

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2024.06.021

汪媛媛, 廖启林, 李文博, 等. 江苏典型农田土壤重金属形态分布初步研究. 土壤, 2024, 56(6): 1326–1338.

江苏典型农田土壤重金属形态分布初步研究^①

汪媛媛, 廖启林*, 李文博, 徐宏婷, 崔晓丹, 刘玮晶, 李文婷, 周 强

(自然资源部国土(耕地)生态监测与修复工程技术创新中心, 江苏省地质调查研究院, 南京 210018)

摘 要: 采用改进的 BCR 形态分析 4 态法和相关土壤理化指标检测手段, 测定江苏典型农田区 459 个土壤样品的 Cd、Hg、Pb、As、Cr、Ni、Cu、Zn 的可交换态、可还原态、可氧化态、残渣态含量及其全量等指标, 以及常量元素含量和 pH、总有机碳(TOC)和阳离子交换量(CEC), 通过地球化学参数统计、相关分析和数据对比, 探讨江苏农田土壤重金属形态分布特征及其相关规律, 结果显示: ①Cd 以可交换态和可还原态为主, 占比大于 75%; Hg 和 Cr 以残渣态为主, 占比大于 90%; Pb、As、Ni、Cu、Zn 以可还原态和残渣态为主, 占比大于 87%; 各重金属可氧化态占比均小于 8.5%; ②重金属形态组分同其全量之间多具有显著正相关性, 相关系数 r 普遍大于 0.5, 可交换态、可还原态、可氧化态 Cd 同其全量的相关系数均大于 0.9, 可交换态 Cd 同稻米 Cd 的正相关性明显优于 Cd 全量; ③pH、TOC、CEC、Si、Al、Na、K 等都是影响重金属形态分布的重要因素, 不同重金属及其形态受控因素有差异, 如可交换态、可还原态、可氧化态 Cd 与 pH、K 之间存在较显著负相关性, 而可氧化态 Cu、Zn 与 TOC 之间存在显著正相关性; ④局地存在相近或相同的 Cd、Cu、Zn、Se 物质来源或富集机制, 致使可交换态、可还原态、可氧化态 Cd、Cu、Zn 与 Se 之间多具有显著正相关性; ⑤Hg 的形态分析合格率只有 4.6%, 不适合 BCR 形态分析法, 而除 Hg 之外的其他重金属的形态和全量分析均不可或缺。

关键词: 重金属形态; 分布; 农田土壤; 江苏

中图分类号: P632; P596 **文献标志码:** A

Distribution of Soil Heavy Metals and Their Speciation in Typical Farmlands in Jiangsu Province

WANG Yuanyuan, LIAO Qilin*, LI Wenbo, XU Hongting, CUI Xiaodan, LIU Weijing, LI Wenting, ZHOU Qiang

(Technology Innovation Center for Ecological Monitoring & Restoration Project on Land (Arable), Ministry of Natural Resources, Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: To study and explore heavy metals distributive characteristics and their controlling factors, 459 typical soil samples were systematically collected from the farmlands in Jiangsu Province, and heavy metal concentrations (Cd, Hg, Pb, As, Cr, Ni, Cu, Zn) and their speciation contents (exchangeable state, reducible state, oxidative state, residual state) were determined with the improved 4-state testing methods related to chemical state analysis from European Community BCR. Macro elements and other relevant soil physio-chemical parameters were also analyzed such as pH, TOC, and CEC, and geochemical parameter statistics and correlation analyses were used to analyze and compare these detected data. The results showed that: 1) exchangeable and reducible state were the main speciation of Cd (accounting for more than 75%), residual state was the main speciation components of Hg and Cr (more than 90%), reducible and residual state were the main speciation of Pb, As, Ni, Cu and Zn (more than 87% in total), while oxidative state was less than 8.5% for every heavy metal; 2) There were mostly significant positive correlation between heavy metals speciation contents and the total contents (correlated coefficients r general higher than 0.5, and r of Cd higher than 0.9), and the positive correlation between rice Cd with soil exchangeable state Cd was obviously higher than with soil total Cd; 3) soil pH, TOC, CEC, Si, Al, Na, K were outright important factors to impact heavy metals speciation distribution, but controlling factors were obviously different for different heavy metals and their speciation, for example, there

①基金项目: 江苏省自然资源发展专项资金(海洋科技创新)项目(JSZRHYKJ202117)、江苏省基础研究计划暨自然科学基金项目(面上)(BK20171496)和江苏省国土(耕地)生态地质环境监测项目(苏财建[2018]96 号)资助。

* 通讯作者(1043034588@qq.com)

作者简介: 汪媛媛(1984—), 女, 江苏淮安人, 硕士, 高级工程师, 主要从事元素地球化学研究和土壤调查。E-mail: 313217280@qq.com

were significant negative correlations between exchangeable state, reducible state, oxidative state Cd with pH or K, and significant positive correlation between oxidative state Cu and Zn with TOC; 4) Some similar or identical material sources or enriched mechanism may existed for Cd, Cu, Zn and Se in the farmland soils, resulting in significant positive correlation between Se with exchangeable state, reducible state, oxidative state of Cd, Cu and Zn; 5) BCR speciation method was irreplaceable to detect soil heavy metals and their speciation except Hg because of the low qualified rate of Hg (only 4.6%).

Key words: Heavy metal speciation; Distribution; Farmland soil; Jiangsu Province

农田土壤的重金属污染防治与食品安全、人体健康等密切相关,一直是土壤学、环境地球化学等关注的热点^[1-5]。土壤重金属的污染风险不仅受其全量影响,也受其赋存形态或生物有效态含量(或生物有效性)影响。前人研究表明,重金属元素通常以多种化学形态(含价态)存在于土壤中,不同形态重金属的环境行为和生态效应也不尽相同,进而影响重金属的迁移方式、毒性和生物可利用性等^[1-2,5-8]。重金属在土壤中的形态分布状况,特别是其生物有效态含量,以及它们在土壤中各种形态的比例、形态含量占全量的比重等,都是决定土壤重金属生态安全风险及其影响范畴的关键因素^[4-9]。对于土壤重金属形态及其生物有效性的研究,不仅能为重金属在土壤中迁移转化及其潜在风险评估等提供科学依据,还可以为土壤重金属污染修复或防治等提供关键支撑^[7-14]。关于土壤重金属对农作物的危害,目前多认为生物有效态含量比全量影响更关键^[5,7,12],但也并非定论。对于如何界定土壤重金属的生物有效态含量,目前主要包含连续提取法和专项提取法。连续提取法将土壤重金属元素含量看成一个由不同形态组成的整体,采用不同的化学处理方法提取重金属各形态,所有形态含量相加无限接近其全量或总量即可,再依据每个形态的含量与植物吸收的关系确定某一个或几个形态含量为其生物有效态含量,如源于欧盟的土壤重金属 BCR 提取法^[11,15]即属于此类。专项提取法就是只测定与植物吸收最密切的那部分土壤重金属含量,通常认为这部分土壤重金属含量就是其生物有效量,只要这部分含量不超过其土壤重金属的全量或总量即可,像针对土壤 Cd 的氯化钙标准溶液提取法、弱酸提取法(如醋酸等)、去离子水提取法等都属于此类^[15-16]。之前的相关研究多偏重单个或部分重金属元素的形态分布研究,研究区域多限于某一片具体农田或较小范围,很少涉及一个省域的多类农田土壤,而且也很少对土壤重金属形态分析方法的稳定性、可行性及其应用条件等作专门比较或探讨,在一定程度上影响了对土壤重金属形态分布规律及其在土壤污染防治中的应用前景的精准把握。本研究采用改进版 BCR 提取法测定

