第 11 卷第 5 期
2021 年 10 月
中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry
Vol. 11, No. 5
36～43

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.05.006

贵阳污灌区菜地土壤团聚体中有机碳和重金属的含量特征及相关性分析

刘文政[1],贾亚琪[2],殷 忠[1*]
(1. 贵州省疾病预防控制中心,贵阳 550004;2. 贵州省环境科学研究设计院,贵阳 550081)

摘 要 以贵阳某污灌区菜地土壤为研究对象,分别采用微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法和水合热重铬酸钾氧化分光光度法分析不同粒径土壤团聚体中重金属和有机碳的含量特征,并对有机碳和重金属的相关性进行分析。结果表明,以>2 mm 粒径团聚体的含量为最高,约占 75%。Cu、Zn、Cd 和 Pb 在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中含量最高,Cr 在 5～8 mm 粒径团聚体中含量最高,As 在不同粒径团聚体中的含量变化不大,重金属含量随土层深度增大而减小。土壤重金属富集因子表现为 Cu>Pb>Cd>Zn>Cr>As,Cu、Zn、Cd 和 Pb 在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中分布因子最高,而在 5～8 mm 粒径团聚体中重金属的质量负载因子最大。土壤有机碳含量随团聚体粒径的增大表现为先增大后减小,不同粒径团聚体中 Cu、Cd、Pb 和 As 含量与有机碳含量均呈显著正相关($p<0.05$)。污灌区菜地土壤 Cr、As 在 5～8 mm 粒径团聚体中富集现象显著,Cu、Zn、Cd、Pb 在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中均表现出显著的富集特征。6 种重金属在 5～8 mm 粒径团聚体中的质量负载因子均为最高,表明 6 种重金属在 5～8 mm 粒径团聚体中的贡献最大。

关键词 污灌区;土壤;团聚体;有机碳;重金属;相关性
中图分类号:O657.63;TH843 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2021)05-0036-08

Content Characteristics and Correlation of Organic Carbon and Heavy Metals in Aggregates of Wastewater Irrigation Soil of Guiyang

LIU Wenzheng [1], JIA Yaqi [2], YIN Zhong [1*]
(*1. Guizhou Center for Diseases Control and Prevention, Guiyang 550004, China;*
2. Guizhou Academy of Environmental Science and Designing, Guiyang 550081, China)

Abstract Organic carbon and heavy metal concentrations in different sizes of soil aggregates in wastewater irrigated vegetable soils of Guiyang were studied. Simultaneous determination of six heavy metals in soil by ICP-MS with microwave digestion. The concentration of organic carbon was measured in soil aggregates with different particle sizes by hydration heat potassium dichromate oxidation colorimetry. The correlation

收稿日期:2021-03-23 **修回日期**:2021-04-25
基金项目:贵阳市高层次创新型青年卫生人才培养计划项目([2018]筑卫计科技合同字第 023 号);贵州省疾病预防控制中心科学(青年)技术基金项目(2017-E1-2 青)
第一作者:刘文政,男,主管技师,主要从事土壤污染调查方面的研究。E-mail:lwzjyq1988@163.com;贾亚琪,女,工程师,主要从事土壤污染与防治方面的研究。E-mail:18302613112@163.com
* **通信作者**:殷忠,男,主任技师,主要从事土壤污染与防治方面的研究。E-mail:541767047@qq.com

引用格式:刘文政,贾亚琪,殷忠. 贵阳污灌区菜地土壤团聚体中有机碳和重金属的含量特征及相关性分析[J]. 中国无机分析化学,2021,11(5):36-43.
LIU Wenzheng, JIA Yaqi, YIN Zhong. Content Characteristics and Correlation of Organic Carbon and heavy Metals in Aggregates of Wastewater Irrigation Soil of Guiyang[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 36-43.

between organic carbon and heavy metals were analyzed in different sizes of soil aggregates in wastewater irrigated vegetable soils. It showed that when soil aggregate was>2 mm, the result was largest, being about 75%. The highest contents of heavy metals were distributed in the 0.25－0.5 mm aggregate for Cu, Zn, Cd and Pb, and in the 5—8 mm aggregate for Cr, while there was no difference among the concentration of As in different size aggregates. The content of different heavy metals decreased with increasing of the depth of soil layer. Heavy metal enrichment factors in polluted soil was Cu>Pb>Cd>Zn>Cr>As, the highest distribution factor of heavy metals were showed in the 0.25—0.5 mm aggregate for Cu, Zn, Cd and Pb, and the 5—8 mm particle size aggregates had the largest loading factor of heavy metals. The soil organic carbon content as a whole increased firstly and then decreased with the aggregate particle size increasing. The contents of Cu, Cd, Pb and As in different particle size aggregates were positively correlated with organic content($p<0.05$). The highest significantly enriched of heavy metals were showed in the 5—8 mm aggregate for Cr and As in the wastewater irrigation soil. Cu, Zn, Cd, and Pb showed significant enrichment characteristics in the 0.25—0.5 mm particle size aggregates. The six heavy metals have the highest mass load factors in the 5—8 mm particle size aggregates, indicating that the six heavy metals occupy the most contribution in the 5—8 mm particle size aggregates.

