DOI: 10.13758/j.cnki.tr.202502130053 CSTR: 32214.14.tr202502130053
方容娟, 张力浩, 夏睿智, 等. 典型区域大气沉降镉在稻田土壤中的形态转化. 土壤, 2026, 58(3): 642–649.

典型区域大气沉降镉在稻田土壤中的形态转化①

方容娟[1,2], 张力浩[1*], 夏睿智[2], 杜布云[3], 周 俊[2,4]

(1 河南科技学院资源与环境学院, 河南新乡 453003; 2 土壤与农业可持续发展全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 211135; 3 江苏开放大学环境生态学院, 南京 210017; 4 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 为探究大气沉降对稻田土壤镉(Cd)输入通量和形态的影响, 本研究在距离某大型冶炼厂 36 km(背景区)、6 km(中沉降区)、1 km(高沉降区)的大气沉降梯度区, 开展大气 Cd 沉降通量监测和土壤置换试验, 并结合重金属形态连续提取技术, 研究大气沉降 Cd 在不同污染程度水稻土剖面中的形态转化。结果表明: 高沉降区、中沉降区、背景区的大气 Cd 年沉降通量分别为 12.20、2.90、0.84 mg/m^2, 可交换态和可还原态 Cd 比例显著高于稻田土壤, 且沉降通量与冶炼厂距离呈现显著的负相关关系。当背景区土壤暴露于中沉降区和高沉降区后, 其表层(0~2 cm)土壤 Cd 含量显著增加 12% 和 28%, 而中沉降区和高沉降区的土壤转移至背景区后, 其表层 土壤 Cd 含量均降低 20%。大气沉降 Cd 显著增加了土壤剖面(0~2 cm)可交换态和可还原态 Cd 含量和比例, 其对高沉降区和中沉降区表层土壤可交换态 Cd 的贡献显著增加 17%~45%, 但对 >4 cm 深度土壤 Cd 总量和形态无显著影响。综上, 大气沉降高活性 Cd 显著增加表层土壤 Cd 的生物有效性, 从而增加水稻对其富集的风险。

关键词: 大气 Cd 沉降; 置换试验; 连续提取; 土壤剖面; 形态转化
中图分类号: X53; X51 **文献标志码:** A

Cd Form from Atmospheric Deposition and Its Transformation in Paddy Soil in Typical Area

FANG Rongjuan[1,2], ZHANG Lihao[1*], XIA Ruizhi[2], DU Buyun[3], ZHOU Jun[2,4]

(1 *School of Resources and Environment*, *Henan University of Science and Technology*, *Xinxiang*, *Henan* 453003, *China*; 2 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture*, *Institute of Soil Science*, *Chinese Academy of Sciences*, *Nanjing* 211135, *China*; 3 *College of Environment and Ecology*, *Jiangsu Open University*, *Nanjing* 210017, *China*; 4 *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*)

Abstract: In order to examine the impact of atmospheric deposition on the flux and speciation of cadmium (Cd) input into paddy soils, atmospheric deposition flux monitoring and reciprocal translocation experiments of paddy soils were conducted at three distances from a large-scale smelter: 36 km, a background site; 6 km, a medium deposition; and 1 km, a high deposition site. Heavy metal continuous extraction methodology was used to investigate the atmospheric deposition of Cd form and its transformation in paddy soil profiles with varying degrees of contamination. The findings indicated that the annual atmospheric deposition fluxes of Cd in the high, medium and background sites were 12.20, 2.90 and 0.84 mg/m^2, respectively, and the proportions of exchangeable and reducible Cd were significantly higher than those in the paddy soils, and a significant negative correlation was identified between the deposition flux and the distance from the smelting plant. When the soils in the background site were exposed to the medium and high deposition sites, their top soil (0–2 cm) Cd concentrations increased significantly by 12% and 28%, whereas the soils in the medium and high deposition sites had a 20% decrease in the 0–2 cm soil Cd concentration after being transferred to the background site. Atmospheric deposition of Cd significantly increased the concentrations and proportions of Cd in both the exchangeable and reducible fractions within the soil profile (0–2 cm), and its contribution to the exchangeable fractions of Cd in the top soils (0–2 cm) of both the high and medium deposition sites significantly increased by 17%–45%, but it did not have a significant effect on the total amount and speciation of Cd in the soil layers >4 cm in depth. In conclusion, the findings of this experiment indicate that highly reactive atmospheric deposition of Cd can significantly increase

①基金项目: 国家自然科学基金项目(42207277, 42377032)和江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究项目(21KJB610019)资助。
* 通信作者(zhanglihao@issas.ac.cn)
作者简介: 方容娟(2000—), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail: fang1990166390@163.com

the bioavailability of soil Cd, thereby elevating the potential for its accumulation in crops.

Key words: Atmospheric cadmium deposition; Soil transplant; Continuous extraction; Soil profile; Speciation transformation

近年来，随着工业的快速发展，有色金属冶炼、燃煤、水泥生产以及采矿等工业活动向大气中排放了大量镉(Cd)，进而导致土壤和农作物遭受Cd污染[1-2]。据统计，2010 年，欧洲人类活动向大气中排放了约 400 t Cd[3]；2015 年，中国人类活动向大气中排放了约 1 200 t Cd[4]。其中，金属冶炼被认为是最大的 Cd 排放源，约占总排放量的 77%[5-9]。2014 年《全国土壤污染状况调查公报》显示，我国 Cd 污染点位超标率高达 7%，不同程度 Cd 污染农田土壤在全国污染土壤中的占比也高达 65.7%[2,10]，其中大气沉降 Cd 输入量占农田土壤 Cd 输入总量的 12%~92%[11-12]。虽然未来我国大气 Cd 排放具有较大的不确定性，但是在一些典型区域，例如工业集中区域(长三角、珠三角、西北和西南等)，大气沉降往往是其周边农业生态系统重金属污染的最主要来源。

