

喀斯特林地土壤重金属形态特征及其评价

张家春¹, 曾宪平², 张珍明³, 文锡梅⁴, 张清海⁵, 林昌虎⁵

(1.贵州省植物园, 贵阳 550004; 2.遵义市环境保护监测中心站, 贵州 遵义 563000;

3.贵州省生物研究所, 贵阳 550009; 4.贵州省山地资源研究所, 贵阳 550002; 5.贵州医科大学, 贵阳 550025)

摘 要:通过野外调查与室内分析,对喀斯特林地土壤重金属全量及形态构成进行了调查,对土壤重金属污染及其生物有效性进行了评价,并探讨分析了土壤重金属与土壤 pH 值的相关性。结果表明:中性土壤 As、Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 及 Cr 全量均大于酸性土壤的全量;As 以酸溶态为主,Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 及 Cr 以残渣态为主,残渣态土壤重金属比例为中性高于酸性土壤;酸性和中性土壤重金属 Pb 全量、中性土壤的 As 和 Cu 全量均高于贵州土壤背景值;中性和酸性土壤重金属 As、Cd 和 Ni 全量及酸性土壤重金属 Cu 全量超过土壤环境质量二级标准值;酸性土壤为轻度污染,中性土壤为中度污染;重金属生物有效性表现为 $As > Cd > Cr > Ni > Pb > Zn > Cu$,酸性土壤 As 生物有效性指数最高,与中性土壤相比,酸性土壤重金属生物有效性高;Cu 全量、可氧化态 Pb、残渣态 Cu 与 pH 值呈极显著正相关,酸溶态 Zn 与 pH 值呈极显著负相关,酸溶态 Cr 与 pH 值呈显著负相关,残渣态 As 与 pH 值呈显著正相关。喀斯特林地土壤主要受到 As、Cd、Cu、Ni 这 4 种重金属的影响,除 As 外,其余 3 种元素属于“高背景,低活性”状态。

关键词:喀斯特; 土壤 pH 值; 重金属; 生物有效性; 形态分析

中图分类号:X53; S714

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2019)06-0347-06

Characteristics and Evaluation of Speciation of Heavy Metals in Forest Soils of Karst

ZHANG Jiachun¹, ZENG Xianping², ZHANG Zhenming³,
WEN Ximei⁴, ZHANG Qinghai⁵, LIN Changhu⁵

(1.Guizhou Botanical Garden, Guiyang 550004, China; 2.Zunyi Center Station of Environmental Protection and Monitoring, Zunyi, Guizhou 563000, China; 3.Guizhou Institute of Biology, Guiyang 550009, China; 4.Research Institute of Mountain Resources and Environment in Guizhou, Guiyang 550002, China; 5.Guiyang Medical University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The field survey and indoor analysis were carried out to investigate the characteristics of total contents and the speciation of heavy metals in forest soil of Karst, to evaluate the heavy metal contamination and the bioavailability of heavy metals in soil, and to discuss and analyze the correlation between heavy metal and soil pH value. The results showed that the total contents of As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn and Cr in neutral soil were higher than those in acid soil, As mainly occurred in acid soluble fraction, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn and Cr mainly occurred in residual fraction, and the proportion of residual fraction of heavy metal in neutral soil was higher than that in acid soil; the total contents of Pb in acid and neutral soils were higher than the soil background value in Guizhou Province, and the total contents of As and Cu in neutral soil were higher than the soil background values in Guizhou Province; the total contents of As, Cd and Ni in neutral and acid soil were higher than the secondary standard values of soil environmental quality, the total content of Cu in acid soil was higher than the secondary standard values of soil environmental quality. The comprehensive pollution index showed that the acid soil was slightly polluted, the neutral soil was moderately polluted. The bioavailability of heavy metals decreased in the order: $As > Cd > Cr > Ni > Pb > Zn > Cu$, the bioavailability of As in acid soil was the highest, and the bioavailability of heavy metals in acid soil was higher than that in neutral soil. The total content of Cu, the oxidizable fraction of Pb, the residual fraction of Cu were extremely signifi-

收稿日期:2018-11-06

修回日期:2019-01-20

资助项目:国家自然科学基金(41561075);贵州省科学技术资助项目(黔科合基础[2017]1176);贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2016]2595-2号,黔科合支撑[2017]2860,黔科合支撑[2019]2840);贵州省高层次创新型人才培养项目(黔科合平台人才[2016]5666);贵州省科技创新人才团队建设项目(黔科合人才团队[2015]4012号)

第一作者:张家春(1988—),男,福建三明人,硕士,助理研究员,主要从事土壤化学与环境研究。E-mail:zhangjiachun198806@163.com

通信作者:林昌虎(1961—),男,贵州盘县人,学士,研究员,主要从事土壤学与环境科学方面研究。E-mail:linchanghu79@sina.com

cantly positively correlated with soil pH value, the acid soluble fraction of Zn was extremely significantly negatively correlated with soil pH value, the acid soluble fraction of Cr was significantly negatively correlated with soil pH value, and the residual fraction of As was significantly positively correlated with soil pH value. The forest soil in karst was mainly affected by As, Cd, Cu and Ni. Except As, the other three soil heavy metals belong to the state of high environmental background and low activity.

