

陈红燕, 袁旭音, 李天元, 等. 不同污染源对水稻土及水稻籽粒的重金属污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4):684-690.

CHEN Hong-yan, YUAN Xu-yin, LI Tian-yuan, et al. Heavy metal pollution in paddy soil and rice grains from different pollution sources[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4):684-690.

不同污染源对水稻土及水稻籽粒的重金属污染研究

陈红燕, 袁旭音*, 李天元, 胡 孙, 刘 情

(河海大学环境学院, 南京 210098)

摘 要:为了解不同来源的重金属对土壤的污染程度及其在水稻中的累积特点,利用3种典型的提取剂对四个不同污染源地区水稻土中As、Cd、Cu、Zn的有效态进行提取,分析不同来源重金属的生物有效性差异及其主要影响因素,进而以土壤参数和重金属有效态含量为自变量,建立各地区水稻籽实中重金属含量的最优预测方程。结果表明,工业废水和污水灌溉源地区土壤中As和Cd的有效态含量较高,矿山废渣源地区土壤中Cu、Zn有效态含量较高。水稻籽实中重金属可以用重金属有效态及土壤参数进行预测,籽实Cd含量可以用CaCl₂溶液提取态含量进行有效预测,而籽实As和Cu的含量可以用EDTA提取态含量进行有效预测,但籽实Zn的预测性较差。四个污染源地区中,污水灌溉源和矿山废渣源地区重金属的生物累积预测性较好。

关键词:重金属;水稻土;水稻籽实;生物有效性;污染源

中图分类号:X503.231 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)04-0684-07 doi:10.11654/jaes.2016.04.011

Heavy metal pollution in paddy soil and rice grains from different pollution sources

CHEN Hong-yan, YUAN Xu-yin*, LI Tian-yuan, HU Sun, LIU Qing

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Heavy metals from different sources may have various pollution degrees in soils and crops. In this study, we estimated bioavailability of As, Cd, Cu, and Zn in paddy soils polluted by different pollution sources using three typical extractants and determined concentrations of heavy metals in rice grains. We also established optimal empirical regression models to predict heavy metals in rice grains. It was showed that HAc and EDTA extracted more heavy metals than CaCl₂ did. The bioavailability of soil heavy metals was closely related with their origins and soil properties. The concentrations of extracted As and Cd were relatively higher in soils polluted with industrial wastewater and sewage irrigation, while those of active Cu and Zn were higher in soils with tailing leaching. Based on the optimal empirical regression models, the concentrations of Cd in rice grains were closely related to CaCl₂-extractable Cd, while As and Cu in rice grains were predicted well by EDTA-extractable As and Cu, respectively. However, the Zn concentrations in rice grains were poorly predicted. In sum, bioaccumulation of heavy metals originated from sewage irrigation and tailing leaching is better predicted than those from other sources.

Keywords: heavy metal; paddy soil; rice grain; bioavailability; pollution source

农业环境中工业废水、废渣和废气的排入以及农药化肥的过量使用,使得农田土壤重金属含量不断增加。重金属在土壤-作物系统中迁移累积,不仅严重影响粮食品质,并可通过食物链进入人体,危害人体健康。

污染物的生态环境风险是以其生物有效性为基础的,而土壤中有效态重金属往往是元素能否被作物吸收的首要因素^[1]。因此,重金属有效态研究对于深入了解土壤重金属污染的潜在风险十分重要。化学提取法是目前检测土壤重金属生物有效性的常用方法,即采用特定的化学试剂和提取流程,活化释放出与土壤结合的活性态或潜在活性态重金属^[2]。CaCl₂是文献中广泛使用的中性盐提取剂,0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂溶液的pH、浓度和组成与土壤溶液相似,荷兰将0.01 mol·L⁻¹

收稿日期:2015-10-24

基金项目:国土资源部公益性项目(201111021);中国地质调查局工作项目(12120114092001)

