

长期不同施肥措施对土壤铜、锌、镉形态及生物有效性的影响

王 美¹, 李书田^{1*}, 马义兵¹, 黄绍敏², 王伯仁³, 朱 平⁴

(1.中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081; 2.河南省农业科学院植物营养与资源环境研究所, 郑州 450002; 3.中国农业科学院衡阳红壤实验站, 湖南 祁阳 426182; 4.吉林省农业科学院农业资源与环境研究所, 吉林 公主岭 136100)

摘 要:为研究长期不同施肥措施对典型土壤中铜、锌、镉形态分布特征及生物有效性的影响,采用 BCR 连续提取法测定了黑土、潮土和红壤在 20 多年不同施肥措施(不施肥、施化肥、化肥有机肥配施)下土壤中 Cu、Zn、Cd 形态的含量。结果表明,黑土施用磷肥提高了 Cu、Zn 的酸提取态和氧化物结合态比例,施用有机肥增加了土壤 Cu、Zn 的酸提取态和有机结合态比例,降低了 Cd 的有机结合态比例;潮土单施化肥或配施有机肥均能提高酸提取态、氧化物结合态和有机结合态 Zn 比例;红壤施磷肥提高了 Zn 的酸提取态和有机结合态比例,施有机肥提高了 Cu、Zn 氧化物结合态和有机结合态比例。对作物籽粒和秸秆 Cu、Zn、Cd 浓度与其在土壤中各形态含量作逐步回归分析表明,黑土中 Cu、Zn、Cd 的生物有效态以酸提取态为主;潮土中 Zn、Cd 的生物有效态以氧化物结合态和有机结合态为主;红壤中土壤酸提取态、氧化物结合态和有机物结合态 Cu、Zn、Cd 都具有一定的生物有效性。Cu、Zn、Cd 总量和 EDTA-可提取态是黑土和红壤重金属形态的主要影响因子。

关键词:长期施肥;重金属形态;生物有效态

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2014)08-1500-11 doi:10.11654/jaes.2014.08.006

Influence of Different Long-term Fertilization Practices on Fractionations and Bioavailability of Cu, Zn, and Cd in Soils

WANG Mei¹, LI Shu-tian^{1*}, MA Yi-bing¹, HUANG Shao-min², WANG Bo-ren³, ZHU Ping⁴

(1.Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2.Institute of Plant Nutrition, Resources and Environment, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China; 3.Hengyang Red Soil Experimental Station of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Qiyang 426182, China; 4.Institute of Agricultural Resources and Environment, Jilin Academy of Agricultural Sciences, Gongzhuling 136100, China)

Abstract: The purpose of this study was to investigate the effects of different long-term fertilization practices on fractionations and bioavailability of Cu, Zn, and Cd in different soils. BCR extraction procedure was used to determine the fractionations of Cu, Zn, and Cd in soil samples collected from black soil, fluvo-aquic soil and red soil under different fertilization practices i.e. CK, NK, NPK, and NPKM for more than 20-years. In black soil, application of P fertilizers increased the ratios of acid extractable and reducible fractions of Cu and Zn, while organic manures increased the ratios of acid extractable and organic-bonded Cu and Zn, but reduced the proportion of organic-bonded Cd. In fluvo-aquic soil, applying NPK or NPKM increased the proportions of acid extractable, reducible and organic-bonded Zn. In red soil, P fertilizer application increased portions of acid extractable and organic-bonded Zn, and manure addition increased fractions of reducible and organic-bonded Cu and Zn. Stepwise regression analysis between the content of heavy metals in crops and different fractions in soils indicated that the bioavailable fraction of Zn, Cu, and Cd was primarily acid extractable fractions in black soil, and acid extractable, reducible and organic-bonded fractions in red soil. In fluvo-aquic soil, reducible and organic-bonded Zn and Cd were most bioavailable fractions. The total and EDTA extractable Zn, Cu and Cd profoundly influenced their fractionations in black and red soil.

Keywords: long-term fertilization; heavy metal fractionation; bioavailability

收稿日期:2014-02-20

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(200903015)

作者简介:王 美(1988—),女,山东青岛人,硕士研究生,主要从事肥料资源安全高效利用研究。E-mail:luckydogme@126.com

* 通信作者:李书田 E-mail:lishutian@caas.cn

重金属总量是评价土壤重金属污染程度的常用指标,然而众多研究表明作物体内重金属浓度与其土壤全量的相关性并不显著^[1-4],其有效性主要与其化学形态有关^[5-10]。重金属化学形态受土壤性质的影响,施肥可以通过改变 pH、SOM、Eh 等而影响土壤中重金属形态的分布特征^[11-15]。

近年来,国内外学者针对施肥对土壤重金属形态的影响展开了一系列研究,主要集中在以下三个方面:(1)化肥或有机肥对土壤重金属单一提取态、连续提取态及其植物有效性方面的影响^[16-20];(2)不同有机废弃物如畜禽粪便、污泥堆肥、固废垃圾堆肥对土壤中外源添加重金属连续提取态分布特征的影响^[21-24];(3)不同形态的氮肥、磷肥或钾肥对重金属土壤-植物系统重金属行为的影响^[25-32]。受各种因素的限制,过去的研究大都以室内培养/盆栽或者以添加外源重金属的模拟污染土壤为研究对象,由于其环境条件同田间自然条件存在很大差异,往往难以代表农田环境中不同作物种植体系下土壤重金属形态分布特征,即使是短期小区试验也不能完全反映重金属在土壤中的累积变化规律。

长期定位试验是研究不同施肥制度对土壤肥力、作物产量和生态环境影响的最可靠方法,能揭示长期施肥下土壤的影响特征和影响机理,是短期试验无法代替的。因此,本文利用黑土上春玉米、潮土上冬小麦-夏玉米、红壤上冬小麦-夏玉米种植体系下 20 多年长期肥料定位试验材料,研究揭示长期不同施肥措施下主要金属元素 Zn、Cu、Cd 的形态分布特征及生物有效性,为安全合理施肥,控制土壤和农产品重金属污染,保证农产品安全生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

土壤和植物样品分别取自公主岭、郑州、祁阳 3 个国家土壤肥力与肥料效益长期定位监测试验站,试验详细信息和土壤基本理化性状见文献[33]。选取 4

个处理采集土壤和植物样品:CK(对照,不施肥),NK(氮钾肥配施),NPK(氮磷钾肥配施),NPKM(常量氮磷钾肥配施有机肥),测定土壤 Cu、Zn、Cd 各组分含量。在相应的小区和处理上采取小麦和玉米样品,分籽粒和秸秆。植株样品杀青后于 65 ℃烘箱中烘干,不锈钢粉碎机粉碎后保存备用。