Keywords: karst; soil pH value; heavy metals; bioavailability; speciation analysis

重金属是对人体有害的微量元素,由于受人类生产活动的影响,重金属不断被暴露于土壤表层中,导致表层土壤中重金属含量过高,且在土壤中的含量超过背景值,使土壤受到重金属的污染^[1]。土壤中重金属含量超标时,会造成现存的或潜在的土壤质量退化、生态与环境恶化,危害土壤—植物系统^[2-4]。同时土壤重金属的污染具有不可逆性、长期性、隐蔽性与毒性等特点,土壤中重金属含量超标能够通过径流和淋洗作用来污染地表水和地下水,或通过土壤—农作物—食物的途径进入人体,最终进入食物链直接、间接危害人类生命健康,对土壤重金属的研究逐渐成为国内外学者关注的热点问题之一^[5-6]。

土壤重金属在土壤中的迁移、转化规律及和植物毒性不仅与其全量有关,而且还与其在土壤中各形态的分布特征有相关^[7]。研究表面,重金属进入土壤后通过溶解、吸附、络合、沉淀、凝聚等反应形成不同形态的重金属,而各形态重金属的活性、迁移特点和植物毒性以及环境效应都存在差异^[8-9]。以土壤中易被植物吸收利用的有效态重金属作为评价重金属污染程度的指标,能更好地反映土壤的污染状况,特别是其对植物的毒性危害^[1]。因此,对土壤重金属中形态分析的研究有利于进一步了解其转化迁移的机理和对生物作用的特征,为土壤重金属污染的修复提供理论。

贵州省是我国乃至世界上最大、最为集中的喀斯特地貌分布区,岩溶面积占全省国土面积的70%左右^[10]。喀斯特地区由于生态条件脆弱,生态环境易遭受破坏但难于恢复,因此对喀斯特地区土壤重金属的研究对保持喀斯特地区生态环境至关重要。贵州作为一个山地公园省,山地和丘陵面积占国土面积的92.5%。随着2015年绿色贵州建设3年行动计划启动,林业产业已成为贵州经济发展新的增长极。土壤是林业产业安全的基础保障,但目前针对贵州土壤重金属的研究更多的集中于农业、中药材及茶叶等领域^[11-13],而针对喀斯特林地土壤重金属形态的研究尚缺乏。因此,本研究以喀斯特林地土壤为研究对象,检测不同土壤pH值下喀斯特林地土壤重金属全量,讨论不同土壤pH值下喀斯特林地土壤重金属形态构成,评价不同土壤pH值下喀斯特林地土壤重金属质量及有效性。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

贵州省植物园地处贵州省贵阳市北郊鹿冲关,位于东经106°42',北纬36°24',海拔1 210~1 411 m;年平均气温14℃,1月份平均气温4.6℃,极端最低气温-6.4℃,7月份平均气温23.8℃,极端最高气温32.1℃;年平均降水量1 200 mm,年平均相对湿度80%。全年日照时数1 174 h,无霜期289 d。成土母岩为石灰岩和沙岩,土壤为山地黄壤和棕壤。规划总面积为210 hm²,其中森林植被区面积122 hm²,为贵州省植物园的背景林区和自然保护区,由马尾松林、华山松林、常绿落叶混交林、藤刺灌丛坡、草灌丛坡和沼泽地组成。森林植被区是以含有落叶成分的亚热带常绿阔叶林地段性植被和次生山地针叶林为主。

1.2 土壤样品采集与制备

于2018年8月,根据研究区森林植被区土壤面积、地形地貌、植被类型分布特征等实际情况,在保证取样具有典型性和代表性,兼顾空间分布均匀性等原则的基础上,采用GPS对采样点进行定位。采用梅花型采样方式,在20 m×20 m样方的4个顶点和中心共5处各采集1 kg表层土(土层厚度0—20 cm)组成混合样,充分混合后利用四分法反复取舍,最后保留1 kg土样作为该样方的混合样品,共采集土壤(黄壤)样品20个,其中马尾松林、常绿落叶混交林各10个。