作者简介:陈红燕(1990—),女,研究生,从事土壤污染评价与控制研究。E-mail:bazinga1210@163.com

*通信作者:袁旭音 E-mail:xyx_hjy@hhu.edu.cn

CaCl₂ 溶液作为评价土壤养分含量及重金属有效性的标准提取液^[3]。Koopmans^[4]和 Römken^[5]的研究指出, CaCl₂ 溶液提取的土壤重金属含量与植物中重金属的浓度有明显的相关性。植物根系分泌物中的小分子量可溶性有机酸, 可以活化土壤组分中微量金属元素, 形成可溶性有机复合物, 增加金属元素有效性^[6]。低浓度的醋酸溶液常被用来模拟植物根系环境, 是重金属生物有效性研究中一种重要的有机酸提取剂。络合剂 EDTA 能与土壤释放的金属离子形成络合物而稳定地存在于提取液中, 该提取剂常被用于探讨重金属在环境中的行为机制及生物有效性^[7]。现有研究表明, 土壤重金属存在形态受到典型行业的污染源特征、土壤性质的影响^[8], 其中土壤 pH、氧化还原电位、有机质、氧化物含量等都是影响重金属生物有效性的重要因素。当这些参数发生变化时, 土壤对重金属的吸附和解吸能力以及重金属矿物在土壤溶液中的溶解度也随之改变^[9]。

本文选取氯化钙、醋酸和 EDTA 三种提取剂, 对不同污染源地区农田土壤中重金属 As、Cd、Cu 和 Zn 的生物有效性进行研究, 分析这些有效态金属对水稻吸收的影响。同时, 以土壤性质和各提取态重金属含量为参数, 建立水稻籽实重金属含量的多元回归预测模型, 揭示不同污染源土壤中有效态重金属对农作物的影响, 对于诠释土壤重金属在不同环境下的迁移转化规律及其潜在生态风险具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

采样区分布及其周围污染源特征见图 1。研究区

A、B、C 分别位于江苏南部的望亭镇、鹅湖镇和丁蜀镇, 研究区 D 位于安徽郎溪境内的狸桥镇。望亭采样区位于苏州相城区, 采样点附近有大型燃煤发电厂及水泥厂, 因此将该污染源定为大气沉降源; 鹅湖采样区稻田毗邻化工厂, 采样点附近是废水污染的河道, 将该污染源类型定为工业废水源; 丁蜀采样区的农田有较长的污水灌溉历史, 将其定为污水灌溉源; 狸桥采样区位于安徽郎溪县境内, 采样点附近有一座正在开采的铜矿, 雨水的侵蚀会把淋滤的矿渣废水带入农田环境, 因此将其划定为矿山废渣源。

1.2 样品采集与分析

2013 年 10 月, 在图 1 所示研究区 A、B、C、D 附近 500 m 区域内的水稻田采集土壤和水稻籽实样品, 每个地区采集样品 13~15 组。土壤采样深度为 0~15 cm, 每 4 个样点制备一个土壤和籽实的混合样, 分别置于布袋中, 运回实验室进行预处理。土壤样品自然风干后去除碎屑、石块等杂质后研磨粒径小于 0.149 mm, 储存备化学分析。水稻籽实样品用去离子水洗净, 置于 105 °C 烘箱中烘干至恒重, 去壳后研磨至粒径小于 0.074 mm, 储存以备化学分析。

1.3 样品分析

土壤 pH 值采用玻璃电极法测定, 水土比为 2.5:1, 水稻根系土有机质含量的测定采用重铬酸钾氧化法。采用 ICP-MS、AFS 方法测定土壤中 As、Cd、Cu 以及 Zn 的含量, 采用 ICP-AES 方法测定土壤中 Fe、Al、Mn 以及 Ca 元素的含量, 进而推算出土壤中相应的氧化物含量。水稻籽实样品于 500 °C 下灼烧 12 h, 加入 65% HNO₃ 和 30% H₂O₂, 消解澄清后过滤定容, 稀释, 然后测定溶液中重金属含量^[10]。本研究选择采用 0.01