大气沉降的 Cd 主要以溶解态的形式在土壤表层积聚[13]，极易被作物吸收富集，进而危害人体健康[14-15]。其中，干沉降可交换态和碳酸盐结合态 Cd 占比 25% 以上[16]，湿沉降 Cd 主要以小分子胶体(<3 kDa)和离子态(<0.45 μm)形式存在，占比高达 80% 以上，具有较高的可溶性和可迁移性，可被生物直接吸收和利用[17]。此外，沉降到农田的 Cd，其活性还受到沉降区土壤理化性质的影响，如随土壤氧化还原电位和 pH 的变化，以硫化物结合态存在的 Cd 可被氧化溶解而释放；在淹水排干的稻田生态系统中，还原性物质铁、锰可形成次生矿物，影响 Cd 的固定，且土壤中的还原性硫不仅可以有效还原氧化锰，还能与 Cd 形成络合物或沉淀，进而对作物 Cd 富集以及粮食安全产生重要影响[18]。然而，当前的研究对大气沉降 Cd 进入稻田生态系统后，对土壤 Cd 形态以及其生物可利用性的影响仍缺乏系统认识[6, 19-21]。

因此，本研究以距离某大型铜冶炼厂的农田土壤为研究对象，设置周边大气沉降梯度区，开展大气沉降 Cd 监测和土壤置换试验，解析大气沉降 Cd 的空间异质性和化学形态特征，定量分析大气沉降 Cd 对耕层土壤 Cd 形态的影响及其对土壤有效态 Cd 的相对贡献，以为该地区土壤重金属污染防治以及区域粮食质量安全保障提供理论指导。

1　材料与方法

1.1　研究区概况

本研究选择中国某大型铜冶炼厂周边农田土壤作为研究对象，根据研究区域与冶炼厂的距离以及 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》[22]中农用地土壤污染风险筛选值和管制值标准，将距离冶炼厂 1、6、36 km 的区域划分为：高沉降区(HS)、中沉降区(MS)、背景区(BS)[23]，各区域土壤的基本理化性质如表 1 所示。研究区域属于亚热带湿润季风气候，夏季炎热，雨水充足，年平均温度 18.3 ℃，年降水量 1 900 mm 左右，常年主导风向为东风和东北风，多年平均风速为 1.19 m/s。区内地形复杂，地域性气候差异较大。区域成土母质为第四纪红黏土，3 个沉降区土壤均主要为由红黏土发育的红壤和由信江河流冲积物发育的水稻土。

表 1　高沉降区(HS)、中沉降区(MS)和背景区(BS)土壤基本理化性质

Table 1　Basic physiochemical properties of soils in high (HS), medium (MS) and background (BS) zones

地点	pH	有机质(g/kg)	有效氮(mg/kg)	有效磷(mg/kg)	速效钾(mg/kg)	总 Cd (mg/kg)	Cd 管制值(mg/kg)[22]
BS	4.28±0.03	40.62±0.91	184.69±1.59	34.11±0.58	74.10±2.40	0.22±0.01	<0.3(pH≤5.5)
MS	4.45±0.01	27.13±0.62	146.81±1.79	43.55±1.02	67.18±0.88	0.72±0.05	0.3~1.5(5.5<pH≤6.5)
HS	5.27±0.02	32.05±0.81	113.41±2.85	58.09±0.26	75.75±2.33	1.66±0.05	>1.5(6.5<pH≤7.5)

注：表中数值为平均值±标准误。

1.2　试验设计

为了区分不同沉降梯度区大气沉降 Cd 对土壤 Cd 总量和形态的影响，2017 年 7—10 月在背景区(BS)、中沉降区(MS)、高沉降区(HS)开展沉降梯度区土壤置换试验(水稻土)(图 1)。试验共设置 7 个处理，背景区 3 个，置换土壤分别来自背景区(BS-B)、中沉降区(BS-M)和高沉降区(BS-H)；中沉降区 2 个，置换土壤分别来自中沉降区(MS-M)和背景区(MS-B)；高沉降区 2 个，置换土壤分别来自高沉降区(HS-H)和背景区(HS-B)。每个处理均设置 3 个平行。置换试验所用土箱为塑料箱，尺寸为 1.2 m(长) × 0.8 m(宽) × 0.4 m(高)。每个塑料箱中各装土 350 kg 进行水稻种植，种

植期间保持相同的农艺措施。为保证沉降区和背景区的统一管理模式以及水稻后期人为不同步排水对土壤 Cd 形态的影响，本试验在水稻全生育期持续淹水 2~5 cm(周边居民生活用自来水)。

