

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.03.002

窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤 pH 对镉形态影响的研究进展. 土壤, 2020, 52(3): 439–444.

土壤 pH 对镉形态影响的研究进展^①

窦韦强, 安毅, 秦莉*, 林大松, 曾庆楠, 夏晴

(农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要: 镉作为生物体的一种非必需元素, 因其在土壤中的强迁移性和对人体的高度危害性而被列为国家重点关注的五大毒性重金属元素之一。镉在土壤中的迁移性及毒性与其形态密切相关, 而土壤 pH 是影响镉形态的最重要因素之一, 因此, 本文综述了土壤镉形态的分析方法, 阐述了土壤 pH 对镉形态的影响, 并深入探讨了土壤 pH 对镉形态的影响机制, 最后对今后的研究方向进行了展望, 以期对镉污染土壤的修复与治理提供参考。

关键词: 土壤; pH; 镉; 形态

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Advances in Effects of Soil pH on Cadmium Form

DOU Weiqiang, AN Yi, QIN Li*, LIN Dasong, ZENG Qingnan, XIA Qing

(Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: Cadmium (Cd), a non-essential element of organisms, has been listed as one of the five major toxic heavy metal elements because of its strong mobility in soil and high risk to human body. The migration and toxicity of Cd in soil are closely related to its existence, and soil pH is one of the most important factors affecting the existence of Cd. Therefore, in this paper, the analysis methods of soil Cd morphology were reviewed, and effects of pH on Cd and the mechanism were discussed. Finally, the future research directions are prospected, which could provide references for the treatment and remediation of cadmium contaminated soil.

Key words: Soil; pH; Cadmium; Form

近年来随着工业化的快速发展, 我国耕地土壤重金属污染愈发严重。2014 年全国土壤污染状况调查公报显示, 全国土壤总的点位超标率为 16.1%, 无机污染物的超标点位占全部超标点位的 82.8%, 而重金属污染的点位超标率为 21.7%, 其中以镉污染最为严重, 点位超标率达 7.0%^[1]。农业农村部稻米及其制品质量监督检验测试中心报道, 我国约有 1/5 的耕地受到重金污染, 其中耕地镉污染涉及 11 个省的 25 个地区, 导致我国粮食每年减产 1 200 多万 t, 直接经济损失达 300 多亿元^[2]。镉作为生物体的一种非必需元素, 土壤中的镉主要来源于工矿业生产、污水灌溉、交通运输、农田施肥以及含镉农药的施用等^[3]。进入土壤中的镉, 不仅会影响作物的正常生长, 还会通过食物链在人体富集, 达到一定量后会对人体健康

造成严重危害^[4]。

土壤重金属形态主要指重金属在土壤中存在的价态、化合态、结合态及结构态等, 即重金属元素在土壤环境中以某种离子或分子存在的实际形式^[5]。而土壤重金属会与土壤固体表面物质发生一系列复杂的化学反应, 如酸碱反应、氧化还原反应、吸附解吸反应、络合离解反应、沉淀溶解反应以及生化反应等^[6-8], 最终导致其形态的改变。土壤重金属生物有效态通常是指能够被生物直接吸收利用的元素形态, 主要用来表征其在土壤中的生物有效性、毒性及迁移性等, 如杨洁等^[9]研究认为利用重金属的生物有效态来表征其生物有效性、毒性及迁移性更加科学。pH 作为土壤最重要的理化性质之一, 其变化会导致重金属的吸附点位、吸附表面的稳定性、存在形态及配位性能等

①基金项目: 中国农业科学院创新工程项目(2018-cxgc-lyj)和国家自然科学基金项目(41877403)资助。

* 通讯作者(q1-tj@163.com)

作者简介: 窦韦强(1994—), 男, 甘肃天水人, 硕士研究生, 主要从事农产品产地质量安全与重金属迁移转化规律研究。E-mail: 1186763678@qq.com