江苏典型农田土壤中 Cd、Hg、Pb、As、Cr、Ni、Cu、Zn 的可交换态、可还原态、可氧化态、残渣态含量,同时测定重金属全量,以及影响土壤重金属行为的 pH、TOC、CEC 等理化指标,探讨江苏典型农田土壤的重金属形态分布特征与相关规律,以期为有效开展相关地区农田土壤的重金属污染防治、深入了解相关重金属的土壤环境地球化学行为、掌握土壤重金属迁移富集规律及其生态效应等提供借鉴或新的线索。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区包括江苏苏州、无锡、常州、扬州、泰州、南通、徐州耕地分布区(图 1),其土壤类型包括水稻土、潮土、红壤、黄棕壤、黄褐土、棕壤、褐土、红黏土、冲积土等,成土母质涉及冲积土、湖积土、粉砂土、沙黏土等,涵盖了徐淮黄泛平原、里下河浅洼平原、长三角冲积平原、宁镇扬丘陵岗地、太湖水网平原等相关地貌单元,涉及苏南、苏中、苏北等经济社会发展水平差异明显的地区。苏南土壤总体偏酸性,苏中土壤总体偏中性,苏北土壤总体偏碱性,基本代表江苏境内农田土壤的总体分布状况。就土壤元

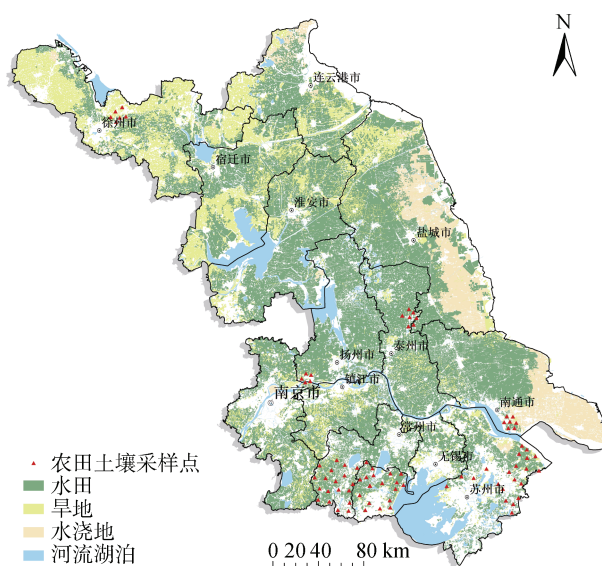


图1 江苏耕地采样点位置

Fig.1 Sampling sites of farmlands in Jiangsu Province

素地球化学背景而言,研究区包含重金属含量正常的清洁地区和重金属含量超标的污染区域,如无锡宜兴一带的局部 Cd 污染农田等,局地 Cd 污染农田土壤中还伴有 Se 的相对富集。此外,还伴随有少量 Pb、Zn、As、Hg 等局部污染农田。研究区内全部实现一年两熟制,播种的主要农产品为水稻、小麦、玉米、大豆等。本课题组对当地有关农田土壤的重金属污染防治研究等进行过分析报道^[17-22],可作为进一步了解其农田土壤重金属分布(除重金属形态之外)的背景资料。

1.2 调查采样

针对所选定的调查区域(图 1)布设农田土壤采样点位,依据目标点位的经纬坐标实地采用 GPS 定点,现场采集相关田块的土壤样品。通常 1 个样点控制一个田块,田块面积尽量适中(苏南、苏中、苏北分别控制田块面积在 0.06、0.12、0.18 hm²左右),一片典型农田区总样点数多大于 50 件,共采集土壤样品 459 个。用土芯钻、土样铲等采集 0~20 cm 深度耕层土,采用 5 点采样法,5 个散点分别位于所采样田块的几何中心及其 4 个边角合适位置(距离田埂 1 m 以上),采样点坐标记录靠近田块中心点,每个散点取土 200 g,一个土壤样品取土 1 000 g,盛装在专用样品布袋,注意防潮防污防霉变。每个样品各散点要采集相同土壤质地或类型的土壤,现场采样去除草木、碎石、异物等杂物,确保每个样品晾干去杂物后能保留 600 g 以上用于测试的合格土壤(含备用副样)。为了与土壤重金属形态进行对比研究,还在部分农田土壤采样点进行稻籽样采集。稻籽样选择水稻收获季节,用剪刀和网袋等开展采样,一个稻籽样收集饱满稻穗 30 株以上(范围同土样),确保能加工大米 200 g 以上,每个样品的 5 个散点须采集相同稻籽。现场及时填写采样记录,用统一格式对采样时间、地点、土壤属性与质地、水稻长势、生长环境、产量、施肥、灌溉水等进行规范化记载,并拍摄实景照片,作为第一手调查资料存档。土壤样品过初筛、去杂质;稻籽样晾晒、脱粒、清洗、去皮等,直至制成米粉送实验室分析。

1.3 样品分析测试

1.3.1 元素全量分析 土壤样品自然晾干,统一过 0.85 mm 孔径尼龙筛,均匀分出 100 g,测试 Cd、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、As、Hg、Se、Si、Al、Na、K、pH、TOC(总有机碳)、CEC(阳离子交换量)等 16 项指标,测试要求参见 DZ/T 0295—2016《土地质量地球化学评价规范》^[23]。其中,pH 测试直接用上述初加工土壤分析,称取 5 g 土壤,经去离子水处理(土水

质量比 1:2.5)后采用电位法测定;测试其余 15 个指标的土样,经石英玛瑙罐磨细至 0.075 mm 粒径以下,再经过氢氟酸+高氯酸+王水消解后按照流程用专用仪器分析测试,其中 Cd 采用电感耦合等离子体质谱法(酸溶 ICP-MS),Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 采用 ICP-AES 法,Hg、As、Se 采用原子荧光光谱法(AES),Si、Al、Na、K 等采用 X 射线荧光光谱法(XRF),TOC 测定采用重铬酸钾容量法,CEC 测定采用乙酸铵交换法。稻籽样品分析化验 Cd、Pb、As、Cr、Hg 含量,采用王水消解,Cd 采用电感耦合等离子体质谱法(酸溶 ICP-MS)测试,Pb、Cr 采用 ICP-AES 测试,Hg、As 采用原子荧光光谱法(AES)测试,测定方法参考行业标准 DZ/T 0295—2016^[23]。

1.3.2 重金属形态分析 参照 GB/T 25282—2010《土壤和沉积物 13 个微量元素形态提取程序》^[24]和改进后的 BCR 形态分析方法^[11,15],分别测试土壤 Cd、Hg、Pb、As、Cr、Ni、Cu、Zn 等 8 个重金属的可交换态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)、残渣态(F4)含量。称取规定数量(2 g)的磨细至 0.075 mm 粒径以下土壤试样于 250 mL 离心杯中,通过消解、振荡、水浴、离心、过滤等,取过滤后的上清液进行各重金属形态分析。重金属可交换态采用标准乙酸提取,可还原态采用标准盐酸羟胺溶液提取,可氧化态采用过氧化氢-乙酸铵标准液提取,残渣态采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸提取,依次提取后的溶融物经过滤,剩余固体物作为测定下一形态含量的试样,直至测定完残渣态为止。取试液测定形态含量的方法同各自元素全量,Cd 测定采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 测定采用 ICP-AES 法,Hg、As 测定采用原子荧光光谱法(AES)。

1.4 数据统计分析

采用 Excel、SPSS 软件对土壤重金属全量、4 个形态组分含量和部分稻米样重金属元素含量进行统计分析。并计算相关指标:

重金属形态组分回收率(%)=土壤重金属元素 F1+F2+F3+F4 含量/重金属全量 × 100 (1)

理论上回收率应该等于或无限接近 100%,依据惯例^[25]、前人经验^[26]及土壤重金属 BCR 形态分析方法的稳定性,规定回收率=70%~130% 为合格(不含 70%、130%)。

重金属形态分析合格率(%)=重金属形态组分回收率合格样品数/总样品数(459) × 100 (2)

最大合格率为 100%,合格率越高,代表形态分析数据越可信。

相关系数(r): 运用 Excel 计算土壤重金属形态含量与其全量、其他元素含量等任意两个变量之间的相关系数 r , 参与统计样本数(n)大于 30。 $|r|>0.5$ 代表相关性显著(强相关性), $|r|=0.3 \sim 0.5$ 代表相关性较显著(弱相关性), $|r|<0.3$ 为相关性不显著(无相关性), 正数表示正相关, 负数表示负相关。 $|r|$ 越大代表相关性越好(最大为 1.0)。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属元素全量分布特征