土壤样品带回实验室,按对角线四分取土法分取50 g鲜土保存于密封袋中,并将密封袋放置于冰箱中冷藏。剩余样品在半干状态下把土块压碎,并除去石砾、残根等杂物,均匀铺开,置于阴凉通风处自然晾干。晾干后充分混匀,按对角线四分取土法分取一半样品研磨,另一半作为备用样品保存。样品全部过2 mm尼龙网筛,备用;取过2 mm筛的土样20 g左右经玛瑙研钵研细全部过0.15 mm尼龙网筛,充分混合均匀供分析测试用。为防止样品制备产生二次污染,样品采集、混合、装袋、粉碎、研磨等处理过程均采用木头、塑料、玛瑙等用具。

1.3 土壤重金属测定方法

1.3.1 土壤重金属全量测定 准确称取样品0.5 g,

在聚四氟乙烯消解罐中用 $\text{HNO}_3\text{—HClO}_4\text{—HF}$ 混酸消化,用 5% 硝酸转移至 50 ml 容量瓶中,稀释定容后用电感耦合等离子体质谱仪(ICP—MS)测定 As,Cd,Cu,Ni,Pb,Zn,Cr 共 7 种重金属。所有测定均由空白样和加标回收样进行质量控制^[14]。

1.3.2 土壤重金属形态测定

(1) 称取鲜土 5 g,加入 50 ml 的 0.11 mol/L 的醋酸溶液,于 22℃ 水域恒温振荡 16 h,3 000 g 离心 20 min,收集上清液待测,(清洗)加入 20 ml 超纯水,振荡器振荡 15 min,3 000 g 离心 20 min,弃上清液,固体进入下一步。

(2) 加入 50 ml 的 0.5 mol/L 盐酸羟胺于 22℃ 水域恒温振荡 16 h,3 000 g 离心 20 min,收集上清液待测,清洗步骤同上。

(3) 加入 10 ml 双氧水,22℃ 消解 1 h,85℃ 消解 1 h 后,去掉盖子蒸发至体积小于 3 ml,重复加入 10 ml 双氧水,22℃ 消解 1 h,85℃ 消解 1 h 后,去掉盖子蒸发至体积小于 1 ml,冷至室温,加入 50 ml 的 1 mol/L 醋酸氨(pH 值=2.0),消解、分离和清洗过程同上。

(4) 蒸干、研磨后称取 0.5 g 全消解方法处理。
前 3 步分析结果已经含水量校正^[15]。

1.4 土壤重金属污染评价方法

采用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数

法对土壤重金属污染情况进行评价^[16]。

单因子污染指数法能分别反映各个污染物的污染程度,是其他环境质量指数、环境质量分级和综合评价的基础,这种方法仅适用于单一因子污染特定区域的评价。

$$P_i = C_i / S_i \tag{1}$$

式中: P_i 为土壤中污染物*i*的环境质量指数; C_i 为污染物*i*的实测含量; S_i 为*i*种污染物的评价标准。

若 $P_i \leq 1.0$,则土壤没有受到人为污染;若 $P_i > 1.0$,则土壤已受到人为污染,指数越大则表明农作物污染物累积污染程度越高。

当评定区域内农作物质量作为一个整体与外区域农作物质量比较,或土壤同时被多种污染物污染时,需将单因子污染指数按一定方法综合起来应用综合污染指数法进行评价。综合污染评价采用兼顾单元素污染指数平均值和最大值的内梅罗综合污染指数法。内梅罗综合污染指数法计算公式为:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i)^2 + P_{i(\text{max})}^2}{2}} \tag{2}$$

式中: $P_{\text{综}}$ 为土壤综合污染指数; $P_{i(\text{max})}$ 为土壤中单项污染物的最大污染指数。根据内梅罗综合污染指数的大小对土壤环境质量进行分级。土壤污染分级的评价标准见表 1。

表 1 土壤污染分级标准

单因子污染指数	综合污染指数	污染等级	污染水平
$P_i \leq 0.7$	$P_{\text{综}} \leq 0.7$	安全	清洁
$0.7 < P_i \leq 1.0$	$0.7 < P_{\text{综}} \leq 1.0$	警戒线	尚清洁
$1.0 < P_i \leq 2.0$	$1.0 < P_{\text{综}} \leq 2.0$	轻污染	土壤污染超过背景值,视为轻度污染,作物开始污染
$2.0 < P_i \leq 3.0$	$2.0 < P_{\text{综}} \leq 3.0$	中污染	土壤、作物均受到中度污染
$P_i > 3.0$	$P_{\text{综}} > 3.0$	重污染	土壤、作物受污染已相当严重

