

郁红艳, 阮文权, 杨广龙. 冶炼厂周边农田土壤水稳性团聚体中镉的分布规律[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 80–85.

YU Hong-yan, RUAN Wen-quan, YANG Guang-long. Distribution of cadmium in soil water-stable aggregates in farmland surrounding a smelter[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 80–85.

冶炼厂周边农田土壤水稳性团聚体中镉的分布规律

郁红艳, 阮文权, 杨广龙

(江南大学环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采集冶炼厂周边农田表层土壤样品, 通过湿筛法获得不同尺寸水稳性团聚体, 测定原土与团聚体层级不同化学形态镉(Cd)含量及理化性质, 分析影响不同化学形态 Cd 在团聚体层级分布的主要因素。结果发现: 土壤总 Cd 含量 $3.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 以惰性的残渣态 Cd 为主, 其次是潜在可利用结合态 Cd; 不同化学形态 Cd 在粉砂+粘粒组分中最易富集, 而在微团聚体中不易积累; 考虑团聚体质量分配, 总 Cd 和各化学形态 Cd 主要存在库是 $2000\sim 250 \mu\text{m}$ 大团聚体和微团聚体; 影响总 Cd 分布的主要因素是土壤有机碳, 影响可交换态 Cd 和铁锰氧化物结合态 Cd 分布的主要因素是 CEC。以上结果表明: Cd 在粉砂+粘粒组分中富集以及存在于 $2000\sim 250 \mu\text{m}$ 大团聚体中的潜在可利用结合态 Cd 导致农田土壤 Cd 污染风险提高。显然, 通过土壤物理组分分级和 Cd 的化学形态分级的途径有助于客观、全面地解析 Cd 的污染风险。

关键词: 农田; 团聚体; 镉; 分配; 污染

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)01-0080-06 doi:10.11654/jaes.2016.01.011

Distribution of cadmium in soil water-stable aggregates in farmland surrounding a smelter

YU Hong-yan, RUAN Wen-quan, YANG Guang-long

(School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Jiangsu Wuxi 214122, China)

Abstract: Soil samples were collected from the surface layer of farmland around a smelter and divided into four different sizes of water-stable aggregates by wet-sieving. Cadmium(Cd) fractions and soil physicochemical properties of bulk soil and soil aggregates were measured. Correlation between Cd fractions and physicochemical properties were also analyzed. Content of total Cd in bulk soil was averagely $3.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The main Cd fraction was residual fraction, followed by potentially available fractions. All Cd fractions were enriched in the silt and clay fractions, but little Cd was found in microaggregates. Considering the mass weight of aggregates, total Cd and various Cd fractions were mainly distributed in $2000\sim 250 \mu\text{m}$ macroaggregates and microaggregates. The main factor affecting the distribution of total Cd was soil organic carbon, whereas the distribution of exchangeable Cd and Cd bound to iron and manganese oxides was primarily affected by CEC. These results suggest that the existence of potentially available Cd fractions in the $2000\sim 250 \mu\text{m}$ macroaggregates would result in high pollution risk, and that combing physical fractionation of soil particles and chemical fractionation of Cd could provide better understanding of the nature of Cd pollution.

Keywords: agricultural soil; aggregate; cadmium; distribution; pollution

2014年4月17日环境保护部和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示重金属镉(Cd)是土壤中超标率最高的无机污染物,达7.0%,土壤Cd污染问题已经严重威胁到我国食品安全。土壤

Cd 污染的来源主要包括采矿、选矿、有色金属冶炼、电镀、合金制造以及玻璃、陶瓷、油漆和颜料等行业的“三废”排放、农药/化肥的不合理施用以及大气沉降等^[1]。在土壤中, Cd 一般积累在土壤表层, 其存在形态可分为可交换态(EXC-Cd)、铁锰氧化物结合态($\text{R}_2\text{O}_3\text{-Cd}$)、碳酸盐结合态(CA-Cd)、有机结合态(OM-Cd)和残渣态(RES-Cd), 其中 EXC-Cd 属生物可利用态, CA-Cd、OM-Cd 和 $\text{R}_2\text{O}_3\text{-Cd}$ 属生物潜在可