对采集的 459 个农田土壤样本的 Cd、Hg、Pb、

As、Cr、Ni、Cu、Zn 等重金属元素全量及其相关指标的地球化学参数进行统计分析(表 1)。除 Zn 外, 其余重金属元素含量变异系数全部大于 0.5, 表明上述样本所代表的农田土壤重金属分布不均匀, 以农田土壤 Cd 分布相对最不均匀, 其变异系数高达 1.54。各重金属元素含量的正态样占比(满足正态分布条件的样本数占总样本数的百分比)以 Cd 最低, 仅为 47.93%, Ni 最高, 高达 90.41%, 表明上述农田土壤中各重金属元素含量在满足正态分布方面也有较大差异, 归根结底是土壤中不同重金属元素的来源、迁移富集机制不尽相同所致。

表 1 土壤样品重金属元素全量及相关指标地球化学参数统计($n=459$)
Table 1 Statistics of contents of heavy metals and related element geochemical distributive parameters

参数	Cd	Hg	Pb	As	Cr	Ni	Cu	Zn	Se	pH	TOC	CEC
最小值	0.084	0.017	15.2	3.94	41.9	11.4	11.1	38	0.031	4.74	1.9	64
最大值	14.40	2.52	455	66.5	1 626	347	500	377	3.66	8.44	118.9	408
算数均值	0.80	0.18	40.6	9.09	83.3	32.5	35.5	90	0.53	6.43	20.1	190
变异系数	1.54	1.09	0.66	0.51	0.93	0.57	0.90	0.41	0.72	0.16	0.37	0.30
几何均值	0.43	0.13	37.0	8.40	77.5	30.3	31.0	85	0.44	6.35	18.8	182
正态分布样算术均值	0.19	0.12	33.1	6.98	72.3	29.9	25.3	79	0.34	6.43	20.7	185
正态样占比(%)	47.93	80.61	79.96	66.23	84.10	90.41	66.88	80.61	66.01	100.00	87.15	81.26
江苏土壤均值 ^[18]	0.15	0.082	26.8	9.40	76	32.9	26	73	0.21	7.33	10.9	158

注: CEC 单位为 mmol/kg, TOC 单位为 g/kg, 其余元素含量单位为 mg/kg; 江苏土壤均值取全省国土多目标区域地球化学调查数据算数平均含量。

Cd、Hg、Pb、Zn、Cu、Se 的均量(算数均值和几何均值, 余同)高于江苏土壤平均含量^[18], Cr、Ni、As 均量与江苏土壤平均含量相当。Cd 均量高出江苏土壤平均含量最多, 说明参与统计的样本有相当部分来自耕地 Cd 污染区; 与 Cd 类似的还有 Se, 说明上述有关农田土壤在形成局部 Cd 污染的同时, 也可能产生相应的 Se 富集, 这应和当地使用了含 Cd、Se 的颜料, 进而扩散到附近农田土壤有关^[19,22]。

所采集土壤样本 pH 为 4.74~8.44, TOC 为 1.9~118.9 g/kg, CEC 为 64~408 mmol/kg, 极值差高达数倍甚至数十倍, 反映了土壤酸碱度、有机质(或有机碳, 余同)、阳离子交换量等理化指标相差很大, 所代表的土壤质地存在显著差异, 与土壤样品来自江苏全省不同地域有关。

在所采集农田土壤样本中, Cd 与 Pb、Se、Hg 与 Zn, As 与 Pb、CEC, Cr 与 Ni 存在显著正相关性(表 2), 相关系数 r 依次为 0.615、0.833、0.602、0.753、0.554、0.897, 说明这批土壤样本中上述元素对之间存在相近或相同的物质来源或迁移富集机制, Cr 与 Ni 同富集可能和自然地质作用(如基性岩风化等)过程

有关, Cd 与 Se 同富集应该和使用 Cd、Se 颜料有关^[19,22], Cd、As 与 Pb 等重金属之间的密切正相关应该和当地土壤存在相近的来源(如特定的人为活动等)有关。这些元素之间的正相关性, 可能还会影响到其土壤重金属形态的分布。

2.2 土壤重金属形态含量统计分析

由表 3 农田土壤样本重金属元素各形态组分描述性统计分析可知: Hg、Cr 的残渣态占比分别达到 95.90%、90.81%, 指示残渣态 Hg、Cr 占有绝对优势, 而残渣态的测试方法与土壤重金属全量完全一致, 说明土壤重金属残渣态分布特征最终反映的主要还是其全量特征, 用全量和用 BCR 形态组分表征农田土壤 Hg、Cr 生物有效性应该无太大差异。残渣态占比小于 50% 的只有 Cd、Pb, 分别为 19.08%、43.73%, 指示用 BCR 形态分析方法研究 Cd、Pb 的生物有效性效果应该会更好。Cd 的可氧化态占比最低, 只有 3.12%, 而其可交换态、可还原态占比分别达到 37.56%、40.24%, 说明用可交换态、可还原态或可交换态+可还原态来表征土壤 Cd 生物有效性应该都会有较理想的效果。Pb 的可交换态、可氧化态占比

表 2 土壤样品重金属元素含量及土壤性质的相关系数
Table 2 Correlation coefficients of heavy metal contents and related properties of soil samples

	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	pH	TOC	CEC
Cd	1.000**										
Hg	0.228	1.000**									
As	0.350*	0.022	1.000**								
Pb	0.615**	0.406*	0.753**	1.000**							
Cr	-0.068	-0.012	0.033	-0.003	1.000**						
Cu	0.029	0.296	0.198	0.262	0.097	1.000**					
Zn	0.063	0.602**	0.221	0.456*	0.129	0.447*	1.000**				
Ni	-0.132	-0.027	0.186	0.021	0.897**	0.171	0.243	1.000**			
pH	-0.394*	-0.158	0.199	-0.114	0.019	0.028	0.224	0.200	1.000**		
TOC	0.160	0.244	0.129	0.219	0.071	0.258	0.229	0.066	-0.260	1.000**	
CEC	-0.013	-0.041	0.554**	0.174	0.086	0.192	0.149	0.310*	0.179	0.364*	1.000**
Se	0.833**	0.259	0.093	0.353*	0.012	0.025	0.044	-0.073	-0.490*	0.310*	0.035

注：*、**分别表示相关性达 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 显著水平(双侧)。

表 3 土壤重金属各形态含量的描述性统计分析($n=459$)
Table 3 Statistics of speciation contents of soil heavy metals