发生改变,其中,对形态的影响是导致其生物有效性发生变化的最直接原因^[10]。

目前国内外关于土壤重金属的污染与防治进行了大量研究,尤其在耕地土壤重金属镉污染治理方面,取得了较为显著的成果。但对镉的存在形态、影响因素及作用机制的研究还需进一步深入探讨,因此,本文以土壤 pH 为研究对象,在前人的研究基础上,综述了土壤镉形态的分析方法,详细阐述了土壤 pH 对镉形态的影响过程及作用机理,以期土壤中镉的迁移转化及镉污染土壤的修复与治理提供参考依据。

1 土壤镉形态的分析方法

镉在土壤中的形态与其生物有效性密切相关,而目前关于土壤重金属形态的分析方法主要包括连续提取法、热分解法以及同步辐射技术等^[11-14]。连续提取法作为操作定义上最常用的镉形态确定方法,主要分为 Tessier 连续提取法和 BCR 连续提取法^[15-20],其化学浸提剂及提取方法具体见表 1。Tessier 连续提取法将土壤中的镉分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态以及残渣态 5 种形态。其中可交换态镉活性高,它与固相吸附介质的结合能力弱,极易被释放成为移动性很强的游离态而被植物体吸收,是造成土壤和动植物镉污染的最主要形态,被

称为生物有效态镉。而碳酸盐结合态镉易受风化作用的影响,对 pH 最为敏感;铁锰氧化物结合态镉具有较大的比表面积,对镉具有很强的吸附能力;有机结合态镉是以镉离子为中心,以有机质活性基团为配位体,通过络合作用或螯合作用形成的结合态镉,也不易释放到环境中,以上 3 种形态被称为潜在生物有效态镉。残渣态镉则能与固相吸附介质进行强有力结合,形成性质稳定、生物有效性很低、能稳定存在于土壤中的化合物,该结合态的镉不易释放到环境中,也不易被植物体吸附,被称为非生物有效态镉。而 BCR 连续提取法是对 Tessier 连续提取法的一种简化,如柳影等^[21]利用 BCR 连续提取法对 6 种不同水稻土中镉的形态分析发现,6 种不同水稻土中镉的形态以酸提取态为主,表明土壤中镉的活性较高,对生物体及环境有较大的危害。但连续提取法具有化学提取过程中可能发生的形态转变以及无法给出重金属的化学形态等缺点。

热分解法是一种利用不同形态重金属在不同温度范围内释放以确定其形态的一种方法^[22]。它具有简单迅速的优点,但与化学浸提法相比只能判断主要的重金属形态,而且对某一形态重金属测定受重金属结合形式的晶型、老化程度等的影响而不能定量地计算该形态的占比。

表 1 连续提取法的化学浸提剂及提取方法

Table 1 Chemical extraction agent and extraction method of continuous extraction method

方法	各级形态	化学浸提剂及提取方法	文献来源
Tessier 连续提取法	可交换态	称取土样,按液土比 8:1 加入 1.0 mol/L MgCl ₂ 溶液,于 25℃ 恒温振荡提取 2 h,离心取上清液测定镉的含量。去离子水洗涤土样	[15-18]
	碳酸盐结合态	按液土比 8:1 于上述残渣中加入 1.0 mol/L NaAc-HAc 溶液(pH 7.0),于 25℃ 恒温振荡提取 2 h,离心取上清液测镉。去离子水洗涤土样	
	铁锰氧化物结合态	按液土比 20:1 于上述残渣中加入 0.04 mol/L NH ₂ OH HCl 4.5 mol/L HAc 溶液,于(96±3)℃ 恒温水浴中振荡提取 3 h,离心取上清液测镉。去离子水洗涤土样	
	有机物结合态	按液土比分别于上述残渣中加入(3:1)0.02 mol/L HNO ₃ 和(5:1)H ₂ O ₂ ,间歇振荡,冷却后,加入(5:1)3.2 mol/L HN ₄ Ac 20% HNO ₃ ,振荡 0.5 h,离心取上清液测镉	
	残渣态	差减法,即土壤全镉含量减去上述 4 种形态镉含量之和	
BCR 连续提取法	酸提取态	准确称取 0.200 g 土壤样品于 50 ml 离心管中,加入 0.1 mol/L 醋酸 20 ml,振荡 16 h 后离心,上清液转移至样品瓶	[16, 19-20]
	可还原态	将酸溶解态后的残渣中加入 0.5 mol/L 盐酸羟氨溶液 20 ml,振荡,离心,上清液转移至样品瓶	
	可氧化态	取过 H ₂ O ₂ 溶液 5 ml 缓慢加入第二步残渣离心管中室温消解 1 h,加热开盖的离心管使溶液体积减为 1 ml 左右,再次加入过 H ₂ O ₂ 5 ml,依上述步骤将体积减为 1 ml 后,加入 1.0 mol/L 乙酸铵溶液 15 ml,振荡,离心,上清液转移至样品瓶	
	残渣态	差减法,即土壤全镉含量减去上述 3 种形态镉含量之和	