收稿日期: 2015-07-13

基金项目: 江南大学自主科研计划青年基金(JUSRP11525)

作者简介: 郁红艳(1979—), 女, 副教授, 博士, 主要从事土壤碳氮循环、重金属污染研究。E-mail: hyyu@jiangnan.edu.cn

利用态,而 RES-Cd 属于生物不可利用态,极其稳定^[2]。因此,不同形态 Cd 在土壤中的分布及含量共同决定了其生物有效性及毒性。农田土壤中各形态 Cd 的分布受土壤 pH 值、有机质含量、阳离子交换量(CEC)、氧化还原电位、铁锰氧化物含量、矿物特性、共存元素等多种因素的影响^[3-4]。

土壤团聚体是矿物质、有机质、生物体相互作用在特定条件下的组合,是土壤物质循环的最基本结构单元^[5]。不同粒径团聚体由于具有不同的生物理化特性而具有不同的元素循环特征,也必然具有不同的污染物迁移转化特性。研究发现低能量超声分散筛分所得的尺寸粒径团聚体吸附重金属离子的能力与有机质含量、游离铁/铝氧化物含量和 CEC 相关,粘粒组分的吸附能力最强^[6]。干筛团聚体层级,重金属的分配与 Fe/Mn 含量相关,炭粒级中重金属浓度最高,尤其是 Pb 和 Cd^[7]。针对水稳团聚体层级,Fan 等^[8]发现团聚体中重金属的分配与有机质含量并不相关。从团聚体层级研究重金属的分配及其影响因素是解析土壤中重金属积累规律及其生态过程的必要起始点,但是相关方面的研究工作还极不充分。本研究解析农田土壤中重金属 Cd 各化学形态在水稳性团聚体层级的分布规律,并解析影响其分布的主要理化性质,相关结果可为理解田间土壤环境过程和修复技术研究提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集与预处理

土样采样区域位于苏南某铅锌冶炼厂收纳水体周边水稻-油菜轮作农田(31°46'N,120°23'E)。2015年3月利用不锈钢土钻采集0~15 cm 表层土壤样品,3个采样点样品各置于自封袋内,迅速带回实验室。各样点土壤样品分别充分混合,一部分自然风干,用于测定理化性质。另一部分去除杂物、植物根系,过8 mm 尼龙筛,该过程中沿着本身裂缝分裂土块,不人为破坏团聚体。这部分土壤样品用于后续团聚体分级。

1.2 土壤水稳性团聚体分级

水稳性团聚体分级采用湿筛法。具体做法:称取100 g 土样于25℃去离子水中浸泡5 min,然后将其依次通过2000 μm、250 μm 和 53 μm 的尼龙筛,筛上土样洗至已称重烧杯,得到三种尺寸团聚体,即>2000 μm 大团聚体,2000~250 μm 大团聚体及 250~53 μm 微团聚体。将这3种团聚体与<53 μm 粉砂+粘粒组分

在40℃下烘干并称重。

1.3 分析测试

土壤理化性质测试参照《土壤农业化学分析方法》^[9]。土壤 pH 值用酸度计测定(水土比 2.5:1);土壤有机碳含量用重铬酸钾氧化-分光光度法测定;土壤全氮含量采用半微量凯氏定氮法测定;CEC 采用氯化钡法测定。土壤 Cd 形态分级采用 Tessier 等提出的经朱燕婉等^[10]修正的连续提取法,不同形态 Cd 含量采用原子吸收分光光度计(AA-7000F, Shimadzu)石墨炉法测定,并用污染农田土壤成分分析标准物质(GBW08303)进行 Cd 测定质控。

1.4 计算与统计分析

团聚体分级后各测定指标的回收率计算如下:

回收率(%)=[Σ(单级团聚体中所测指标值×该级团聚体质量比例)/原土中该指标测定值]×100

重金属分布因子(Distribution factor, DF)可评价不同粒径土壤团聚体中重金属富集情况^[11],如果 DF>1,则表示该重金属富集于相应粒径的团聚体中,其计算式如下:

$$DF=C_f/C_b$$

式中: C_b 和 C_f 分别为原土和不同粒径团聚体中重金属元素的含量。

团聚体粒径组重金属质量负载率(Grain size fraction metals loading, GSF_{loading})可评价各粒径团聚体中重金属的贡献量^[11],计算如下:

$$GSF_{loading} \% = [(C_i \times S_i) / \sum_{i=1}^n (C_i \times S_i)] \times 100$$

式中: C_i 为重金属元素在 i 粒级团聚体中的浓度; S_i 为 i 粒级团聚体的质量百分数; n 为所分的粒级个数。

采用 SPSS 13.0 对数据进行方差分析和相关分析。

2 结果与分析

2.1 团聚体分级与土壤理化性质

对土样进行湿筛分级,水稳性团聚体质量回收率98.33%(表1)。该农田土壤以2000~250 μm 大团聚体和250~53 μm 微团聚体为主,分别占比例32.5%和35.3%;其次是>2000 μm 大团聚体和<53 μm 的粉砂+粘粒组分。原土有机碳含量为14.39 g·kg⁻¹,不同粒径团聚体中有机碳含量存在差异,粉砂+粘粒组分及2000~250 μm 大团聚体的有机碳含量显著高于原土,>2000 μm 大团聚体和微团聚体的有机碳含量低于原土,其中微团聚体中最低为11.48 g·kg⁻¹。与有机碳分布规律不同,TN 含量在团聚体层级随着团聚体

粒径的减小逐渐降低,原土 pH 值为 6.76,在团聚体层级,微团聚体中 pH 值最低,大于 2000 μm 大团聚体和 <53 μm 粉砂+粘粒组分的 pH 值显著高于微团聚体和原土 pH 值。原土 CEC 为 $18.18 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,随着团聚体粒径的减小,CEC 值逐渐提高,在粉砂+粘粒组分中最高达到 $31.75 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.2 原土与团聚体层级镉的分布

原土中总 Cd 含量 $3.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,不同化学形态 Cd 含量变化趋势为:RES-Cd>CA-Cd> R_2O_3 -Cd>OM-Cd>EXC-Cd(表 2)。团聚体分级没有改变不同化学形态 Cd 含量的变化趋势,但是不同形态 Cd 在团聚体层级的含量分布模式不同。总 Cd 在粉砂+粘粒组分中含量最高,在微团聚体中含量最低;EXC-Cd 和 R_2O_3 -Cd 在粉砂+粘粒组分中含量最高,其他团聚体中含量无显著差异;CA-Cd 在各级团聚体中含量无显著差异;OM-Cd 在 2000~250 μm 大团聚体中含量最高,其次是粉砂+粘粒组分中,微团聚体和 >2000 μm 大团聚体中较低;RES-Cd 在 >2000 μm 大团聚体、粉砂+粘粒组分中含量显著高于 2000~250 μm 大团聚体中含量,其在微团聚体中含量最低。

通过含量计算分布因子,结果表明,不同化学形态 Cd 在粉砂+粘粒组分中分布因子最高,而在微团

聚体中最低(图 1)。考虑团聚体质量分配的质量负载结果表明,不同化学形态 Cd 分配主要在 2000~250 μm 大团聚体和微团聚体中(图 2),与团聚体质量分配规律一致。