1.2 样品测定

EDTA-可提取态 Cu、Zn、Cd 含量的测定:称取 5.00 g 土壤样品于 50 mL 离心管,加入 25 mL 0.05 mol·L⁻¹ EDTA-二钠盐溶液,盖紧离心管盖,置于振荡机上在 300 r·min⁻¹ 往复振荡 2 h。然后取下离心管,于离心机上 4000 r·min⁻¹ 离心 20 min,取上清液经孔径为 0.45 μm 的滤膜或滤纸过滤后,用 Elan DRC-e 型 ICP-MS 测定滤液中 Cu、Zn、Cd 含量^[34]。

土壤重金属形态分级采用修正的 BCR 四步提取法^[35](表 1)。

植株样品用 HNO₃-H₂O₂ 混合酸微波消解^[37]。称取植株样 0.500 0 g,放入消解罐,加入 9 mL 硝酸,缓慢滴入 3 mL 双氧水,用微波消解仪消解。消解完成后,全部转移到玻璃烧杯中,在电热板 160 ℃下赶酸至尽干,然后用 5%硝酸定容至 25 mL,过滤,用 Elan DRC-e 型 ICP-MS 测定滤液中 Cu、Zn、Cd 含量。

1.3 数据分析

试验数据用统计软件 SAS 9.1 进行方差分析和 LSD 多重比较,检验不同处理间的差异显著性,逐步回归法确定作物不同部位重金属浓度与土壤各形态含量之间的关系。用 Microsoft Excel 2010 进行数据的图表处理。

2 结果与分析

2.1 长期不同施肥对土壤 EDTA-可提取态 Cu、Zn、Cd 含量的影响

在黑土、潮土和红壤上,长期施用化肥(NK/NPK)对土壤 EDTA-可提取态 Cu、Zn、Cd 含量没有显著影响(表 2),而化肥配施有机肥(NPKM)土壤 EDTA-可

表 1 土壤重金属形态分级连续提取方法

Table 1 Sequential extraction procedure for heavy metal fractions

步骤 Step	形态 Fraction	提取剂 Extracting agent	试剂用量 Agent volume	操作步骤 Procedure
1	酸提取态	0.1 mol·L ⁻¹ HOAc	20 mL	22 ℃±5 ℃振荡 16 h
2	氧化物结合态	0.5 mol·L ⁻¹ NH ₄ OH·HCl	20 mL	22 ℃±5 ℃振荡 16 h
3	有机结合态	H ₂ O ₂ (pH2~3), 1 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc	25 mL	H ₂ O ₂ , 室温 1 h; 85 ℃±2 ℃水浴 1 h; H ₂ O ₂ , 同样温度至溶液剩余不到 1 mL, 加入 NH ₄ OAc, 22 ℃±5 ℃振荡 16 h
4	残渣态	王水	15 mL	参照 ISO11466 ^[36]

表2 长期不同施肥对土壤 EDTA-可提取态 Cu、Zn、Cd 含量的影响($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 2 Contents of soil EDTA-Cu, Zn, and Cd in different long-term fertilizer treatments($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

处理	黑土			潮土			红壤		
	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	Cd
CK	4.77b	2.19b	0.05b	2.04b	1.43b	0.05b	1.87b	1.90b	0.09b
NK	4.75b	1.57b	0.06b	1.98b	1.56b	0.06ab	1.38b	1.35b	0.01c
NPK	4.57b	1.89b	0.07b	1.90b	1.60b	0.05b	1.58b	2.64b	0.04bc
NPKM	21.88a	39.32a	0.80a	2.45a	3.22a	0.06a	34.77a	45.71a	0.64a

注:同列数字后不同字母表示差异达 5%显著水平。下同。

提取态 Cu、Zn、Cd 含量显著高于施用化肥处理。可见有机肥能显著提高土壤重金属的有效态含量。

2.2 长期不同施肥对土壤 Cu、Zn、Cd 形态的影响

2.2.1 对 Cu、Zn、Cd 各形态含量的影响

长期不同施肥处理对土壤 Cu、Zn、Cd 各形态含量有一定的影响(表 3、表 4、表 5),尤其化肥配施有

机肥比对照和单施化肥显著提高 Cu、Zn、Cd 酸提取态、氧化物结合态、有机结合态含量,但也因土壤种类和重金属种类不同而异。

黑土施用化肥没有增加土壤 Cu、Zn、Cd 总量,但减少了其残渣态含量,提高了 Cu、Zn 氧化物结合态和有机结合态含量。有机无机配合施用在提高土壤 Cu、

表3 黑土长期不同施肥处理 Cu、Zn、Cd 各形态含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 3 Fractions of Cu, Zn, and Cd in black soil(means±standard deviations, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

重金属	处理	酸提取态	氧化物结合态	有机结合态	残渣态	总量
Cu	CK	0.13±0.03b	4.28±0.91c	1.89±0.36b	13.6±1.2a	22.1±0.67b
	NK	0.23±0.02b	5.75±0.48bc	2.91±0.20b	11.5±0.11bc	22.8±0.38b
	NPK	0.27±0.007b	6.39±0.31b	2.41±0.31b	10.8±0.46c	22.2±0.37b
	NPKM	0.92±0.24a	12.7±2.22a	10.8±1.29a	13.4±2.34ab	42.0±1.59a
Zn	CK	0.38±0.11b	7.39±0.97c	3.44±0.47c	35.2±4.26a	51.6±3.10b
	NK	0.6±0.18b	10.5±0.33c	3.76±0.71bc	29.9±1.40a	50.5±1.90b
	NPK	0.95±0.21b	17.7±1.82b	5.45±1.68b	21.4±2.26b	52.0±1.44b
	NPKM	10.7±2.25a	33.3±1.62a	10.4±2.74a	21.2±7.20b	84.1±4.58a
Cd	CK	0.028±0.006b	0.092±0.004b	0.014±0.002b	0.087±0.02a	0.21±0.007b
	NK	0.026±0.001b	0.088±0.011b	0.011±0.000 5b	0.054±0.005b	0.21±0.03b
	NPK	0.038±0.003b	0.110±0.016b	0.015±0.003b	0.046±0.011b	0.22±0.008b
	NPKM	0.32±0.03a	0.88±0.11a	0.041±0.006a	0.074±0.015a	1.23±0.17a

表4 潮土长期不同施肥处理 Cu、Zn、Cd 各形态含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 4 Fractions of Cu, Zn, and Cd in fluvo-aquic soil(means±standard deviations, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

重金属	处理	酸提取态	氧化物结合态	有机结合态	残渣态	总量
Cu	CK	0.13±0.02a	3.23±0.14a	4.46±0.01a	7.11±0.92b	16.1±0.61a
	NK	0.12±0.02a	3.48±0.67a	3.79±0.79a	7.06±1.59b	15.7±0.38a
	NPK	0.15±0.02a	3.76±0.29a	4.25±0.27a	6.50±0.05b	16.4±0.70a
	NPKM	0.12±0.008a	3.36±0.05a	3.79±0.42a	8.88±0.56a	17.4±0.78a
Zn	CK	0.33±0.05b	3.22±0.02b	1.50±0.01c	32.1±1.50a	41.3±2.11ab
	NK	0.23±0.05b	3.26±0.71b	8.63±2.03a	20.9±1.49c	36.4±5.16b
	NPK	0.22±0.02b	4.13±0.89b	5.36±0.94b	26.7±0.01b	40.3±2.01ab
	NPKM	0.92±0.08a	7.41±0.19a	9.61±1.01a	21.7±1.70c	44.0±2.47a
Cd	CK	0.026±0.004b	0.040±0.001c	0.008±0.001b	0.074±0.003a	0.17±0.01a
	NK	0.048±0.004a	0.069±0.01b	0.015±0.002a	0.064±0.007ab	0.18±0.02a
	NPK	0.053±0.009a	0.067±0.003b	0.015±0.002a	0.043±0.006b	0.17±0.008a
	NPKM	0.057±0.003a	0.083±0.004a	0.012±0.001ab	0.060±0.007ab	0.19±0.02a