形态	参数		Cd	Hg	Pb	As	Cr	Ni	Cu	Zn		
F1	含量 (μg/g)	最小值	0.023	0.000 4	0.048	0.041	0.029	0.32	0.31	0.8		
		最大值	7.08	0.003 2	12.8	1.31	2.98	39.5	85.6	43.4		
		均值	0.418	0.001 0	0.523	0.236	0.105	1.37	1.66	4.79		
		标准差	0.70	0.000 4	0.73	0.19	0.15	2.04	4.73	4.19		
		变异系数	1.68	0.35	1.39	0.81	1.45	1.49	2.85	0.87		
	占比 (%)	最小值	11.58	0.04	0.14	0.48	0.05	1.46	1.02	0.79		
		最大值	62.46	7.59	4.71	18.79	1.11	16.52	19.61	32.08		
		均值	37.56	0.83	1.15	2.60	0.14	4.08	3.57	4.92		
		F2	含量 (μg/g)	最小值	0.027	0.000 8	2.26	0.079	0.61	0.68	2.44	3.87
				最大值	7.32	0.007 8	380	18.4	103	31.4	222	199
均值	0.366			0.001 7	24.25	1.443	2.18	3.63	10.63	18.52		
标准差	0.03			0.007 7	0.30	0.04	21.04	1.41	4.02	1.14		
变异系数	1.27			1.76	1.97	0.56	3.67	0.52	1.75	0.81		
占比 (%)	最小值		12.62	0.05	14.11	0.82	1.09	3.86	10.51	7.45		
	最大值		62.58	10.42	81.25	38.47	11.69	30.21	57.51	57.22		
	均值		40.24	1.27	54.81	17.14	2.60	10.60	24.19	18.33		
	F3		含量 (μg/g)	最小值	0.003	0.000 3	0.005	0.001 7	1.41	0.82	0.23	0.12
				最大值	0.30	0.079 0	5.58	0.37	451	20.3	57	11.2
均值		0.023		0.004 4	0.15	0.065	5.74	2.7	2.3	1.4		
标准差		0.57		0.000 6	22.2	1.2	4.94	2.93	14.98	16.16		
变异系数		1.55		0.35	0.91	0.83	2.26	0.81	1.41	0.87		
占比 (%)		最小值	0.66	0.08	0.02	0.02	2.2	3.03	1.24	0.15		
		最大值	12.90	12.92	1.19	2.2	26.96	15.25	31.06	11.49		
		均值	3.12	2.00	0.32	0.76	6.45	8.39	4.85	1.48		
		F4	含量 (μg/g)	最小值	0.006	0.011	10.8	2.74	39.5	9.2	13.7	33.5
				最大值	0.37	2.26	69.3	64.2	1135	280	71.9	126
均值	0.075			0.236	16.73	7.35	69.09	24.3	23.26	67.76		
标准差	0.04			0.236 6	4.54	4.56	53.74	14.23	5.33	14.58		
变异系数	0.48			1.00	0.62	0.27	0.78	0.59	0.23	0.22		
占比 (%)	最小值		1.10	75.95	14.82	49.93	65.05	52.05	16.47	29.33		
	最大值		60.75	99.32	84.26	98.34	95.38	87.31	86.63	86.70		
	均值		19.08	95.90	43.73	79.49	90.81	76.93	67.39	75.27		

注：F1，可交换态；F2，可还原态；F3，可氧化态；F4，残渣态；下同。

分别只有 1.15%、0.32%，而可还原态占比却高达 54.81%，据此推测用可还原态表征农田土壤 Pb 的生物有效性效果更好。

As、Ni、Cu、Zn 元素的残渣态占比介于 67.39%~79.49%，说明其全量在土壤生物有效性研究上仍不容忽视。除了残渣态外，这 4 个重金属的可还原态也是在其余三态中占比最高，分别达到 17.14%、10.6%、24.19%、18.33%，指示除残渣态外，可还原态可能对这 4 个重金属的生物有效性认定应具有更高参考价值，有必要的话，可考虑用可还原态表征其生物有效性。

上述 8 个重金属元素各形态组分的平均含量(均值)均低于各自全量的均值，如土壤 Cd 的可交换态、可还原态、可氧化态、残渣态均值依次为 0.418、0.366、0.023、0.075 $\mu\text{g/g}$ ，而其全量均值为 0.8 $\mu\text{g/g}$ ，表明其 BCR 形态分析数据的质量是有保障的，由此得到的数据统计分析结论也是可信的。各重金属元素 4 态含量分布的变异系数也普遍大于 0.5，与其全量分布类似，说明上述重金属在农田土壤中的不均匀分布也对其形态组分有直接影响。

表 4 列出了土壤各重金属形态组分总和以及全量的极值与均值等统计结果，从该表可看出：Hg 的 4 态组分回收率(均值，余同)高达 133.68%，高于合格范围最高值 130%，偏离理论回收率 100%，进一

步证实 BCR 形态分析 4 态法不适合 Hg；Cd、Pb、As、Cr、Ni、Cu、Zn 等回收率虽然都比较接近 100%，但也都存在 4 态含量总和远大于各自土壤重金属全量的现象，说明 BCR 形态分析 4 态法所获得的含量仍可能存在误差，这是运用 BCR 形态分析 4 态法必须要克服解决的技术问题。造成这种误差应该同实验测试的方法本身存在一定的允许误差有关，如测定土壤重金属 Hg 含量，当其检出值大于 3 倍检出限时，准许的检出误差是 25%，即一个试样的 Hg 含量若第一次测定值是 0.2 mg/kg ，第二次测定值为 0.25 mg/kg ，其分析数据相对偏差是 22.2%，这种检测结果在测试方法本身是完全合格的，但是形态分析是由 4 次测试完成的，类似的 4 次方法误差叠加就可能突破 25% 的准许误差，导致测试数据 4 个形态和偏离其真实全量较多的情况，按照传统的分析数据误差统计要求衡量 4 态含量总和同其全量之间的偏差，就出现了测试数据 4 态含量总和同全量的误差超出标准允许范围。此外，形态分析每一步提取的土壤重金属形态含量，也只是相对的经验统计结果，如规定用标准乙酸提取土壤重金属可交换态含量，但是标准乙酸是否仅仅全部溶解了土壤中的可交换态重金属？不能完全确定，这种经验统计中的不确定性，会在一定程度上影响土壤重金属形态组分含量总和与其全量之间的误差，最终出现土壤重金属元素的形态组分含量总和远大于各自全量。

表 4 农田土壤重金属 BCR 分析形态组分总和与其全量差异性统计($n=459$)
Table 4 Statistics of differences between sum of speciation concentrations determined by BCR and its total contents of heavy metals in the farmland soil

参数		Cd	Hg	Pb	As	Cr	Ni	Cu	Zn
全量 ($\mu\text{g/g}$)	最小值	0.084	0.017	15.2	3.94	41.9	11.4	11.1	38
	最大值	14.40	2.52	455	66.5	1626	347	500	377
	均值	0.80	0.18	40.6	9.09	83.3	32.5	35.5	90
形态组分 总和 ($\mu\text{g/g}$)	最小值	0.107	0.014	16.0	4.13	45.4	11.8	17.6	44
	最大值	14.58	2.32	468	83.8	1692	371	437	348
	均值	0.88	0.24	41.7	9.10	77.1	32.0	37.82	92
回收率 (%)	最小值	82.41	59.18	71.83	52.78	60.80	82.81	82.27	79.43
	最大值	144.71	145.43	179.40	141.24	136.85	142.88	249.54	206.39
	均值	117.43	133.68	103.61	99.03	93.13	98.57	112.16	105.34

注：形态组分总和=可交换态+可还原态+可氧化态+残渣态，各重金属元素形态组分总和应该无限接近各自的全量；回收率(%)=重金属元素形态组分总和/其全量 $\times 100$ ，回收率应该尽量接近 100%。

2.3 土壤重金属形态组分与全量的关系

土壤样本 Cd、Hg、Pb、As、Cr、Ni、Cu、Zn 的 BCR 形态分析含量与各自全量相关性统计结果列于表 5。从表 5 中可以看出：Cd 的形态分析合格率只有 70.4%，但其可交换态、可还原态、可氧化态的含量与土壤 Cd 全量以及可交换态与可还原态、可氧化态，可

还原态与可氧化态之间的相关系数 r 均大于 0.9，最高可达 0.99；而残渣态与全量以及其他 3 个形态之间的相关系数 r 全部小于 0.5。表明农田土壤中 Cd 的可交换态、可还原态、可氧化态同其全量之间，以及 3 个形态组分之间均存在显著正相关性；而残渣态与全量之间，以及同其他 3 个形态组分之间均不存在显著正相关性。

表 5 农田土壤重金属全量与各形态组分的相关性($n=459$)
Table 5 Correlations between soil total and BCR speciation concentrations of heavy metals in typical farmlands