2.3 理化性质与镉分布的相关分析

团聚体层级理化性质与不同化学形态 Cd 含量线性相关系数如表 3 所示。总 Cd 含量与 SOC 含量显

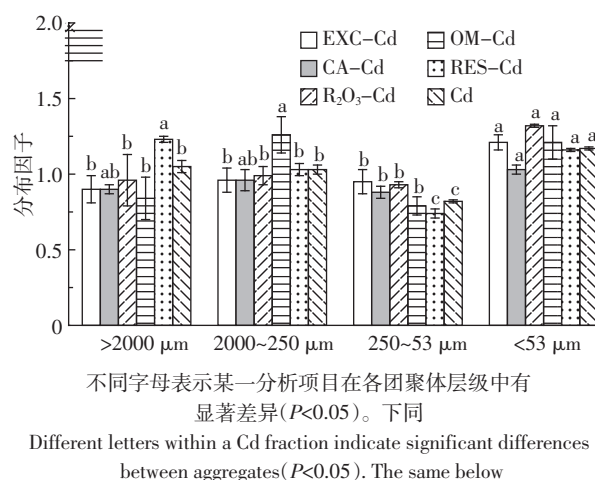


图 1 团聚体层级镉的分布因子

Figure 1 Distribution of Cd fractions in bulk soil and aggregates

表 1 团聚体质量分布及原土与团聚体层级土壤理化性质

Table 1 Aggregate mass distribution and physical and chemical properties of bulk soil and aggregates

分析项目 Analysis item	原土 Bulk soil	团聚体 Aggregates				回收率 Recovery/%
		> 2000 μm	2000~250 μm	250~53 μm	<53 μm	
团聚体质量比 Aggregate mass/%	—	19.18(1.14)b	32.65(2.01)a	33.74(1.28)a	12.77(1.30)c	98.33(0.62)
SOC/g·kg ⁻¹	14.39(0.28)b	14.31(0.49)b	16.13(0.62)a	11.48(0.39)c	16.43(0.29)a	97.13(2.44)
TN/g·kg ⁻¹	1.26(0.06)ab	1.37(0.04)a	1.39(0.05)a	1.09(0.08)bc	0.89(0.10)c	95.27(1.39)
pH	6.76(0.18)b	7.23(0.09)a	6.86(0.05)ab	6.74(0.13)b	7.23(0.09)a	101.01(1.84)
CEC/cmole·kg ⁻¹	18.18(0.72)b	13.20(0.37)c	16.89(0.13)b	17.12(1.32)b	31.75(1.57)a	98.43(1.85)

注:括号中为均值的标准差($n=3$);不同字母表示某一分析项目在各团聚体层级中有显著差异($P<0.05$)。下同。

Note: Data in brackets denote standard errors of means ($n=3$). Different letters within a row indicate significant differences between aggregates ($P<0.05$). The same below.

表 2 原土与团聚体层级镉形态与含量

Table 2 Distribution of Cd fractions in bulk soil and aggregates

Cd 形态 Cd fraction	原土 Bulk soil	团聚体 Aggregates				回收率 Recovery/%
		> 2000 μm	2000~250 μm	250~53 μm	<53 μm	
EXC-Cd/mg·kg ⁻¹	0.30(0.01)ab	0.27(0.04)b	0.29(0.01)ab	0.29(0.02)b	0.37(0.03)a	96.47
CA-Cd/mg·kg ⁻¹	0.76(0.03)a	0.71(0.03)a	0.73(0.03)a	0.67(0.04)a	0.78(0.04)a	92.25
R_2O_3 -Cd/mg·kg ⁻¹	0.56(0.04)b	0.53(0.05)b	0.55(0.02)b	0.52(0.03)b	0.74(0.06)a	98.61
OM-Cd/mg·kg ⁻¹	0.42(0.06)ab	0.34(0.03)b	0.52(0.07)a	0.33(0.06)b	0.50(0.02)ab	99.29
RES-Cd/mg·kg ⁻¹	1.73(0.04)b	2.12(0.06)a	1.77(0.04)b	1.28(0.08)c	2.01(0.03)a	96.85
Cd/mg·kg ⁻¹	3.77(0.14)b	3.97(0.10)b	3.87(0.04)b	3.09(0.12)c	4.40(0.14)a	96.31