表 5 红壤长期不同施肥处理 Cu、Zn、Cd 各形态含量(mg·kg⁻¹)Table 5 Fractions of Cu, Zn, and Cd in red soil (means±standard deviations, mg·kg⁻¹)

重金属	处理	酸提取态	氧化物结合态	有机结合态	残渣态	总量
Cu	CK	0.29±0.02c	3.04±0.06b	2.24±0.18b	22.8±0.88a	31.5±0.95b
	NK	0.47±0.09b	2.25±0.15b	2.34±0.77b	21.0±0.65b	29.0±1.63b
	NPK	0.37±0.02bc	2.58±0.15b	1.82±0.77b	21.4±0.15b	29.1±0.89b
	NPKM	0.65±0.11a	30.8±3.84a	13.2±0.82a	21.2±0.56b	73.1±0.58a
Zn	CK	1.75±0.24b	3.52±0.35b	3.23±0.14bc	57.6±1.21a	73.5±2.24b
	NK	2.16±0.20b	1.30±0.13b	1.92±0.01c	50.1±1.90b	62.0±1.45c
	NPK	3.00±0.23a	2.54±0.69b	4.49±0.14b	49.1±1.62b	65.7±2.17bc
	NPKM	2.95±0.50a	24.2±2.81a	30.8±0.92a	44.9±1.76c	114±3.41a
Cd	CK	0.053±0.017bc	0.154±0.003a	0.02±0.017b	0.055±0.004b	0.28±0.02b
	NK	0.025±0.003c	0.055±0.002b	0.008±0.001b	0.082±0.006b	0.17±0.008c
	NPK	0.059±0.004b	0.065±0.010b	0.020±0.012b	0.074±0.013b	0.24±0.02bc
	NPKM	0.31±0.01a	0.16±0.04a	0.27±0.05a	0.19±0.001a	1.04±0.12a

Zn、Cd 全量的同时,也提高了各种形态的含量(表 3)。

潮土单施化肥或配施有机肥均没有显著增加土壤 Cu、Zn、Cd 总量。单施化肥(NK/NPK)显著减少了土壤 Zn、Cd 残渣态含量,提高了 Zn、Cd 氧化物结合态和有机结合态及 Cd 酸提取态含量。有机无机配施增加 Zn、Cd 酸提取态、氧化物结合态、有机结合态含量(表 4)。

红壤施用化肥显著降低土壤 Zn、Cd 总量,降低 Cd 氧化物结合态含量和 Zn 残渣态含量。施用磷肥提高 Zn 酸提取态和有机结合态含量,提高酸提取态 Cd 含量。有机无机配施显著提高了土壤 Cu、Zn、Cd 总量及其酸提取态、氧化物结合态和有机结合态含量(表 5)。

2.2.2 对各形态比例的影响

为消除土壤重金属各形态含量随重金属总量增加而提高的影响,从而更好地表征不同施肥措施对土壤重金属形态的影响,用形态分配系数即重金属某一形态含量占各形态总量的百分数表示处理之间的差异。结果(图 1)表明,施肥尤其长期施用有机肥土壤残渣态重金属比例下降,而酸提取态、氧化物结合态和有机结合态重金属比例上升,但也因土壤种类和重金属种类不同而异。

黑土上施肥提高了土壤 Cu、Zn、Cd 酸提取态和氧化物结合态比例,降低了残渣态比例,有机肥与化肥配合施用更加明显。施用磷肥提高了 Cu、Zn 的酸提取态和氧化物结合态比例,对有机结合态比例的影响不明显。施用有机肥增加了土壤 Cu、Zn 的酸提取态和有机结合态比例,降低了 Cd 的有机结合态比例。

潮土上施肥对重金属形态分布的影响较复杂,不

同重金属有一定差异。施肥对 Cu 的形态分布影响不明显。磷肥降低了 Zn 的有机结合态比例,有机肥提高了 Zn 的酸提取态、氧化物结合态和有机结合态比例,降低了残渣态比例,其中 NPKM 处理残渣态 Zn 比例比 NPK 处理下降了 18.6%。施肥提高了 Cd 酸提取态比例,降低了残渣态比例,而对氧化物结合态和有机结合态比例没有影响。

红壤上不同施肥措施对 Cu、Zn、Cd 的形态比例影响不同。磷肥提高了 Zn 的酸提取态和有机结合态比例,对 Cu 各形态比例影响不明显。有机肥提高了 Cu、Zn 氧化物结合态和有机结合态比例,降低了残渣态比例。其中,NPKM 处理相比 NPK 处理 Cu 氧化物结合态和有机结合态比例分别提高 37%和 13%,Zn 氧化物结合态和有机结合态比例分别提高了 19%和 22%。施肥提高了 Cd 酸提取态和有机结合态比例,降低了 Cd 氧化物结合态比例,有机肥与化肥配施作用更明显。

2.3 土壤 Cu、Zn、Cd 形态与生物有效性

将作物籽粒和秸秆重金属浓度作因变量 Y,土壤重金属酸提取态(Aci)、氧化物结合态(Red)、有机结合态(Org)、残渣态(Res)为自变量 X,通过逐步线性回归分析土壤重金属形态含量与作物籽粒或秸秆重金属浓度之间的关系,其统计显著回归方程见表 6。

黑土上玉米籽粒 Zn 浓度与土壤酸提取态 Zn 呈显著($P<0.001$)正相关关系,而秸秆 Zn 却与土壤残渣态 Zn 呈显著($P<0.01$)正相关。玉米籽粒 Cu、Cd 与其土壤中的形态无关,而秸秆 Cu、Cd 浓度与其土壤酸提取态存在显著($P<0.01$ 、 $P<0.05$)负相关,而且秸秆