Keywords　wastewater irrigation area; soil; aggregate; organic carbon; heavy metals; correlation

前言

随着我国农业经济的迅速发展，农田土壤的重金属污染问题日益严重。有资料显示，我国正在遭受各种程度重金属污染的耕地面积接近 2.0×10^5 km^2，约占耕地总面积的 1/5[1]。每年受重金属污染的粮食就高达 0.12 亿 t，造成直接经济损失 200 亿元，重金属被农作物吸收富集，再通过食物链进入人体内并不断蓄积，严重威胁着人类的生命健康[2]。马建华等[3]研究发现，污灌区居民头发中 Cu、Zn、Pb、Cd 和 As 含量均显著高于对照区($p<0.05$)，且重金属含量随年龄的增长而升高。有资料显示，污灌区居民的血液、唾液与尿液中免疫球蛋白含量均低于非污灌区，污灌区居民的年标化死亡率、恶性肿瘤的发病率均显著高于非污灌区[4]。因此，加紧修复受重金属污染的农田土壤已成为我国亟待解决的环境和社会问题。

团聚体是土壤最基本的物质和功能单元，因其与有机质、矿物质结合方式的不同，导致团聚体颗粒的性质及组成差异显著，不同粒径土壤团聚体中重金属的含量存在显著性差异[4]。团聚体的组成影响着重金属在土壤环境中的迁移特性和生物有效性，土壤对重金属的富集程度与团聚体的粒径有关。ZHANG 等[5]研究发现，随着团聚体粒径的减小，团聚体 Cu、Zn 和 Cd 含量却增大。BALABANCE 等[6]发现小粒径团聚体中重金属含量超出大粒径团聚体数倍。贾广梅等[7]发现 Pb 主要存在于<53 μm 粒径团聚体中。有机碳是构成土壤团聚体的胶结物质，其含量大小直接影响团聚体的形成；而土壤团聚体又是有机碳转化、积累的重要场所，也是土壤碳固定的重要机制[8]。本文选取贵阳有代表性的污灌区菜地土壤为研究对象，分析土壤团聚体的含量分布、有机碳含量及不同粒径团聚体中 Cr、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 的含量特征，并对其相关性进行解析，以期为污灌区重金属污染土壤的修复提供参考和指导意见。

1　材料与方法

1.1　研究区概况

选择贵阳市白云区某受重金属污染的污灌菜地(28°48′N，107°36′E)，年平均气温为 13.5 ℃，年平均降水量为 1 169 mm，属于亚热带湿润大陆性季风高原气候。土壤理化特征见表 1。

表 1　土壤理化特征

Table 1　Soil physicochemical properties

黏粒/%	粉粒/%	砂粒/%	pH 值	有机质/(g·kg^{-1})
22.3	56.1	21.6	7.68	18

1.2　供试土样的采集与处理

2019 年 9 月前往贵阳某污灌区菜地，按照 5 点采样法采集土壤样品，在菜地田间用铁铲采集 0～5、5～10、10～15、15～20 cm 等 4 个不同深度的剖面土壤及 0～20 cm 原状土，置于样品盒带回实验室，自然风干后，沿土壤自然结构小心掰成小土块，土块大小约为 1 cm 左右，除去作物根系、动物残体及石砾，过 8 mm 孔径尼龙筛，于－4 ℃保存。

1.3 样品分析

先将采样区所得土壤全部过 8 mm 孔径尼龙筛，备用。再利用干筛法分离机械稳定性土壤团聚体，将 5、2、1、0.5、0.25 mm 孔径的筛按顺序分别套在电动筛分机（TTF-100）上，取 100 g 风干土样，在电动振筛机上筛分 5 min，使其依次通过各孔径的套筛，得到 6 个孔径的土壤颗粒（5～8、2～5、1～2、0.5～1、0.25～0.5 和＜0.25 mm），对各孔筛上的土壤质量进行称量，计算土壤的机械稳定性团聚体颗粒组成。

取不同粒径的土壤样品 0.25 g，每份样品设置 3 个平行样，采用微波消解，重金属镉（Cd）、砷（As）、铬（Cr）、铅（Pb）、锌（Zn）、铜（Cu）含量采用 ICP-MS 进行测定[9]。

土壤重金属含量测定采用土壤标准物质 GBW07408（GSS-8）进行质量控制，数据处理时均扣除空白值。土壤有机碳含量测定采用水合热重铬酸钾氧化分光光度法。

1.4 数据的统计与分析

采用 Excel 2003、Origin 9.1 和 SPSS 20.0 对数据进行统计分析、相关性分析、方差分析和图表制作，采用 Duncan(D) 法对不同深度与不同粒径土壤团聚体中重金属、有机碳的含量进行差异性检验。