同步辐射技术作为在元素分析及物质原子或分子尺度结构表征方面的一种常用技术,因其具有高通量、高亮度、宽频谱和可调性等独特而优异的性能,近年来被广泛应用到环境科学领域,尤其在重金属化学形态分析、迁移转化及机体相互作用方面发挥了重要的作用^[23]。同步辐射技术目前最常用的有 X 射线吸收谱(XAS)、X 射线衍射谱(XRD)、小角 X 射线散射(SAXS)以及透射 X 射线显微成像(TXM),具体见

表 2。同步辐射技术不再局限于操作定义上的镉形态,而是直接通过相应的技术将土壤镉的化学形态表征出来,克服了连续提取法和热解法的缺点,已经成为目前应用较多的镉形态分析方法。综上,操作定义上的土壤镉形态分析方法主要为连续提取法,热解法应用较少,而同步辐射技术因其具有高通量、高亮度、宽频谱和可调性等优点,已经成为目前主流的镉形态分析技术。

表 2 同步辐射技术的分类及优点

Table 2 Classification and advantages of synchrotron radiation technology

类别	优点	文献来源
同步辐射 X 射线吸收谱(XAS)	可实现对样品中重金属形态进行原位分析,避免样品前处理带来的形态转化和损失等问题	[13]
同步辐射 X 射线衍射谱(XRD)	可对重金属富集区域进行结构分析	[13, 23]
同步辐射小角 X 射线散射(SAXS)	可以研究接近生理学环境的天然粒子,也可分析随外界条件改变引起的被测样品结构变化	[13]
同步辐射透射 X 射线显微成像(TXM)	可直接看出重金属在微观区域的分布情况	
同步辐射 X 射线荧光谱(XRF)	已经成为一种完善的多元素同时分析技术,可实现原位、无损、微区和痕量分析	[13-14]

2 土壤 pH 对镉形态的影响

土壤 pH 作为影响镉形态的重要因素之一,不同 pH 条件下镉的形态含量占比不同,导致其生物有效性、迁移性及毒性发生变化,尤其在土壤-作物体系中,直接影响着镉的迁移转化能力^[24-25]。如侯青叶等^[26]在研究成都平原水稻土镉形态分布及影响因素时发现,水溶态镉和离子交换态镉随着 pH 的增大其含量显著降低,但碳酸盐结合态镉的含量却明显增加,说明随着土壤 pH 的增大,活动态镉的含量下降,在土壤-水稻体系中的迁移能力降低;陈楠等^[27]在研究土壤 pH 对镉形态及稻米镉积累的影响时得到,随着土壤 pH 的升高,土壤可交换态镉含量降低,可还原态镉和残渣态镉含量升高,可氧化态镉含量变化不明显,具体表现为土壤 pH 从 4 升高到 10,可交换态镉含量降低了 44.12%,可还原态镉、残渣态镉含量分别增加了 106.25%、154.55%;王一志等^[28]在研究不同 pH 条件下红壤水稻田土壤中镉形态的变化时也得到了类似的结论,认为土壤 pH 为 4.0 时,土壤中可交换态镉与残渣态镉含量分别占全量的 58.1% 和 12.2%,而当土壤 pH 升高到 8.0 时,两者含量分别占全量的 28.3% 和 35.3%,说明酸性条件下土壤镉主要以可交换态的形式存在,但随土壤 pH 的升高可交换态镉含量下降,残渣态镉含量上升。此外,也有研究认为土壤 pH 与土壤有效态镉含量并不是简单的线性关系,而是在相应的 pH 范围内才会呈现一定线性关系,如康六生^[29]在研究土壤 pH 对水稻大田生产上