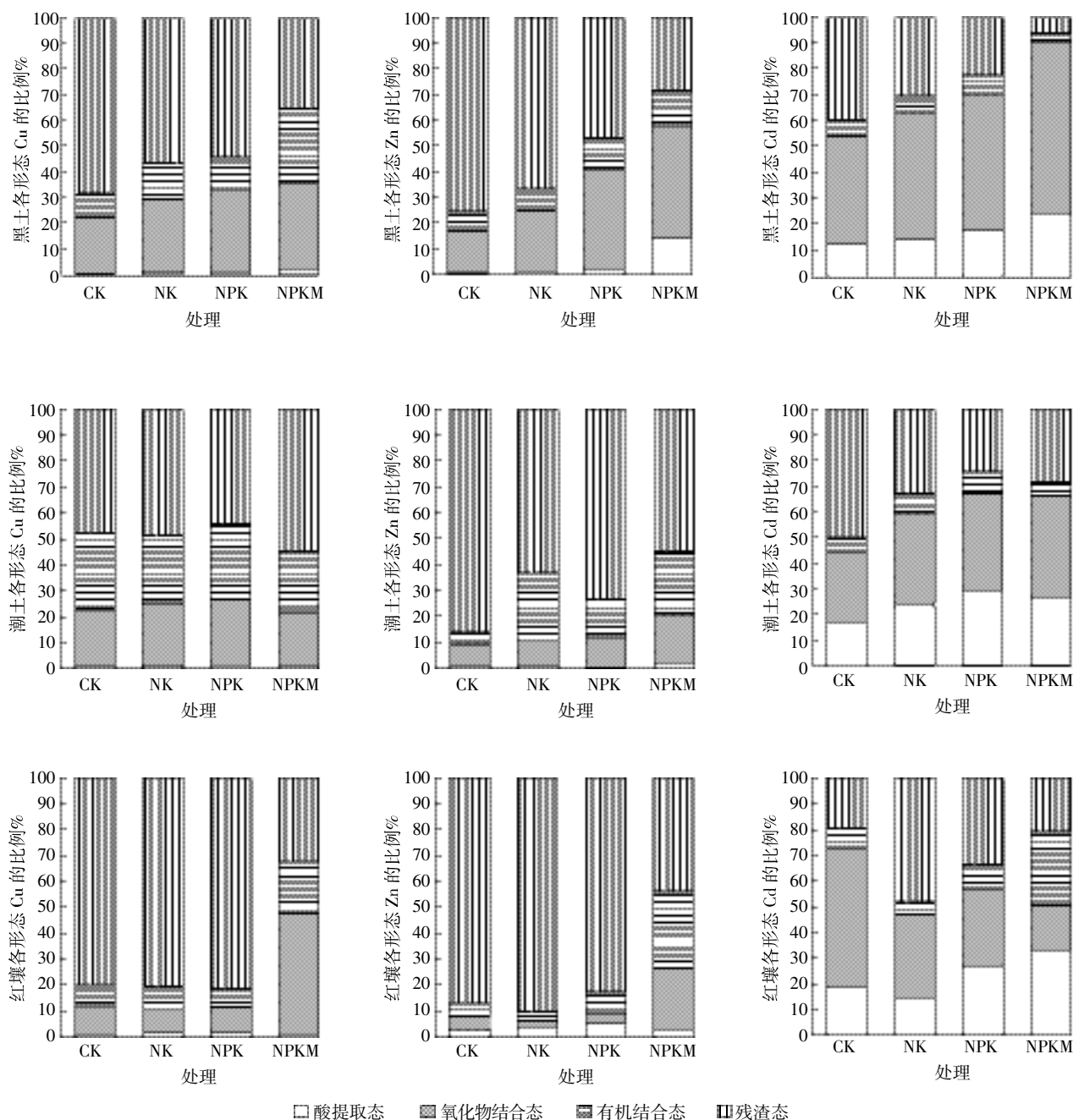


图1 长期肥料试验不同处理土壤 Cu、Zn、Cd 形态分布

Figure 1 Distribution of Cu, Zn, and Cd fractions in different treatments

Cd 还与其氧化物结合态呈正相关。说明黑土上重金属的生物有效态以酸提取态为主。

潮土上玉米和小麦各部位的 Cu 浓度与土壤 Cu 形态均无显著相关关系。玉米籽粒和秸秆 Zn 浓度与氧化物结合态呈显著负相关($P < 0.05$), 而小麦籽粒和秸秆 Zn 浓度除与氧化物结合态 Zn 负相关外, 还分别与残渣态和有机结合态有关。小麦秸秆 Cd 浓度与氧化物结合态 Cd 含量呈显著正相关($P < 0.01$), 而小

麦籽粒、玉米籽粒和玉米秸秆 Cd 含量与其形态无关。可见, 潮土上 Zn、Cd 的生物有效态以氧化物结合态和有机结合态为主。

红壤上除玉米秸秆 Cu 含量与其土壤有机结合态呈显著正相关($P < 0.01$)外, 玉米籽粒、小麦籽粒和小麦秸秆 Cu 浓度与其土壤形态含量无关。玉米籽粒、小麦籽粒和小麦秸秆 Zn 含量与其土壤酸提取态、氧化物结合态和/或有机结合态有关, 但不同部位有

表 6 作物籽粒、秸秆重金属浓度与土壤各形态重金属含量间的逐步回归模拟

Table 6 Stepwise regression between content of heavy metals in crops and different fractions in soils

土壤类型	重金属	作物	回归方程	R^2	F	P
黑土	Cu	玉米秸秆	$Y=4.842-2.777Aci$	0.503	13.2	0.003 0
	Zn	玉米籽粒	$Y=9.193+0.522Aci$	0.751	39.2	<0.000 1
		玉米秸秆	$Y=-11.386+0.703Res$	0.515	13.8	0.002 6
潮土	Cd	玉米秸秆	$Y=0.075-0.826Aci+0.351Red$	0.525	6.6	0.011 5
	Zn	玉米籽粒	$Y=23.046-0.744Red$	0.360	7.3	0.018 0
		玉米秸秆	$Y=15.961-1.12Red$	0.338	6.6	0.023 0
		小麦籽粒	$Y=41.184-2.211Red-0.466Res$	0.731	16.3	0.000 4
		小麦秸秆	$Y=7.566-0.506Red+0.457Org$	0.720	15.4	0.000 5
红壤	Cd	小麦秸秆	$Y=0.017+0.695Red$	0.535	15.0	0.001 9
	Cu	玉米秸秆	$Y=3.098+0.202Org$	0.627	23.5	0.000 3
	Zn	玉米籽粒	$Y=19.98-2.555Aci+0.854Red-0.472Org$	0.675	8.3	0.002 9
		玉米秸秆	$Y=21.795+0.503Org$	0.823	65.2	<0.000 1
		小麦籽粒	$Y=43.399-4.104Aci+0.943Red$	0.842	34.7	<0.000 1
		小麦秸秆	$Y=19.143-5.701Aci+1.074Org$	0.910	65.9	<0.000 1
	Cd	玉米籽粒	$Y=0.002+0.047Red$	0.324	6.7	0.021 5
		玉米秸秆	$Y=0.093+1.739Aci$	0.537	16.2	0.001 2
		小麦籽粒	$Y=0.085+0.473Red$	0.533	16.0	0.001 3
		小麦秸秆	$Y=0.344+0.632Aci$	0.402	9.4	0.008 4

