



不同土地利用方式土壤重金属赋存与有机碳关联性分析

王军广¹, 赵志忠^{1*}, 王 鹏², 唐 薇¹, 赵泽阳¹, 郭 术³

(¹海南师范大学地理与环境科学学院, 海口 571158; ²海南省地质调查院, 海口 570206;

³海南师范大学化学与化工学院, 海口 571158)

摘要:【目的】评估不同土地利用方式土壤重金属形态与有机碳(SOC)含量的相关性,为深入理解土壤负载SOC和重金属的环境地球化学行为,以及评价土壤环境和人类健康风险提供参考依据。【方法】测定海南省琼海市和定安县3种不同土地利用方式(水田、旱地和抛荒地)中不同形态重金属砷(As)、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)以及SOC和矿物结合态有机碳(MAOC)含量,并对重金属形态含量、富集度、生物有效性及重金属与SOC和MAOC之间的关联性进行分析。【结果】不同土地利用方式土壤中重金属含量表现为:水田Cr>Zn>Pb>Cu>As,旱地Cr>Zn>Pb>As>Cu,抛荒地Cr>Zn>Cu>Pb>As;土壤重金属形态以残渣态存在为主;不同土地利用方式下重金属的富集程度存在明显差异,富集指数呈现:水田Cr>As>Cu>Zn>Pb,旱地As>Cr>Cu>Zn>Pb,抛荒地As>Cu>Cr>Zn>Pb;3种土地利用方式土壤中Cr、Cu、Zn和Pb的生物有效性系数较小,处于较稳定的存在状态,生态潜在风险较小,而As对人体健康具有较大的潜在威胁。土壤中SOC和MAOC含量在3种土地利用方式下均表现为水田>抛荒地>旱地,土壤中SOC和MAOC含量与部分形态的Cr、Cu、Zn和Pb之间具有显著($P<0.05$)或极显著($P<0.01$)相关性。【结论】土地利用方式的改变不仅影响土壤理化性质,还对土壤中重金属的来源和性质以及有机物类型含量产生影响。不同土地利用方式土壤中部分重金属赋存形态含量与SOC和MAOC具有显著或极显著相关性(As除外),对深入理解海南土壤污染状况、土壤自净能力与机制等方面具有重要理论意义,可为海南土壤质量提升及可持续利用提供理论支撑。

关键词: 土地利用方式; 重金属形态; 有机碳(SOC); 矿物结合态有机碳(MAOC); 富集因子分析

中图分类号: S154.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-1191(2021)09-2417-09

Correlation analysis between concentrations of soil heavy metal species and organic carbon in different land use types

WANG Jun-guang¹, ZHAO Zhi-zhong^{1*}, WANG Peng², TANG Wei¹,
ZHAO Ze-yang¹, GUO Shu³

(¹School of Geography and Environmental Science, Hainan Normal University, Haikou 571158, China; ²Geological Survey Institute of Hainan, Haikou 570206, China; ³School of Chemical and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract:【Objective】In order to evaluate the correlation between soil heavy metal forms and organic carbon content (SOC) under different land use types, and to understand the environmental geochemical behavior of soil SOC and heavy metals, it had important theoretical value and practical significance for the risk assessment of soil environment and human health. 【Method】The contents of arsenic (As), chromium (Cr), copper (Cu), zinc (Zn) and lead (Pb), SOC and mineral bound organic carbon (MAOC) in soils of three different land use types (paddy field, dry land, abandoned land) in Qionghai City and Ding'an County of Hainan were determined. The morphological content, enrichment, bioeffectiveness and the association between heavy metals and SOC and MAOC were also analyzed. 【Result】The results showed that, the con-

收稿日期: 2021-02-04

基金项目: 海南省自然科学基金项目(419MS049); 海南省高等学校研究资助项目(Hnky2019-39); 海南省院士创新平台科研专项(YSPTZX202024)

通讯作者: 赵志忠(1965-), <https://orcid.org/0000-0001-7292-9730>, 博士, 教授, 主要从事环境地球化学和自然地理学研究工作, E-mail: zhizhong@hainnu.edu.cn

第一作者: 王军广(1982-), <https://orcid.org/0000-0003-1481-1173>, 主要从事重金属污染和评价研究工作, E-mail: wjguang123@126.com

tents of heavy metals in soil of different land use types were as follows: paddy field: Cr>Zn>Pb>Cu>As; dry land: Cr>Zn>Pb>As>Cu; abandoned land: Cr>Zn>Cu>Pb>As. The forms of heavy metals in soil were mainly residual; the enrichment degree of heavy metals under different land use types was quite different. The enrichment index showed that, paddy field: Cr>As>Cu>Zn>Pb, dry land: As>Cr>Cu>Zn>Pb, abandoned land: As>Cu>Cr>Zn>Pb. The bioavailability coefficients of Cr, Cu, Zn and Pb were small in the soil, which was in a relatively stable presence, and had less ecological potential risk, while As had large potential threat to human health. The contents of SOC and MAOC in soil showed the following order: paddy field>abandoned land>dry land. The content of SOC and MAOC in soil was significantly ($P<0.05$) or extremely significantly ($P<0.01$) correlated with some forms of Cr, Cu, Zn and Pb. 【Conclusion】The change of land use types not only affects the physical and chemical properties of soil, but also affects the sources and properties of heavy metals and the content of organic matter in soil. The contents of some heavy metals in soils under different land use types are significantly or extremely correlated with SOC and MAOC (except As). It has important theoretical significance for the in-depth understanding of Hainan's soil pollution status, ecological and environmental benefits, and its soil self-purification capabilities and mechanisms, in order to provide theoretical support for Hainan's soil quality improvement and sustainable use.