的降镉效果时认为,当土壤 pH>6.5 时,随着土壤 pH 的增加有效态镉含量呈下降趋势,而当土壤 pH<6.5 时,土壤有效态镉含量并未随 pH 的增加而减少。另外,近年来随着同步辐射技术的快速发展,使得原位探测重金属镉的分子形态信息成为可能,如 Karlsson 等^[30]利用基于同步辐射的 X 射线近边吸收谱学(XANES)研究元素硫对植物吸收重金属的影响时得到,土壤中的 S₈ 可被土壤硫氧化细菌氧化,氧化过程中会伴随着氢离子的释放,致使土壤 pH 从 7.2 降到 6.9,导致土壤镉的生物有效性增加,促进了供试植物对镉的吸收。

3 土壤 pH 对镉形态的影响机制

3.1 低 pH 条件对镉形态的影响机制

大量研究表明,土壤 pH 变化会显著影响镉的形态,进而影响其生物有效性。一般来说,土壤 pH 对有效态镉含量的影响最大,低 pH(pH<6)时尤为明显,这可能是由于低 pH 条件下土壤中吸附反应起主控作用,如罗文贱等^[31]研究离子强度对江西红壤稻田 pH 的影响时发现,低 pH 条件下土壤颗粒表面的正电荷数量较多,与同性 Cd²⁺ 发生“相斥”作用,限制了 Cd²⁺ 在土壤颗粒表面的吸附,导致可交换态镉的含量增加。此外,低 pH 条件下土壤中其他形态的镉易于转化成可交换态镉,致使可交换态镉含量增加,如颜世红^[32]对浙江台州水稻土进行酸雨淋溶试验时得到,当采用 pH 为 3.5 和 4.5 的酸雨模拟溶液对水稻土进行淋溶时,碳酸盐结合态镉极易向可交换态镉转

化,且当所用酸雨模拟溶液的 pH 越低时,土壤中碳酸盐结合态镉的减少量越多,转化的可交换态镉含量越多,对土壤的危害就越大;刘佳丽等^[33]使用酸性淋洗液对碱性盐化土壤淋洗时也得到了类似的结论,即淋洗液的酸度越低土壤中的可交换态镉与碳酸盐结合态镉的释放量越大,这是由于土壤 pH 足够低时碳酸盐结合态镉与铁锰氧化物结合镉会大量溶解,而碳酸盐结合态镉与铁锰氧化物结合镉在低 pH 条件下又极易向可交换态镉转化,进而使可交换态镉的含量迅速增加。除上述机制外,刘旭等^[34]认为在低 pH 条件下,镉在黏土矿物或有机质表面上的吸附力为静电吸附,这种吸附力较弱,易被土壤溶液中的 H^+ 等交换,因此,低 pH 条件下,土壤溶液中的 H^+ 浓度迅速增加,被置换下来的 Cd^{2+} 浓度急剧上升,致使土壤中可交换态镉含量迅速增加,关天霞等^[35]也得到了类似的结论。而杜彩艳等^[36]还发现,土壤溶液中的其他金属离子如 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 以及 Al^{3+} 等,在低 pH 条件下活性远高于 Cd^{2+} ,使土壤更加倾向于 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 以及 Al^{3+} 等的吸附,进而减少对 Cd^{2+} 的吸附。另外, Khaokaew 等^[37]对含锌矿区采集的水稻土进行同步辐射微区 X 射线荧光光谱分析(Synchrotron micro-X-ray fluorescence spectroscopy, μ -SXRF)时发现,水稻土中镉的存在形态与钙元素呈显著相关,而与锌元素的相关性较差,钙元素的增加会促使土壤 pH 的升高,且 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 具有相似的离子半径,在自然环境下很容易发生置换现象,因此,在低 pH 条件下,土壤中钙元素含量下降,水稻对 Cd^{2+} 的吸收能力增强;陈岭啸等^[38]研究长江三角洲典型水稻土镉分布及其迁移的影响因素时也得到了类似的结论。可见,低 pH 条件下由于 Cd^{2+} 与正电荷的相斥作用、镉形态间的相互转化作用以及镉与其他金属及非金属离子的竞争作用等,使得有效态镉的含量迅速增加,进而对作物的正常生长产生巨大威胁。因此,在镉污染的酸性水稻田中可施用石灰、沸石以及海泡石等碱性材料来提高土壤 pH,降低有效态镉的含量,还可通过种植高富集镉的植物以达到修复及降镉的目的。