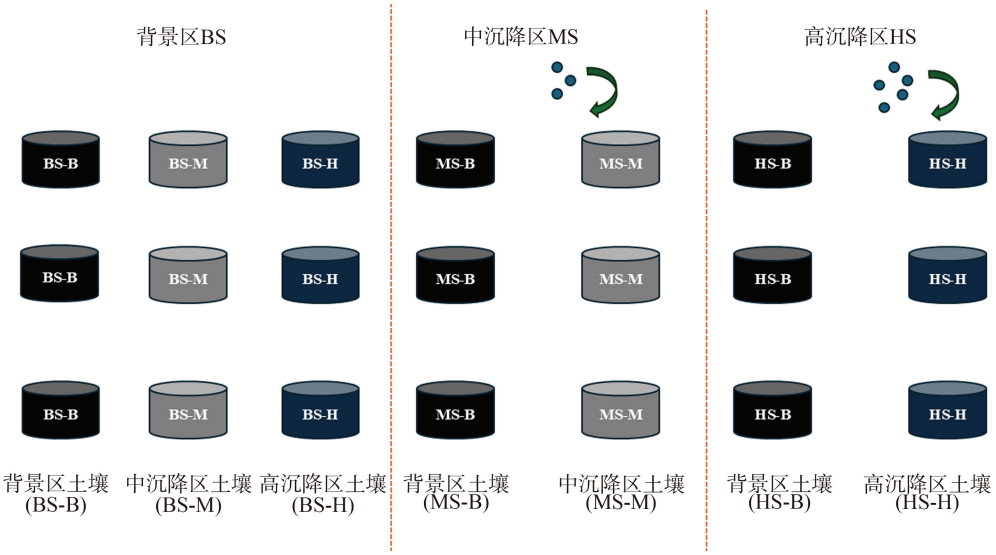


图 1　土壤置换试验设计

Fig. 1　Design of soil reciprocal translocation experiment

1.3　样品采集与分析

经过 105 d 大气沉降暴露后，采集不同处理 6 个不同深度(0~2、2~4、4~6、6~10、10~15、15~20 cm)的剖面土壤。土壤样品经过干燥、碾磨、过 100 目筛(0.15 mm)后，分析土壤剖面总 Cd 含量以及对 0~2、2~4、6~10 cm 土壤 Cd 进行 BCR 连续提取[24](F1：可交换态；F2：可还原态；F3：可氧化态；F4：残渣态)。其中，F1 通过 0.11 mol/L 醋酸在(22±5) ℃ 条件下振荡 16 h 提取；F2 在 F1 提取的基础上加入 0.5 mol/L 盐酸羟胺在(22±5) ℃ 条件下振荡 16 h 提取；F3 通过加入 30% 过氧化氢，加热至 (85±2) ℃ 振荡 1 h 后，再使用 1 mol/L 醋酸铵溶液在 (22±5) ℃ 条件下振荡 16 h 提取；F4 是将剩余部分进行消解获得的。

同时，为了探究大气沉降 Cd 时空分布，2017 年 7 月—2018 年 7 月在试验地周边设置大气沉降监测点，采用大气沉降接收桶(PE 材质，高 40 cm，直径 20 cm)采集大气干湿沉降样品。采样桶放置需距地面 1.5 m[13]，防止地面灰尘飞溅进入采样器而污染样品。每月将采集桶内的沉降样品转入聚四氟乙烯瓶(使用前用 5% HNO_3 浸泡 12 h 以上)，4 ℃ 低温运回实验室，于 4 ℃冰箱保存。每月采集 1 次干、湿沉降样，采样的同时，监测降水量与降尘量。大气沉降样品室温静置 24 h 后，用虹吸法分离出上清液，记录上清液体积；剩余沉淀以及浑浊液转移至 50 mL 离心管，于 4 000 r/min 离心 10 min，通过 0.45 μm 滤膜过滤，记录滤液体积。滤液与上清液合并为大气湿沉降样品。过滤后的沉淀冷冻干燥后记录质量，其为大气干沉降样品。对大气湿沉降样品进行 Cd 总量、颗粒态(>0.45 μm)、溶解态(3 kDa~0.45 μm，胶体态和离子态)和小胶体–离子态(<3 kDa)分析。通过 0.45 μm 滤膜区分溶解态(胶体态和小胶体–离子态)与非溶解态(颗粒态)，通过 3 kDa 超滤管(Millipore，USA)区分胶体态和小胶体–离子态。湿沉降样品中 Cd 使用 5% HNO_3 在 80 ℃ 条件下水浴 4 h 进行前处理和测定[13, 20]。将每月采集的大气干沉降样品经干燥、碾磨、过 100 目筛(<0.15 mm)后，通过 BCR 连续提取法提取不同形态 Cd。

使用电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7800 ICP-MS，USA)进行 Cd 含量的测定[20]。通过土壤标准物质(GBW07442，国家标准物质研究中心)以及空白样品进行质量控制，样品回收率为 97%~103%。

结合土壤剖面中 F1 形态 Cd 含量，计算“新沉降 Cd”对不同土壤剖面 F1 形态 Cd 的贡献(C，%)，计算公式如下：

$$C=(Cd_{deposition}-Cd_{control})/Cd_{deposition} \quad (1)$$

式中：$Cd_{deposition}$ 和 $Cd_{control}$ 为同一种土壤暴露于高或中沉降区(如处理组 BS-H 和 HS-H)和背景区中不同土壤剖面中 F1 形态 Cd 含量(mg/kg，干重)。

1.4　数据处理与分析

试验数据使用 Excel 2010 进行处理，SPSS 22.0 进行方差分析，Origin 2021 进行绘图。

2　结果与分析

2.1　大气 Cd 沉降通量与形态

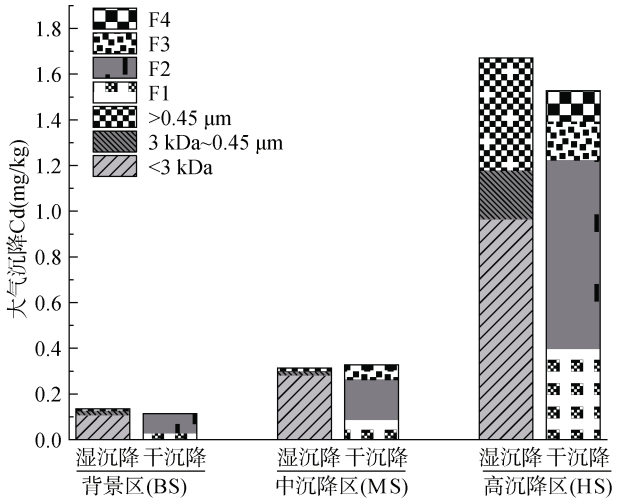
高沉降区(HS)、中沉降区(MS)和背景区(BS)大气 Cd 年沉降通量见表 2。高沉降区大气 Cd 年沉降通量为 12.20 mg/m^2，显著高于背景区和中沉降区，分别是中沉降区(2.90 mg/m^2)的 4.21 倍，背景区(0.84 mg/m^2)的 14.52 倍。该结果表明，大气沉降具有明显的空间异质性，并且呈现显著的距离梯度递减趋势。