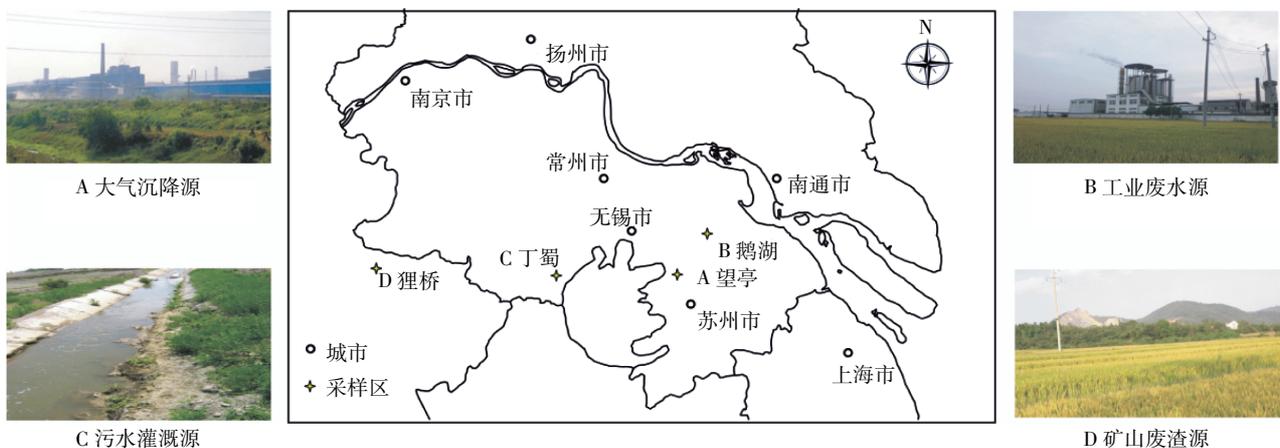


图 1 采样区分布及其周围污染源特征

Figure 1 Distributions of sampling sites and different pollution sources

$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc}$ 以及 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA}$ 浸提剂提取水稻根系土壤中有效态的 As、Cd、Cu 和 Zn。各提取剂实验方法及参考文献见表 1。

表 1 选择的提取剂及相应实验方案

Table 1 Scheme and extractants used in experiment

提取液	固液比	平衡时间	参考文献
$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$	1:10	2 h	McLaughlin et al. ^[11]
$0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc}$	1:40	16 h	Rauret et al. ^[12]
$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA}(\text{pH } 4.65)$	1:10	2 h	Manouchehri et al. ^[13]

1.4 数据处理

所有数据均在 Excel 2010 建库并进行初步整理,采用 Origin8.5 对数据进行图形处理,采用 SPSS19.0 进行数据相关性和多元线性回归分析。

2 结果与讨论

2.1 土壤基本理化性质

由表 2 可知,望亭研究区水稻土壤接近于中性,土壤中氧化钙含量较高;受到工业废水的影响,鹅湖研究区土壤样品偏酸性,且有机质含量较高;丁蜀镇是我国著名的紫砂土产地,该地区土壤样品中铁锰氧化物的含量较高;狸桥镇土壤类型主要为黄棕土,土壤呈酸性,土粒径偏细,受到明显的风化成土作用^[14],因此该地区土壤有机质含量较低,且各类氧化物含量明显低于其他三个地区。这些性质差异可能对重金属的赋存形态产生影响。

2.2 水稻土及籽实中重金属的含量

鹅湖研究区稻田土壤中 As、Cd、Cu 和 Zn 的平均含量分别为 17.56、1.99、38.38、125.19 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 2),分别为当地土壤背景值^[15]的 2.15、18.09、1.78 和 1.96 倍,说明工业废水的排放向当地农田土壤中输入了可观的重金属。丁蜀研究区水稻根系土 Cd 的平均含量为 $4.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,为当地土壤背景值的 39.45 倍,国家土壤二级质量标准(GB 15618—2008)的

14.47 倍,达到严重污染水平。狸桥研究区稻田土壤 Cu 含量相对较高,平均含量为 $57.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是当地土壤背景值的 2.66 倍,但土壤中 As、Cd 和 Zn 含量相对较低。

四个不同污染源地区水稻籽实中 Cu、Zn 含量差异性并不明显,所有地区水稻籽实中的 Cu 和 Zn 含量均未超标。虽然根系土中 As 的含量均未超标,但鹅湖和狸桥研究区仍分别有 6 件、2 件籽实样品 As 含量略高于国家食品安全标准(GB 2715—2005)规定的限值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。而根据糙米中 Cd 限量标准 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,丁蜀和鹅湖研究区籽实样品中 Cd 超标率分别为 100%和 50%,说明经过污水灌溉和受到工业废水污染的土壤 Cd 污染较为严重,食用污染地区种植的稻米有较高的健康风险。这与 Khan^[16]、廖启林等^[17]的研究结果一致。