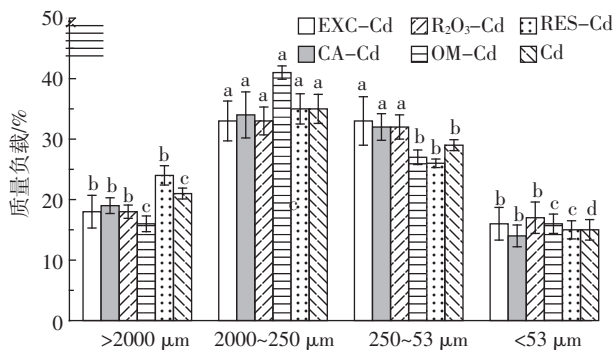


图2 团聚体层级镉的质量负载

Figure 2 Mass loading of Cd fractions in soil aggregates

表3 团聚体层级理化性质与镉分布的相关系数(*R*)Table 3 Correlation coefficients(*R*) between physical and chemical properties and Cd fraction content of aggregates

Cd 形态 Cd fraction	理化性质 Physical and chemical properties			
	SOC/g·kg ⁻¹	TN/g·kg ⁻¹	pH	CEC/cmole·kg ⁻¹
EXC-Cd/mg·kg ⁻¹	0.507	-0.853	0.366	0.999**
CA-Cd/mg·kg ⁻¹	0.820	-0.290	0.360	0.685
R ₂ O ₃ -Cd/mg·kg ⁻¹	0.632	-0.765	0.556	0.972**
OM-Cd/mg·kg ⁻¹	0.872	-0.129	0.112	0.573
RES-Cd/mg·kg ⁻¹	0.734	-0.134	0.857	0.211
Cd/mg·kg ⁻¹	0.906*	-0.170	0.775	0.579

注: **P*<0.05; ***P*<0.01。

著线性相关;EXC-Cd 和 R₂O₃-Cd 含量与 CEC 值极显著线性相关,与 TN 含量呈弱负相关关系;OM-Cd 含量与 SOC 含量线性相关,但未达到显著水平;RES-Cd 及 CA-Cd 与理化性质的相关性均达不到统计显著水平。

3 讨论

江苏全省表层土壤 Cd 含量为 0.033~22.8 mg·kg⁻¹,平均含量为 0.15 mg·kg⁻¹[12],本研究原土中总 Cd 浓度 3.77 mg·kg⁻¹,与土壤无机污染物环境质量二级标准规定 pH 6.5~7.5 之间水田总 Cd 含量 0.6 mg·kg⁻¹(1995 版)相比,超标 6 倍;与 0.5 mg·kg⁻¹(2008 修订版)相比,超标 7 倍,表明该地块确已因冶炼废水灌溉和排气粉尘导致 Cd 污染。本研究与 Hsu 等[13]发现稻田土壤中 Cd 主要以 R₂O₃-Cd 存在,Jalali 等[14]、Zinati 等[15]发现土壤 pH>7.6 时 Cd 主要以 CA-Cd 存在不同,本研究对 Cd 进行化学形态分级后发现 RES-Cd 含量最高(表 2)。这与 Yang 等[16]的稻田土壤研究结果相似,显然农田土壤 Cd 化学形态分布由于受控因素复杂,难以有统一的趋势。对特定研究区域甚至特

定污染地块需开展针对性的研究。本研究土壤中 RES-Cd 含量最高,其次是 CA-Cd 和 R₂O₃-Cd,可见从化学形态而言,Cd 的生物有效性及毒性相对较低。