Key words: land use types; heavy metal forms; soil organic carbon (SOC); mineral bound organic carbon (MAOC); enrichment factor analysis

Foundation item: Hainan National Science Foundation (419MS049); Science Research Project of Hainan Institutions of Higher Education (Hnky2019-34); Hainan Academician Innovation Platform Scientific Research Project (YSPTZX 202024)

0 引言

【研究意义】受土壤自身理化性质和周边环境的影响,土壤因自然或人为活动形成的不同利用方式,使得土壤环境中富集有毒有害有机物或重金属的情况差异明显。土壤是农业生产的基础,也是与人类生存紧密相连的复杂体系,在生态环境安全和粮食安全生产等方面发挥极其重要的作用(闫梦等, 2019; 李晓晓等, 2020)。近年来,随着城市化和工业化的快速发展,由生活废弃物、化肥农药和工业污染物等引起的农田土壤重金属污染问题日益严重。进入土壤中的重金属元素具有较强的活动性且难以降解,容易在土壤中过量累积,影响农作物生产力和微生物活性,造成土壤质量下降,威胁土壤生态安全和人类健康(李晓晓等, 2020)。在自然过程中,土地利用方式和植被类型的改变将显著影响土壤的反应性,表面吸附或共存的有机碳(SOC)可改变土壤颗粒物(团聚体)表层电性及裸露基团,土壤颗粒物可赋存的重金属形态和含量、土壤微环境安全性也随之发生改变(霍婷婷等, 2020)。因此,开展不同土地利用方式的环境特征研究,对深入理解土壤污染状况、生态环境效益及其自净能力与机制等方面均具有重要意义。【前人研究进展】目前,已有较多研究关注同一土壤类型中或不同利用方式下土壤中重金属的分布规律、赋存形态、污染物的富集因子评价和生物有效性等综合分析(谢婧等, 2010; 闫梦等, 2019; 霍婷婷等, 2020; 孟源思等, 2020)。侯鹏程等(2007)研究发现吴江市土地利用方式的变化对土壤重金属含量产生明显影响;谢婧等(2010)对深圳市不同土

地利用方式的农用地土壤重金属污染进行评价,结果显示不同土地利用方式下的土壤污染等级存在差异;李晨晨等(2011)对海南砖红壤中重金属含量分布情况进行研究,发现各土壤层中大部分重金属元素均值高于南方砖红壤背景值,其含量和分布规律受土壤母质特征的影响较大;王月容等(2011)研究洞庭湖退田还湖区不同土地利用方式下土壤重金属相关性,结果表明土壤理化性质与土壤重金属分布存在显著相关;商海荣等(2014)研究发现天津滨海新区不同土地利用方式下土壤重金属锌(Zn)、铜(Cu)、铅(Pb)、镍(Ni)、汞(Hg)和砷(As)平均含量均高于当地土壤背景值;焦敏娜等(2020)分析宁东化工园区附近撂荒地表层土壤重金属不同形态分布情况,并进行风险评价,发现重金属来源受人为扰动的影响较大,以碳酸盐结合态形式存在的重金属为镉(Cd)和铬(Cr),Pb和Cu主要以残渣态形式存在,研究区重金属Cd是主要污染元素;赵泽阳(2020)对海南岛东部不同土地利用方式土壤重金属元素富集及其影响因素进行研究,结果表明可交换态重金属在不同土地利用方式中占比变化不明显,残余态所占比例最高,土壤理化性质(土壤质地、Eh值、pH和有机质)对重金属元素的赋存形态存在不同程度的影响。此外,部分学者也进行了土壤SOC方面的研究,黄先飞等(2017)研究发现贵州喀斯特地区土壤SOC含量高、密度低,通过退耕还林等措施可促进土壤SOC的积累;赵泽阳等(2019)对海南岛不同类型农用地SOC进行研究,结果表明不合理的耕作方式会影响土壤SOC积累,当地土壤质地和气候条件也会

影响SOC分布;赵志忠等(2019)研究指出海南岛东部地区不同土地利用方式对土壤SOC与易氧化有机碳具有显著影响。【本研究切入点】虽然较多学者开展了土壤重金属形态、生物有效性、富集因子评价、SOC及矿物结合态有机碳(MAOC)等综合分析,但有关土壤重金属赋存和SOC方面大多单独开展研究,缺少针对二者的关联性研究。【拟解决的关键问题】选择琼海市和定安县作为海南岛典型农区代表,依据代表性和典型性的样品采集原则,采集研究区内水田、旱地和抛荒地等3种土地利用方式土壤作为研究对象,对其样品中As、Cr、Cu、Zn和Pb形态,以及SOC和MAOC含量进行测定,并采用生物有效性和富集因子对土壤重金属元素的特征和来源进行分析与评价,评估研究区不同土地利用方式土壤中重金属赋存形态分布与SOC的相关性,为深入理解土壤负载SOC和重金属的环境地球化学行为,以及评价土壤环境和人类健康风险提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于海南岛东部的琼海市和定安县,土地总面积为2887.7平方千米,其中耕地面积为4.5万ha,耕地面积占土地总面积的15.58%;2019年末常住人口为82.14万人,地区生产总值为387.37亿元,其中农业总产值为128.22亿元,农用化肥施用量(实物量)为19.77万t,农药使用量为3910 t(海南省统计局和国家统计局海南调查总队,2020)。研究区内气候属于热带海洋性季风气候,阳光充足,年平均气温24℃,≥10℃积温8600℃,作物全年可生长,年平均日照时数2100 h,作物光合潜力大;雨量充沛,年平均降水量1890 mm,多集中在5—10月,干湿季节相对明显。区内地质主要以玄武岩、砂页岩、花岗岩和火山灰岩等岩石构成,土壤以砖红壤和水稻土为主,成土母质主要为砂页岩风化残积物、花岗岩风化残积物和玄武岩风化物等,地貌类别以阶地、台地和平原为主。

1.2 样品采集与处理

土壤样品于2019年7月采集,结合研究区土地利用实际情况,选择当地3种典型的土地利用方式(水田、旱地和抛荒地)为研究对象。水田为耕作5年以上的农田,旱地主要种植花生和蔬菜等农作物,抛荒地之前主要种植水稻和蔬菜等作物,抛荒3年后,地表有杂草生长,具有较好植被覆盖度。

在海南岛东部的琼海市和定安县选择10个样区,每个样区选择水田、旱地和抛荒地3种土地利用

方式。考虑到土地利用方式间的可比性,所选样区的水田、旱地和抛荒地相距控制在1000 m以内,尽量确证3种土地利用方式的成土母质、气候因子和坡度等方面一致。选择每种土地利用方式的代表性地块,随机设置3个采样点,采用“S”型线路,挖取30 cm深土壤剖面进行样品采集,每个采样点的取样深度为30 cm,每个样点在5 m×5 m范围内按五点混合法进行取样,共采集90个土壤样品。剖面每层土壤混合样品装入聚乙烯封口带中,带回实验室进行自然风干,并剔除样品中的植物根系、石块和动植物残体等杂物,研磨捣碎,取每个土壤样品的1/2过100目尼龙网筛,用于重金属形态测定,剩余部分的土壤样品用于SOC和MAOC测定。取样时,对照坐标进行GPS定位,并记录每个采样点的地理坐标、土地利用方式和周边植被环境等基本信息。