元素	形态分析合格率(%)	BCR 形态	全量	F1	F2	F3	F4
Cd	70.4	全量	1.000				
		F1	0.981**	1.000			
		F2	0.990**	0.953**	1.000		
		F3	0.969**	0.970**	0.955**	1.000	
		F4	0.405*	0.380*	0.411*	0.393*	1.000
Hg	4.6	全量	1.000				
		F1	0.031	1.000			
		F2	0.191	0.410*	1.000		
		F3	0.761**	0.119	0.228	1.000	
		F4	0.992**	0.031	0.192	0.732**	1.000
Pb	97.8	全量	1.000				
		F1	0.924**	1.000			
		F2	0.989**	0.920**	1.000		
		F3	0.897**	0.902**	0.891**	1.000	
		F4	0.855**	0.735**	0.831**	0.772**	1.000
As	99.3	全量	1.000				
		F1	0.524**	1.000			
		F2	0.651**	0.275	1.000		
		F3	0.563**	0.401*	0.253	1.000	
		F4	0.966**	0.489*	0.496*	0.608**	1.000
Cr	99.1	全量	1.000				
		F1	0.873**	1.000			
		F2	0.933**	0.904**	1.000		
		F3	0.946**	0.902**	0.976**	1.000	
		F4	0.989**	0.859**	0.923**	0.939**	1.000
Ni	99.8	全量	1.000				
		F1	0.882**	1.000			
		F2	0.785**	0.630**	1.000		
		F3	0.900**	0.738**	0.819**	1.000	
		F4	0.972**	0.868**	0.654**	0.824**	1.000
Cu	89.1	全量	1.000				
		F1	0.911**	1.000			
		F2	0.981**	0.903**	1.000		
		F3	0.929**	0.870**	0.936**	1.000	
		F4	0.853**	0.658**	0.821**	0.819**	1.000
Zn	96.5	全量	1.000				
		F1	0.748**	1.000			
		F2	0.916**	0.772**	1.000		
		F3	0.497*	0.345*	0.390*	1.000	
		F4	0.766**	0.389*	0.593**	0.517**	1.000

注：*、**分别表示相关性达 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 显著水平，下表同。

进一步对比表 5 还发现，Hg 的形态分布同 Cd 截然不同，仅在残渣态、可氧化态同 Hg 全量之间，以及残渣态同可氧化态 Hg 之间存在显著正相关性，其余各形态 Hg 同全量之间、各形态 Hg 相互之间均不存在显著相关性，而且 Hg 的形态分析合格率只有 4.6%。Pb、Cr、Ni、Cu 等 4 个形态组分同全量之间

以及其4个形态之间均存在显著正相关性,其相关系数 r 均大于0.5,最高大于0.9,且其形态分析合格率均大于或接近90%。Zn的形态分析合格率高达96.5%,其4个形态组分同全量之间相关系数 r 全部大于或接近0.5,有较好正相关性,以可还原态和其全量之间正相关性最好,相关系数 $r=0.916$;以可氧化态和全量以及其他形态之间的相关性相对最不密切。As的形态分析合格率也高达99.3%,以残渣态同其全量的相关性最密切,相关系数 $r=0.966$;其余3态同全量之间也存在显著正相关性,相关系数 r 介于0.524~0.651;除了残渣态外,其余3态之间的相关性也不密切。

总之,Cd是唯一的残渣态同其全量以及其余3态之间均不存在显著正相关性的重金属,Hg只在残渣态、可氧化态同其全量和残渣态与可氧化态之间具有显著正相关性,Cu、Pb、Cr、Ni则在各形态含量同其全量之间及其各形态含量之间均具有显著正相关性,而As、Zn的情况总体介于Cd与Hg之间。

2.4 影响土壤重金属形态分布的相关因素

土壤pH、TOC、CEC、Si、Al、K等地球化学因素同重金属形态分布之间的相关性一直是备受关注的问题^[27-31]。本研究中土壤样本重金属Cd、Hg、Pb、As、Cr、Ni、Cu、Zn的4个形态组分同pH、TOC等因子的相关性分析统计结果见表6,从中可发现: Cd全量及其可交换态、可还原态、可氧化态同土壤Se之间具有显著正相关性,相关系数 r 均大于0.8。可氧化态Pb同CEC具有显著正相关性,相关系数 r 为0.625;可氧化态、残渣态Pb同土壤Na之间存在显著负相关性,相关系数 r 分别为-0.501、-0.542。As全量同土壤CEC、Al之间存在显著正相关性,相关系数 r 分别为0.554、0.565,同土壤Na之间存在显著负相关性, $r=-0.524$;可交换态As同pH之间存在显著正相关性, r 为0.544,同Si之间存在显著负相关性, $r=-0.593$;残渣态As同CEC、Al之间存在显著正相关性,相关系数 r 分别为0.586、0.557,同土壤Na之间存在显著负相关性,相关系数 r 为-0.576。

Cr全量同CEC、Al之间存在显著正相关性,相关系数 r 分别为0.552、0.676,同Si、Na之间存在显著负相关性,相关系数 r 分别为-0.690、-0.700;可还原态Cr同pH之间存在显著正相关性, r 为0.554,同Si之间存在显著负相关性, r 为-0.569;残渣态Cr同CEC、Al之间存在显著正相关性,相关

系数 r 分别为0.630、0.752,同Si、Na之间存在显著负相关性, r 分别为-0.561、-0.779。可氧化态Ni同土壤Na之间具有显著负相关性, r 为-0.562;残渣态Ni同Al之间具有显著正相关性, r 为0.521。

Cu全量同Se之间具有显著正相关性, r 为0.540;可氧化态Cu与TOC之间存在显著正相关性, r 为0.555;残渣态Cu与Al之间存在显著正相关性, r 为0.559,和Na之间具有显著负相关性, r 为-0.589。Zn全量同Si、Na存在显著负相关性, r 分别为-0.624、-0.520;可交换态、可还原态Zn同Se之间存在显著正相关性, r 分别为0.515、0.529;残渣态Zn同Al、K之间具有显著正相关性, r 分别为0.703、0.570,同Si、Na之间存在显著负相关性,其相关系数 r 分别为-0.699、-0.632。

除上之外,其余各重金属形态同土壤pH、TOC、CEC、Si、Al、K、Se之间均无显著相关性。Cd、Cu、Zn等多个形态同土壤Se之间具有显著正相关性,主要还是继承了Cd、Cu、Zn全量同Se之间存在显著正相关性的结果。

3 讨论

本研究结果表明,土壤重金属全量及其4个形态组分之间有着本质联系,不同重金属元素的形态组分及其全量之间的相关性密切程度也存在差异。相比而言,只有重金属Cd除残渣态外,其余3态均与其全量保持显著正相关性。从防控江苏耕地重金属污染的生态安全风险、评价土壤重金属生物有效性的现实需求出发,结合先前的有关经验^[32-39],讨论有关上述农田土壤重金属形态、全量、生物有效性及其控制因素等问题,以便对土壤重金属形态分布数据的合理运用有更清晰的认识。