1.5 评价方法

1.5.1 重金属富集因子

采用富集因子法对土壤重金属的污染程度进行评价[10]，其计算公式见式(1)。

$$EF_x = X/X_{ref} \tag{1}$$

式中，EF_x 为重金属的富集因子，X 为土壤重金属的质量浓度，mg/kg；X_{ref} 为贵州省土壤重金属背景值，mg/kg，Cu、Cd、Pb、Zn、Cr 和 As 分别为 32.0、0.66、35.2、99.5、95.9 和 20.0 mg/kg[11]。

1.5.2 重金属分布因子

采用重金属分布因子法对不同粒径土壤团聚体中重金属的富集情况进行评价[10]，其计算公式见式(2)。

$$DF_x = X_{\mathrm{fraction}}/X_{\mathrm{bulk}} \tag{2}$$

式中，DF_x 为重金属的分布因子，X_{fraction} 为不同粒径土壤团聚体中重金属的质量浓度，mg/kg；X_{bulk} 为全土中相对应重金属的质量浓度，mg/kg。若 $DF_x>1$，表明该重金属富集于相应粒径的土壤团聚体中。

1.5.3 重金属质量负载因子

采用重金属质量负载因子对各粒径土壤团聚体中重金属的贡献进行评价，用于计算各粒径组（GSF）重金属的质量负载[12]，计算公式见式(3)。

$$GSF_{\mathrm{loading}} = \left[\frac{X_i \times GS_i}{\sum_{i=1}^{n} X_i \times GS_i}\right] \times 100\% \tag{3}$$

式中，X_i 为各粒径团聚体中重金属的浓度，mg/kg；n 为重金属种类数，本文中 $n=6$；GS_i 为相应粒径的质量分数，范围为 1%～100%。

2 结果与分析

2.1 土壤团聚体中重金属的含量特征

各粒径团聚体在土壤中所占比例（质量分数）及相应团聚体中重金属含量见表 2。由表 2 可知，污灌土壤中大粒径团聚体的质量分数最大，＞2 mm 粒径团聚体所占比例接近 75%，1～2 mm 粒径团聚体其次，占比为 10.87%，0.5～1、0.25～0.5 和＜0.25 mm 粒径团聚体所占比例较小，分别为 5.62%、3.04% 和 5.36%，三者总和仅占 14%。污灌区菜地土壤中 Cr、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 含量分别为 307.82、151.76、357.25、58.58、2.38 和 155.48 mg/kg，分别达到贵州省土壤自然背景值的 3.21、4.74、3.59、2.93、3.61 和 4.42 倍。污灌区菜地土壤 Pb 含量低于土壤 Pb 污染风险筛选值，表明污灌区菜地土壤 Pb 污染风险低，可忽略不计；Cu、Zn 含量均分别高于土壤 Cu、Zn 污染风险筛选值，表明污灌区菜地土壤可能存在重金属 Cu 和 Zn 的污染风险，应加强菜地土壤的环境监测、农产品的协同监测工作；Cr、As、Cd 含量均分别处于对应的土壤污染风险筛选值与管制值之间，表明可能存在食用农产品不符合质量安全标准等菜地土壤重金属 Cr、As、Cd 的污染风险，应采取农艺调控、替代种植等安全利用措施[13]。

重金属在各粒径团聚体中的含量分布存在一定差异（表 2），总体上表现为 0.25～0.5 mm＞5～8 mm＞1～2 mm＞（＜0.25 mm）＞0.5～1 mm＞2～5 mm。Cu、Zn、Cd 和 Pb 在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中含量均最高，分别为 159.48、391.56、2.89 和 168.39 mg/kg，分别超出全土含量 5.09%、9.60%、21.43% 和 8.30%，而 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb 在 2～5 mm 粒径团聚体中含量均最低，分别为 286.54、142.22、325.47、55.46、2.15 和 141.35 mg/kg。0.25～0.5 mm 粒径团聚体 Cd 含量显著高于其它粒径团聚体（$p<0.05$），超出 24.57%～34.42%，0.25～0.5 mm 粒径团聚体中 Cu 和 Pb 含量显著高于 0.5～1 和 2～5 mm 粒径团聚体（$p<0.05$）。5～8 mm 粒径团聚体中 Cr 含量显著高于 2～5 和 0.5～

1 mm 粒径团聚体（$p<0.05$），而 As 含量在不同粒径团聚体中差异性不显著（$p>0.05$）。污灌区菜地土壤不同粒径团聚体中重金属含量分布存在差异，这可能与对应粒径团聚体中有机质的含量有关。