2 结果与分析

2.1 土壤重金属全量

不同土壤 pH 值下喀斯特地区森林土壤重金属全量检测结果统计见表 2,酸性(土壤 pH 值为 5.6)和中性(土壤 pH 值为 7.0)下土壤重金属全量不同,中性土壤中土壤重金属 As,Cd,Cu,Ni,Pb,Zn 及 Cr 全量均大于酸性土壤,且土壤重金属 Cd,Cu,Pb 及 Cr 全量在中性土壤中高出酸性土壤中 44.16%,32.33%,21.25%,27.83%。酸性和中性下土壤重金属全量变化规律不同,在酸性土壤中 $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cd}$,中性土壤中 $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cd}$ 。参照贵州省土壤背景值,土壤重金属 Cd,Ni,Zn 及 Cr 全量在酸性和中性土壤中均没有超过贵州土壤背景值,土壤重金属 Pb 全量在酸性和中

性土壤中都大于贵州土壤背景值;土壤重金属 As 和 Cu 全量变化规律相同,在酸性土壤中 As 和 Cu 全量均低于贵州土壤背景值,而在中性土壤中 As 和 Cu 全量均高于贵州土壤背景值。以土壤环境质量二级标准值为参照,中性和酸性下土壤重金属 Pb,Zn 和 Cr 全量均低于土壤环境质量二级标准值,中性和酸性下土壤重金属 As,Cd 和 Ni 全量均大于土壤环境质量二级标准值;土壤重金属 Cu 全量在酸性土壤中超过土壤环境质量二级标准值,而在中性土壤中低于土壤环境质量二级标准值。

2.2 土壤重金属构成特征

不同土壤 pH 值下喀斯特地区森林土壤重金属的化学形态构成见表 3,不同土壤重金属其化学形态构成特征不同,土壤重金属 As 其化学形态构成以酸溶态为主,而土壤重金属 Cd,Cu,Ni,Pb,Zn 及 Cr 化学形态

构成却以残渣态为主。在酸性和中性下土壤重金属化学形态构成也不同,残渣态土壤重金属质量分数所占比例表现为中性土壤高于酸性土壤,以土壤重金属 As 和 Cd 2 种重金属元素差异较大;酸溶态土壤重金属质量分数所占比例,除土壤重金属 Cu 外,其余土壤重金属酸溶态质量分数所占比例均为酸性土壤大于中性土壤;可还

原态土壤重金属质量分数所占比例,除土壤重金属 Cd 外,其余土壤重金属酸溶态质量分数所占比例均为酸性土壤大于中性土壤;可氧化态土壤重金属质量分数所占比例,除土壤重金属 Ni 和 Pb 外,其余类型土壤重金属酸溶态质量分数所占比例均为酸性土壤大于中性土壤,且以土壤重金属 Cd 差异较大。

表 2 不同土壤 pH 值下喀斯特地区森林土壤重金属全量统计

项目		As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr
酸性	平均值/(mg·kg ⁻¹)	75.19	0.77	64.62	46.22	148.33	191.39	48.91
	标准差/(mg·kg ⁻¹)	8.95	0.49	7.26	11.82	16.77	30.24	16.74
	变异系数/%	11.91	63.47	11.23	25.57	11.30	15.80	34.22
	最大值/(mg·kg ⁻¹)	91.24	1.79	73.11	62.74	163.3	250.6	78.82
	最小值/(mg·kg ⁻¹)	63.60	0.28	48.76	30.78	113.6	162.6	27.22
	平均值/(mg·kg ⁻¹)	80.72	1.11	85.51	51.75	179.85	201.69	62.52
中性	标准差/(mg·kg ⁻¹)	15.30	0.80	20.47	6.70	49.23	54.46	9.84
	变异系数/%	18.95	72.07	23.94	12.95	27.37	27.00	15.73
	最大值/(mg·kg ⁻¹)	97.34	2.58	116.2	61.32	264.10	297.5	73.65
	最小值/(mg·kg ⁻¹)	46.82	0.31	55.34	42.24	104.50	101.5	42.99
贵州省土壤背景值 ^[17]		75.50	3.00	69.60	103.00	74.50	223.20	198.40
土壤环境质量 二级标准值	<6.5	40.00	0.30	50.00	40.00	250.00	200.00	150.00
	6.5~7.5	30.00	0.30	100.00	50.00	300.00	250.00	200.00
	>7.5	25.00	0.60	100.00	60.00	350.00	300.00	250.00

表 3 不同土壤 pH 值下喀斯特地区森林土壤不同形态重金属质量分数所占比例 %

重金属	酸性				中性			
	酸溶态	可还原态	可氧化态	残渣态	酸溶态	可还原态	可氧化态	残渣态
As	66.17	3.62	15.20	18.01	59.91	5.05	10.18	31.06
Cd	2.60	3.90	35.06	58.44	0.90	9.01	14.41	77.48
Cu	0.05	0.03	1.81	98.13	0.08	0.00	1.01	98.92
Ni	8.33	0.13	1.75	89.81	7.57	0.12	2.24	90.07
Pb	2.22	2.57	0.09	95.12	1.57	1.17	1.15	96.10
Zn	1.87	1.51	0.84	95.78	0.81	0.85	0.82	97.51
Cr	1.90	7.87	8.89	81.35	0.98	6.40	7.41	85.24