2.3 不同提取剂对土壤中重金属的提取效率

水稻根系土 As、Cd、Cu 和 Zn 的化学单步提取结果见表 3。提取率为提取剂提取的重金属含量与土壤重金属总量的比值,三种提取剂的提取能力依次为 $\text{EDTA} > \text{HAc} > \text{CaCl}_2$,除 Cd 以外, CaCl_2 所提取的重金属含量均低于其全量的 2.0%, CaCl_2 提取态 Cd 占全量的 4%~12.55%。根据 Kelepertzis^[18]和 Li 等^[19]的研究结果, CaCl_2 提取的重金属含量均低于全量的 0.5%,可能是因为本研究所用的土壤样品 pH 较低。EDTA 对 Cu 和 Cd 的提取效果较好,提取的 As 和 Zn 的含量较低。事实上,植物根系分泌的可溶性有机物能与根系土中的铜离子发生络合反应,从而提高了根际土中 Cu 的生物有效性^[20]。从研究区域上看,鹅湖和丁蜀研究区土壤中重金属 As、Cd 有效态比例较高,而狸桥研究区土壤 Cu、Zn 有效态含量略高。

2.4 土壤性质对重金属提取效率的影响

将 CaCl_2 、HAc 和 EDTA 溶液提取的重金属含量作算术平均值计算出重金属的平均提取率,分析各污染源地区土壤基本性质与重金属平均提取率的相关关系(表 4)。望亭研究区 Cu、Zn 的提取率与土壤有机

表 2 研究区土壤的主要理化性质

Table 2 Major physicochemical properties of soils in studied areas

地区	污染源类型	pH	OM/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Fe _{ox} / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Al _{ox} / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	MnO ₂ / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	CaO/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
望亭	大气沉降	6.79±0.55	28.2±7.83	50.7±1.56	146±2.51	742±211	11.5±0.86
鹅湖	工业废水	5.92±0.52	30.5±7.76	51.6±1.32	144±2.52	720±73.6	7.71±0.43
丁蜀	污水灌溉	6.24±0.39	29.5±5.34	73.8±3.35	131±7.59	794±186	7.86±0.32
狸桥	矿山废渣	5.50±0.34	20.9±3.41	30.9±4.49	88.0±7.82	432±142	4.29±0.73