土壤中重金属的积聚、迁移性和生物有效性与土壤颗粒组成显著相关,一般认为细粒径组分较粗组分更能捕集重金属,因为细颗粒有较高的比表面积、有机质含量、Fe/Mn/Al 氧化物含量、粘粒含量等。同时,细颗粒易携带重金属迁移至深层土壤、地表/地下水和空气中,加剧环境污染[17-18]。本研究团聚体分级表明土壤具有较高的团聚程度(表 1)。Cd 在各粒径团聚体中差异性分布以及不同化学形态 Cd 在团聚体层级分布模式不同(表 2),不仅是总 Cd,各种化学形态 Cd 均主要富集在粉砂+粘粒组分中(表 2、图 1),显然本研究土壤中 Cd 的化学形态虽偏向惰性,但是在土壤物理组分中易富集到细颗粒中,则可能增加 Cd 对环境的污染风险。同时需要注意的是,由于湿筛方法存在不足,可能导致 EXC-Cd 在筛分过程中随着水溶液再分配,从而高估其在粉砂+粘粒组分中的积聚。考虑团聚体质量分配,Cd 的质量负载表明总 Cd 和各化学形态 Cd 主要存在库是 2000~250 μm 大团聚体和微团聚体(图 2),虽然微团聚体不易富集各化学形态 Cd(图 1),但 2000~250 μm 大团聚体中 CA-Cd 和 OM-Cd,尤其是 OM-Cd 较高的富集(与粉砂+粘粒组分中相当的分布因子)可能成为 EXC-Cd 的潜在来源[9],因而提高 Cd 的生物有效性,增强对环境的污染风险。

影响土壤中各化学形态 Cd 分布的因素研究表明,通常土壤中 Cd 含量与 pH、CEC、铁锰氧化物含量和粘粒含量等正相关[20-21],pH、有机质含量、CEC、碳酸盐含量提高将促使 Cd 从可交换态向结合态转化[22-23]。在根际随着与根距离的接近,土壤 pH 值降低导致可交换态 Cd 含量提高,而无机结合态 Cd 含量下降[24]。在团聚体层级研究影响总 Cd 分布的因素,Fan 等[8]发现黑土中 SOC 与 Cd 不相关或弱负相关,而龚仓等[11]发现农耕黑土和沼泽土中,Cd 分布与粒级中有机碳含量正相关,认为高含量有机碳的吸附作用是 Cd 解析缓慢的重要影响因素。本研究土壤 SOC 含量与黑土相当,团聚体层级 Cd 的化学形态分级结果表明 SOC 是影响总 Cd 分布的主要因素,SOC 同时影响 OM-Cd 的分布。CEC 是影响 EXC-Cd 和 R₂O₃-Cd 分布的主要因素,王旭等[20]的模拟研究发现棕壤对外源水溶性 Cd 的吸附主要通过离子交换机制,因此 EXC-Cd 易受 CEC 的控制。CEC 的大小主要与土壤表面胶体负电荷多少有关,而胶体所带负电荷多少

又主要与土壤粘粒和有机质等相关,土壤粘粒中含有氧化物和层状粘粒矿物^[21],因此本研究团聚体层级 R_2O_3 -Cd受控于CEC可能主要是由粘粒含量分布引起的。一般土壤中Cd含量与氮含量无相关性或弱正相关^[25],外源氮肥通过改变土壤pH值活化结合态Cd转变为EXC-Cd^[26]。而本研究中团聚体层级各化学形态Cd,尤其是EXC-Cd和 R_2O_3 -Cd与TN略负相关,我们推测可能与不同粒径团聚体中氮的矿化能力有关。由于不同粒径团聚体中氮的组成不同,且大尺寸团聚体对“有机核”的碳氮有物理包裹保护作用,使粒径越小的团聚体含有更高比例的易分解性氮^[27],由此本研究中虽然TN含量随着团聚体粒径减小而降低,氮的矿化却有可能随着团聚体粒径减小而增加,促进OM-Cd等转化为EXC-Cd。

4 结论

本研究土壤总Cd含量为 $3.77\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,主要以惰性的RES-Cd为主,其次是潜在可利用的结合态CA-Cd、 R_2O_3 -Cd、OM-Cd。湿筛团聚体分级没有改变不同化学形态Cd含量的变化趋势,但是不同形态Cd在团聚体层级的含量分布模式不同,不同化学形态Cd在粉砂+粘粒组分中最易富集,而在微团聚体中不易积累。考虑团聚体质量分配,本研究土壤中总Cd和各化学形态Cd主要存在库是 $2000\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 大团聚体和微团聚体。SOC是影响总Cd分布的主要因素,而CEC是影响EXC-Cd和 R_2O_3 -Cd分布的主要因素。从团聚体层级对不同形态Cd分布的研究表明粉砂+粘粒组分中Cd的富集以及 $2000\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 大团聚体中的潜在可利用结合态Cd均提高了环境Cd污染的风险。结合土壤物理组分分级和Cd的化学形态分级能更为全面地解析Cd污染情况,从而理解Cd的生物化学转化。

