijie City of Guizhou Province. 5 typical-type soils without apparent contamination (clean soils) were collected from Guizhou Province and were artificially spiked with CdSO₄ or Pb(NO₃)₂ to form single-contaminated soils with different Pb/Cd concentrations. After aging for 3 months, chemically reactive metal pools, operationally defined by 0.43 mol/L HNO₃, 0.1 mol/L HCl and 0.005 mol/L DTPA, and directly available metal pool, defined by 0.01 mol/L CaCl₂ extraction, were determined to assess Cd and Pb contamination and to establish soil-solution partitioning models by using extended-Freundlich type equations. Chemical extraction was selected to best indicate total metal contents in soils. Factors affecting soil-solution partitioning were discussed. Results indicated that the ratio of directly available Cd and Pb pools to their total contents in historically contaminated soils were 4 and 223 times, respectively, lower than those in artificially-spiked soils. However, total reactive metal pools in historically contaminated soils were larger than those in these artificially-spiked soils and posed a great potential risk for agricultural production and human health via food chain. Freundlich type equations perfectly described the relationships between total metal content and reactive metal pool. 0.43 mol/L HNO₃ extraction was selected to best predict total metal content in arable soils and the percentage of variation explained reached up to 99% and was able to replace the total metal content to indicate soil contamination. pH dependent Freundlich type equations were also able to accurately predict directly available Cd ($R^2=0.90$) and Pb ($R^2=0.81$) concentrations. Total reactive Cd pool controlled Cd concentration in soil solution. Soil pH was always the most important factor affecting Cd and Pb bioavailability, but soil organic matter and available phosphorus should also be considered to improve model prediction of directly available Pb pool.

Key words: Heavy metal availability; Soil-solution partitioning model; Chemical extraction; Arable soil; Artisanal zinc-smelting