一定差异。玉米和小麦籽粒 Cd 含量与其氧化物结合态呈显著正相关,而玉米和小麦秸秆 Cd 含量与其酸提取态呈显著正相关。因此,在红壤上土壤酸提取态、氧化物结合态和有机物结合态重金属都具有一定的生物有效性。

3 讨论

3.1 重金属 EDTA-可提取态含量影响因素

土壤重金属有效态即可提取态,一般包括水溶态和交换态及部分有机态,主要提取剂有:EDTA、DT-PA、 NH_4Cl 、 $CaCl_2$ 、HCl、 $NaHCO_3$ 等。不同研究者在针对化肥对土壤重金属有效态影响的研究中采用的提取剂不同^[38-42],如王开峰等^[43]采用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 提取法分析测定施化肥 18 年对湖南 7 个稻田试验土壤重金属有效态含量的影响,结果表明施肥与不施肥处理含量差异不显著;Jones 等^[38]采用 DTPA-TEA 提取法分析测定连续施肥 20 多年的土壤 Cu、Zn、Cr、Pb、Ni 有效态含量,结果表明不施肥处理其含量显著低于施化肥处理。本研究采用 EDTA-二钠盐提取法,表明黑土、潮土和红壤上施用化肥没有影响 EDTA-可提取态 Cu、Zn、Cd 含量。这些研究结果的差异受土壤类型、pH、有机质、阳离子交换量等多种因素的影响,还由于不同提取剂的浸提效率不同。因此,有关化肥

对重金属单一提取态的影响有待进一步研究。

三种土壤上 NPKM 处理 Cu、Zn、Cd 有效态含量均显著高于 NPK 处理,说明长期施用有机肥能增加土壤有效态重金属含量,然而不同土壤上其增加幅度不同,黑土和红壤增加幅度远大于潮土,可能与土壤性质及有机肥重金属含量不同有关。有机肥施入土壤,通过分解可产生有机酸、糖类、酚类及含氮、硫的杂环等化合物改变土壤理化性状,从而影响重金属有效态含量。根据本研究分析 Cu、Zn、Cd 有效态含量与土壤理化性状之间的相关关系,结果(表 7)表明,红

表 7 Cu、Zn、Cd 有效态含量与土壤理化性状之间的相关系数

Table 7 Correlation coefficients between available content of Cu,

Zn, and Cd and soil physical and chemical properties

土壤类型	重金属	pH	SOM	速效磷	速效钾
黑土	EDTA-Cu	0.446	0.926**	0.898**	0.812**
	EDTA-Zn	0.468	0.978**	0.967**	0.915**
	EDTA-Cd	0.447	0.976**	0.970**	0.919**
潮土	EDTA-Cu	0.007	0.878**	0.797**	0.708**
	EDTA-Zn	-0.302	0.947**	0.969**	0.842**
	EDTA-Cd	-0.187	0.743**	0.775**	0.781**
红壤	EDTA-Cu	0.699**	0.948**	0.939**	0.880**
	EDTA-Zn	0.685**	0.952**	0.940**	0.890**
	EDTA-Cd	0.680**	0.904**	0.946**	0.808**

注:“*”代表 5%显著性水平;“**”代表 1%显著性水平。下同。

壤上有效态重金属含量与 pH 呈显著正相关,而在黑土和潮土上则相关性不显著。三种土壤有效态 Cu、Zn、Cd 含量均与土壤有机质、速效磷、速效钾呈显著正相关,说明三种土壤中重金属有效态含量均与有机质、速效磷和速效钾含量有关。本文选取的长期定位试验站每年施用的有机肥不固定,即使是同一类有机肥,其来源也不尽相同,且历史样品保存不完整,无法对有机肥重金属含量进行监测,因此本文暂不分析有机肥重金属含量对三种土壤重金属有效态增加幅度的影响。

3.2 土壤重金属总量对 Cu、Zn、Cd 形态含量的影响

土壤重金属的形态分布与其总量有很大关系^[44-45],但是其影响因重金属形态不同而异。本研究通过分析 Cu、Zn、Cd 各形态含量与其总量之间的关系(表 8)发现,黑土上除残渣态 Cu、Zn、Cd,其他形态与土壤总量均呈显著正相关($P<0.01$);潮土上仅残渣态 Cu、氧化物结合态 Zn、酸提取态 Cd 和 Zn 与总量呈显著正相关($P<0.05$);红壤上除残渣态 Cu 和 Zn 与总量呈负相关外,其余形态与总量呈显著正相关($P<0.01$)。

3.3 土壤 pH 和有机质对 Cu、Zn、Cd 形态的影响

土壤 pH 是影响土壤重金属形态转化的一个重要因素^[46-48]。一般来说,随着体系 pH 的降低,土壤中水合氧化物和有机质表面的负电荷减少,对重金属离子吸附力减弱,土壤中重金属活性升高^[49-50]。本研究中 pH 与红壤酸提取态、氧化物结合态、有机结合态 Cu 和 Zn 呈显著正相关($P<0.01$),而与潮土酸提取态、氧化物结合态、有机结合态 Zn 和 Cd 呈显著负相关(表 8)。这可能是因为 pH 较低的情况,随着土壤体系 pH 的升高,重金属生物有效态含量升高;在 pH 较高的情况,重金属生物有效态含量随 pH 的升高而降低^[47,51]。

有机质是土壤最重要的组成部分之一,土壤中有有机质含量的多少不仅决定土壤的营养状况,而且通过与土壤中的重金属元素形成络合物来影响土壤中重金属的形态特征。本研究中,有机肥处理的重金属形态含量及比例发生显著变化(表 3、表 4、表 5、图 1),除黑土残渣态 Cu、Zn、Cd 及潮土 Cu 酸提取态、氧化物结合态和有机结合态,有机质与其他重金属形态均存在显著相关关系(表 8),说明有机质是影响土壤重金属形态的一个重要因素。有机质与各形态既有正相关也有负相关,可能和有机质中腐植酸与胡敏酸比例不同有关,不同性质的有机质对重金属形态转化作用不同,富里酸易与重金属形成溶解度较大的络合物,从而增加重金属可溶态含量,胡敏酸与重金属形成的

表 8 Cu、Zn、Cd 各形态含量与总量、pH 和有机质之间的相关系数

Table 8 Correlation coefficients(r) between Cu, Zn, and Cd fractions and total content, pH, and SOM