2.3 土壤重金属质量与有效性评价

不同土壤 pH 值下喀斯特地区森林土壤重金属单因子和综合污染指数评价见表 4,从单因子污染指数来看,喀斯特地区森林黄壤土壤重金属 As,Cd 和 Ni 单因子污染指数大于 1;其中以中性土壤中土壤重金属 Cd 单因子污染指数最高为 3.70,属于重度污染;酸性和中性下喀斯特地区森林黄壤土壤重金属单因子污染指数 Cd>As>Ni>Zn>Pb>Cu>Cr。喀斯特地区森林酸性黄壤土壤重金属综合污染指数表

现为,酸性土壤为 1.99,属于轻度污染;中性土壤为 2.79,属于中度污染。以可提取态(即酸溶态、可还原态和可氧化态)质量分数所占总量比例对不同土壤 pH 值下喀斯特地区森林土壤重金属的生物有效性进行评价,结果如图 1 所示。喀斯特地区森林黄壤土壤重金属生物有效性表现为 As>Cd>Cr>Ni>Pb>Zn>Cu,其中酸性土壤 As 生物有效性指数最高;酸性和中性土壤重金属生物有效性不同,从土壤重金属生物有效性指数看,酸性土壤重金属生物有效性高。

表 4 不同土壤 pH 值下喀斯特地区森林土壤重金属污染评价指数

重金属	单因子污染指数							综合污染指数	污染等级
	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr		
酸性	1.88	2.57	0.43	1.16	0.59	0.96	0.33	1.99	轻污染
中性	2.69	3.70	0.43	1.04	0.60	0.81	0.31	2.79	中污染

2.4 土壤重金属与土壤 pH 值相关性分析

喀斯特地区森林黄壤土壤重金属与土壤 pH 值相

关性分析结果见表 5,从相关性系数可知,喀斯特地区森林黄壤土壤重金属 Cu 全量与土壤 pH 值呈极显著正相

关,相关系数为 0.61。喀斯特地区森林黄壤土壤重金属不同形态与土壤 pH 值相关性分析显示,酸溶态 Zn 与土壤 pH 值呈极显著负相关,酸溶态土壤重金属 Cr 与土壤 pH 值呈显著负相关;可还原态土壤重金属与土壤 pH 值相关性不显著;可氧化态土壤重金属 Pb 与土壤 pH 值呈极显著正相关,相关性系数为 0.60;残渣态 Cu 与土壤 pH 值呈极显著正相关,残渣态土壤重金属 As 与土壤 pH 值呈显著正相关。土壤重金属除与土壤 pH 值之间存在相关性,土壤重金属元素之间也存在相关性。酸溶态土壤重金属 Cu 与 As 呈显著负相关,Cu 与 Cd 呈显著正相关;可还原态土壤重金属 Cr 与 Pb 呈显著负相关;可氧化态土壤重金属 Ni 与 Cd 和 Cr 与 Zn 呈极显著负相关,Zn 与 Ni 和 Zn 与 Pb 为显著负相关,Cr 与 Pb 为