参考文献:

- [1] 沈倩,党秀丽.土壤中金属镉污染及其修复技术研究进展[J].安徽农业科学,2015,43(15):92-94.
SHEN Qian, DANG Xiu-li. Review of soil heavy metal cadmium pollution and remediation technology[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2015, 43(15):92-94.
- [2] 艾伦弘.成都及其他地区土壤镉的形态特征及生物有效性研究[D].成都:成都理工大学,2007.
AI Lun-hong. The research on species and bioavailability of Cd of soils in Chengdu and other areas[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2007.
- [3] 张振宇.生物炭对稻田土壤镉生物有效性的影响研究[D].沈阳:沈阳农业大学,2013:6-8.
ZHANG Zhen-yu. Effect of biochar on cadmium bio-availability in paddy soil[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2013:6-8.
- [4] 赵晶,冯文强,秦鱼生,等.不同氮磷钾肥对土壤pH和镉有效性的影响[J].土壤学报,2010,47(5):953-961.
ZHAO Jing, FENG Wen-qiang, QIN Yu-sheng, et al. Effects of application of nitrogen phosphorus and potassium fertilizers on soil pH and cadmium availability[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(5):953-961.
- [5] 王清奎,汪思龙.土壤团聚体形成与稳定机制及影响因素[J].土壤通报,2005(3):415-427.
WANG Qing-kui, WANG Si-long. Forming and stable mechanism of soil aggregate and influencing factors[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2005(3):415-427.
- [6] Liu P Y, Wen Q L, Li Y J, et al. Kinetics of specific and non-specific copper sorption on aggregates of an acidic paddy soil from the Taihu Lake region in East China[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(1):37-45.
- [7] Strawn D G, Hickey P J, McDaniel P A, et al. Distribution of As, Cd, Pb, and Zn in redox features of mine-waste impacted wetland soils[J]. *Journal of Soil and Sediments*, 2012, 12(7):1100-1110.
- [8] Fan J L, Ding W X, Ziadi N. Thirty-year manuring and fertilization effects on heavy metals in black soil and soil aggregates in Northeastern China[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2013, 44:1224-1241.
- [9] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [10] 朱燕婉,沈壬水,钱钦文.土壤中金属元素的5个组分的连续提取法[J].土壤,1989,21(3):163-166.
ZHU Yan-wan, SHEN Ren-shui, QIAN Qin-wen. Sequential extraction for five components of heavy metals in soil[J]. *Soils*, 1989, 21(3):163-166.
- [11] 龚仓,马玲玲,成杭新,等.典型农耕地黑土和沼泽土团聚体颗粒中重金属的分布特征解析[J].生态环境学报,2012,21(9):1635-1639.
GONG Cang, MA Ling-ling, CHENG Hang-xin, et al. Characterization of the particle size fractionation associated heavy metals in typical black and bog arable soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(9):1635-1639.
- [12] 廖启林,刘聪,金洋,等.江苏省域土壤元素地表富集及其与人为活动的关系研究[J].第四纪研究,2013,33(5):972-985.
LIAO Qi-lin, LIU Cong, JIN Yang, et al. Surface environmental enrichment of some elements and its relationship between anthropogenic activity and elemental distribution in soil in Jiangsu Province[J]. *Quaternary Sciences*, 2013, 33(5):972-985.
- [13] Hsu S H, Wang S L, Huang J H, et al. Effects of rice straw ash amendment on Cd solubility and distribution in a contaminated paddy soil under submergence[J]. *Paddy and Water Environment*, 2015, 13(1):135-143.
- [14] Jalali M, Hemati N. Chemical fractionation of seven heavy metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) in selected paddy soils of Iran[J]. *Paddy*