表 2　原状土土壤团聚体颗粒组成及重金属含量

Table 2　Soil aggregates fraction and heavy metals contents in the whole soil

团聚体粒径/mm	粒径组成/%	重金属含量/(mg·kg⁻¹) Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
5～8	38.63±4.87[a]	329.93±29.12[a]	154.16±13.26[ab]	369.23±36.81[ab]	60.84±7.05[a]	2.34±0.23[b]	159.74±17.28[ab]
2～5	36.28±2.15[a]	286.54±16.46[b]	142.22±9.64[b]	325.47±20.63[b]	55.46±3.36[a]	2.15±0.15[b]	141.35±11.83[b]
1～2	10.87±2.06[b]	311.42±9.12[ab]	154.34±4.15[ab]	350.81±8.34[ab]	59.95±0.83[a]	2.32±0.08[b]	151.42±2.54[ab]
0.5～1	5.62±0.53[c]	284.38±30.45[b]	146.83±12.36[b]	349.45±26.05[ab]	56.53±1.65[a]	2.26±0.11[b]	144.63±14.63[b]
0.25～0.5	3.04±0.42[c]	315.67±10.67[ab]	159.48±6.85[a]	391.56±30.68[a]	60.22±2.47[a]	2.89±0.37[a]	168.39±5.43[a]
<0.25	5.36±0.64[c]	312.58±24.04[ab]	148.95±9.49[ab]	349.37±19.32[ab]	57.67±3.08[a]	2.24±0.22[b]	154.27±17.59[ab]
全土	-	307.82±16.72	151.76±9.28	357.25±21.16	58.58±2.16	2.38±0.26	155.48±11.62
土壤污染风险筛选值[13]		250	100	300	25	0.6	170
土壤污染风险管制值[13]		1 300	-	-	100	4.0	10 00
贵州省土壤重金属背景值[11]		95.9	32.0	99.5	20.0	0.66	35.2

注：同列不同团聚体粒径中，不同字母表示在 $p<0.05$ 水平上差异显著。

污灌区菜地不同土层深度土壤中 6 种重金属的含量分布如图 1 所示。由图 1 可知，Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 5 种重金属含量随土层深度的增加，呈减小态势。相比于 0～5 cm 土层，Cr、Cu、Zn、Pb 在 5～10 cm 土层中的含量分别降低了 8.71%、11.40%、7.84%和 1.86%，在 10～15 cm 土层中的含量分别降低了 11.27%、12.93%、11.71%和 4.60%；Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 在 15～20 cm 土层中的含量较 0～5 cm 土层分别降低了 20.99%、33.03%、28.19%、35.85%和 14.44%；As 在 0～5、5～10、10～15 和 15～20 cm 等 4 个土层中的含量分别为 55.93、47.53、63.44 和 67.20 mg/kg，表现为先减小后增大的趋势，但含量差异不显著。

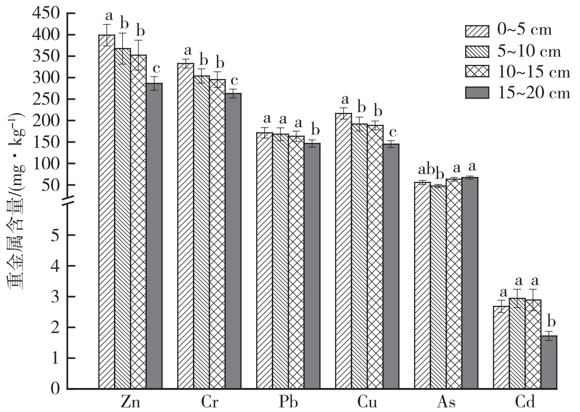

图 1　不同深度土层 6 种重金属含量

Figure 1　The contents of six heavy metals under different soil depths.

2.2　土壤团聚体中有机碳的分布特征及其与重金属的相关性

污灌区菜地土壤中不同粒径团聚体的有机碳含量见图 2。由图 2 可知，土壤有机碳含量整体上随团聚体粒径的增大表现为先增大后减小。有机碳在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中含量最大，为 14.82 mg/kg，在 2～5、<0.25 mm 粒径团聚体中含量最小，分别为 11.32、8.35 mg/kg。Cr 在 2～5、0.5～1 mm 粒径团聚体中含量最小，分别为 286.54、284.38 mg/kg，有机碳在 2～5 mm 粒径团聚体中含量亦表现为最小；As 在 6 个粒径组团聚体中的含量差异较小，而有机碳在各粒径组团聚体中的含量却有显著性差异。Cu、Zn、Cd、Pb 和有机碳在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中含量均为最大，而在 2～5 mm 粒径团聚体中含量却最小，表明在同一粒径团聚体中重金属 Cu、Zn、Cd、Pb 含量与有机碳含量的变化趋势相同。

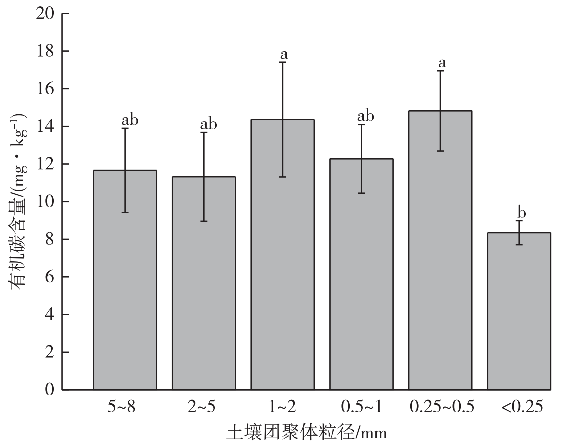

图 2　原状土土壤团聚体中有机碳含量

Figure 2　The contents of SOC in soil aggregates of the whole soil.