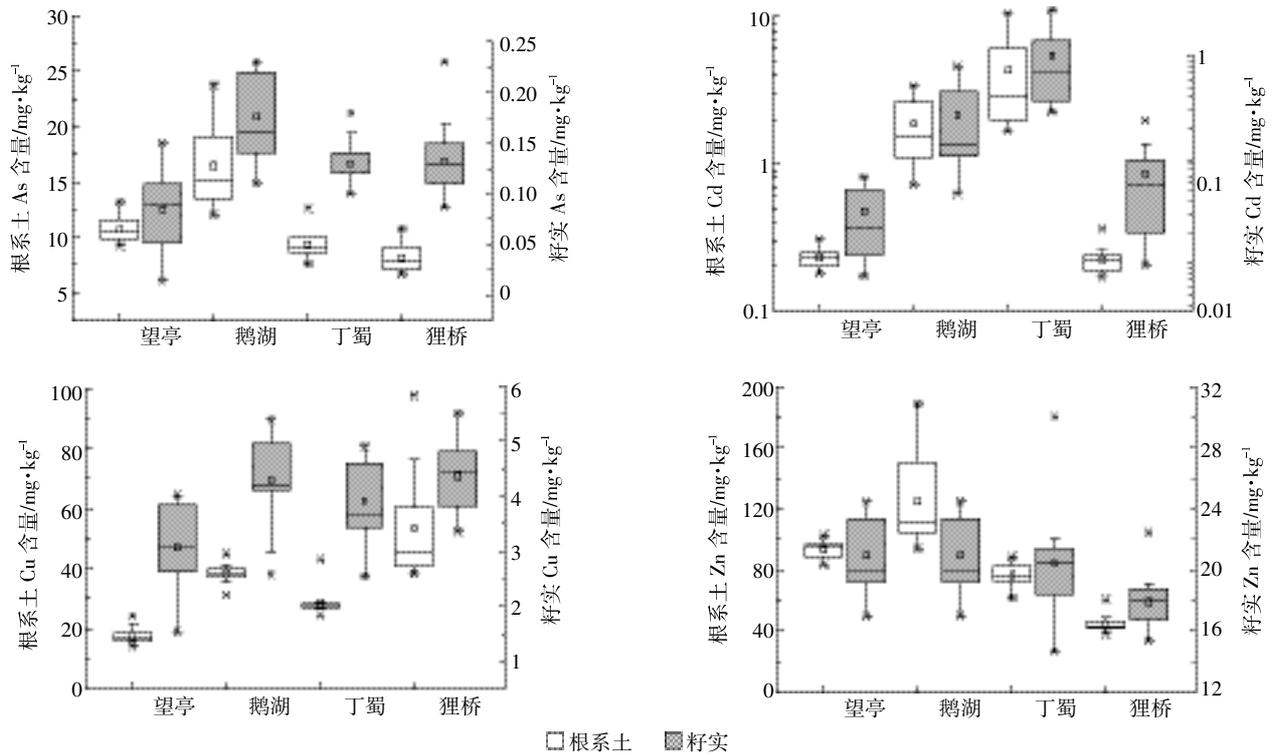


图2 水稻根系土和籽实中重金属含量箱式图

Figure 2 Box plot of heavy metal concentrations in soils and rice grains from four areas

表3 不同提取剂对四个地区土壤重金属的提取率

Table 3 Extraction rates of heavy metals in soils from four regions by different extractants (Mean±SD)

地区	提取剂	As/%	Cd/%	Cu/%	Zn/%
望亭(n=15)	CaCl ₂	0.08±0.04	4.00±3.85	0.30±0.08	0.27±0.23
	HAc	1.22±0.19	53.26±11.47	6.88±1.25	3.96±1.15
	EDTA	3.07±0.69	57.96±10.73	28.33±2.25	6.80±2.19
鹅湖(n=15)	CaCl ₂	0.08±0.02	8.55±3.52	0.25±0.12	0.47±0.22
	HAc	1.41±0.28	69.66±7.78	5.09±0.94	5.49±1.23
	EDTA	5.70±1.27	71.35±6.82	35.90±3.24	7.64±1.57
丁蜀(n=14)	CaCl ₂	0.10±0.03	10.04±3.88	0.18±0.03	0.71±0.34
	HAc	1.04±0.25	60.33±6.19	6.74±1.20	5.75±1.47
	EDTA	4.44±0.33	74.72±7.15	32.35±4.01	8.16±2.23
狸桥(n=14)	CaCl ₂	0.13±0.03	12.55±6.52	0.38±0.09	0.93±0.35
	HAc	1.55±0.57	51.95±10.58	8.22±1.98	6.25±1.02
	EDTA	3.59±1.07	49.04±9.26	41.53±7.07	8.47±2.43

质含量呈现显著和极显著的正相关关系;鹅湖研究区土壤Cd的有效态含量与pH呈显著负相关,Zn的有效态含量与有机质显著相关;丁蜀研究区土壤重金属的平均提取率与土壤中铁、铝以及锰的氧化物呈现显著的负相关关系,与氧化钙含量有一定的负相关关系;狸桥研究区土壤重金属的平均提取率受到土壤

pH以及氧化钙含量的影响较大。

由表4可知,随着土壤pH的增加,重金属的有效态含量降低,表明土壤pH是控制土壤重金属活性和生物化学行为的重要因素。土壤有机质对金属阳离子表现为结合和固定作用,起到降低毒性的作用^[21]。相反,植物根系分泌的天然小分子量有机物,或人为添加的小分子量有机物(如EDTA),能与金属离子形成可溶性复合物,使其从固体表面解析,从而增加重金属元素活性和生物有效性^[22-23]。因此,重金属与有机质结合的紧密程度及根系土壤环境影响生物利用的程度。铁铝氧化物和铁锰氧化物是土壤中常见的组分,由前文2.1的讨论可知,丁蜀研究区土壤中铁铝氧化物含量较高,这类氧化物可在植物根系形成一层对金属阳离子具有强烈吸附作用的铁锰氧化物膜,吸附和固定游离态重金属,导致提取态重金属含量的降低^[24-25]。