- and *Water Environment*, 2013, 11(1-4):299-309.
- [15] Zinati G M, Li Y, Bryan H H, et al. Distribution and fractionation of phosphorus, cadmium, nickel, and lead in calcareous soils amended with composts[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2004(1):209-223.
- [16] Yang Q W, Lan C Y, Wang H B, et al. Cadmium in soil-rice system and health risk associated with the use of untreated mining wastewater for irrigation in Lechang, China[J]. *Agricultural Water Management*, 2006, 84(1-2):147-152.
- [17] 路雨楠, 徐殿斗, 成杭新, 等. 土壤团聚体中重金属富集特征研究进展[J]. *土壤通报*, 2014, 45(4):1008-1013.
- LU Yu-nan, XU Dian-dou, CHENG Hang-xin, et al. Recent advances in studying characteristics of heavy metals enriched in soil aggregates[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2014, 45(4):1008-1013.
- [18] 郑顺安, 陈 春, 郑向群, 等. 污染土壤不同粒级团聚体中铅的富集特征及其与叶类蔬菜铅吸收之间的相关性[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(3):556-564.
- ZHEN Shun-an, CHEN Chun, ZHENG Xiang-qun, et al. A correlation between enrichment characteristics of lead in different particle-size fractions of soil aggregates and lead concentrations of leafy vegetables[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):556-564.
- [19] 熊 涛. 珠三角菜地土壤 Cd、Pb 形态特征及生物有效性研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2005.
- XIONG Tao. Research on Cd, Pb fraction characteristic and bioavailability in Zhujiang River Delta vegetable plot[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2005.
- [20] 王 旭, 颜 丽, 张 宁, 等. 外源水溶性 Cd 在棕壤中的迁移和形态转化[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(3):456-459.
- WANG Xu, YAN Li, ZHANG Ning, et al. Transportation and form transformation of water soluble cadmium in brown earth[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(3):456-459.
- [21] 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.
- ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, HUANG Ming-li, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4):1266-1273.
- [22] Cerqueira B, Arenas-Lago D, Andrade M L, et al. Using time of flight secondary ion mass spectrometry and field emission scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy to determine the role of soil components in competitive copper and cadmium migration and fixation in soils[J]. *Geoderma*, 2015, 251:65-77.
- [23] Spence A, Hanson R E, Grant C N, et al. Assessment of the bioavailability of cadmium in Jamaican soils[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 186(7):4591-4603.
- [24] Sumi H, Kunito T, Ishikawa Y, et al. Plant roots influence microbial activities as well as cadmium and zinc fractions in metal-contaminated soil[J]. *Chemistry and Ecology*, 2015, 31(2):105-110.
- [25] 胡清菁. 铅锌尾矿砂污染对不同土地利用类型土壤性质的影响——以广西思的村为例[D]. 南宁:广西大学, 2014.
- HU Qing-jing. Soil metal contamination, microflora and enzyme activities of different land use types in the lead/zinc mine tailing dam collapse area(Sidi village, in Yangsuo of Guangxi, China)[D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [26] 张 洪, 赖 凡, 吕家格, 等. 氮肥对油菜根-土界面镉迁移及镉组分变化特征的影响[J]. *水土保持学报*, 2009, 23(2):169-172.
- ZHANG Hong, LAI Fan, LÜ Jia-ke, et al. Effect of nitrogen fertilizer on Cd translocation and changes of Cd fractions at soil-root interface of rape[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(2):169-172.
- [27] 邵兴芳. 长期有机培肥模式下黑土团聚体碳氮积累及矿化特征[D]. 武汉:武汉理工大学, 2014.
- SHAO Xing-fang. Carbon and nitrogen accumulation and mineralization in aggregates under long-term manure fertilization practices[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.