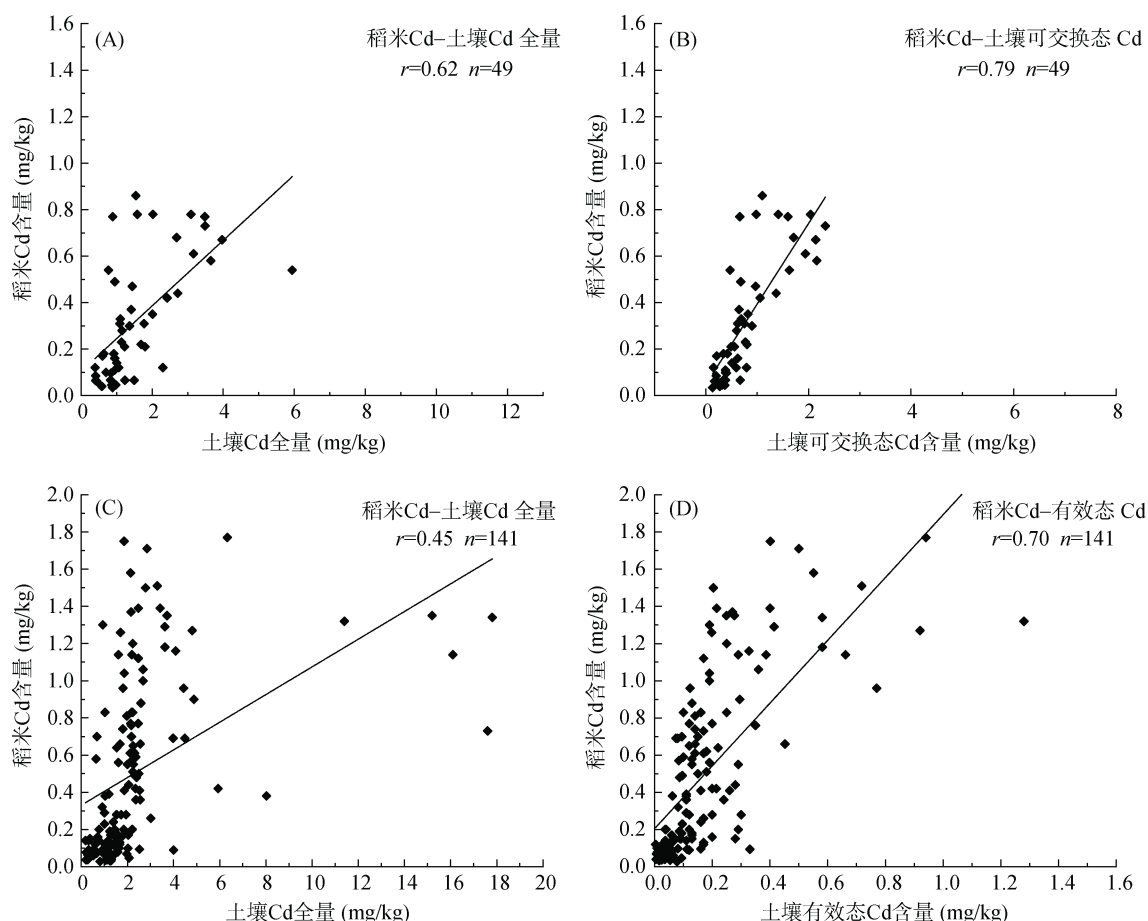
从土壤有效态Cd、全量Cd同稻米Cd的相关性统计结果对比(图2)可知,土壤Cd形态组分含量与稻米Cd的相关性优于土壤Cd全量与稻米Cd的相关性。BCR形态分析可交换态Cd与稻米Cd的相关系数 $r=0.79$ (图2B),而同一批样本的土壤Cd全量与稻米Cd的相关系数 $r=0.62$ (图2A);同时,氯化钙标准溶液提取得到的土壤有效态Cd与稻米Cd的相关系数 $r=0.70$ (图2D),而同一批样本的土壤Cd全量与稻米Cd的相关系数 $r=0.45$ (图2C)。说明稻米Cd同土壤中能代表其生物有效性的形态组分的相关性要比土壤Cd全量更显著,指示农田土壤中非全量的形态分析Cd含量更能代表其生物有效性,也自然能够更准确地揭示其生态安全风险。

表 6 土壤重金属形态与相关理化指标的相关性($n=459$)
Table 6 Correlations between soil heavy metal BCR speciation components and geochemical indicators

元素	BCR 形态	pH	TOC	CEC	Si	Al	Na	K	Se
Cd	全量	-0.394*	0.160	-0.013	0.177	-0.143	-0.026	-0.349*	0.833**
	F1	-0.441*	0.133	-0.083	0.244	-0.241	0.041	-0.397*	0.869**
	F2	-0.367*	0.178	0.023	0.142	-0.092	-0.057	-0.318*	0.805**
	F3	-0.430*	0.180	-0.016	0.198	-0.173	-0.019	-0.378*	0.859**
	F4	0.095	0.019	0.048	-0.206	0.120	0.163	0.173	0.242
Hg	全量	-0.158	0.244	-0.041	-0.001	-0.057	0.126	-0.007	0.259
	F1	0.241	-0.077	-0.03	-0.297	0.161	0.136	0.243	-0.128
	F2	-0.019	0.064	0.018	-0.164	0.176	0.048	0.05	0.152
	F3	0.143	0.100	-0.045	-0.172	0.064	0.155	0.209	-0.006
	F4	-0.165	0.243	-0.041	0.006	-0.062	0.123	-0.022	0.273
Pb	全量	-0.346*	-0.029	0.062	0.232	-0.038	-0.095	-0.400*	0.173
	F1	-0.457*	0.072	-0.210	0.363*	-0.376*	0.340*	-0.287	0.118
	F2	-0.200	0.190	0.071	-0.091	-0.08	-0.132	-0.158	0.173
	F3	0.005	0.027	0.625**	-0.005	0.377*	-0.501**	-0.271	0.365*
	F4	-0.046	0.223	0.484*	-0.028	0.405*	-0.542**	-0.264	0.480*
As	全量	0.199	0.129	0.554**	-0.447*	0.565**	-0.524**	0.126	0.093
	F1	0.544**	0.105	0.410*	-0.593**	0.424*	-0.245	0.359*	-0.087
	F2	-0.199	0.182	0.059	-0.07	0.152	0.002	0.008	0.284
	F3	0.207	0.002	0.391*	-0.245	0.204	-0.379*	-0.042	0.156
	F4	0.264	0.041	0.586**	-0.450*	0.557**	-0.576**	0.125	0.042
Cr	全量	0.478*	0.319*	0.552**	-0.690**	0.676**	-0.700**	0.357*	0.273
	F1	0.697**	-0.009	0.112	-0.656**	0.139	-0.135	0.352*	0.011
	F2	0.554**	0.012	0.022	-0.569**	0.203	-0.086	0.488*	-0.066
	F3	0.092	0.006	0.148	-0.239	0.092	-0.200	0.074	0.062
	F4	0.362*	0.295	0.630**	-0.561**	0.752**	-0.779**	0.260	0.335*
Ni	全量	0.218	-0.056	0.436*	-0.334*	0.477*	-0.500*	0.181	-0.028
	F1	-0.492*	0.092	-0.004	0.192	-0.194	0.000	-0.234	-0.049
	F2	0.030	0.035	0.363*	-0.085	0.235	-0.424*	-0.140	0.038
	F3	0.281	0.103	0.490*	-0.427*	0.440*	-0.562**	0.196	0.066
	F4	0.268	-0.109	0.439*	-0.339*	0.521**	-0.492*	0.246	-0.049
Cu	全量	0.100	0.350*	0.256	-0.386*	0.471*	-0.487*	0.111	0.540**
	F1	-0.037	0.422*	-0.065	-0.231	-0.158	0.006	-0.087	0.500*
	F2	-0.052	0.380*	-0.100	-0.217	-0.071	-0.019	0.038	0.402*
	F3	0.046	0.555**	-0.104	-0.395*	-0.167	0.008	0.074	0.446*
	F4	0.001	0.158	0.461*	-0.170	0.559**	-0.589**	0.066	0.413*
Zn	全量	0.351*	0.345*	0.307*	-0.624**	0.479*	-0.520**	0.412*	0.413*
	F1	-0.056	0.456*	-0.042	-0.074	-0.078	-0.120	-0.196	0.515**
	F2	0.108	0.454*	0.161	-0.278	0.136	-0.361*	-0.053	0.529**
	F3	-0.173	0.591**	-0.085	-0.104	-0.149	-0.050	-0.068	0.337*
	F4	0.510**	0.110	0.509**	-0.699**	0.703**	-0.632**	0.570**	0.269

不同重金属及其各自的不同形态组分在江苏农田土壤中的分布特征及其受控因素是有差异的。Hg、Cr 的形态组分主要表现为残渣态, 与用全量表征其生物有效性应该无太大差别; 而 Cd 形态组分则主要

表现为除残渣态之外的可交换态和可还原态, Pb、Cu、Zn、As、Ni 的形态组分则主要表现为残渣态和可还原态, 但都一致指示土壤重金属全量始终是制约其形态分布的基础。除了重金属全量外, 依据前人经



(A、B 图为同一批土壤样品, $n=49$, A 图为稻米 Cd-土壤 Cd 全量, B 图为稻米 Cd-BCR 形态分析可交换态 Cd; C、D 图为同一批土壤样品, $n=141$, C 图为稻米 Cd-土壤 Cd 全量, D 图为稻米 Cd- CaCl_2 浸提土壤有效态 Cd)