显著正相关;土壤重金属全量之间,土壤重金属 Pb 与 Cu 为极显著正相关,Cu 与 As,Pb 与 Cd 和 Cr 与 Cu 为极显著正相关。

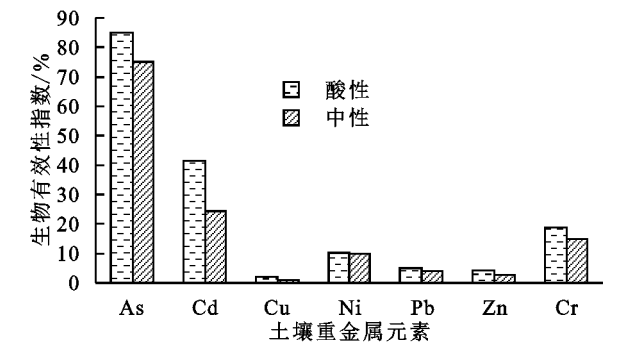


图 1 不同土壤 pH 值下喀斯特地区森林土壤重金属生物有效性指数

表 5 喀斯特地区森林黄壤土壤重金属与土壤 pH 相关性分析

项目		pH 值	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr
酸溶态	As	−0.28	1.00						
	Cd	−0.24	−0.313	1.00					
	Cu	0.33	−0.45 *	0.49 *	1.00				
	Ni	−0.06	0.27	−0.30	0.27	1.00			
	Pb	0.12	0.12	−0.22	−0.19	0.19	1.00		
	Zn	−0.82 * *	0.15	0.05	−0.23	0.10	0.03	1.00	
	Cr	−0.44 *	0.37	0.10	−0.39	−0.33	0.11	0.20	1.00
可还原态	As	0.09	1.00						
	Cd	0.35	0.12	1.00					
	Cu	0.13	−0.25	−0.24	1.00				
	Ni	0.04	0.08	−0.10	−0.11	1.00			
	Pb	−0.24	−0.02	−0.07	0.16	−0.10	1.00		
	Zn	−0.37	−0.13	−0.01	0.41	−0.16	0.03	1.00	
	Cr	0.16	−0.12	−0.33	−0.01	−0.42	−0.43 *	−0.08	1.00
可氧化态	As	−0.09	1.00						
	Cd	−0.30	−0.23	1.00					
	Cu	−0.41	−0.24	0.09	1.00				
	Ni	0.11	−0.08	−0.62 * *	0.12	1.00			
	Pb	0.60 * *	0.33	−0.40	−0.26	0.32	1.00		
	Zn	−0.17	−0.33	0.17	−0.02	−0.54 *	−0.48 *	1.00	
	Cr	0.25	0.36	−0.21	0.06	0.36	0.50 *	−0.68 * *	1.00
残渣态	As	0.57 *	1.00						
	Cd	0.37	0.18	1.00					
	Cu	0.61 * *	0.48 *	0.25	1.00				
	Ni	0.12	−0.29	−0.09	0.21	1.00			
	Pb	0.35	0.20	0.56 *	0.74 * *	0.22	1.00		
	Zn	0.24	0.33	−0.42	0.16	0.12	−0.21	1.00	
	Cr	0.40	0.22	0.25	0.44 *	0.32	0.28	0.06	1.00
全量	As	0.35	1.00						
	Cd	0.31	0.28	1.00					
	Cu	0.61 * *	0.44 *	0.25	1.00				
	Ni	0.12	−0.29	−0.13	0.26	1.00			
	Pb	0.39	0.27	0.53 *	0.77 * *	0.30	1.00		
	Zn	0.20	0.30	−0.50 *	0.14	0.10	−0.20	1.00	
	Cr	0.42	0.33	0.32	0.46 *	0.28	0.28	0.08	1.00

注: * 为显著性相关(显著性水平<0.05), ** 为极显著性相关(显著性水平<0.01)。

3 讨论与结论

森林土壤作为林业生产的基础物质,森林土壤环境质量是林业生产的保障。本研究中喀斯特森林土壤重金属 As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr 全量分别为 77.96, 0.94, 75.06, 48.99, 164.09, 196.54, 55.72 mg/kg。以土壤环境质量标准为参照标准,本研究中喀斯特森林土壤 As, Cd, Cu, Ni 这 4 种土壤重金属全量超过土壤环境质量二级标准;以《绿色食品产地环境技术条件》为标准,本研究中喀斯特森林土壤重金属 As, Cd, Pb 全量超过标准值;以《无公害食品林果类产品产地环境条件》为标准,本研究中喀斯特森林土壤重金属 As, Cd 全量超过标准值。何勇田等^[18]指出,当同时存在 2 种或 2 种以上不同类型不同性质的污染物,或同种污染物的来源不同,或在同一环境中同时含有 2 种及 2 种以上的不同种类污染物时所形成的综合污染问题称为复合污染。从土壤重金属全量结果来看,本研究中喀斯特森林土壤主要受到 As, Cd, Cu, Ni 这 4 种土壤重金属的影响,其中是属于以 Cd 和 As 为主的复合污染。

土壤中的重金属长期停留和积累在土壤环境中,难以彻底清除。为了保持土壤环境质量,必须加强对土壤重金属进行考查及评价。王铁宇等^[19]指出内梅罗综合污染指数法可用于评价多种重金属污染的综合污染,且此方法能够突出高浓度重金属对环境质量的影响。本研究中喀斯特森林土壤重金属采用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法相结合的评价方法进行评价,其中土壤重金属 Cd, As, Ni 的单因子污染指数大于 1,分别为 3.14, 2.29, 1.10, 即土壤 Cd 为重度污染, As 为中度污染, Ni 为轻度污染;结合内梅罗综合污染指数法,本研究中喀斯特森林土壤重金属属于以 Cd 和 As 为主的复合中污染。研究表明,复合污染中污染物之间的相互作用方式分为 3 种:协同作用、加和作用和拮抗作用^[1]。本研究中喀斯特森林土壤重金属 As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr 重金属全量相关性分析表明, Pb 与 Cu, Cu 与 As, Pb 与 Cd 和 Cr 与 Cu 间相互作用形式为协同作用。