3.2 高 pH 条件对镉形态的影响机制

土壤 pH 对镉形态的影响在不同 pH 范围内差异显著。高 pH(pH>6)条件下,土壤中的镉会通过络合、螯合及沉淀等作用以难溶态的氢氧化物、碳酸盐及磷酸盐的形式存在,溶解度较小,土壤溶液中活性 Cd^{2+} 浓度也较低,导致镉的生物有效性下降^[39]。如廖敏和黄昌勇^[40]研究发现土壤 pH 的升高会增大土壤对镉

的吸附量,并最终发生沉淀,这可能是由于土壤 pH 的升高使得土壤有机质的溶解度增大,络合能力增强,致使大量的 Cd^{2+} 被络合有利于生成更稳定的有机质-镉的络合物以及硫化物结合态镉,同时氢氧化镉的比例也逐渐增大,导致有机结合态镉及硫化物结合态镉的含量迅速增加,有效态镉的含量逐渐降低;Caporale 和 Violante^[41]研究认为过渡金属和一些重金属离子由于本身电子层结构的特点,容易水解,在高 pH 条件下土壤溶液中 Cd^{2+} 和 OH^- 的离子积增大, Cd^{2+} 与 OH^- 结合以水合离子的形式存在,而 pH 升高又有利于水解反应的进行,且 $CdOH^-$ 的存在使 Cd^{2+} 的吸附量迅速增高,进而使生成 $Cd(OH)_2$ 沉淀的机会增大,致使镉在土壤溶液中的浓度逐渐降低;陈守莉等^[42]对污染水稻土中镉的形态及影响因素研究时也认为,中性及碱性条件下土壤中生成镉的氢氧化物、硫化物、磷酸盐和碳酸盐的沉淀反应所占的比重逐渐增大,有机络合态镉及其他难溶性镉的含量增加,导致镉的生物有效性降低;魏佳等^[43]、Yu 等^[44]都得出了类似的结论。除上述机制外,淡俊豪等^[45]研究生石灰对镉胁迫下土壤酸碱度及烟叶镉含量的影响时表明,随着土壤 pH 的升高,土壤中黏土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,因而对 Cd^{2+} 的吸附能力加强,致使土壤溶液中 Cd^{2+} 的浓度降低;蔡奎等^[46]研究石家庄农田土壤重金属镉的形态分布及影响因素时也认为,高 pH 条件下黏土矿物、水合氧化物以及有机质表面的负电荷增加,使土壤固相的吸附量及吸附能力增加;潘杨等^[47]研究南方稻田土壤 pH 变化对镉的吸收时也得出了相似的结论。除以上两种机制外,黄爽等^[48]认为,土壤 pH 的升高会使土壤颗粒表面对 Cd^{2+} 的吸附力由静电吸附变为结合力更强的专性吸附,从而使土壤溶液中有效态镉的含量下降,这与李程峰等^[49]研究 pH 影响镉在红壤中吸附行为时得出的结论相一致。Wang 等^[50]还认为,土壤 pH 的升高会导致土壤溶液中铁、铝、镁等金属离子的浓度减小,使土壤有利于吸附 Cd^{2+} ,致使有效态镉含量降低。此外,王洋等^[51]对水稻土中镉的化学形态进行分析时发现,残渣态主要以金属硫化物的形式存在,当土壤 pH>6 时,金属硫化物固定的镉含量增多,同时在淹水条件下土壤处于还原状态,土壤中的 SO_4^{2-} 被还原成 S^{2-} 并与土壤中的镉结合,生成更多的硫化物,致使残渣态镉的含量迅速增加,这与 Weber 等^[52]研究河滨土壤重金属孔隙水胶体的组成及形态时得出的结果类似。综上,高 pH 条件可使水稻土中有效态镉的含量降低,因此,在镉污染的碱性