污灌区土壤不同粒径团聚体中重金属与有机碳

含量的相关性如表 3 所示。由表 3 可知，团聚体中 Cu、Cd 与有机碳含量呈极显著正相关（$p<0.01$，R^2 分别为 0.859、0.926），团聚体中 Pb、Zn、As 与有机碳含量呈显著正相关（$p<0.05$，R^2 分别为 0.708、0.753 和 0.647），表明土壤团聚体中有机碳对 Cu、Cd、Pb、Zn 和 As 的含量分布有显著影响，重金属含量随有机碳含量升高而增大。团聚体中 Cr 与有机碳含量无显著相关性（$p>0.05$），表明土壤团聚体中有机碳对 Cr 的含量分布不产生影响。

表 3 土壤团聚体中重金属与有机碳含量的相关性

Table 3 The correlation of heavy metals with organic carbon in soil aggregates

重金属	不同粒径团聚体中重金属含量与有机碳含量相关关系	R^2
Cr	$y=0.5372x+300.24$	0.215
Cu	$y=1.5716x+131.93$	0.859**
Zn	$y=4.6265x+299.86$	0.753*
As	$y=0.4411x+53.094$	0.647*
Cd	$y=0.0714x+1.5007$	0.926**
Pb	$y=1.3934x+136.40$	0.708*

2.3 不同粒径土壤中重金属分布与富集特征

采用富集因子法对土壤重金属的污染程度进行评价，土壤重金属的富集因子见图 3。由图 3 可知，在污灌区菜地土壤中 Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 和 As 的富集因子分别为 3.21、4.74、3.59、3.61、4.42 和 2.93，表明 Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 和 As 在污灌区菜地土壤中被大量富集，环境风险较高，可能会对农产品质量安全和人体健康造成潜在危害。

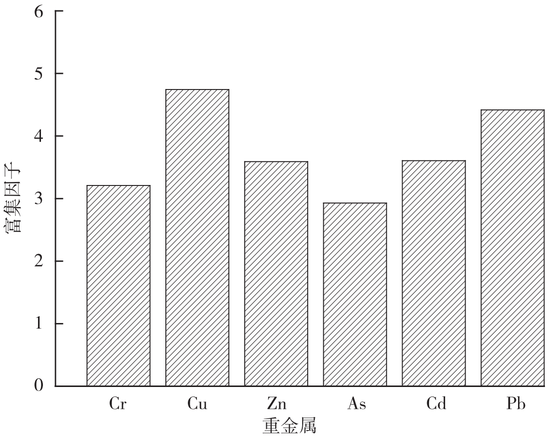

图 3 土壤重金属的富集因子

Figure 3 Enrichment factors of heavy metals in soils.

不同粒径土壤团聚体中重金属的分布因子如图 4 所示。由图 4 可知，污灌区菜地土壤 6 种重金属的分布规律相类似，随着团聚体粒径的减小，重金属分布因子均表现出先降低后增加的波浪式的变化趋势。Cr、As 在 5～8 mm 粒径团聚体中分布因子最高，分别为 1.078、1.042，而在 2～5、0.5～1 mm 粒径团聚体中分布因子最低，均小于 1。Cu、Zn、Cd、Pb 在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中的分布因子最高，分别为 1.099、1.111、1.213、1.128，均呈现出显著的富集；4 种重金属在 2～5 mm 粒径团聚体中的分布因子最低，分别为 0.913、0.908、0.894、0.917，均呈现出显著的亏缺。

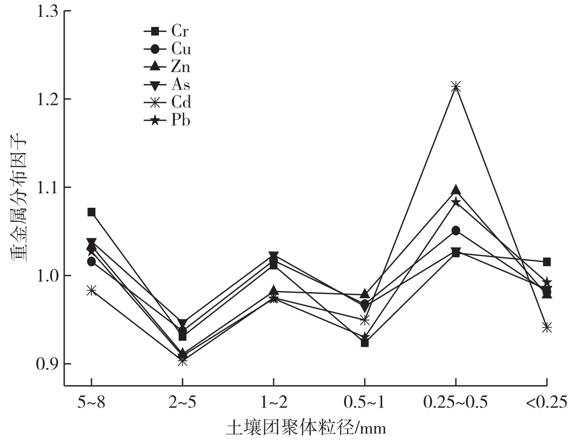

图 4 不同粒径土壤团聚体中重金属的分布因子

Figure 4 Distribution factors of heavy metals in the different sizes of aggregates.