其中，在湿沉降中，Cd 的赋存形式主要为粒径 <3 kDa 的小胶体–离子态，在背景区、中沉降区和高沉降区的占比分别为 81%、90% 和 58%；其次是粒径 >0.45 μm 的颗粒态 Cd，在背景区、中沉降区和高沉降区占比分别为 7%、5% 和 29%；粒径范围在 3 kDa~0.45 μm 的胶体态 Cd 在背景区、中沉降区和高沉降区占比分别为 11%、4% 和 12%(图 2)。

表 2　2017—2018 年高沉降区(HS)、中沉降区(MS)、背景区(BS)以及相关文献中大气沉降 Cd 的年沉降通量

Table 2　Annual deposition fluxes of atmospheric deposition Cd in HS, MS, BS and related literatures in 2017—2018

地点	距离冶炼厂	年份	Cd 年沉降通量(mg/m^2)	参考文献
高沉降区	1 km	2017—2018	12.20	本研究
中沉降区	6 km	2017—2018	2.90	本研究
背景区	36 km	2017—2018	0.84	本研究
西班牙韦尔瓦	工厂附近	2008—2011	0.200	Castillo 等[25]
法国勒阿弗尔	工厂附近	1994—1995	1.100	Azimi 等[26]
西班牙马里亚诺	工厂附近	2012—2013	0.073	Fernández-Olmo 等[27]
中国贵州遵义	–	–	0.320	崔姗姗等[28]
中国松嫩平原	–	2005—2007	0.360	Xia 等[29]
中国渤海湾	–	2016—2017	0.110	张国忠等[30]



(F1，可交换态；F2，可还原态；F3，可氧化态；F4，残渣态)

图 2　背景区(BS)、中沉降区(MS)、高沉降区(HS)大气干湿沉降中不同形态 Cd 的含量

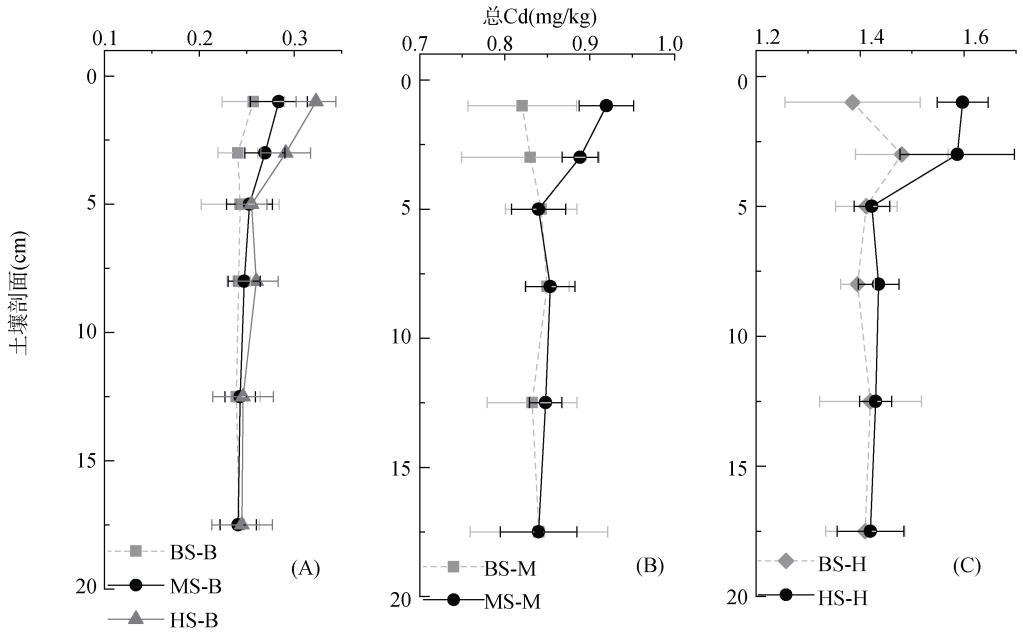
Fig. 2　Contents of different forms of Cd in atmospheric dry and wet depositions in BS, MS and HS

在化学形态上，背景区、中沉降区和高沉降区的大气干沉降 Cd 主要形态为 F2，分别占比 67%、52% 和 53%；其次是 F1 形态的 Cd，分别占比 22%、26% 和 26%；F4 形态的 Cd 在中沉降区和高沉降区的占比分别为 6% 和 8%；F3 形态的 Cd 在中沉降区和高沉降区占比分别为 14% 和 11%(图 2)。