土壤	重金属	形态	总量	pH	有机质
黑土	Cu	酸提取态	0.959**	0.272	0.843**
		氧化物结合态	0.889**	0.282	0.940**
		有机结合态	0.891**	0.230	0.606*
		残渣态	0.386	0.713**	0.492
	Zn	酸提取态	0.941**	0.419	0.960**
		氧化物结合态	0.914**	0.176	0.844**
		有机结合态	0.846**	0.152	0.582*
		残渣态	-0.475	0.328	-0.343
	Cd	酸提取态	0.983**	0.425	0.914**
		氧化物结合态	0.947**	0.444	0.965**
		有机结合态	0.954**	0.459	0.888**
		残渣态	0.238	0.765**	0.265
潮土	Cu	酸提取态	0.198	-0.569	0.491
		氧化物结合态	0.144	0.004	-0.142
		有机结合态	0.031	0.089	-0.327
		残渣态	0.570*	0.357	0.549*
	Zn	酸提取态	0.588**	-0.216	0.937**
		氧化物结合态	0.521*	-0.264	0.955**
		有机结合态	0.367	-0.018	0.580*
		残渣态	-0.193	0.178	-0.589*
	Cd	酸提取态	0.514*	-0.116	0.589*
		氧化物结合态	0.490	-0.246	0.778**
		有机结合态	0.044	-0.110	0.148
		残渣态	-0.293	0.447	-0.485
红壤	Cu	酸提取态	0.907**	0.485*	0.880**
		氧化物结合态	0.994**	0.757**	0.962**
		有机结合态	0.997**	0.729**	0.953**
		残渣态	-0.552**	-0.400	-0.626**
	Zn	酸提取态	0.817**	0.443*	0.839**
		氧化物结合态	0.987**	0.769**	0.952**
		有机结合态	0.984**	0.728**	0.963**
		残渣态	-0.674**	-0.298	-0.847**
	Cd	酸提取态	0.992**	0.730**	0.953**
		氧化物结合态	0.818**	0.875**	0.658**
		有机结合态	0.997**	0.730**	0.958**
		残渣态	0.971**	0.613**	0.952**

络合物不易溶于水,难于被植物吸收^[52-55]。

3.4 重金属形态的主要影响因素分析

影响土壤重金属形态分布的因素如重金属总量、EDTA-提取态及土壤理化性质是相互影响与相互制约的,因此采用逐步回归方法探讨影响重金属化学形态分布的主要因素,结果表明重金属形态的主要影响因素因土壤种类和重金属种类不同而异(表 9)。

表 9 重金属化学形态分布影响因素逐步回归方程

Table 9 Stepwise regression equations for heavy metal fractions and influencing factors

线性方程				R^2	F	P	
黑土	Cu	酸提取态	$Y=0.357+0.051\text{EDTA}-0.001\text{pH}-0.048\text{K}$	0.972	125.8	<0.000 1	
		氧化物结合态	$Y=-3.026+0.354\text{SOM}$	0.884	99.9	<0.000 1	
		有机结合态	$Y=-6.091+0.721\text{Total}-0.31\text{SOM}$	0.963	156.1	<0.000 1	
		残渣态	$Y=4.369+1.19\text{pH}$	0.508	13.4	0.003	
	Zn	酸提取态	$Y=-3.335+0.164\text{Total}+0.184\text{EDTA}$	0.975	232.2	<0.000 1	
		氧化物结合态	$Y=-12.874+1.116\text{Total}$	0.836	71.4	<0.000 1	
		有机结合态	$Y=-4.193+0.452\text{Total}-0.014\text{K}$	0.878	43.2	<0.000 1	
	Cd	酸提取态	$Y=-0.046+0.01\text{Total}+0.246\text{EDTA}-0.005\text{SOM}$	0.994	586.7	<0.000 1	
		氧化物结合态	$Y=-0.181+0.01\text{Total}+0.739\text{EDTA}$	0.995	1 082.4	<0.000 1	
		有机结合态	$Y=-0.007+0.001\text{Total}+0.003\text{EDTA}$	0.937	88.5	<0.000 1	
		残渣态	$Y=-0.036+0.015\text{EDTA}$	0.585	18.3	0.001	
	潮土	Cu	酸提取态	$Y=0.122+0.0008\text{P}$	0.453	10.8	0.005 9
残渣态			$Y=2.853+1.263\text{EDTA}$	0.416	9.3	0.009 4	
Zn		酸提取态	$Y=-0.529+0.56\text{EDTA}-0.009\text{P}$	0.968	183.6	<0.000 1	
		氧化物结合态	$Y=3.052-0.722\text{Total}+0.861\text{SOM}$	0.938	91.1	<0.000 1	
		有机结合态	$Y=3.088+0.042\text{K}$	0.539	15.2	0.001 8	
		残渣态	$Y=29.98-0.066\text{K}$	0.575	17.6	0.001	
Cd		酸提取态	$Y=0.000 1+0.04\text{K}$	0.396	9.5	0.011 9	
		氧化物结合态	$Y=0.000 3+0.048\text{K}$	0.657	24.8	0.000 2	
		残渣态	$Y=-0.029-0.000 7\text{P}$	0.394	8.5	0.012 3	
红壤		Cu	酸提取态	$Y=0.16+0.004\text{Total}+0.0007\text{K}$	0.895	89.7	<0.000 1
			氧化物结合态	$Y=-5.338+0.247\text{Total}+0.49\text{EDTA}$	0.996	2 503.9	<0.000 1
			有机结合态	$Y=-6.362+0.291\text{Total}-0.063\text{EDTA}$	0.995	1 944.4	<0.000 1
	残渣态		$Y=25.215-0.226\text{SOM}$	0.392	14.2	0.001 1	
	Zn	酸提取态	$Y=1.323+0.01\text{K}$	0.820	100.0	<0.000 1	
		氧化物结合态	$Y=-3.736+0.283\text{Total} +0.366\text{EDTA}-2.085\text{pH}-0.022\text{K}$	0.992	613.7	<0.000 1	
		有机结合态	$Y=-17.052+0.284\text{Total}+0.074\text{P}$	0.988	839.6	<0.000 1	
		残渣态	$Y=82.866+0.17\text{Total}-1.532\text{SOM}$	0.837	53.8	<0.000 1	
	Cd	酸提取态	$Y=-0.018+0.25\text{Total}+0.116\text{EDTA}$	0.989	916.0	<0.000 1	
		氧化物结合态	$Y=-0.063+0.171\text{Total}+0.027\text{pH}-0.000 6\text{P}$	0.911	68.4	<0.000 1	
		有机结合态	$Y=-0.086+0.277\text{Total}+0.003\text{SOM}$	0.995	1 937.9	<0.000 1	
		残渣态	$Y=0.124+0.309\text{Total}-0.025\text{pH}$	0.968	320.2	<0.000 1	

注:EDTA 代表 EDTA-提取态重金属含量;pH 代表土壤 pH 值;K 代表土壤速效钾含量;SOM 代表土壤有机质含量;Total 代表土壤重金属总量;P 代表土壤速效磷含量。

3.4.1 黑土

总量是影响黑土重金属不同形态含量的主要因素,除 Cu 酸交换态、氧化物结合态和残渣态以及 Cd 残渣态外,黑土上其他重金属各形态均与重金属总量呈显著正相关。EDTA-提取态对重金属各形态的影响因重金属种类不同而异,与土壤 Cd 各形态含量均呈显著正相关,而仅与 Zn 和 Cu 酸提取态存在相关关系,且不是其主要影响因素。pH 和有机质是影响黑土 Cu 形态分布特征的重要因子。