2.5 水稻籽实重金属含量的预测

在不同土壤环境下,各提取剂对重金属的提取效果有所差异。刘玉荣等^[26]认为,在复合污染条件下,络合剂EDTA是较为理想的提取剂,它可以释放非硅酸盐结合态的金属,提取的含量与植物中的金属元素含量相关性较好。Romkens等^[27]以0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂溶

表4 土壤重金属平均提取率与土壤性质的相关性

Table 4 Correlations between extraction rates of heavy metals and soil properties

地区	平均提取率	pH	有机质	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO ₂	CaO
望亭	As _{ava}	-0.349	0.473	-0.147	-0.792**	0.251	-0.176
	Cd _{ava}	-0.505	0.115	0.120	-0.341	-0.278	-0.327
	Cu _{ava}	-0.428	0.618*	0.100	-0.610*	-0.361	-0.110
	Zn _{ava}	-0.421	0.804**	0.050	0.099	-0.277	-0.298
鹅湖	As _{ava}	-0.078	0.103	-0.148	0.005	0.143	0.055
	Cd _{ava}	-0.643*	0.359	-0.287	-0.217	0.182	-0.342
	Cu _{ava}	-0.189	0.295	-0.394	0.264	-0.506	0.236
	Zn _{ava}	-0.350	0.582*	-0.123	-0.292	-0.292	0.033
丁蜀	As _{ava}	-0.469	-0.360	-0.780**	-0.481	-0.503*	-0.438
	Cd _{ava}	-0.381	-0.369	-0.291	-0.773**	-0.688**	-0.420
	Cu _{ava}	-0.024	-0.102	-0.139	-0.406	-0.500*	-0.349
	Zn _{ava}	-0.022	-0.235	-0.254	-0.723**	-0.626*	-0.269
狸桥	As _{ava}	-0.765**	0.091	-0.426	-0.296	-0.288	0.754**
	Cd _{ava}	-0.797**	0.345	0.275	0.341	0.390	0.571*
	Cu _{ava}	-0.741**	-0.250	0.268	-0.401	0.337	0.471
	Zn _{ava}	-0.571*	0.346	0.134	-0.217	0.186	0.143

液提取的Cd含量,有效地预测了台湾地区水稻籽实中Cd的含量。本文以CaCl₂、HAc和EDTA溶液提取态重金属含量为基本自变量,同时,在模型中加入pH、有机质、铁铝氧化物含量等土壤参数进行逐步回归,筛选出不同污染源地区水稻籽实各重金属含量的最优预测方程(表5)。

在望亭研究区,水稻籽实中As、Cu含量可以用EDTA溶液提取态As浓度和土壤有机质进行预测,回归方程的决定系数分别为0.533和0.514;籽实Cd含量可根据CaCl₂提取的浓度以及土壤pH进行预测,方程决定系数为0.502。鹅湖研究区籽实重金属回归方程的预测性较低,其中只有EDTA提取的重金属含量对籽实中Cu、As有一定程度的预测性。在丁蜀研究区,用CaCl₂提取的Cd浓度和土壤MnO₂可以有效地预测水稻籽实Cd含量,方程可解释变量差异的70.5%;用EDTA提取的Cu浓度、土壤MnO₂和铝氧化物含量可有效地预测籽实Cu含量,方程可解释变量差异的0.805。狸桥研究区籽实Cu和Cd含量可以用CaCl₂和土壤pH进行较好预测,籽实Zn和As的预测性略差,或许因为砷在土壤中易形成Fe、Al、Ca型砷化物而被固定^[28]。对于As、Cu和Zn而言,EDTA提取的重金属含量预测水稻中的重金属效果最佳,而CaCl₂提取的重金属含量能够有效地预测水稻中的Cd。从不同研究地区来看,丁蜀研究区和狸桥研究区籽实中重金属预测较好,表明自然淋滤或灌溉输入的

表5 各地区水稻籽实中重金属含量的多元线性回归预测方程

Table 5 Stepwise multiple linear regression equations for predicting metal concentrations in rice grains