2.2　土壤剖面 Cd 总量与形态变化

背景区、中沉降区和高沉降区不同污染程度土壤剖面 Cd 含量变化如图 3 所示。当背景区的土壤暴露在高沉降区(HS-B)后，0~2 cm 和 2~4 cm 处土壤剖面 Cd 含量显著增加(图 3A)，相较于 BS-B 土壤分别增加了 28% 和 20%；当背景区的土壤暴露在中沉降区(MS-B)后，0~2 cm 和 2~4 cm 处土壤 Cd 含量也有增加的趋势，分别增加了 12% 和 13%(图 3A)；相较于置换至背景区的中度污染土壤(BS-M)，暴露在中沉降区的中度污染土壤(MS-M)0~2 cm 和 2~4 cm 处土壤的 Cd 含量分别增加了 13% 和 7%(图 3B)；而相较于转移至背景区的高度污染土壤(BS-H)，暴露在高沉降区的高度污染土壤(HS-H)0~2 cm 和 2~4 cm 处土壤的 Cd 含量分别增加 15% 和 7%(图 3C)。对于所有处理，4~20 cm 土壤剖面 Cd 含量未发生显著变化。可见，短期内，大气沉降 Cd 主要滞留在 0~4 cm 土壤中。

暴露在背景区、中沉降区和高沉降区的不同污染程度土壤剖面 Cd 形态变化如图 4 所示。当背景区的土壤暴露在中沉降区(MS-B)和高沉降区(HS-B)后，0~2 cm 和 2~4 cm 处土壤剖面的 F1、F2、F3 和 F4 形态的 Cd 含量均有增加的趋势。其中，0~2 cm 处土

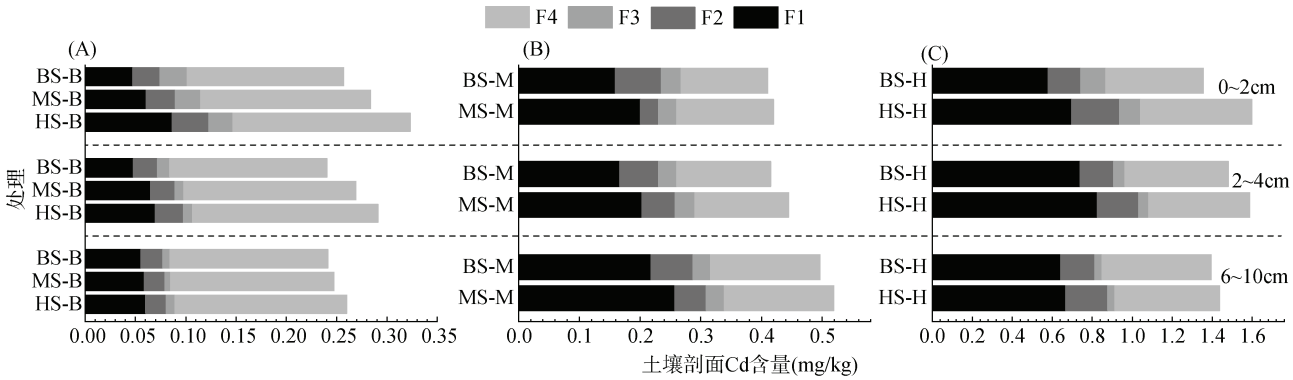


(A：将背景区的土壤转移至高沉降区(HS-B)、中沉降区(MS-B)和背景区(BS-B)；B：将中沉降区的土壤转移至中沉降区(MS-M)和背景区(BS-M)；C：将高沉降区的土壤转移至高沉降区(HS-H)和背景区(BS-H)。下同)

图 3 高沉降区(HS)、中沉降区(MS)和背景区(BS)不同污染程度土壤剖面 Cd 含量变化

Fig. 3 Changes of total cadmium concentration in soil profiles with different pollution levels in HS, MS and BS

壤F1形态Cd含量相较于BS-B土壤分别增加了50%和100%，F2形态的Cd含量均增加了50%，F4形态的Cd含量分别增加了50%和100%；2~4 cm处土壤F1形态Cd含量分别增加了50%和75%，F2形态的Cd含量分别增加了20%和40%，F4形态的Cd含量分别增加了13%和26%。而6~10 cm土层，F1、F2、F3和F4形态的Cd含量无明显差异(图4A)。相较于转移至背景区的中度污染土壤(BS-M)，暴露在中沉降区的中度污染土壤(MS-M)0~2 cm和2~4 cm处土壤F1、F2、F3和F4形态的Cd含量均有增加的趋势。其中，0~2 cm处土壤F1形态的Cd含量显著增加了33%，F3和F4形态的Cd含量分别增加了33%和14%；2~4 cm处土壤F1形态的Cd含量增加了25%(图4B)。相较于转移至背景区的高度污染土壤(BS-H)，暴露在高沉降区的高度污染土壤(HS-H)0~2 cm和2~4 cm处土壤F1、F2、F3和F4形态的Cd含量均有增加的趋势。其中，0~2 cm处土壤的F1、F2和F4形态的Cd含量分别增加了21%、41%和12%；2~4 cm处土壤F1、F2形态的Cd含量分别增加了12%和23%。而6~10 cm土层，土壤F1、F2、F3和F4形态Cd含量均无显著差异(图4C)。



(F1，可交换态Cd；F2，可还原态Cd；F3，可氧化态Cd；F4，残渣态Cd。下同)

图 4 高沉降区(HS)、中沉降区(MS)和背景区(BS)不同污染程度土壤剖面各形态 Cd 含量

Fig. 4 Cd concentrations of different forms in soil profiles with different levels of pollution in HS, MS and BS