不同粒径土壤团聚体中重金属的质量负载因子见图 5。由图 5 可知，重金属在不同粒径团聚体中的质量负载因子均表现为：5～8 mm＞2～5 mm＞1～2 mm＞0.5～1 mm＞（＜0.25 mm）＞0.25～0.5 mm，Cr、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 在 5～8 mm 大粒径团聚体中的质量负载因子均表现为最大，分别为 38.51%、37.20%、38.24%、37.48%、37.28% 和 37.95%，而在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中却均表现为最小，分别为 3.65%、4.05%、4.07%、3.72%、4.54%和 4.13%。

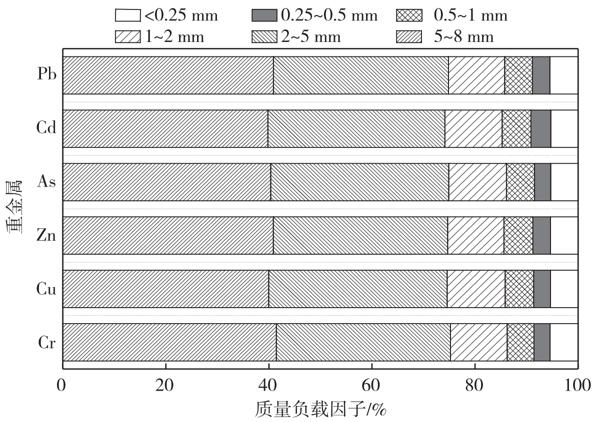

图 5 土壤团聚体中重金属的质量负载因子

Figure 5 Mass loading factors of heavy metals in soil size of aggregates.

3 讨论

土壤团聚体的组成决定着土壤结构的好坏，尤其是＞0.25 mm 粒径团聚体含量越高，团聚体越稳定，结构越好[14]。本实验研究结果显示，＞0.25 mm 粒径团聚体含量高达 94.44%，表明污灌区菜地土壤团聚体结构稳定。其中＞2 mm 粒径团聚体的含量最大，1～2 mm 粒径团聚体其次，0.5～1、0.25～0.5 和＜0.25 mm 粒径团聚体最小。王润珑等[4]研究发现，污灌区土壤中团聚体含量表现为 5～8 mm＞2～5 mm＞1～2 mm＞0.5～1 mm＞(＜0.25 mm)＞0.25～0.5 mm，这与本实验的研究结果一致。

重金属在土壤中的迁移转化行为与 pH 值、有机质含量、CEC 等土壤理化性质有关，所有可能对土壤理化性质造成影响的农业活动均会造成土壤重金属富集、迁移转化行为的改变[15]。本实验研究结果表明，重金属在各粒径团聚体中的含量表现为 0.25～0.5 mm＞5～8 mm＞1～2 mm＞(＜0.25 mm)＞0.5～1 mm＞2～5 mm。AJMONEMARSAN 等[16]发现，重金属在土壤小粒径团聚体中含量较高的原因是小粒径团聚体具有较大的比表面积和吸附力，进而使重金属被牢固地吸附在小粒径土壤团聚体颗粒的表面。重金属在不同粒径团聚体颗粒中的分布受土壤自身理化性质、外界自然环境和人类活动、团聚体的含量分布等多因素的综合影响，其影响机制较为复杂[17]。本实验研究结果表明，Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 5 种重金属含量随土层深度的增加，呈减小态势；As 含量随土层深度的增加，表现为先降后升，但含量差异不显著。王润珑等[4]研究发现，As 在污灌区菜地土壤 0～5、5～10、10～15 和 15～20 cm 等 4 个土层中的含量呈先减小后增大的趋势，且含量变化差异不显著，这与本实验的研究结论相吻合。由于含有重金属的污水被直接用于菜地灌溉，导致重金属被表层土壤深度富集，而当污水向深层土壤方向迁移时，重金属的渗透作用逐渐减弱，故深层土壤重金属含量低于表层土壤。龚仓等[18]研究发现，当土壤有机碳含量较低时，As 不易被有机碳吸附固定，使得 As 在土壤中的迁移行为异常活跃，这与本实验的研究结果类似。随着菜地土壤深度的增加，As 含量略有升高，这可能与菜地土壤受到人为翻耕作业等农业活动的影响有关[4]。