1.3 样品测定

称取过100目网筛的土壤样品0.1 g放入微波消解仪(莱伯泰科Milestone ETHOS UP)进行消解,消解完毕后冷却至常温,然后加入0.5 mL H₂O₂,利用赶酸器蒸干剩余酸;冷却后,再用0.02 mol HNO₃将消解后的盐类洗涤;将全部溶液转移至50 mL容量瓶中,加超纯水定容后待测(赵泽阳,2020)。采用 Tessier 五步提取法进行重金属形态分步提取,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7700x型)对待测溶液中As、Cr、Cu、Zn和Pb元素浓度进行测定,得到可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化结合态(F3)、有机束缚态(F4)和残渣态(F5)重金属含量。分析所使用试剂均为优级纯,在利用ICP-MS测定各形态提取液中重金属元素含量过程中,每批试验样品均同步作全程试剂空白和随机抽取20%样品进行平行试验,并以土壤成分分析标准物质——砖红壤(GBW07407)作全程质量监控,各提取形态的回收率为90%~110%,平行样分析的相对标准偏差(RSD)均小于7%。

土壤SOC含量采用重铬酸钾—硫酸溶液氧化分光光度法进行测定。MAOC含量参照Cambardell和Elliott(1992)的方法进行提取,操作方法如下:称取过2 mm筛的风干土壤样品10 g,放入100 mL离心管中,再加入50 mL 5 g/L偏磷酸钠溶液,置于90 r/min振荡器中,连续振荡18 h后,将土壤悬浊液进行过筛(53),用蒸馏水反复冲洗,直至筛下溶液呈无色,再将筛下物质放入60℃烘箱中进行烘干,研磨过0.15 mm网筛,进行MAOC含量测定和计算(章晓芳等,2020)。土壤SOC和MAOC含量测定均在英格尔检测技术服务(上海)有限公司完成。

1.4 土壤As、Cr、Cu、Zn和Pb富集指数计算

本研究采用富集指数表示重金属元素在土壤中的富集程度(谢婧等,2010;王月容等,2011),富集指数公式为: $E_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{B_i}$,公式中: C_i 表示元素*i*在土壤样品测试中的浓度, B_i 表示元素*i*在土壤中的背景值,选用第二次全国土地普查海南省生态地球化学调查数据。

土壤富集程度分级标准: $E_i \leq 0.7$ 表示元素贫乏, $0.7 < E_i \leq 1.0$ 表示元素适中, $1.0 < E_i \leq 2.0$ 表示轻度富集, $2.0 < E_i \leq 3.0$ 表示中度富集, $E_i > 3.0$ 表示严重富集。

1.5 生物有效性系数

采用重金属的生物有效性系数(*k*)分析重金属能被生物吸收利用的情况或对生物产生的毒性效应。在Tessier五步提取法进行重金属形态分步提取过程中,随着提取的进行,各形态活性呈逐渐下降趋势,即可交换态(F1)>碳酸盐结合态(F2)>铁锰氧化结合态(F3)>有机束缚态(F4)>残渣态(F5);*k*与重金属的生物活性及其化学形态有很大关系,其计算公式如下:

$$k = (F1 + F2) / (F1 + F2 + F3 + F4 + F5)$$

通常情况下,可交换态和碳酸盐结合态属于弱酸提取态,与土壤中的颗粒物结合较弱,易于发生迁移转化,能被植物直接吸收利用,故这2种形态被称为重金属的有效态(霍婷婷等,2020)。 $k < 0.2$ 时,表明重金属元素处于稳定存在状态; $0.2 < k < 0.8$ 时,表明该种重金属元素相对较稳定,但存在一定潜在风险,当外界环境发生改变时,可能会对人体健康产生威胁(崔邢涛等,2015)。

1.6 统计分析

采用Excel 2007对试验数据进行处理,SPSS 12.0进行统计分析,利用CorelDRAW 9绘制图表。

2 结果与分析

2.1 土壤As、Cr、Cu、Zn和Pb形态含量测定结果

土壤中重金属元素的生物毒性、活性及迁移特征不仅与含量有关,在很大程度上还由其化学形态决定。3种不同土地利用方式土壤重金属总量表现为:水田Cr>Zn>Pb>Cu>As,旱地Cr>Zn>Pb>As>Cu,抛荒地Cr>Zn>Cu>Pb>As。重金属的赋存形态和平均含量占比如图1所示。

3种不同土地利用方式土壤中的残渣态(F5)As约占71.90%(0.61~4.09 mg/kg),在水田、旱地和抛荒地的总量均值分别为2.54、3.53和2.57 mg/kg,高于海南土壤背景值(1.14 mg/kg)。可交换态(F1)As

(0.01~1.48 mg/kg)约占As总量的20.00%,应关注As污染。

3种不同土地利用方式土壤中的Pb主要以残渣态和铁锰氧化结合态(F3)存在,在水田、旱地和抛荒地中,这2种形态的Pb平均占比分别为57.26%和27.56%、49.36%和30.37%、63.34%和23.84%。各形态Pb的占比在不同土地利用类型间差异不明显。

Cr在3种不同土地利用方式土壤中也以残渣态和铁锰氧化结合态为主,在水田、旱地和抛荒地中的平均含量分别为75.09、21.28、57.06 mg/kg和28.75、10.76、10.75 mg/kg,分别占总量的71.57%~80.56%和9.54%~19.93%。不同土地利用方式土壤Cr负载总量排序为水田>抛荒地>旱地。

3种不同土地利用方式土壤中不同形态的Cu含量表现为F5>F4>F3>F1>F2,其中残渣态、有机束缚态及铁锰氧化结合态占80.00%以上。土壤中Zn以残渣态和铁锰氧化结合态为主,分别占总量的59.81%~67.76%和15.62%~22.21%;不同形态的Zn含量表现为F5>F3>F1>F4>F2。