图2 BCR 形态分析可交换态 Cd 和 CaCl_2 浸提土壤有效态 Cd 以及其对应土壤全量 Cd 与稻米 Cd 的相关性
Fig.2 Correlation between rice Cd with soil total Cd, exchangeable Cd (BCR F1) and available Cd (extracted by CaCl_2)

验^[39-51]和本次相关数据的统计结果可知,影响农田土壤重金属形态分布的因素可能还包含土壤质地(如 pH 和常量元素差异等^[39-43])、肥力结构及施肥种类与数量^[44-49]、有机质储量及腐殖酸结构^[50-51]、土壤溶液电解质等。本研究农田土壤中 Pb、As、Cr、Ni、Cu、Zn 的残渣态与土壤 CEC、Al 之间均存在显著正相关性(相关系数 r 多大于 0.5),且其残渣态同 CEC、Al 的正相关性全部优于各自全量,说明土壤质地差异影响重金属形态分布,同时也说明土壤 CEC 和 Al 之间具有内在联系,二者均属于表征土壤质地同向差异的指标,在缺少土壤 CEC 数据时,用 Al 代替也可能有一定效果。

土壤有机碳(TOC)对重金属形态分布的影响总体不及 CEC,仅发现可氧化态 Cu、Zn 与土壤 TOC 之间存在显著正相关性(相关系数 $r>0.5$),而且没有一个重金属全量与 TOC 之间存在显著相关性,这可能与农田土壤 TOC 大多不是先天成因,不能完全代表土壤质地差异有一定关系。土壤 pH 对重金属形态

分布的影响因元素而异,如可交换态 Cd、Pb、Ni 同土壤 pH 之间存在较显著负相关性(相关系数 r 均小于 -0.4),但可交换态 As、Cr 与土壤 pH 之间则存在显著正相关性,表明控制农田土壤重金属形态的机理复杂,存在特殊性。土壤类别对重金属形态分布也存在影响,将江苏农田土壤中的水稻土、潮土的 Cd 全量同其可交换态含量的相关性进行统计分析对比(图 3),发现部分水稻土的 Cd 全量同其可交换态 Cd 含量的正相关性更显著,相关系数 $r=0.99$,而潮土的 Cd 全量同其可交换态 Cd 含量的相关系数 $r=0.72$,说明土壤类别差异不改变重金属全量与其形态组分的关系属性,但可以影响其关系密切程度。土壤类别的差异,本质上可以看作是土壤质地、酸碱度、相关理化指标差异的综合体现。

上述农田土壤中部分重金属形态组分与 Se 之间也存在显著正相关性,如可交换态 Cd 与 Se 的相关系数 $r=0.869$,可交换态 Cu、Zn 与 Se 的相关系数 r 全部大于 0.5,而且 Cd、Cu、Zn 的全量与 Se 的相关

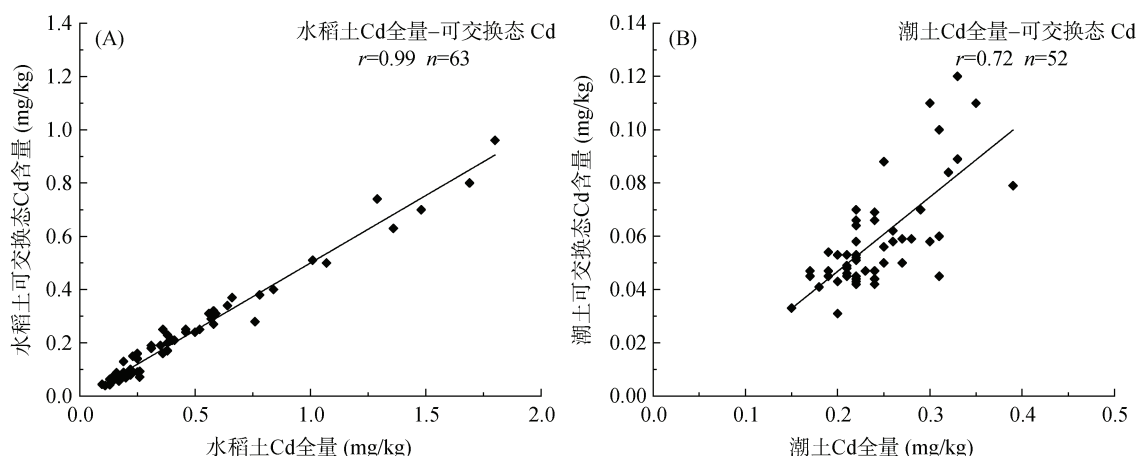


图 3 水稻土(A)和潮土(B)Cd 总量与其可交换态 Cd 含量的相关性
Fig.3 Correlations between total Cd and Cd (F1) in paddy soil (A) and fluvo-aquic soil (B)

系数 r 也全部大于或接近 0.5, 表明江苏局部农田土壤中存在 Cd、Cu、Zn、Se 同步富集的物质来源和控制因素。准确掌握土壤重金属来源及其富集过程始终是防治重金属污染的前提^[3,19-20,30,52-53], 鉴于农田土壤重金属形态分布与其全量及其受控因素之间的复杂性、特殊性, 在评估农田土壤重金属污染风险时, 既不能只强调全量而忽视其形态研究, 也不能认为重金属形态就一定比其全量适用。这一点对于确定农田土壤重金属污染风险、科学防治有关重金属污染尤为关键。

4 结论

1) 江苏农田土壤 Cd、Hg、Pb、As、Cr、Ni、Cu、Zn 等 BCR 形态分析 4 态(可交换态、可还原态、可氧化态、残渣态)结果显示, Cd 以可交换态+可还原态为主, 占比大于 75%; Hg 和 Cr 以残渣态为主, 占比大于 90%; Pb、As、Ni、Cu、Zn 以可还原态+残渣态为主, 占比大于 87%; 各重金属可氧化态占比均小于 8.5%。

2) 农田土壤中重金属形态组分同其全量之间多具有显著正相关性, 相关系数 r 绝大多数大于 0.5; 只有 Cd 的残渣态与全量相关系数 $r < 0.5$, 但其可交换态、可还原态、可氧化态与全量的相关系数全部大于 0.9, 可交换态 Cd 与稻米 Cd 的正相关性明显优于土壤 Cd 全量。

3) 土壤 pH、TOC、CEC、Si、Al、Na、K 等都是影响重金属形态分布的因素, 可交换态、可还原态、可氧化态 Cd 与 pH 和 K 之间存在较显著负相关性, 残渣态 Cr、Ni、Cu、Zn 与 CEC 和 Al 之间存在显著正相关性, 可氧化态 Cu、Zn 与 TOC 之间存在显著

正相关性, 可氧化态、残渣态 Cu、Zn、As、Cr 与 Si、Na 之间存在显著负相关性。

4) Cd、Cu、Zn 全量及其可交换态、可还原态、可氧化态与土壤 Se 之间存在(较)显著正相关性, 与江苏部分农田土壤具有相同(似)的 Cd、Cu、Zn、Se 等物质来源或富集机制等密切相关。BCR 形态分析 4 态法不适合 Hg 有效性分析, 其形态分析合格率只有 4.6%; 而上述除 Hg 之外的其他重金属的形态和全量分析均不可或缺。

参考文献:

- [1] 彭红丽, 谭海霞, 王颖, 等. 不同种植模式下土壤重金属形态分布差异与生态风险评价[J]. 生态环境学报, 2022, 31(6): 1235-1243.
- [2] 周亚龙, 杨志斌, 王乔林, 等. 雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 2003-2015.
- [3] 张桃林. 科学认识和防治耕地土壤重金属污染[J]. 土壤, 2015, 47(3): 435-439.
- [4] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. Environmental Pollution, 2001, 114(3): 313-324.
- [5] Zhang J R, Li H Z, Zhou Y Z, et al. Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: A case study in the Pearl River Delta, South China[J]. Environmental Pollution, 2018, 235: 710-719.
- [6] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(6/7): 451-467.
- [7] 陈守莉, 孙波, 王平祖, 等. 污染水稻土中重金属的形态分布及其影响因素[J]. 土壤, 2007, 39(3): 375-380.
- [8] 麻冰涓, 王海邻, 李小超, 等. 河南省武陟县大田土壤重金属形态分布及潜在生态风险评价[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(4): 363-367.