地区	回归方程	R _{adj} ²	P
望亭(n=15)	As _籽 =0.081As _{EDTA} +0.036OM-0.027	0.533	<0.05
	Cd _籽 =0.494Cd _{CaCl₂} -0.012pH+0.144	0.502	<0.05
	Cu _籽 =0.132Cu _{EDTA} +0.631OM-1.27	0.514	<0.05
	Zn _籽 =1.71Zn _{EDTA} -1.54pH+2.25OM+1.64	0.264	<0.1
鹅湖(n=15)	As _籽 =0.172As _{EDTA} -0.078Al _{OX} +0.638	0.394	<0.1
	Cd _籽 =1.87Cd _{CaCl₂} +0.033	0.219	<0.1
	Cu _籽 =0.770Cu _{EDTA} -7.38	0.435	<0.05
	Zn _籽 =-2.08Zn _{EDTA} +19.68	0.083	<0.1
丁蜀(n=14)	As _籽 =0.039As _{EDTA} -0.043pH+0.483	0.599	<0.005
	Cd _籽 =2.85Cd _{CaCl₂} -0.009MnO ₂ +3.73	0.705	<0.005
	Cu _籽 =1.77Cu _{EDTA} -0.047MnO ₂ -0.328Al _{OX} +10.96	0.805	<0.005
狸桥(n=14)	As _籽 =0.867CaO-0.131	0.410	<0.05
	Cd _籽 =1.99Cd _{CaCl₂} -0.08pH+0.458	0.728	<0.005
	Cu _籽 =2.25Cu _{HAc} +0.262	0.809	<0.005
	Zn _籽 =7.19Zn _{CaCl₂} -0.362pH+16.88	0.338	<0.05

重金属对水稻的吸收影响较为显著。

3 结论

不同来源的重金属造成水稻土中重金属的污染特征差异,通常工业废水和污水灌溉来源的土壤中重金属的含量较高;不同的提取剂对土壤重金属的提取

率存在差异,其中 EDTA 的提取率最高,其次为 HAc 的提取率, CaCl₂ 提取的重金属含量最低。水稻籽实 Cd 含量可以用 CaCl₂ 溶液提取浓度进行有效预测,籽实中 As 和 Cu 的含量与 EDTA 提取态含量相关性较强,而水稻籽实中 Zn 的含量较难预测。pH、有机质和铁铝氧化物含量是影响重金属生物有效性的重要土壤参数,农田重金属的输入条件显著影响籽实中重金属的预测精度,通常尾矿淋滤和污水灌溉进入农田和籽实重金属的预测性较好。

参考文献:

- [1] 钟晓兰,周生路,李江涛,等.长江三角洲地区土壤重金属生物有效性的研究—以江苏昆山市为例[J].土壤学报,2015(2):50-58.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, LI Jiang-tao, et al. Bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze River Delta: A case study of Kunshan City in Jiangsu Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015(2):50-58.
- [2] 符志友,杨元根,吴丰昌,等.铅锌矿区地表环境中重金属元素的时空动态变化及生物有效性探讨[J].土壤,2008,28(1):486.
FU Zhi-you, YANG Yuan-gen, WU Feng-chang, et al. Advances of the research on temporal and special dynamic variation and the bioavailability of heavy metals in the surface environments of lead/zinc mines[J]. *Soils*, 2008, 28(1):486.
- [3] Pueyo M, Lopez-Sanchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504(2):217-226.
- [4] Koopmans G F, Römkens P, Fokkema M J, et al. Feasibility of phytoextraction to remediate cadmium and zinc contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3):905-914.
- [5] Römkens P F, Guo H Y, Chu C L, et al. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: Chemical extraction and solid-solution partitioning[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2009, 9(3):216-228.
- [6] Meers E, Du Laing G, Unamuno V, et al. Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols[J]. *Geoderma*, 2007, 141(3):247-259.
- [7] 豆长明,徐德聪,周晓铁,等.铜陵矿区周边土壤-蔬菜系统中重金属的转移特征[J].农业环境科学学报,2014,33(5):920-927.
DOU Chang-ming, XU De-cong, ZHOU Xiao-tie, et al. Transfer of heavy metals in soil and vegetable systems nearby Tonglingmining area, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):920-927.
- [8] 周国华.土壤重金属生物有效性研究进展[J].物探与化探,2014,38(6):1097-1106.
ZHOU Guo-Hua. Recent progress in the study of heavy metal bioavailability in soil[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2014, 38(6):1097-1106.
- [9] 郑宏艳,姚秀荣,侯彦林,等.中国土壤模式-作物系统重金属生物富集模型建立[J].农业环境科学学报,2015,34(2):257-265.
ZHENG Hong-yan, YAO Xiu-rong, HOU Yan-lin, et al. Establishment of heavy metal bioaccumulation model of soil pattern-crop system in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(2):257-265.
- [10] 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.
- [11] McLaughlin M J, Zarcinas B A, Stevens D P, et al. Soil testing for heavy metals[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 2000, 31(11-14):1661-1700.
- [12] Rauret G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1):57-61.
- [13] Manouchehri N, Nguyen T M L, Besancon S, et al. Use of sequential, single and kinetic extractive schemes to assess cadmium(Cd) and lead(Pb) availability in Vietnamese urban soils[J]. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 5(17):12-14.
- [14] 蔡方平,胡雪峰,杜艳,等.安徽郎溪黄棕色土-红土二元结构土壤剖面的成因与长江流域第四纪晚期古气候演变[J].土壤学报,2012,49(2):220-229.
CAI Fang-ping, HU Xue-feng, DU Yan, et al. Pedogenesis of Yellow-brown Earth-red clay profile in Langxi country, Anhui Province and paleoclimatic change in the Yangtze River Valley, Southeast China in the late quaternary period[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(2):220-229.
- [15] 夏增禄,季森照,李廷芳.土壤元素背景值及其研究方法[M].北京:气象出版社,1987.
XIA Zeng-lu, JI Sen-zhao, LI Ting-fang. Soil background values and Research Methods[M]. Beijing: China Metrological Press, 1987.
- [16] Khan S, Cao Q, Zheng Y M, et al. Health risk of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with waste water in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(3):686-692.
- [17] 廖启林,刘聪,蔡玉曼,等.江苏典型地区水稻与小麦籽实中元素生物富集系数初步研究[J].中国地质,2013(1):331-340.
LIAO Qi-lin, LIU Cong, CAI Yu-man, et al. A preliminary study of element bioconcentration factors within milled rice and wheatmeal in some typical areas of Jiangsu Province[J]. *Geology in China*, 2013(1):331-340.
- [18] Kelepertzis E, Paraskevopoulou V, Argyraki A, et al. Evaluation of single extraction procedures for the assessment of heavy metal extractability in citrus agricultural soil of a typical Mediterranean environment (Argolida, Greece)[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(11):2265-2275.
- [19] Li L, Wu H, van Gestel C A M, et al. Soil acidification increases metal extractability and bioavailability in old orchard soils of Northeast Jiaodong Peninsula in China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 188:144-152.
- [20] Rajkumar M, Sandhya S, Prasad M N V, et al. Perspectives of plant-associated microbes in heavy metal phytoremediation[J]. *Biotechnology advances*, 2012, 30(6):1562-1574.

- [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] Wang Y J, Chena J H, Cui Y X, et al. Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 1135-1140.
- [23] Sérgio S, Costa C A E, Duarte A C, et al. Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(4): 389-396.
- [24] 刘文菊, 朱永官. 湿地植物根表的铁锰氧化物膜[J]. 生态学报, 2005, 25(2): 358-363.
LIU Wen-ju, ZHU Yong-guan. Iron and Mn plaques on the surface of roots of wetland plants[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(2): 358-363.
- [25] 任丽英, 赵敏, 董玉良, 等. 两种铁氧化物对土壤有效态汞的吸附作用研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 749-753.
REN Li-ying, ZHAO Min, DONG Yu-liang, et al. Adsorption effect of two kinds of iron oxides on available Hg in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(3): 749-753.
- [26] 刘玉荣, 党志, 尚爱安, 等. 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J]. 土壤与环境, 2002, 11(3): 245-247.
LIU Yu-rong, DANG Zhi, SHANG Ai-an, et al. Comparing several extractants for extracting bioavailable part of heavy metals in soils[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(3): 245-247.
- [27] Römkens P F A M, Guo H Y, Chu C L, et al. Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8/9): 2435-2444.
- [28] 胡省英, 冉伟彦. 土壤环境中砷元素的生态效应[J]. 物探与化探, 2006, 30(1): 83-86.
HU Sheng-ying, RAN Wei-yan. Ecological effects of arsenic in soil environment[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2006, 30(1): 83-86.