水稻土中可适当种植低积累的水稻品种,以便对镉污染土壤进行充分合理的利用。

4 结论及展望

本文阐述了土壤重金属镉形态的分析方法,论述了土壤 pH 对镉形态的影响过程,并重点分析了土壤 pH 对镉形态的影响机制,研究表明,操作定义上的土壤镉形态分析方法主要以连续提取法为主,热解法应用较少,而同步辐射技术因其具有高通量、高亮度、宽频谱和可调性的优点已经成为土壤镉化学形态分析的主要技术手段;土壤 pH 对镉形态的影响在不同的 pH 范围内其机理机制存在明显差异,低 pH 条件下由于 Cd^{2+} 与正电荷的相斥作用、镉形态间的相互转化作用以及镉与其他金属及非金属离子的竞争作用等使得有效态镉的含量迅速增加,生物有效性增强;而高 pH 条件下土壤中的镉易发生络合、螯合、沉淀及专性吸附等作用使其稳定存在于土壤体系中,进而导致有效态镉的含量下降,生物有效性降低。因此,在镉污染的酸性土壤中施用石灰、沸石、海泡石等碱性材料及种植高富集镉的植物能显著降低有效态镉的含量,而镉污染的碱性土壤相比于酸性土壤有效态镉的含量低,生物有效性差,对植物及作物的危害程度小,可适当种植低积累的作物,以便对土壤进行充分合理的利用。

目前国内外关于土壤重金属镉的形态及其影响因素已经进行了大量研究,并取得了一定的成果,但仍有一些问题需要深入探讨。比如镉形态分析方法中的化学连续提取法,化学提取剂很难将目标组分彻底溶解,无法确切分析重金属镉的真实化学形态,所以在今后研究中应利用同步辐射技术对土壤中镉的未知形态和分子化学形态进行分析;而同步辐射技术在镉形态分析过程中仍然存在很多难题,如光斑尺寸仍相对滞后于高分辨研究发展的需求、低含量时镉的形态分析难以直接测定、植物鲜样等水合样品的辐射损伤等。因此,进一步提高第三代光源的性能并且发展第四代光源,以获得更高亮度的单色光和更小的光斑尺寸已经成为一个必然趋势。此外,重金属镉形态影响因素目前主要集中在单一影响因子的研究,如土壤 pH、有机质、离子强度等,而土壤环境具有复杂性和多样性,单因子难以表达土壤的真实环境,重金属镉形态的改变往往是由多因子联合作用的结果,今后应开展多因子联合作用机制的研究,以便为镉污染土壤的修复与治理提供坚实的理论基础和科学依据。

参考文献:

- [1] 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014(5): 10-11.
- [2] 季书勤, 郭瑞, 王汉芳, 等. 河南省主要小麦品种重金属污染评价及镉吸收规律研究[J]. 麦类作物学报, 2006, 26(6): 154-157.
- [3] 封文利, 郭朝晖, 史磊, 等. 控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 399-405.
- [4] Li B, Xiao R, Wang C Q, et al. Spatial distribution of soil cadmium and its influencing factors in peri-urban farmland: a case study in the Jingyang District, Sichuan, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 189(1): 21.
- [5] 赵敏, 范琼, 邓爱妮, 等. 酸性土壤改良对土壤镉形态改变及树仔菜镉含量的影响[J]. 南方农业学报, 2018, 49(6): 1089-1094.
- [6] Malinowska E. The effect of liming and sewage sludge application on heavy metal speciation in soil[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 98(1): 105-112.
- [7] Shkurta E, Gjoka F, Contin M. The effect of natural zeolite on regrass growth in a heavy metal contaminated soil[C]//Proceedings of the 5th International Virtual Conference on Advanced Scientific Results, Publishing Society, 2017: 286-290.
- [8] 蔡志林, 王全友. 土壤处理剂对土壤钾和重金属含量的影响[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(14): 138-140.
- [9] 杨洁, 瞿攀, 王金生, 等. 土壤中重金属的生物有效性分析方法及其影响因素综述[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(2): 217-223.
- [10] 杨风, 丁克强, 刘廷凤. 土壤重金属化学形态转化影响因素的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(29): 10083-10084, 10096.
- [11] Jiang H, Li T Q, Han X, et al. Effects of pH and low molecular weight organic acids on competitive adsorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(10): 6325-6335.
- [12] 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.
- [13] 白琦锋, 王文华, 袁涛. 同步辐射技术在环境污染监测及生态毒理研究中的应用[J]. 生态学杂志, 2012, 31(7): 1855-1861.
- [14] 樊建新, 王玉军, 崔晓丹, 等. 基于同步辐射的硬 X 射线荧光技术分析污染土壤中重金属分布[J]. 生态与农村环境学报, 2013, 29(3): 375-379.
- [15] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [16] 邓晓霞, 米艳华, 黎其万, 等. 利用改进的 BCR 法和 Tessier 法提取稻田土壤中 Pb、Cd 的对比研究[J]. 江西农业学报, 2016, 28(9): 64-68.