有机碳是土壤团聚体形成的重要胶结物质，团聚体是有机质分解、转化及腐殖质形成的重要场所[18]。本实验研究结果表明，土壤有机碳含量整体上随团聚体粒径的增大表现为先增大后减小，且同一粒径团聚体中重金属 Cu、Zn、Cd、Pb 含量与有机碳含量的变化趋势相同。这与王润珑等[4]研究认为土壤中同一粒径团聚体中重金属含量与有机碳含量的变化趋势相同的结论一致。TANG 等[19]研究发现矿区中某些土壤胶体中 Cu、Cd 含量与有机碳含量呈显著正相关，这与本实验的研究结果相似。史琼彬等[17]研究发现，添加有机碳会使重金属在土壤团聚体中的迁移变得异常活跃，且有机碳含量与重金属含量呈显著正相关。这可能与土壤团聚体中重金属是以重金属-有机螯合物作为主要赋存形态有关[20]。土壤 pH 值、耕作方式、农作物种类等因素均会影响土壤团聚体的形成，进而影响重金属的形态和分布。

不同粒径土壤团聚体中重金属的分布特征，直接影响着土壤重金属的环境行为[18]。本实验研究结果表明，污灌菜地土壤 6 种重金属的分布规律相似，随着团聚体粒径的减小，重金属分布因子均表现出先降后升的波浪式的变化趋势。史琼彬等[17]发现，重金属主要存在于＞0.25 mm 粒径土壤团聚体中，这与本实验的研究结果基本一致。由于小粒径团聚体具有比表面积大、带负电荷较多等特点，使得被其吸附包裹的重金属离子难以向大粒径团聚体颗粒迁移[10]。本文污灌区菜地土壤重金属不仅存在于比表面积大的 0.25～0.5 mm 细颗粒团聚体中，而且在 5～8 mm 粒径粗颗粒团聚体中也存在重金属富集现象，这与前人的研究结果相类似[21]，这可能与含有重金属的细颗粒可在一定条件下聚合形成粗颗粒团聚体有关[22]。重金属在不同粒径土壤团聚体中的富集程度差异较大，表明重金属在污灌区菜地土壤团聚体中的环境行为较为活跃，迁移能力较强，应引起相关主管部门的足够重视。本实验研究结果表明，Cr、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 在 5～8 mm 粒径团聚体中的质量负载因子最大，而在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中却为最小。这与王润珑等[4]研究发现重金属在 5～8 mm 大粒径团聚体中质量负载因子为最大，而在 0.25～0.5 mm 小粒径团聚体中为最小的结论相同。龚仓等[18]研究发现，Cr、Cd 和 Pb 的质量负载因子在 250～1 000 μm 粒径黑土、＞4 000 μm 粒径沼泽土团聚体中均为最大。这可能与含重金属的细颗粒团聚体可在一定条件下聚合形成粗颗粒团聚体等因素有关[22]。

4 结论

1)重金属在不同粒径土壤团聚体中的含量分布

存在一定差异，总体上表现为 0.25～0.5 mm>5～8 mm>1～2 mm>0.5～1 mm>2～5 mm，Cr 在 5～8 mm 粒径团聚体中含量最高，Cu、Zn、Cd 和 Pb 在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中含量最高，As 在不同粒径团聚体中含量分布差异不显著($p>0.05$)。Cr、Cu、Zn、Cd、Pb 含量随土壤深度的增加而降低，As 在土层间迁移行为活跃，但其含量差异不显著($p>0.05$)。

2)有机碳在不同粒径团聚体中的含量差异显著，有机碳含量随粒径增大呈先升后降的趋势，有机碳含量在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中表现为最高。不同粒径团聚体的有机碳含量与 Cu、Cd 含量呈极显著正相关($p<0.01$)，与 Pb、As 含量呈显著正相关($p<0.05$)，而与 Cr 含量无显著相关性($p>0.05$)。

3)污灌区菜地土壤 Cd 的富集现象显著，Cr、As 主要存在于 5～8 mm 粒径团聚体中，Cu、Zn、Cd、Pb 在 0.25～0.5 mm 粒径团聚体中的分布因子较高。Cr、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 在 5～8 mm 粒径团聚体中的质量负载因子最高，均高于 37%。

参考文献

[1] 赵振，史烨弘，毛小晶，等.某冶炼厂周边土壤重金属污染评价分析及源解析研究[J].中国无机分析化学，2020，10(4)：22-27.
ZHAO Zhen, SHI Yehong, MAO Xiaojing, et al. Characteristics assessment and source analysis of heavy metal pollution in soil surrounding a smelter[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 22-27.

[2] 傅国伟.中国水土重金属污染的防治对策[J].中国环境科学，2012，32(2)：373-376.
FU Guowei. Countermeasures for water and soil heavy metal pollution in China[J]. China Environmental Science, 2012, 32(2): 373-376.

[3] 马建华，马诗院，陈云增.河南某污灌区土壤-作物-人发系统重金属迁移与积累[J].环境科学学报，2014，34(6)：1517-1526.
MA Jianhua, MA Shiyuan, CHEN Yunzeng. Migration and accumulation of heavy metals in soil-crop-hair system in a sewage irrigation area, Henan, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(6): 1517-1526.