土壤作为重金属最主要来源,当土壤重金属含量过高,还会造成现存的或潜在的土壤质量退化、生态与环境恶化。土壤中重金属全量并不能表示其对土壤环境质量影响力的大小,土壤中重金属的迁移性和植物毒性主要取决于重金属的形态。本研究中,对喀斯特森林土壤重金属 As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr 元素形态构成特征采用 BCR 提取法进行形态研究。从喀斯特森林土壤重金属形态构成中发现,除土壤重金属 As 外,其余 6 种土壤重金属元素形态构成均以残渣态为主,且 Cu, Ni, Pb,

Zn, Cr 这 5 种土壤重金属元素残渣态比例较高,分别为 98.59%, 89.84%, 95.66%, 96.67%, 83.52%;与武永锋等^[7]对贵阳市土壤重金属元素形态分析研究调查结果相似,本研究土壤重金属 Cu, Zn, Cr 元素残渣态含量较高;吴迪等^[2]研究结果显示贵阳市蓬莱仙界生态园区土壤重金属 Pb, Cr, Cd 和 As 以残渣态为主,而本研究中土壤重金属 As 以酸溶态为主。

BCR 提取法把土壤重金属形态分为酸可提取态、氧化物结合态、有机结合态、残渣态 4 种形态。酸可提取态主要是指可交换的吸附的离子和碳酸盐结合的形态,该形态迁移性强,可以直接被生物利用^[20]。残渣态重金属主要存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,性质稳定,在自然界正常条件下不易释放,能长期稳定在沉积物中,不易为植物吸收,在整个土壤生态系统中对食物链影响较小。以可提取态(即酸溶态、可还原态和可氧化态)质量分数所占总量比例表示土壤重金属的生物有效性,本研究中土壤重金属 As 其可提取态比例最高为 79.88%,其次为土壤重金属 Cd 和 Cr。本研究中喀斯特森林土壤主要受到 As, Cd, Cu, Ni 重金属的影响,其中是属于以 Cd 和 As 为主的复合污染。除土壤重金属 As 外,其余 3 种土壤重金属元素属于“高背景,低活性”状态。

参考文献:

- [1] 曹勤英, 黄志宏. 污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展[J]. 生态科学, 2017, 36(6): 222-232.
- [2] 吴迪, 程志飞, 刘品祯, 等. 蓬莱仙界园区土壤—蔬菜系统重金属形态解析及关联特征[J]. 生态环境学报, 2018, 27(3): 581-587.
- [3] 黄东风, 王利民, 李卫华, 等. 重金属钝化剂对蔬菜—土壤系统 Cd 和 Pb 的钝化效果研究[J]. 生态环境学报, 2017, 26(7): 1242-1249.
- [4] 楚春晖, 余宇晨, 余济云, 等. 亚热带不同森林类型的土壤重金属空间分布特征及其潜在生态风险[J]. 水土保持学报, 2014, 28(5): 258-263.
- [5] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499-1502.
- [6] Rai P K. Heavy metal pollution in lentil ecosystem of sub-tropical industrial region and its phytoremediation [J]. International Journal of Phytoremediation, 2010, 12(3): 226-242.
- [7] 武永锋, 刘丛强, 涂成龙. 贵阳城市土壤重金属元素形态分析[J]. 矿物学报, 2008, 28(2): 177-180.
- [8] 杨秀敏, 任广萌, 李立新, 等. 土壤 pH 值对重金属形态的影响及其相关性研究[J]. 中国矿业, 2017, 26(6): 79-83.
- [9] 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲. 九龙江和厦门西港近岸表层沉积物中汞的赋存形态及生态风险评价[J]. 环境化学, 2016, 35(4): 749-756.

时,应充分考虑到各指标,从而更加全面、科学地分析研究区的生态和经济效益。

参考文献:

- [1] 宋富强.黄土高原退耕还林(草)综合效益评价指标体系研究[D].陕西杨凌:西北农林科技大学,2007.
- [2] 刘黎明,李蕾,赖敏.西部地区生态退耕的“效益问题”及其评价方法探讨[J].生态环境学报,2005,14(5):794-797.
- [3] 李忠峰,李学梅.重庆市气候因子变化及其与植被活动的相关性[J].山地学报,2014,32(6):717-724.
- [4] 张勃,王东,王桂钢,等.西南地区近 14 a 植被覆盖变化及其与气候因子的关系[J].长江流域资源与环境,2015,24(6):956-964.
- [5] 薛兰兰,王铁浩,徐卓,等.重庆市退耕还林工程社会效益研究[J].四川林业科技,2015,36(6):69-73.
- [6] 重庆市统计局.2014 年重庆市国民经济和社会发展统计公报[Z].重庆:重庆市统计局,2015.
- [7] 徐卓,刘访兵,汪进,等.重庆市前一轮退耕地还林综合效益评价报告(2000—2015 年)[R].重庆:重庆市林业科学研究院,2015.
- [8] 成六三,高晓东,陈小莉,等.黄土丘陵区榆林南部退耕还林(草)工程综合效益评价[J].西南林业大学学报,2016,36(4):88-96.
- [9] 陈晓光,李剑萍,韩颖娟,等.宁夏近 20 年来植被覆盖度及其与气温降水的关系[J].生态学杂志,2007,26(9):1375-1383.
- [10] 王耀宗.陕北黄土高原退耕还林还草工程生态效益评价[D].陕西杨凌:西北农林科技大学,2010.
- [11] 贾晓娟,常庆瑞,薛阿亮,等.黄土高原丘陵沟壑区退耕还林生态效应评价[J].水土保持通报,2008,28(3):182-185.
- [12] 王引乾,孙保平,赵岩,等.黎平县退耕还林地草本层物种组成与多样性[J].山西农业科学,2011,39(8):846-849.
- [13] 许智超,张岩,刘宪春,等.半干旱黄土区退耕还林十年植被恢复变化分析:以陕西吴起县为例[J].生态环境学报,2011,20(1):91-96.
- [14] 李宗杰,杨彩红,马瑞,等.会宁县退耕还林还草工程实施后植被状况调查[J].水土保持通报,2014,34(1):214-219.
- [15] 杨亚娟,刘政鸿.陕北地区退耕还林十年植被恢复变化分析:以子长县为例[J].中国水土保持,2013(2):54-56.
- [16] Yang Z, Han H, Zhao Q. Soil erosion control degree of the project of converting farmland to forest in mountainous areas at China's Southwest border: A case study in Mangshi, Yunnan Province[J]. Journal of Mountain Science, 2011,8(6):845-854.
- [17] 吴婕,李楠,陈智,等.深圳特区城市植被的固碳释氧效应[J].中山大学学报:自然科学版,2010,49(4):86-92.
- [18] 方精云,陈安平.中国森林植被碳库的动态变化及其意义[J].植物学报,2001,43(9):967-973.
- [19] 钟晓娟,赵岩,孙保平,等.盐池县退耕还林生态效益评价[J].中国水土保持,2010(9):34-38.
- [20] 谢红霞,任志远,李锐.陕北黄土高原土地利用/土地覆被变化中植被固碳释氧功能价值变化[J].生态学杂志,2007,26(3):319-322.
- [21] 马新辉,孙根年,任志远.西安市植被净化大气物质量的测定及其价值评价[J].干旱区资源与环境,2002,16(4):83-86.
- [22] 范建忠,李登科,周辉.陕西省退耕还林固碳释氧价值分析[J].生态学杂志,2013,32(4):874-881.
- [23] 孟庆香,武斌,贺鹏飞,等.陕北地区退耕还林草工程社会经济效益分析:以志丹县和子洲县为例[J].水土保持通报,2009(4):159-163.

(上接第 352 页)

- [10] 姚永慧,张百平,周成虎.贵州森林的空间格局及组成结构[J].地理学报,2003,58(1):126-132.
- [11] 颜蒙蒙,王济,胡丰青,等.贵阳郊区菜地土壤重金属 Zn,Cd,Pb,Cu 污染及潜在生态危害评价[J].四川大学学报,2016,34(3):336-341,380.
- [12] 张家春,曾宪平,张珍明,等.不同功能区土壤—钩藤系统重金属累计特征及评价[J].中国中药杂志,2016,41(20):3746-3752.
- [13] 吴先亮,黄先飞,李朝婵,等.黔西煤矿区土壤重金属污染水平及其形态[J].水土保持研究,2018,25(6):335-341.
- [14] 赵志南,严冬,何群华,等. ICP—MS 测定《全国土壤污染状况详查》项目中 14 种元素[J].环境化学,2017,36(2):448-452.
- [15] 卢少勇,焦伟,金相灿,等.滇池内湖滨带沉积物中重金属形态分析[J].中国环境科学,2010,30(4):487-492.
- [16] 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.
- [17] 冯艳红,郑丽萍,应蓉蓉,等.黔西北炼锌矿区土壤重金属形态分析及风险评价[J].生态与农村环境学报,2017,33(2):142-149.
- [18] 何勇田,熊先哲.复合污染研究进展[J].环境科学,1994,15(6):79-83.
- [19] 王铁宇,吕永龙,罗维,等.北京官厅水库周边土壤重金属与农药残留及风险分析[J].生态与农村环境学报,2006,22(4):57-61.
- [20] 钟晓兰,周生路,李江涛,等.长江三角洲地区土壤重金属生物有效性的研究:以江苏昆山市为例[J].土壤学报,2008,45(2):240-248.