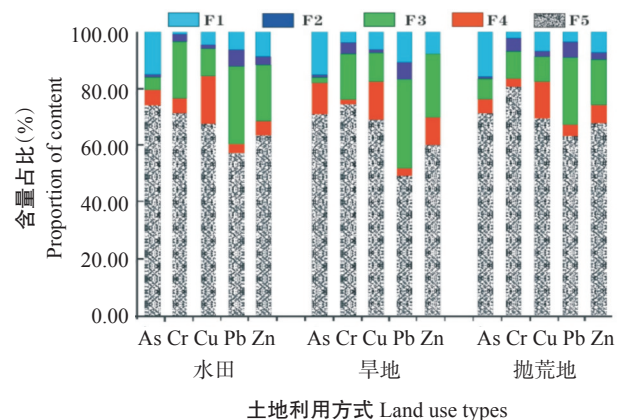


图1 不同土地利用方式土壤中As、Cr、Cu、Zn和Pb的重金属形态含量占比

Fig.1 Contents proportions of As, Cr, Cu, Zn and Pb in soils with different land use types

2.2 土壤As、Cr、Cu、Zn和Pb的富集分析结果

如表1所示,不同土地利用方式土壤中As、Cr、Cu、Zn和Pb的富集程度各不相同,富集指数呈现:水田Cr>As>Cu>Zn>Pb,旱地As>Cr>Cu>Zn>Pb,抛荒地As>Cu>Cr>Zn>Pb。对不同土地利用方式土壤重金属含量进行分析,将不同利用方式土壤中As、Cr、Cu、Zn和Pb的富集指数分为四类:第一类是3种利用方式土壤中的Pb、旱地土壤中的Cu和Zn以及抛荒地土壤中的Zn,富集指数均小于0.7,属于元素贫乏级别,说明这些元素在土壤中含量过低,需及时补充,以免影响当地作物的生长;第二类是旱田和抛荒地

表 1 不同土地利用方式土壤中不同重金属元素的平均富集指数

Table 1 Average enrichment index of different heavy metal elements in soil under different land use types

元素 Element	水田 Paddy field			旱地 Dry land			抛荒地 Abandoned land		
	最大值 Maximum	最小值 Minimum	均值 Mean	最大值 Maximum	最小值 Minimum	均值 Mean	最大值 Maximum	最小值 Minimum	均值 Mean
As	3.89	1.57	2.23	2.64	1.98	2.59	3.56	1.61	2.25
Cr	4.73	0.85	2.92	1.27	0.16	0.89	1.53	0.38	0.78
Cu	2.42	0.51	1.61	0.74	0.51	0.63	2.42	0.45	1.51
Pb	0.85	0.18	0.39	0.40	0.14	0.21	0.71	0.11	0.33
Zn	1.39	0.43	0.81	0.45	0.11	0.24	0.96	0.12	0.56

土壤中的Cr,以及水田土壤中的Zn,富集指数在0.7~1.0范围内,为元素适中级别,说明研究区土壤Cr和水田土壤Zn含量接近背景值,表明其主要来源于土壤或地壳,土壤中含量适中,可满足当地农作物的生长需要;第三类是水田和抛荒地土壤中的Cu,其富集指数分别为1.61和1.51,达轻度富集级别,说明研究区水田和抛荒地土壤已受到重金属Cu的轻度污染,表明除土壤来源外,也可能受到农业生产的污染;第四类是研究区3种利用方式土壤As和水田Cr的平均富集指数达中度富集级别,说明受到明显的人类活动影响,应引起高度重视。

2.3 土壤As、Cr、Cu、Zn和Pb的生物有效性评价结果

从图2可看出,不同土地利用方式土壤中As、Cr、Cu、Zn和Pb的生物有效性系数呈如下趋势:水田As>Zn>Pb>Cu>Cr,旱地As>Zn>Cu>Pb>Cr,抛荒地As>Cr>Zn>Cu>Pb;3种土地利用方式土壤中Cr、Cu、Zn和Pb的生物有效性系数均小于0.2,处于较稳定的存在状态,生态潜在风险较小,而As处于0.2~0.8,易被植物吸收,对人体健康具有较大的潜在威胁。此外,在不同土地利用方式土壤中Cu、Zn和Pb的生物有效性系数变化较小,As和Cr在3种土地利用方式土壤中变化较大。

2.4 土壤SOC和MAOC含量测定结果

经测定,不同土地利用方式土壤中SOC和MAOC含量如图3所示,水田、旱地和抛荒地中,SOC平均含量分别为10.27、1.49和5.69 mg/kg,MAOC平均含量分别为7.09、0.96和4.65 mg/kg,土壤中SOC和MAOC含量在3种土地利用方式下均表现为水田>抛荒地>旱地,且MAOC/SOC比值范围为64%~81%。

2.5 土壤重金属与有机物含量相关分析结果

为进一步探究不同土地利用方式土壤有机物与重金属形态含量的关系,对土壤SOC、MAOC与重金属形态含量进行相关分析,结果如表2和表3所示。不同土地利用方式土壤中不同形态的As含量与SOC和MAOC含量均无显著相关性($P>0.05$,下同)。水田土壤中有机关束态Cr与SOC呈极显著正相关($P<$

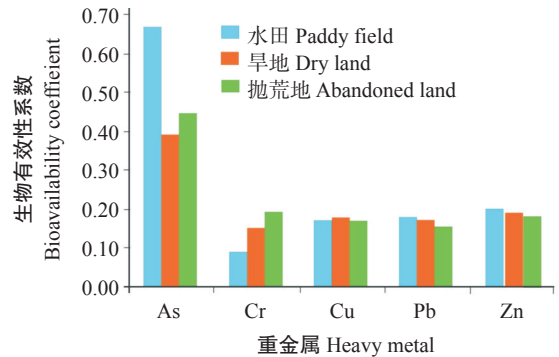


图 2 不同土地利用方式土壤中As、Cr、Cu、Zn和Pb的生物有效性

Fig.2 Bioavailability of As, Cr, Cu, Zn and Pb in soil under different land use types