[4] 王润珑，徐应明，王农，等.天津污灌区菜地土壤团聚体中有机碳和重金属含量特征[J].环境科学学报，2018，38(11)：4490-4496.
WANG Runlong, XU Yingming, WANG Nong, et al. Characteristics of organic carbon and heavy metals in aggregates of wastewater irrigation soils of Tianjin[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(11): 4490-4496.

[5] ZHANG M K, KE Z X. Copper and zinc enrichment in different size fractions of organic matter from polluted soils[J]. Pedosphere, 2004, 14(1): 27-36.

[6] BALABANCE M, FVAN O. Metal enrichment of particulate organic matter in arable soils with low metal contamination[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2002, 34(10): 1513-1516.

[7] 贾广梅，马玲玲，徐殿斗，等.红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应[J].环境科学，2016，37(9)：3547-3553.
JIA Guangmei, MA Lingling, XU Diandou, et al. Vertical distribution of heavy metals and its response to organic carbon in red soil profile[J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3547-3553.

[8] 毛霞丽，陆扣萍，何丽芝，等.长期施肥对浙江稻田土壤团聚体及其有机碳分布的影响[J].土壤学报，2015，52(4)：828-838.
MAO Xiali, LU Kouping, HE Lizhi, et al. Effect of long-term fertilizer application on distribution of aggregates and aggregate associated organic carbon in paddy soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2015, 52(4): 828-838.

[9] 王倩，直俊强，石奥，等.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中 11 种金属元素[J].中国无机分析化学，2021，11(1)：7-11.
WANG Qian, ZHI Junqiang, SHI Ao, et al. Simultaneous determination of eleven kinds of metal elements in soil by ICP-MS with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 7-11.

[10] ACOSTA J A, CANO A F, AROCENA J M, et al. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia city (Spain)[J]. Geoderma, 2009, 149(1/2): 101-109.

[11] 宋以龙，曾艳，杨海全，等.贵州草海沉积物重金属时空分布特征与生态风险评价[J].生态学杂志，2016，35(7)：1849-1856.
SONG Yilong, ZENG Yan, YANG Haiquan, et al. Spatiotemporal distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in the sediments of lake Caohai, Guizhou, China[J]. Chinese Journal of Ecology, 2016, 35(7): 1849-1856.

[12] SUTHERLAND R A. Lead in grain size fractions of road deposited sediment[J]. Environmental Pollution,

2003(2):229-237.

[13] 国家标准化管理委员会. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准:GB 15618—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.
Standardization Administration of China. Soil environmental quality, risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018[S]. Beijing: China Standards Press, 2018.

[14] 王义祥,叶菁,黄毅斌,等. 不同经营年限对柑橘果园土壤团聚体有机碳的影响[J]. 生态与农村环境学报,2015,31(5):724-729.
WANG Yixiang, YE Jing, HUANG Yibin, et al. Effect of cultivation history of citrus orchard on organic carbon in soil aggregates therein[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2015, 31(5):724-729.

[15] MENCH M J. Cadmium availability to plants in relation to major long term changes in agronomy systems[J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 1998, 67(2/3):175-187.

[16] AJMONEMARSAN F, BIASIOLI M, KRALJ T, et al. Metals in particlesize fractions of the soils of five European cities [J]. Environmental Pollution, 2008, 152(1):73-81.

[17] 史琼彬,赵秀兰,常同举,等. 耕作方式对紫色水稻土团聚体中有机质及重金属的分布特征影响[J]. 环境科学,2016,37(5):1923-1930.
SHI Qiongbin, ZHAO Xiulan, CHANG Tongju, et al. Effects of tillage on distribution of heavy metals and organic matter within purple paddy soil aggregates[J]. Environmental Science, 2016, 37(5):1923-1930.

[18] 龚仓,徐殿斗,成杭新,等. 典型热带林地土壤团聚体颗粒中重金属的分布特征及其环境意义[J]. 环境科学,2013,34(3):1094-1100.
GONG Cang, XU Diandou, CHENG Hangxin, et al. Distribution characteristics and environmental significance of heavy metals in soil particle size fractions from tropical forests in China [J]. Environmental Science, 2013, 34(3):1094-1100.

[19] TANG Z Y, WU L H, LUO Y M, et al. Size fractionation and characterization of nanocolloidal particles in soils[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2009, 31(1):1-10.

[20] KRISHNAMURTI G, HUANG P, VAN REES K, et al. Speciation of particulate bound cadmium of soils and its bioavailability[J]. Analyst, 1995, 120:659-665.

[21] XIAO R, ZHANG M X, YAO X Y, et al. Heavy metal distribution in different soil aggregate size classes from restored brackish marsh, oil exploitation zone, and tidal mud flat of the Yellow River Delta[J]. Journal of Soils & Sediments, 2016, 16(3):821-830.

[22] VARRICA D, DONGARRÀ G, SABATINO G, et al. Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy[J]. Environmental Geology, 2003, 44(2):222-230.