- [17] 张志敏, 王会峰, 晁旭, 等. 常量元素及 pH 对土壤中重金属形态的影响[J]. 中国锰业, 2017, 35(6): 151–153.
- [18] 邹佳玲, 辜娇峰, 杨文毅, 等. 不同 pH 值灌溉水对土壤 Cd 生物有效性及稻米 Cd 含量的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(4): 1508–1514.
- [19] Chen Z, Lee G J, Liu J. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1): 235–242.
- [20] Naidu R, Bolan N, Kookana R S, et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45(4): 419–429.
- [21] 柳影, 卢维盛, 赵扬, 等. 不同污染类型水稻土中镉的化学形态分布特征及其影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9): 1703–1708.
- [22] 彭安, 王子健. 热分解法研究河流底质中汞的形态[J]. 环境化学, 1984, 3(1): 53–57.
- [23] Pradell T, Molera J, Salvadó A, et al. Synchrotron radiation micro-XRD in the study of glaze technology[J]. *Applied Physics A*, 2010, 99(2): 407–417.
- [24] 和君强, 贺前锋, 刘代欢, 等. 土壤镉食品卫生安全阈值影响因素及预测模型——以长沙某地水稻土为例[J]. 土壤学报, 2017, 54(5): 1181–1194.
- [25] 蒋逸骏, 胡雪峰, 舒颖, 等. 湖北某镇农田土壤—水稻系统重金属累积和稻米食用安全研究[J]. 土壤学报, 2017, 54(2): 410–420.
- [26] 侯青叶, 杨忠芳, 杨晓燕, 等. 成都平原区水稻土成土剖面 Cd 形态分布特征及影响因素研究[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 36–46.
- [27] 陈楠, 张昊, 杨慧敏, 等. 土壤 pH 对土壤镉形态及稻米镉积累的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2018, 44(2): 176–182, 209.
- [28] 王一志, 曹雪莹, 谭长银, 等. 不同土壤 pH 对红壤稻田镉形态及水稻镉积累的影响[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2017, 40(1): 10–16.
- [29] 康六生. 土壤 pH · 淹水调控与低镉积累品种在水稻大田生产上的降镉效果[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(20): 110–112, 128.
- [30] Karlsson T, Persson P, Skyllberg U. Complexation of copper(II) in organic soils and in Dissolved organic matter - EXAFS evidence for chelate ring structures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(8): 2623–2628.
- [31] 罗文贱, 张政勤, 陈勇, 等. 连续解吸中离子强度对可变电荷土壤和高岭石体系 pH 的影响[J]. 土壤学报, 2016, 53(1): 146–154.
- [32] 颜世红. 酸化土壤中镉化学形态特征与钝化研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2013.
- [33] 刘佳丽, 王祖伟, 张辉. 模拟降水对碱性盐化土壤中镉的淋滤及形态变化的影响[J]. 生态环境学报, 2010, 19(8): 1974–1978.
- [34] 刘旭, 顾秋蓓, 杨琼, 等. 广西象州与横县碳酸盐岩分布区土壤中 Cd 形态分布特征及影响因素[J]. 现代地质, 2017, 31(2): 374–385.
- [35] 关天霞, 何红波, 张旭东, 等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报, 2011, 42(2): 503–512.
- [36] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. pH 和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20(4): 539–543.
- [37] Khaokaew S, Chaney R L, Landrot G, et al. Speciation and release kinetics of cadmium in an alkaline paddy soil under various flooding periods and draining conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(10): 4249–4255.
- [38] 陈岭啸, 宋垠先, 袁旭音, 等. 长江三角洲典型地区土壤-水稻系统中 Cd 的分布及其迁移制约因素[J]. 地球科学与环境学报, 2011, 33(3): 288–295.
- [39] 贺前锋, 桂娟, 刘代欢, 等. 淹水稻田中土壤性质的变化及其对土壤镉活性影响的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2260–2268.
- [40] 廖敏, 黄昌勇. 黑麦草生长过程中有机酸对镉毒性的影响[J]. 应用生态学报, 2002, 13(1): 109–112.
- [41] Caporale A G, Violante A. Chemical processes affecting the mobility of heavy metals and metalloids in soil environments[J]. *Current Pollution Reports*, 2016, 2(1): 15–27.
- [42] 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.
- [43] 魏佳, 李取生, 徐智敏, 等. 多种有机酸对土壤中碳酸镉的活化效应[J]. 环境工程学报, 2017, 11(9): 5298–5306.
- [44] Yu H Y, Liu C P, Zhu J S, et al. Cadmium availability in rice paddy fields from a mining area: The effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 209: 38–45.
- [45] 淡俊豪, 齐绍武, 朱益, 等. 生石灰对镉胁迫下土壤酸碱度和烟叶镉含量的影响[J]. 中国农学通报, 2017, 33(28): 19–25.
- [46] 蔡奎, 段亚敏, 栾文楼, 等. 石家庄农田区土壤重金属 Cd、Cr、Pb、As、Hg 形态分布特征及其影响因素[J]. 地球与环境, 2014, 42(6): 742–749.
- [47] 潘杨, 赵玉杰, 周其文, 等. 南方稻区土壤 pH 变化对稻米吸收镉的影响[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(16): 235–238.
- [48] 黄爽, 张仁铎, 张家应, 等. 土壤理化性质对吸附重金属镉的影响[J]. 灌溉排水学报, 2012, 31(1): 19–22.
- [49] 李程峰, 刘云国, 曾光明, 等. pH 值影响 Cd 在红壤中吸附行为的实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 84–88.
- [50] 王亚平, 潘小菲, 许春雪, 等. 土壤对镉离子的竞争吸附研究——以北京城近郊为例[J]. 岩矿测试, 2007, 26(4): 251–256.
- [51] 王洋, 刘景双, 王金达, 等. 土壤 pH 值对冻融黑土重金属 Cd 赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 574–578.
- [52] Weber F, Voegelin A, Kaegi R, et al. Contaminant mobilization by metallic copper and metal sulphide colloids in flooded soil[J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2(4): 267–271.