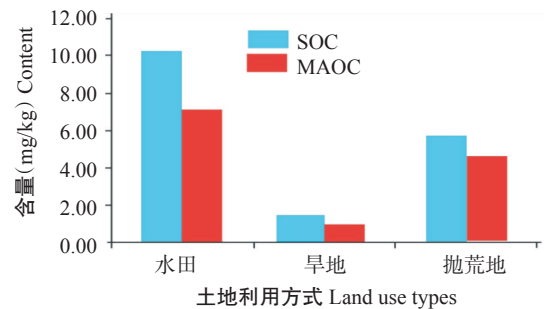


图 3 不同土地利用方式土壤中SOC和MAOC平均含量

Fig.3 Average SOC and MAOC contents in soil under different land use types

0.01,下同),相关系数为0.842,残渣态Cr与SOC呈显著正相关($P<0.05$,下同),相关系数为0.787,有机束缚态和残渣态Cr也分别与MAOC呈极显著和显著正相关;抛荒地有机束缚态Cr与SOC和MAOC均呈显著正相关。

土壤SOC与水田残渣态Cu、旱地有机束缚态Cu和抛荒地铁锰氧化结合态Cu呈显著正相关,与抛荒地有机束缚态Cu和残渣态Cu呈极显著正相关,表明随着SOC含量的增加,以上土地利用方式土壤中Cu的相关形态含量也相应增加。土壤MAOC与抛荒地有机束缚态Cu和残渣态Cu分别呈极显著和显著正相关,与水田残渣态Cu和旱地有机束缚态Cu呈显著正相关。

表 2 不同土地利用方式土壤SOC与重金属形态含量的相关分析结果

Table 2 Correlation analysis of soil organic carbon (SOC) and heavy metal speciation content under different land use types

利用方式 Use type	元素 Element	可交换态 Exchangeable fraction	碳酸盐结合态 Carbonate bounded fraction	铁锰氧化结合态 Fe-Mn oxide-bound fraction	有机束缚态 Organic-bound fraction	残渣态 Residual fraction
水田 Paddy field	As	-0.047	0.165	-0.282	-0.570	-0.218
	Cr	-0.244	0.263	0.571	0.842**	0.787*
	Cu	0.119	0.617	0.400	0.636	0.773*
	Pb	-0.538	-0.484	-0.438	-0.488	0.823**
	Zn	0.111	0.243	0.802**	-0.068	0.767*
旱地 Dry land	As	0.212	-0.333	0.656	-0.028	-0.635
	Cr	0.766	0.175	0.359	0.545	0.196
	Cu	0.225	0.508	0.335	0.831*	-0.746
	Pb	-0.350	-0.495	-0.291	-0.349	-0.796
	Zn	0.189	0.508	-0.055	-0.169	-0.833*
抛荒地 Abandoned land	As	-0.321	0.584	-0.447	-0.503	-0.005
	Cr	-0.332	-0.160	-0.133	0.872*	0.631
	Cu	-0.008	0.071	0.695*	0.799**	0.847**
	Pb	-0.491	-0.148	0.648	-0.481	0.884**
	Zn	0.418	0.514	0.887**	0.431	0.850**

*表示显著相关($P<0.05$),**表示极显著相关($P<0.01$)。表3同

* indicated significant correlation($P<0.05$),** indicated extremely significant correlation($P<0.01$). The same was applied in Table 3

表 3 不同土地利用方式土壤MAOC与重金属形态含量的相关分析结果

Table 3 Correlation analysis of soil mineral bound organic carbon (MAOC) and heavy metal speciation content under different land use types

利用方式 Use type	元素 Element	可交换态 Exchangeable fraction	碳酸盐结合态 Carbonate bounded fraction	铁锰氧化结合态 Fe-Mn oxide-bound fraction	有机束缚态 Organic-bound fraction	残渣态 Residual fraction
水田 Paddy field	As	-0.016	0.154	-0.257	-0.566	-0.258
	Cr	-0.238	0.235	0.544	0.826**	0.775*
	Cu	0.099	0.621	0.394	0.665	0.778*
	Pb	-0.530	-0.469	0.449	-0.485	0.826**
	Zn	0.148	0.277	0.819**	-0.049	0.773*
旱地 Dry land	As	0.365	-0.320	0.457	0.142	-0.700
	Cr	0.645	0.085	0.370	0.489	0.226
	Cu	0.020	0.556	0.462	0.809*	-0.592
	Pb	-0.510	-0.355	-0.179	-0.426	-0.753
	Zn	0.031	0.556	0.136	-0.208	-0.744
抛荒地 Abandoned land	As	-0.202	0.553	-0.434	-0.525	-0.079
	Cr	-0.404	-0.211	0.043	0.781*	0.534
	Cu	-0.104	0.032	0.609	0.853**	0.783*
	Pb	-0.558	-0.033	0.585	-0.456	0.809**
	Zn	0.525	0.509	0.866**	0.472	0.798**

水田和抛荒地的残渣态Pb与SOC和MAOC具有极显著相关性,其他形态Pb均与SOC和MAOC无显著相关性。水田和抛荒地的铁锰氧化结合态Zn与SOC和MAOC均具有极显著相关性,3种利用方式土壤残渣态Zn与SOC和MAOC均具有显著或极显著相关性(除旱地残渣态Zn与MAOC相关性不显著外)。

3 讨论

本研究中,水田、旱地和抛荒地土壤中的残渣态As含量均值均高于海南土壤背景值(1.14 mg/kg),主要由于在农业生产中大量使用含砷农药,导致重金属As在农田土壤中聚集。土壤中的Pb主要

以残渣态和铁锰氧化结合态存在,不同形态重金属的相对含量与海南岛砖红壤中Pb的富集情况相似(李晨晨等,2011)。在不同土地利用类型中,各形态Pb的占比差异不明显。焦敏娜等(2020)的研究也表明Pb在土壤中主要以残渣态和铁锰氧化结合态存在,由于土壤中铁锰氧化物及氢氧化物对Pb²⁺具有较强的专性吸附能力。赵泽阳(2020)研究发现不同土地利用方式中Pb的含量分布为荒地>水田>菜地。本研究中,不同土地利用方式土壤中Pb的主要存在形态基本相似,且不同利用方式土壤中Pb的含量不同。