从土壤剖面各形态 Cd 占比来看，当背景区的土壤暴露在中沉降区(MS-B)和高沉降区(HS-B)后，0~2 cm 处土壤 F1 形态 Cd 占比从 17% (BS-B)分别增加至 22% 和 25%；F2 与 F3 形态 Cd 占比显著降低，F2 形态 Cd 占比从 17% 分别降低至 11% 和 12%，F3 形态 Cd 占比则从 9.7% 分别降低至 9.1% 和 4.6%；F4 形态 Cd 占比无明显变化(图 5A)。相较于转移至背景区的中度污染土壤(BS-M)，暴露在中沉降区的中度污染土壤(MS-M)0~2 cm 处土壤 F1 形态 Cd 占比从 39% 增加至 46%，F2 形态 Cd 占比从 18% 减少至 13%，F3 形态 Cd 占比无明显变化，F4 形态 Cd 占比从 35% 减少至 33%(图 5B)。相较于转移至背景区的高度污染土壤(BS-H)，暴露在高沉降区的高度污染土壤(HS-H)0~2 cm 处土壤 F1 形态 Cd 占比从 43% 增加至 48%，F2 形态 Cd 占比从 12% 增加至 17%，F3 形态 Cd 占比从 9.3% 减少至 5.6%，F4 形态 Cd 占比从 36% 减少至 29%(图 5C)。而 2~4 cm 和 6~10 cm 土壤各处理 F1、F2、F3 和 F4 形态 Cd 占比均无显著变化。

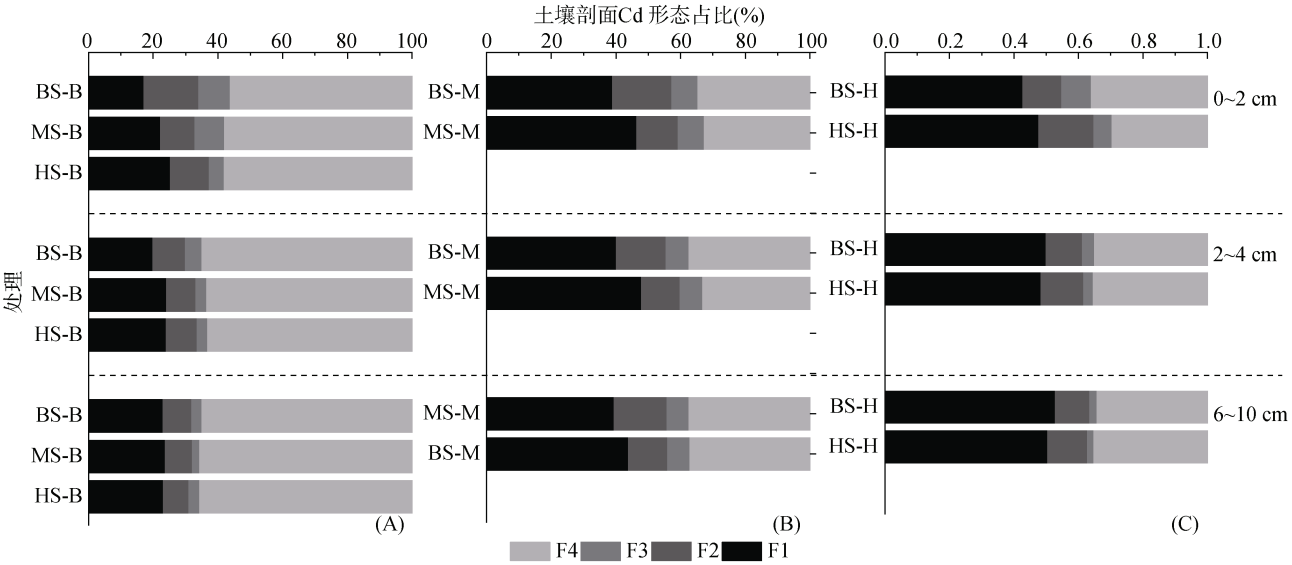


图 5　高沉降区(HS)、中沉降区(MS)和背景区(BS)不同污染程度土壤剖面各形态 Cd 占比

Fig. 5　Proportions of Cd in different forms in soil profiles with different levels of pollution in HS, MS and BS

2.3　大气沉降 Cd 对土壤可交换态 Cd 的贡献

同一污染程度的土壤暴露在不同大气 Cd 沉降通量下，大气沉降 Cd 对土壤可交换态 Cd 的贡献如表 3 所示。背景区土壤暴露在中沉降区(MS-B)后，大气沉降 Cd 对 0~2、2~4、6~10 cm 处土壤可交换态 Cd 的贡献分别为 22%、26% 和 6%；背景区土壤暴露在高沉降区(HS-B)后，大气沉降对上述 3 层土壤可交换态 Cd 的贡献分别为 45%、31% 和 8%。相较于转移至背景区的中度污染土壤(BS-M)，中沉降区的大气沉降对该区域上述 3 层土壤(MS-M)可交换态 Cd 的贡献分别为 21%、18% 和 15%。相较于转移至背景区的高度污染土壤(BS-H)，高沉降区的大气沉降对该区域上述 3 层土壤(HS-H)可交换态 Cd 的贡献分别为 17%、10% 和 4%。

表 3　大气沉降 Cd 对土壤剖面可交换态 Cd 的贡献(%)

Table 3　Contributions of atmospheric deposition Cd to exchangeable form Cd in soil profile

土壤剖面(cm)	MS-B	HS-B	MS-M	HS-H
0~2	22	45	21	17
2~4	26	31	18	10
6~10	6	8	15	4

3　讨论

本研究通过采集试验地大气干湿沉降，揭示了大气沉降具有明显的空间异质性。冶炼厂在生产过程中不断排放含 Cd 颗粒物，随着大气迁移以及降雨降尘，导致距离冶炼厂最近的高沉降区(HS)Cd 年沉降通量最高，污染最为严重。随着与污染源距离的增加，Cd 沉降通量逐渐降低(表 2)。该结果与之前的研究结果一致[19-20]。与国内外一些研究区域相比，本研究高沉降区 Cd 年沉降通量分别是西班牙韦尔瓦[25]、法国勒阿弗尔[26]、西班牙马里亚诺[27]的 61 倍、11 倍和 167 倍(表 2)，同时也是贵州遵义[28]、松嫩平原[29]和渤海湾[30]Cd 年沉降通量的 38 倍、30 倍和 111 倍，表明本研究区处于大气 Cd 沉降高负荷水平。