3.4.2 潮土

一些研究表明,K 肥施入土壤后, K^+ 与重金属离子发生交换,从而影响土壤水溶态和交换态重金属含量^[17,56-59],但是不同土壤的结果不同。如 Tu 等^[57]通过室内培养试验发现施用钾肥显著提高土壤(pH4.6)水溶态和可交换态 Cd 含量,而 Chen 等^[58]则发现钾肥可以显著降低土壤(pH6.5)水溶态和可交换态 Cd 含量。本研究中潮土速效钾与 Cd 酸交换态和氧化物结合态呈显著正相关,而与残渣态 Cd 呈显著负相

关,速效钾含量可能是影响潮土 Cd 形态的因素之一,具体有待进一步验证。

3.4.3 红壤

土壤重金属总量是影响红壤不同重金属形态含量的主要因素,除残渣态 Cu 和酸提取态 Zn 外,其余重金属不同形态含量均随重金属总量的增加而升高。有机质是红壤重金属有机结合态和残渣态的主要影响因子,与有机结合态 Cd 呈显著正相关,与残渣态 Cu 和 Zn 呈显著负相关,即土壤有机质含量升高会降低残渣态重金属。这与前文红壤上有机肥处理比对照和化肥处理显著提高有机结合态 Cd 比例的结果是一致的。

4 结论

(1)长期施用化肥对三种土壤中 EDTA-可提取态 Cu、Zn、Cd 含量没有影响;长期施用有机肥能显著提高黑土、潮土、红壤重金属 EDTA-可提取态含量。

(2)黑土上,有机无机配施显著提高土壤 Cu、Zn、Cd 各种形态的含量;潮土上,有机无机配施显著提高酸提取态、氧化物结合态、有机结合态 Zn、Cd 含量;红壤上,有机无机配施显著提高酸提取态、氧化物结合态和有机结合态 Cu、Zn、Cd 含量。

(3)黑土上,长期单施化肥对重金属各形态比例没有影响,而化肥配施有机肥提高了酸提取态、氧化物结合态 Cu、Zn、Cd 的比例,降低了有机结合态 Cd 比例;潮土上,单施化肥或配施有机肥均能提高酸交换态、氧化物结合态和有机结合态 Zn 比例;红壤上,化肥配施有机肥提高了氧化物结合态和有机结合态 Cu 和 Zn 的比例,单施化肥提高酸提取态和残渣态 Cd 比例,配施有机肥提高酸提取态和有机结合态 Cd 比例。

(4)黑土上 Cu、Zn、Cd 的生物有效态以酸提取态为主;潮土上 Zn、Cd 的生物有效态以氧化物结合态和有机结合态为主;红壤上土壤酸提取态、氧化物结合态和有机物结合态重金属都具有一定的生物有效性。

(5)土壤重金属总量和 EDTA-可提取态是黑土重金属形态的主要影响因子;土壤重金属总量、EDTA-可提取态和有机质是红壤重金属形态的主要影响因子。

参考文献:

[1] Xian X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants[J]. *Plant and Soil*, 1989, 113

(2):257-264.

- [2] Sauerbeck D R, Hein A. The nickel uptake from different soils and its prediction by chemical extractions[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 57(1):861-871.
- [3] Tu C. A study on copper forms and their toxicity to rice in purple soils[J]. *Journal of Southwest Agricultural University*, 1992, 14:152-157.
- [4] Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 337(1):175-182.
- [5] Cornu S, Clozel B L. Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels[J]. *Analyse critique. Etude et gestion des sols*, 2000, 7(3):179-189.
- [6] Illera V, Walter I, Souza P, et al. Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 255(1):29-44.
- [7] Tüzün M. Determination of trace metals in the River Yesilirmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure[J]. *Microchemical Journal*, 2003, 74(1):105-110.
- [8] Tokahoglu S, Kartal S. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri(Turkey)[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(16):2797-2805.
- [9] Kartal S, Aydin Z, Tokahoglu S. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 132(1):80-89.
- [10] Tandy S, Healey J R, Nason M A, et al. Heavy metal fractionation during the co-composting of biosolids, deinking paper fibre and green waste[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(18):4220-4226.
- [11] Sims J L, Patrick W H. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, 42(2):258-262.
- [12] Iyengar S S, Martens D C, Miller W P. Distribution and plant availability of soil zinc fractions[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1981, 45(4):735-739.
- [13] Sims J T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1986, 50(2):367-373.
- [14] Singh J P, Karwasra S P S, Singh M. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India[J]. *Soil Science*, 1988, 146(5):359-366.
- [15] Tu C. Distribution and transformation of native and added Ni fractions in purple soils from Sichuan Province[J]. *Pedosphere*, 1996, 6(2):183-192.
- [16] Hernández T, Moreno J I, Costa F. Influence of sewage sludge application on crop yields and heavy metal availability[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1991, 37(2):201-210.
- [17] Mandal B, Pattanayak P S, Samanta A, et al. Effect of potassium application on the transformation of zinc fractions in soil and on the zinc nutrition of wetland rice[J]. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bo-*