- [9] 钱翌, 张玮, 冉德超. 青岛城市土壤重金属的形态分布及影响因素分析[J]. 环境化学, 2011, 30(3): 652–657.
- [10] 蔡奎, 栾文楼, 宋泽峰, 等. 廊坊地区土壤重金属存在形态及有效性分析[J]. 现代地质, 2011, 25(4): 813–818.
- [11] Abollino O, Giacomino A, Malandrino M, et al. Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2006, 173(1): 315–338.
- [12] 蔡奎, 张倩, 吴云霞, 等. 河北平原农田土壤重金属形态分布特征及控制因素研究[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(2): 155–168.
- [13] 和君强, 刘代欢, 邓林, 等. 农田土壤镉生物有效性及暴露评估研究进展[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(6): 69–82.
- [14] 刘道荣, 周漪. 浙西水田土壤镉形态与有效性研究[J]. 物探与化探, 2020, 44(5): 1239–1244.
- [15] 岳聪, 汪群慧, 袁丽, 等. TCLP 法评价铅锌尾矿库土壤重金属污染: 浸提剂的选择及其与重金属形态的关系[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2015, 51(1): 109–115.
- [16] 颜世红, 吴春发, 胡友彪, 等. 典型土壤中有效态镉 CaCl_2 提取条件优化研究[J]. 中国农学通报, 2013, 29(9): 99–104.
- [17] 廖启林, 华明, 金洋, 等. 江苏省土壤重金属分布特征与污染源初步研究[J]. 中国地质, 2009, 36(5): 1163–1174.
- [18] 廖启林, 华明, 张为, 等. 人为活动对江苏土壤元素含量分布的影响[J]. 地质学刊, 2012, 36(2): 147–156.
- [19] Liao Q L, Liu C, Wu H Y, et al. Association of soil cadmium contamination with ceramic industry: A case study in a Chinese Town[J]. Science of the Total Environment, 2015, 514: 26–32.
- [20] 廖启林, 刘聪, 王轶, 等. 水稻吸收 Cd 的地球化学控制因素研究——以苏锡常典型区为例[J]. 中国地质, 2015, 42(5): 1621–1632.
- [21] 廖启林, 任静华, 许伟伟, 等. 田块尺度上的农田土壤 Cd 污染分布不均匀性[J]. 土壤学报, 2019, 56(6): 1390–1400.
- [22] 范健, 任静华, 廖启林, 等. 苏南典型区农田土壤硒-镉拮抗作用研究[J]. 土壤, 2021, 53(5): 1023–1032.
- [23] 中华人民共和国国土资源部. 土地质量地球化学评价规范: DZ/T 0295—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化委员会. 土壤和沉积物 13 个微量元素形态提取程序: GB/T 25282—2010. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [25] 中华人民共和国国土资源部. 地质矿产实验室测试质量管理规范: DZ/T 0130—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [26] 王亚平, 黄毅, 王苏民, 等. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其提取法[J]. 地质通报, 2005, 8: 728–734.
- [27] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1266–1273.
- [28] 徐聪珑, 贾丽, 张文卿, 等. 吉林省镍矿区土壤重金属 Cu、Ni、Pb、Zn 的形态分布特征及活性[J]. 吉林农业大学学报, 2016, 38(3): 313–319.
- [29] 张塞, 于扬, 王登红, 等. 赣南离子吸附型稀土矿区土壤重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 726–738.
- [30] 唐瑞玲, 徐进力, 刘彬, 等. 西南典型碳酸盐岩高地质背景区农田重金属化学形态、影响因素及回归模型[J]. 环境科学, 2024, 45(5): 2995–3004.
- [31] 唐世琪, 杨峥, 马宏宏, 等. 岩溶区土壤镉生物有效性影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(6): 1221–1229.
- [32] 杨维, 沈爱莲, 李璇, 等. 大孤山矿区土壤重金属形态分布特征及影响因素[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2011, 27(1): 130–134.
- [33] 江培龙, 方凤满, 张杰琼, 等. 淮南煤矿复垦区土壤重金属形态分布及污染评价[J]. 水土保持学报, 2013, 27(5): 178–182, 187.
- [34] 贾赵恒, 罗瑶, 沈友刚, 等. 大冶龙角山矿区农田土壤重金属形态分布及其来源[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(2): 264–271.
- [35] 杨新明, 庄涛, 韩磊, 等. 小清河污灌区农田土壤重金属形态分析及风险评价[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 644–652.
- [36] 王军广, 王鹏, 伏箫诺, 等. 海南清澜港红树林湿地沉积物中重金属形态及生物有效性[J]. 西南农业学报, 2019, 32(10): 2425–2431.
- [37] 来雪慧, 刘子婧, 闫彩, 等. 太原市郊区农田土壤重金属的形态特征及其风险分析[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2020, 51(2): 242–248.
- [38] 向语兮, 王晓, 单保庆, 等. 白洋淀表层沉积物重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2020, 40(6): 2237–2246.
- [39] 陈守莉, 孙波. 污染水稻土中有效态重金属的空间分布及影响因子[J]. 土壤, 2008, 40(1): 66–72.
- [40] 侯林, 林金兰, 贾彦龙, 等. 土壤 Cd 生物有效性及其调控措施研究进展[J]. 地球科学前沿, 2019, 9(9): 823–838.
- [41] 曹胜, 周卫军, 罗思颖, 等. 酸碱度调节剂对稻田土壤中有效态镉的影响研究[J]. 中国农学通报, 2017, 33(30): 97–102.
- [42] 陈艳龙, 贾舟, 师江澜, 等. 秸秆还田对石灰性土壤 Zn 扩散迁移及形态转化的影响[J]. 土壤学报, 2018, 55(3): 721–733.
- [43] Zhao Y T, Liu M D, Guo L, et al. Influence of silicon on cadmium availability and cadmium uptake by rice in acid and alkaline paddy soils[J]. Journal of Soils and Sediments, 2020, 20(5): 2343–2353.
- [44] 王擎运, 张佳宝, 赵炳梓, 等. 不同施肥方式对典型壤质潮土中微量元素积累及其有效性的影响[J]. 土壤学报, 2012, 49(6): 1104–1113.
- [45] 高卓, 李舒琦, 武文飞, 等. 污泥堆肥对黄土-小麦系统中镉生物有效性的影响[J]. 土壤, 2018, 50(4): 746–754.
- [46] 罗遥, 陈效民, 刘巍, 等. 有机肥添加对镉污染稻田土壤养分及镉有效性的影响[J]. 土壤通报, 2019, 50(6): 1471–1477.
- [47] 张莹, 吴萍, 孙庆业, 等. 长期施用生物炭对土壤中 Cd 吸附及生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(5): 1019–1025.
- [48] Rao Z X, Huang D Y, Wu J S, et al. Distribution and

- availability of cadmium in profile and aggregates of a paddy soil with 30-year fertilization and its impact on Cd accumulation in rice plant[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 198–204.
- [49] Nie X X, Duan X L, Zhang M M, et al. Cadmium accumulation, availability, and rice uptake in soils receiving long-term applications of chemical fertilizers and crop straw return[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(30): 31243–31253.
- [50] 黄界颖, 武修远, 佟影影, 等. 小麦秸秆还田量对土壤 Cd 有效性及水稻 Cd 亚细胞分布的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(7): 1503–1511.
- [51] 吴洪燕, 李清君, 陈士更, 等. 不同分子量腐植酸的结构特征及其对土壤镉有效性的影响[J]. *土壤*, 2022, 54(6): 1233–1239.
- [52] 王广林, 刘登义. 冶炼厂污灌区土壤-水稻系统重金属积累特征的研究[J]. *土壤*, 2005, 37(3): 299–303.
- [53] 刘静, 黄标, 孙维侠, 等. 经济发达区不同土壤利用方式下重金属的时空分布及预测[J]. *土壤*, 2011, 43(2): 210–215.