大气沉降 Cd 通过干、湿沉降两种形式输入地表

生态系统,是农田生态系统 Cd 的重要输入途径之一。2008—2018 年，大气沉降是我国农田重金属最主要的输入源，贡献率高达 50%~93%[31]，大气沉降 Cd 对农田的输入量达到了 0.4 mg/(m^2·a)[32]。Liu 等[17]研究发现,短期的大气沉降对 4~25 cm 土层剖面重金属含量影响不显著。通常 0~10 cm 土壤体现了土壤大部分的养分性质和其他理化特征,这些特征对植物的生长至关重要，并且具有一定的代表性[33]。因此，本研究主要聚焦分析 0~10 cm 土层。结果显示，暴露在大气中、高沉降区的土壤其表层(0~2 cm)Cd 含量显著增加 12%~28%，2~4 cm 土层 Cd 含量增加 7%~20%，4~10 cm 土层也有增加的趋势，表明大气沉降进入土壤后可以增加 0~10 cm 土壤 的 Cd 含量，但是大多 Cd 被土壤表层(0~2 cm)所吸附。这主要是因为 Cd 易被具有较大比表面积的土壤团聚体、矿物质以及有机官能团吸附和络合，从而难以向下迁移[6, 34]。但大气沉降能够显著增加土壤溶液和 DGT(薄膜梯度扩散法)提取态 Cd 的含量,对土壤和植物生长具有一定的风险[35]。

本研究中，暴露于中沉降区(MS)和高沉降区(HS)的 0~2 cm 处土壤 F1 形态 Cd 含量相比对照处理(BS-B)增加了 33%~100%(图 3)。这可能是因为大气干沉降 Cd 主要以 F2(66%~75%)和 F1(25%~26%)形态存在(图 1)，通过沉降进入土壤后，易被吸附在土壤团聚体表面，具有较高的生物有效性和迁移性，增加了土壤中 F1 形态 Cd 含量[14, 20]。此外，表层 0~2 cm 处 F2 形态 Cd 含量也增加了 16%~100%，其占比达到了 9%~17%(图 3 和图 4)。虽然这部分 Cd 不能被植物直接利用，但在淹水排干条件下易被活化[20]，转化为 F1 形态 Cd，存在较高的环境风险。高沉降区(HS)和中沉降区(MS)湿沉降 pH 显著低于背景区(BS)，而酸沉降有利于可提取态 Cd 的浸出，从而使 Cd 在土壤中的活性和迁移性增强[6, 36]。本研究揭示了大气新沉降 Cd 的高可迁移性和活性远远高于土壤中的原有 Cd，更易在农作物中富集，具有较高的环境风险。

本研究中,不同污染程度的土壤经过大气沉降暴露后，土壤 F1 形态 Cd 含量增加 4%~45%(表 3)。高沉降区大气沉降中 F1 形态 Cd 含量为 0.39 mg/kg(图 2)，暴露于高沉降区的背景土壤(HS-B)F1 形态 Cd 含量相较于背景区土壤(BS-B)增加 0.03 mg/kg，占 Cd 总含量的 45%，表明大气沉降 Cd 进入土壤后能够增加土壤有效态 Cd 的含量，具有较高的活性，但活性相较于之前显著降低，即大气沉降 Cd 进入土壤后发生明显老化。相关研究表明，从大气进入土壤的高活性 Cd 在最初的 120 d 内在土壤中通过物理化学反应、土壤矿物和有机质吸附会迅速老化，其中 70% 的大气沉降 Cd 被转化为非交换态；随后，生物可利用态 Cd 逐渐降低，到 200 d 左右老化基本结束，其中 95% 的沉降 Cd 发生老化[20, 35]。虽然大气沉降 Cd 在土壤中发生老化反应,但老化过程显著高于水稻的生长周期,导致水稻生物量下降 6%~18%,且破坏细胞结构、抑制蛋白质合成，并在灌浆期迁移转运至籽粒，对水稻生长发育及人类身体健康具有较大风险[20]。

4 结论

冶炼厂周边具有较高的大气 Cd 沉降通量，距离冶炼厂下风向 1、6、36 km 处的大气 Cd 年沉降通量分别为 12.20、2.90、0.84 mg/m^2。大气沉降 Cd 具有较高的活性，湿沉降溶解态 Cd 的占比为 5%~29%，干沉降可交换态 Cd 的占比为 22%~26%。大气沉降 Cd 主要滞留在 0~4 cm 的表层土壤中，且显著增加 0~2 cm 土壤可交换态 Cd 的含量和比例,其贡献率达 17%~45%。综上可见，大气沉降 Cd 具有较高的活性和可迁移性，易被作物吸收富集，存在较高的环境风险。本研究结果对冶炼厂区域土壤 Cd 污染防控具有一定的指导意义。

参考文献:

[1] Gao G Y, Wang S S, Xue R Y, et al. Eco-efficiency assessment of industrial parks in Central China: A slack-based data envelopment analysis[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(20): 30410–30426.

[2] Zhu H H, Tang X Y, Gu C Y, et al. Assessment of human exposure to cadmium and its nephrotoxicity in the Chinese population[J]. Science of the Total Environment, 2024, 918: 170488.

[3] Massonnet C, Vile D, Fabre J, et al. Probing the reproducibility of leaf growth and molecular phenotypes: A comparison of three *Arabidopsis* accessions cultivated in ten laboratories[J]. Plant Physiology, 2010, 152(4): 2142–2157.