本研究中,土壤中As、Cr、Cu、Zn和Pb的富集因子随土地利用方式不同而呈现出不同的富集程度,

富集指数表现为水田 $Cr>As>Cu>Zn>Pb$,旱地 $As>Cr>Cu>Zn>Pb$,抛荒地 $As>Cu>Cr>Zn>Pb$,所得出的富集现象与天津市滨海新区、洞庭湖地区和深圳市不同土地使用方式中重金属的富集规律(谢婧等,2010;王月容等,2011;商海荣等,2014)类似。侯鹏程等(2007)研究发现江苏省吴江市As主要富集在水田和旱地土壤中,Cr主要富集在水田土壤中。Zhao等(2021)在研究不同土地利用方式的土壤重金属形态时发现Zn、Pb和Cr元素的残渣态和铁锰氧化结合态在水田和旱地中的分布占优势。由此可见,土壤中重金属的富集量和赋存形态与不同土地利用方式密切相关,通常也与土壤表面的植被类型和种植方式相关。

本研究不同土地利用方式土壤中As、Cr、Cu、Zn和Pb的生物有效性系数分析结果与前人研究结果(许仙菊等,2010;王其枫,2012;王春彦等,2019)相似,As的生物有效态与总量呈正比,导致研究区土壤中As的生物有效性系数偏高,As具有较高的潜在风险。而As处于0.2~0.8,易被植物吸收,对人体健康具有较大的潜在威胁。此外,As和Cr在3种土地利用方式土壤中变化较大,说明这2种重金属元素在不同土地利用方式中被生物吸收和累积的难易程度不同。

不同地区土地利用方式土壤中SOC和MAOC含量分析结果与本研究对水田、旱地和抛荒地SOC测定结果相同,如孙莎莎等(2018)研究贵州喀斯特小流域的土壤SOC,发现SOC平均含量排序为水田>荒地>旱地,主要与不同土地利用方式下植被情况、耕作管理措施等方面有关;章晓芳等(2020)对红壤丘陵区土地利用方式土壤SOC的研究中发现水田中SOC和MAOC含量最高,旱地次之,可能与水田在长期水淹情况下,SOC的物理、化学和生物作用较弱有关。海南水田以种植两季或三季水稻为主,作物生产力水平和耕作施肥量均较高,在淹水条件下土壤微生物活性低,有机质分解速度较慢,且水田较平缓,SOC流失轻微,故水田SOC含量高;而旱地土壤处于好氧条件,且土壤微生物活性较高,SOC分解速度较快,导致旱地作物产生的有机物质大部分流失,进入旱地土壤的枯枝落叶量较通过表层植被根系分泌物和根茬进入抛荒地的新鲜有机物质少,同时旱地耕作改变了土壤物理条件,也加速了SOC的分解,故抛荒地SOC含量高于旱地(赵泽阳等,2019;赵志忠等,2019)。

土壤中的As来源于成土母质,决定了地区性As的平均含量背景值,由于人类的工农业生产活动将

As排放到土壤环境中,使当地土壤As含量增加(夏锦梦,2016),主要以 As_2O_3 和 Na_3AsO_3 存在。海南属于砖红壤地区,土壤呈酸性,主要以铁型砷(Fe-As)占优势(陈怀满,2002)。研究区采样点位于农田区,根据富集指数分析,土壤中的As受到明显的人为污染,不同土地利用方式土壤中的SOC含量有明显差异,不同形态的As含量与SOC和MAOC之间无显著相关性,说明土壤中As与SOC和MAOC不同源。Cr属于亲岩元素,在环境中主要以2种价态形式存在,分别为Cr(III)(三价铬)和Cr(VI)(六价铬),土壤中大部分Cr与其矿物牢固结合,形成稳定的含氧酸离子 $[Cr(HO)^{2-}$ 、 Cr^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 等]。土壤中Cr除了来自土壤母质外,也可能来源于农业生产和大气沉降等。本研究中,不同土地利用方式的土壤Cr残渣态约占74%,铁锰氧化结合态约占15%,其他形态含量相对较低,且富集系数偏高,与其他研究南方土壤Cr形态分布(赵泽阳,2020)相似,说明研究区Cr已受到人类工农业生产的影响。Pb在研究区土壤中主要以残渣态和铁锰氧化结合态存在,有机束缚态和可交换态含量最低。不同土地利用方式土壤Pb主要源于土壤母质,并叠加了工业源Pb输入的影响(霍婷婷等,2020)。

由于成土母质及成土的物化作用和成土过程所受的影响不同,土壤的组成在空间上存在明显差异性。关于土壤重金属形态与SOC之间的相关性研究相对较少,而鉴于土地利用方式对土壤相关性等方面的影响,认为土地利用方式的改变会使得土壤颗粒复杂程度和反应面的官能团对处于迁移过程中的污染物表面化学转化或吸附产生影响(Bradl,2004),因此从土地利用方式土壤中重金属形态含量与SOC之间的关联性进行探讨分析。相关研究表明,土壤可迁移锰(Mn)、Cu、Cd、Zn、Pb含量与土壤pH和SOC均具有相关性(项剑桥等,2017;李沅蔚等,2019;娄飞等,2020)。本研究中,不同土地利用方式土壤中不同形态的As含量与SOC和MAOC含量均不相关,其他重金属部分形态与SOC和MAOC存在极显著或显著相关性。此外,不同土地利用方式土壤中重金属的来源和性质及有机物类型含量不同,土壤团聚体表面对污染物的亲和力也存在差异,使得土壤团聚体负载有机物与不同形态重金属含量之间的相关性具有明显差异。因此,应充分考虑不同土地利用方式土壤中有机物与重金属的关联性,注重不同土地利用方式中土壤污染物质的形态转化、吸附解吸行为以及生态风险评估。

4 结论

土地利用方式的改变影响土壤理化性质,且对土壤中重金属的来源和性质及有机物类型含量产生影响。不同土地利用方式土壤中部分重金属赋存形态含量与SOC和MAOC含量具有极显著或显著相关性(As除外),对深入理解不同利用方式下土壤的污染状况、土壤肥力及其自净能力与机制等方面均具有重要意义,可为农用地土壤污染防控和环境保护提供一定的理论基础。

参考文献:

- 陈怀满. 2002. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社. [Chen H M. 2002. Behavior of chemicals in soil and environmental quality[M]. Beijing: Science Press.]
- 崔邢涛, 王学求, 栾文楼. 2015. 河北中南部平原土壤重金属元素存在形态及生物有效性分析[J]. 中国地质, 42(2): 655-663. [Cui X T, Wang X Q, Luan W L. 2015. An analysis of modes of occurrence and biological availability of the heavy metal elements in soil of the central and southern plain in Hebei[J]. Geology in China, 42(2): 655-663.] doi: 10.3969/j.issn.1000-3657.2015.02.023.
- 海南省统计局, 国家统计局海南调查总队. 2020. 海南省统计年鉴—2020[M]. 北京: 中国统计出版社. [Statistical Bureau of Hainan Province, Survey Office of National Bureau of Statistics in Hainan. 2020. Hainan statistical year book 2020[M]. Beijing: China Statistics Press.]
- 侯鹏程, 徐向东, 潘根兴. 2007. 不同利用方式下吴江市耕地土壤环境质量变化[J]. 生态环境, 16(1): 152-157. [Hou P C, Xu X D, Pan G X. 2007. Variation of soil quality with different land use change in Tai Lake region, Jiangsu, China: A case study of soil quality survey of Wujiang municipality in 2003[J]. Ecology and Environmental Sciences, 16(1): 152-157.] doi: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2007.01.028.
- 黄先飞, 周运超, 张珍明. 2017. 喀斯特石漠化区不同土地利用方式下土壤有机碳分布特征[J]. 水土保持学报, 31(5): 215-221. [Huang X F, Zhou Y C, Zhang Z M. 2017. Distribution characteristics of soil organic carbon under different land uses in a karst rocky desertification area[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 31(5): 215-221.] doi: 10.13870/j.cnki.stbxb.2017.05.034.
- 霍婷婷, 董发勤, 刘孟清, 蒋璐蔓, 罗昭培, 李冬坤, 邓跃全, 贺小春. 2020. 不同粒段降尘重金属赋存与有机碳关联性分析[J]. 中国环境科学, 40(1): 52-62. [Huo T T, Dong F Q, Liu M Q, Jiang L M, Luo Z P, Li D K, Deng Y Q, He X C. 2020. Correlation analysis between concentrations of heavy metal species and organic carbon in dust-fall with different particle size[J]. China Environmental Science, 40(1): 52-62.] doi: 10.3969/j.issn.1000-6923.2020.01.006.
- 焦敏娜, 周鹏, 何亚玲, 姬强, 孙权. 2020. 宁东化工园区附近撂荒地表层土壤重金属不同形态分布及风险评价[J]. 西南农业学报, 33(8): 1799-1805. [Jiao M N, Zhou P, He Y L, Ji Q, Sun Q. 2020. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in surface soil of wasteland near Ningdong chemical industry park[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 33(8): 1799-1805.] doi: 10.16213/j.cnki.scjas.2020.8.030.
- 李晨晨, 赵广孺, 赵志忠, 王军广. 2011. 海南岛东西部砖红壤中重金属元素含量空间分布特征及其相关性研究[J]. 安徽农业科学, 39(2): 1085-1088. [Li C C, Zhao G R, Zhao Z Z, Wang J G. 2011. Study on the spatial distribution and relationship of heavy metal elements of latosol in eastern and western of Hainan island[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 39(2): 1085-1088.] doi: 10.13989/j.cnki.0517-6611.2011.02.063.
- 李晓晓, 韩瑞芳, 陈倩倩, 杨宇生, 沈东升, 申屠佳丽. 2020. 土壤重金属迁移转化领域研究的文献计量分析[J]. 土壤通报, 51(3): 733-740. [Li X X, Han R F, Chen Q Q, Yang Y S, Shen D S, Shentu J L. 2020. Bibliometric analysis for migration and transformation of heavy metals in soils[J]. Chinese Journal of Soil Science, 51(3): 733-740.] doi: 10.19336/j.cnki.trtb.2020.03.31.
- 李沉蔚, 邹艳梅, 王传远. 2019. 黄河三角洲油田区土壤重金属的垂直分布规律及其影响因素[J]. 环境化学, 38(11): 2583-2593. [Li Y W, Zou Y M, Wang C Y. 2019. Vertical distribution and influencing factors of heavy metals in oilfield soil in the Yellow River Delta[J]. Environmental Chemistry, 38(11): 2583-2593.] doi: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018122903.
- 娄飞, 符东顺, 付天岭, 蔡娜, 杨世梅, 何腾兵. 2020. 马铃薯种植区不同土壤类型镉赋存形态及风险评估[J]. 南方农业学报, 51(12): 2901-2910. [Lou F, Fu D S, Fu T L, Cai N, Yang S M, He T B. 2020. Cadmium speciation and risk assessment of different soil types in potato planting area[J]. Journal of Southern Agriculture, 51(12): 2901-2910.] doi: 10.3969/j.issn.2095-1191.2020.12.005.
- 孟源思, 高琳琳, 李子杰, 李丁, 朱慧可, 马友华. 2020. 农田土壤重金属污染风险评价模型与方法研究[J]. 地球与环境, 48(4): 489-495. [Meng Y S, Gao L L, Li Z J, Li D, Zhu H K, Ma Y H. 2020. Review on risk assessment model and method of heavy metal pollution in farmland soil[J]. Earth and Environment, 48(4): 489-495.] doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.48.058.
- 商海荣, 刘长明, 邵德智. 2014. 不同土地利用状况下土壤重金属污染风险评估[J]. 天津农业科学, 20(5): 57-63. [Shang H R, Liu C M, Shao D Z. 2014. Pollution risk of heavy metals in soils under different land usage[J]. Tianjin Agricultural Sciences, 20(5): 57-63.] doi: 10.3969/j.issn.1006-6500.2014.05.013.
- 孙沙沙, 段建军, 王小利, 焦克强, 吕鑫. 2018. 喀斯特小流域不同土地利用方式下土壤有机碳的组分特征[J]. 山地农业生物学报, 37(3): 49-55. [Sun S S, Duan J J, Wang X L, Jiao K Q, Lü X. 2018. Composition characteristics of soil organic carbon under different land use types in small watershed of Karst[J]. Journal of Mountain Agri-