- denkunde, 1996, 159(5):413-417.
- [18] Lee T M, Lai H Y, Chen Z S. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(10):1459-1471.
- [19] Chen S U, Sun T, Sun L, et al. Influences of phosphate nutritional level on the phytoavailability and speciation distribution of cadmium and lead in soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(6):1247-1253.
- [20] Liu L, Chen H, Cai P, et al. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2):563-567.
- [21] Canet R, Pomares F, Tarazona F, et al. Sequential fractionation and plant availability of heavy metals as affected by sewage sludge applications to soil[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 1998, 29(5-6):697-716.
- [22] Düring R A, Hoß T, Gäth S. Sorption and bioavailability of heavy metals in long-term differently tilled soils amended with organic wastes[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 313(1):227-234.
- [23] Jalali M, Khanlari Z V. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran[J]. *Geoderma*, 2008, 143(1):26-40.
- [24] Cui H, Zhou J, Zhao Q, et al. Fractions of Cu, Cd, and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro- and nanohydroxyapatite[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013:1-11.
- [25] 曾清如, 周细红, 杨仁斌. 不同来源重金属在土壤中的形态分布差异[J]. 农村生态环境, 1994, 10(3):48-51.
- ZENG Qing-ru, ZHOU Xi-hong, YANG Ren-bin. Fractionation of Pb, Zn and Cd in three polluted soils and their residues in soybean[J]. *Rural Eco-Environment*, 1994, 10(3):48-51.
- [26] Eriksson J E. Effects of nitrogen-containing fertilizers on solubility and plant uptake of cadmium[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1990, 49(3-4):355-368.
- [27] Willaert G, Verloo M. Effects of various nitrogen fertilizers on the chemical and biological activity of major and trace elements in a cadmium contaminated soil[J]. *Pedologie*, 1992, 42(1):83-91.
- [28] 张敬锁, 李花粉, 张福锁, 等. 不同形态氮素对水稻体内镉形态的影响[J]. 中国农业大学学报, 1998, 3(5):90-94.
- ZHANG Jing-suo, LI Hua-fen, ZHANG Fu-suo, et al. Influence of the form of nitrogen on the chemical forms of cadmium in rice[J]. *Journal of China Agricultural University*, 1998, 3(5):90-94.
- [29] 张晓岭. NPK 肥料对土壤中 Cd, Pb 形态变化及吸附解吸的影响[D]. 武汉:华中农业大学, 2003.
- ZHANG Xiao-ling. Effect of NPK fertilizer on changes of conformation of Cd, Pb and sorption-desorption of Cd, Pb[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2003.
- [30] 杨 锚. 不同氮钾肥对铅镉污染土壤铅镉有效性的影响[D]. 武汉:华中农业大学, 2004.
- YANG Mao. Effect of several nitrogenous and potassium fertilizers on availabilities of plumbum and cadmium in plumbum and cadmium polluted soil[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2004.
- [31] 赵 晶, 冯文强, 秦鱼生, 等. 不同磷、钾肥对小麦产量及吸收镉的影响[J]. 西南农业学报, 2009, 22(3):690-696.
- ZHAO Jing, FENG Wen-qiang, QIN Yu-sheng, et al. Effects of different phosphorus, potassium fertilizers on yield and cadmium uptake by wheat[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2009, 22(3):690-696.
- [32] 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(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(5):953-961.
- [33] 王 美, 李书田, 马义兵, 等. 长期不同施肥措施对土壤和作物重金属累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(1):63-74.
- WANG Mei, LI Shu-tian, MA Yi-bing, et al. Effect of long-term fertilization on heavy metal accumulation in soils and crops[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(1):63-74.
- [34] Smith C J, Hopmans P, Cook F J. Accumulation of Cr, Pb, Cu, Ni, Zn and Cd in soil following irrigation with treated urban effluent in Australia[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 94(3):317-323.
- [35] Rauret G, Rubio R, Lopez-Sanchez J F. Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1989, 36(2):69-83.
- [36] ISO. DIN 11466 Soil quality—extraction of trace elements soluble in aqua regia[S]. International Organization for Standardization, 1997.
- [37] U. S. Environmental Protection Agency. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices[S]. Washington D C: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996.
- [38] Jones C A, Jacobsen J, Lorbeer S. Metal concentrations in three Montana soils following 20 years of fertilization and cropping[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2002, 33(9-10):1401-1414.
- [39] Franklin R E, Duis L, Brown R, et al. Trace element content of selected fertilizers and micronutrient source materials[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2005, 36(11-12):1591-1609.
- [40] 李双异, 刘 赫, 汪景宽. 长期定位施肥对棕壤重金属全量及其有效性影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(6):1125-1129.
- LI Shuang-Yi, LIU He, WANG Jing-kuan. Effects of long-term located fertilization on heavy metals and their availability in brown earth[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(6):1125-1129.
- [41] Ajayi S O, Odesanya B O, Awioroko A O, et al. Effects of long term fertilizer use on trace metal levels of soils in a farm settlement[J]. *Journal of Agricultural Research and Development*, 2012, 2(2):44-51.
- [42] 刘 景, 吕家珑, 徐明岗, 等. 长期不同施肥对红壤 Cu 和 Cd 含量及活化率的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3):914-919.
- LIU Jing, LÜ Jia-long, XU Ming-gang, et al. Effect of long-term fertilization on content and activity index of Cu and Cd in red soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(3):914-919.
- [43] 王开峰, 彭 娜, 王凯荣, 等. 长期施用有机肥对稻田土壤重金属含量及其有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2008, 22(1):105-108.
- WANG Kai-feng, PENG Na, WANG Kai-rong, et al. Effects of long-term manure fertilization on heavy metal content and its availability in paddy soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2008, 22(1):

- 105-108.
- [44] Davies B E. Inter-relationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soils by radish (*Raphanus sativus* L.) [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1992, 63 (3-4): 331-342.
- [45] Sauvé S, McBride M B, Hendershot W H. Speciation of lead in contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 1997, 98(2): 149-155.
- [46] Bruemmer G W, Gerth J, Tiller K G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite: I. Adsorption and diffusion of metals [J]. *Journal of Soil Science*, 1988, 39(1): 37-52.
- [47] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH对镉在土水系统中的迁移和形态的影响 [J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 81-86.
- LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil-water system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(1): 81-86.
- [48] 郭朝晖, 黄昌勇, 廖柏寒. 模拟酸雨对污染土壤中 Cd, Cu 和 Zn 释放及其形态转化的影响 [J]. 应用生态学报, 2003, 14(9): 1547-1550.
- GUO Zhao-hui, HUANG Chang-yong, LIAO Bai-han. Effects of simulated acid rains on Cd, Cu and Zn release and their form transformation in polluted soils [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(9): 1547-1550.
- [49] 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.
- WANG Yang, LIU Jing-shuang, WANG Jin-da, et al. Effects of pH on the fraction transformations of Cd in phaeozem soil at the condition of freeze/thaw cycles [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 574-578.
- [50] 张辉. 土壤环境学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 186-187.
- ZHANG Hui. Soil environment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 186-187.
- [51] 王果, 李建超, 杨佩玉, 等. 有机物料影响下土壤溶液中镉形态及其有效性研究 [J]. 环境科学学报, 2000, 20(5): 621-626.
- WANG Guo, LI Jian-chao, YANG Pei-yu, et al. Study on the species in soil solutions and the availability of cadmium as affected by organic materials [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(5): 621-626.
- [52] 蒋廷惠, 胡霁堂, 秦怀英. 土壤中锌的形态分布及其影响因素 [J]. 土壤学报, 1993, 30(3): 260-266.
- JIANG Ting-hui, HU Ai-tang, QIN Huai-ying. Distribution of zinc fractions in soils in relation to soil properties [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1993, 30(3): 260-266.
- [53] Wu L H, Luo Y M, Christie P, et al. Effect of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of heavy metal polluted soil [J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 819-822.
- [54] Palma L D, Mecozzi R. Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147: 768-775.
- [55] Liu L, Chen H, Cai P, et al. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 163: 563-567.
- [56] 依纯真, 付桂平, 张福锁. 施用钾肥 (KCl) 的土壤对作物吸收累积镉的影响 [J]. 中国农业大学学报, 1996, 1(3): 65-70.
- YI Chun-zhen, FU Gui-ping, ZHANG Fu-suo. Effects of potash fertilizer on uptake and accumulation of cadmium by crops [J]. *Journal of China Agricultural University*, 1996, 1(3): 65-70.
- [57] Tu C, Zheng C R, Chen H M. Effect of applying chemical fertilizers on forms of lead and cadmium in red soil [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1): 133-138.
- [58] Chen S, Sun L, Sun T, et al. Interaction between cadmium, lead and potassium fertilizer (K_2SO_4) in a soil-plant system [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, 29(5): 435-446.
- [59] 胡文. 土壤-植物系统中重金属的生物有效性及其影响因素的研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2008.
- HU Wen. Heavy metal bio-availability and its affecting factors in soil-plant system [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2008.