[4] Osada K, Ura S, Kagawa M, et al. Wet and dry deposition of mineral dust particles in Japan: Factors related to temporal variation and spatial distribution[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(2): 1107–1121.

[5] Zhou J, Wang Z W, Zhang X S. Deposition and fate of mercury in litterfall, litter, and soil in coniferous and broad-leaved forests[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2018, 123(8): 2590–2603.

[6] 王帆. 典型稻田系统镉污染源解析及农作物秸秆离田对土壤镉污染的影响[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2022.

[7] Zhou J, Du B Y, Liu H L, et al. The bioavailability and contribution of the newly deposited heavy metals (copper and lead) from atmosphere to rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121285.

[8] Carne G, Leconte S, Sirot V, et al. Mass balance approach to assess the impact of cadmium decrease in mineral phosphate fertilizers on health risk: The case-study of French agricultural soils[J]. Science of the Total Environment, 2021, 760: 143374.
[9] 方瑾, 郑巨浩, 钱佳丽. 简述土壤重金属污染来源解析与修复技术的研究进展[J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5(3): 100–102.
[10] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1689–1692.
[11] Ma W Y, Pan Y C, Sun Z J, et al. Input flux and the risk of heavy metal(loid) of agricultural soil in China: Based on spatiotemporal heterogeneity from 2000 to 2021[J]. Land, 2023, 12(6): 1240.
[12] Xie Y H, Zhu J, Liu S H, et al. Input and output of cadmium (Cd) for paddy soil in central South China: Fluxes, mass balance, and model predictions[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(17): 21847–21858.
[13] 胡开新. 水稻农艺阻控措施对大气沉降重金属的响应[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2023.
[14] Wilcke W, Kaupenjohann M. Heavy metal distribution between soil aggregate core and surface fractions along gradients of deposition from the atmosphere[J]. Geoderma, 1998, 83(1/2): 55–66.
[15] Sarkar B, Mukhopadhyay R, Ramanayaka S, et al. The role of soils in the disposition, sequestration and decontamination of environmental contaminants[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2021, 376(1834): 20200177.
[16] Liu H L, Zhou J, Li M, et al. Chemical speciation of trace metals in atmospheric deposition and impacts on soil geochemistry and vegetable bioaccumulation near a large copper smelter in China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125346.
[17] Liu H L, Zhou J, Li M, et al. Study of the bioavailability of heavy metals from atmospheric deposition on the soil-pakchoi (*Brassica chinensis* L.) system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 362: 9–16.
[18] Li W J, Wang Y, Collett J L Jr, et al. Microscopic evaluation of trace metals in cloud droplets in an acid precipitation region[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4172–4180.
[19] 李德敏. 典型区域大气沉降重金属对水稻和鱼体的富集效应[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
[20] 刘海龙. 典型区域大气沉降重金属的土壤环境行为及其对农作物的富集效应[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
[21] 米雅竹, 梁家妮, 周俊, 等. 典型冶炼厂大气沉降区农田耕层土壤重金属(Cd、Cu、Pb)输入输出平衡研究[J]. 土壤学报, 2024, 61(5): 1339–1348.
[22] 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(试行): GB 15618—2018 . 北京: 中国标准出版社, 2018.
[23] Zhou J, Cui H B, Zhu Z Q, et al. Long-term and multipoint observations of atmospheric heavy metal (Cu and Cd) deposition and accumulation in soil–crop system and human health risk evaluation around a large smelter[J]. Exposure and Health, 2024, 16(2): 475–487.
[24] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(1): 57–61.
[25] Castillo S, de la Rosa J D, Sánchez de la Campa A M, et al. Heavy metal deposition fluxes affecting an Atlantic coastal area in the southwest of Spain[J]. Atmospheric Environment, 2013, 77: 509–517.
[26] Azimi S, Rocher V, Garnaud S, et al. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (*Paris*, France)[J]. Chemosphere, 2005, 61(5): 645–651.
[27] Fernández-Olmo I, Puente M, Irabien A. A comparative study between the fluxes of trace elements in bulk atmospheric deposition at industrial, urban, traffic, and rural sites[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(17): 13427–13441.
[28] 崔姗姗, 李占彬, 朱平, 等. 贵州遵义地区镉大气沉降通量与表层土壤分布特征[J]. 环境化学, 2022, 41(04): 1324–1334.
[29] Xia X Q, Yang Z F, Cui Y J, et al. Soil heavy metal concentrations and their typical input and output fluxes on the southern Song-Nen Plain, Heilongjiang Province, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 85–96.
[30] 张国忠, 崔阳, 潘月鹏, 等. 渤海湾大气金属元素沉降和来源解析研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(8): 2708–2716.
[31] Peng H, Chen Y L, Weng L P, et al. Comparisons of heavy metal input inventory in agricultural soils in North and South China: A review[J]. Science of the Total Environment, 2019, 660: 776–786.
[32] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2524–2530.
[33] 王家乐, 王志刚, 高阳, 等. 植物配置模式对红壤坡地土壤养分及其化学计量特征的影响[J]. 中国水土保持科学(中英文), 2022, 20(2): 89–98.
[34] Boivin P, Saadé M, Pfeiffer H R, et al. Depuration of highway runoff water into grass-covered embankments[J]. Environmental Technology, 2008, 29(6): 709–720.
[35] Zhou J, Xia R Z, Landis J D, et al. Isotope evidence for rice accumulation of newly deposited and soil legacy cadmium: A three-year field study[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(39): 17283–17294.
[36] 刘鹏, 胡文友, 黄标, 等. 大气沉降对土壤和作物中重金属富集的影响及其研究进展[J]. 土壤学报, 2019, 56(5): 1048–1059.

(责任编辑：于　飞)