- culture and Biology, 37(3):49-55.] doi:10.15958/j.cnki.sdnyswxb.2018.03.009.
- 王春彦, 贾彦龙, 孙嘉龙, 宁增平, 邢丹, 侯林. 2019. 土壤砷生物有效性及其调控措施研究进展[J]. 环保科技, 25(6): 55-64. [Wang C Y, Jia Y L, Sun J L, Ning Z P, Xing D, Hou L. 2019. Advances on bioavailability of arsenic and its regulation in soil [J]. Environmental Protection and Technology, 25(6):55-64.] doi:10.3969/j.issn.1674-0254.2019.06.011.
- 王其枫. 2012. 广东省主要菜地土壤重金属形态分级研究[D]. 武汉: 华中农业大学. [Wang Q F. 2012. Fractionation of heavy metals in the main vegetable soils in Guangdong Province [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University.]
- 王月容, 卢琦, 周金星, 周志翔. 2011. 洞庭湖退田还湖区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征[J]. 华中农业大学学报, 30(6): 734-739. [Wang Y R, Lu Q, Zhou J X, Zhou Z X. 2011. Distribution and pollution of soil heavy metals of different land-use patterns under converting polder back into wetlands at Dongting Lake Area [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 30(6): 734-739.] doi:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2011.06.005.
- 夏锦梦. 2016. 土壤中重金属砷的污染及防治技术[C]//中国环境科学学会. 第六届重金属污染防治及风险评估研讨会暨重金属污染防治专业委员会2016年学术年会论文集: 252-256. [Xia J M. 2016. Pollution of heavy metal arsenic in soil and its control technology [C]//Chinese society for environmental sciences. The 6th symposium on prevention and control of heavy metal pollution and risk assessment & 2016 annual meeting of the professional committee for prevention and control of heavy metal pollution: 252-256.]
- 项剑桥, 戴光忠, 吴冬妹, 杨军, 孙志国, 杨良哲, 袁知洋. 2017. 湖北宣恩县土壤全量微量元素与有机碳和pH的关系分析——以晓关侗族乡为例[J]. 西南农业学报, 30(8): 1849-1853. [Xiang J Q, Dai G Z, Wu D M, Yang J, Sun Z G, Yang L Z, Yuan Z Y. 2017. Relationship between soil total soil microelement with soil organic carbon and pH in Xuanen county of Hubei Province: Taking example of Xiaoguan Dong-minority Township [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 30(8): 1849-1853.] doi:10.16213/j.cnki.scjas.2017.8.026.
- 谢婧, 吴健生, 郑茂坤, 王仰麟, 李俊杰, 彭建. 2010. 基于不同土地利用方式的深圳市农用地土壤重金属污染评价[J]. 生态毒理学报, 5(2): 202-207. [Xie J, Wu J S, Zheng M K, Wang Y L, Li J J, Peng J. 2010. Evaluation of the heavy metal pollution in different agricultural soils of Shenzhen City [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 5(2): 202-207.]
- 许仙菊, 张永春, 沈睿, 陈丹艳, 汪吉东, 宁运旺, 胡永红. 2010. 水稻不同生育期土壤砷形态分布特征及其生物有效性研究[J]. 生态环境学报, 19(8): 1983-1987. [Xu X J, Zhang Y C, Shen R, Chen D Y, Wang J D, Ning Y W, Hu Y H. 2010. Fractionation, distribution and bioavailability of arsenic in soils polluted by combined heavy metals at different growth stages of rice [J]. Ecology and Environmental Sciences, 19(8): 1983-1987.] doi:10.16258/j.cnki.1674-5906.2010.08.030.
- 闫梦, 王效举, 程红艳, 常建宁, 黄菲, 张国胜, 何小芳. 2019. 污灌区玉米地土壤重金属铜化学形态时空变化及风险评估[J]. 灌溉排水学报, 38(S2): 106-114. [Yan M, Wang X J, Cheng H Y, Chang J N, Huang F, Zhang G S, He X F. 2019. Temporal and spatial variation and risk assessment of Soil copper with plantation of Maize in a sewage irrigation area [J]. Journal of Irrigation and Drainage, 38(S2): 106-114.] doi:10.13522/j.cnki.gggs.20192005.
- 章晓芳, 郑生猛, 夏银行, 胡亚军, 苏以荣, 陈香碧. 2020. 红壤丘陵区土壤有机碳组分对土地利用方式的响应特征[J]. 环境科学, 41(3): 1466-1473. [Zhang X F, Zheng S M, Xia Y H, Hu Y J, Su Y R, Chen X B. 2020. Responses of soil organic carbon fractions to land use types in hilly red soil regions, China [J]. Environmental Science, 41(3): 1466-1473.] doi:10.13227/j.hjlx.201908218.
- 赵泽阳, 赵志忠, 刘玉燕, 李燕, 付博, 邢瑶丽. 2019. 海南岛东部地区不同类型农用地土壤有机碳分布特征及影响因素[J]. 西南农业学报, 32(5): 1121-1126. [Zhao Z Y, Zhao Z Z, Liu Y Y, Li Y, Fu B, Xing Y L. 2019. Distribution of soil organic carbon in different agriculture lands in east areas of Hainan island and its controls [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 32(5): 1121-1126.] doi:10.16213/j.cnki.scjas.2019.5.028.
- 赵泽阳. 2020. 海南岛东部不同土地利用方式土壤重金属元素富集特征及其影响因素[D]. 海口: 海南师范大学. [Zhao Z Y. 2020. Enrichment characteristics and influencing factors of heavy metals in different agricultural land use types in Eastern Hainan Island [D]. Haikou: Hainan Normal University.]
- 赵志忠, 李燕, 赵泽阳, 邢瑶丽, 刘玉燕. 2019. 海南岛东部地区土地利用方式对土壤有机碳与易氧化有机碳的影响[J]. 热带地理, 39(1): 144-152. [Zhao Z Z, Li Y, Zhao Z Y, Xing Y L, Liu Y Y. 2019. Effects of land use patterns on soil organic carbon and easily oxidized organic carbon in the eastern part of Hainan Island [J]. Tropical Geography, 39(1): 144-152.] doi:10.13284/j.cnki.rddl.003099.
- Bradl H B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 277(1): 1-18. doi:10.1016/j.jcis.2004.04.005.
- Cambardella C A, Elliott E T. 1992. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence [J]. Soil Science Society of America Journal, 56(3): 777-783. doi:10.2136/sssaj1992.03615995005600030017x.
- Zhao Z Y, Zhao Z Z, Fu B, Wu D, Wang J G, Tang W. 2021. Available heavy metal concentrations and their influencing factors in cropland and fallows of different age in tropical area [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 30(2): 1935-1942. doi:10.15244/pjoes/126372.