

石含之, 吴志超, 王旭, 等. 土壤外源镉老化过程中形态变化及影响因素[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(6): 1360-1367.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2019.06.013

土壤外源镉老化过程中形态变化及影响因素

石含之^{1,2}, 吴志超^{1,2}, 王旭^{1,2}, 杜瑞英^{1,2}

(1. 广东省农业科学院农产品公共监测中心, 广东 广州 510640; 2. 农业农村部农产品质量安全检测与评价重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 为研究土壤组分相互作用及老化时间对外源镉(Cd)化学形态的影响, 向红壤、褐土及黑土中添加秸秆或秸秆+细菌后施入外源Cd, 土壤培养360 d, 每120 d取样1次, 测定土壤中Cd化学形态及不同类型有机碳和铁氧化物含量, 利用多元线性逐步回归方法分析影响土壤中Cd老化的因素。结果显示: 3种土壤中离子交换态Cd含量均最高, 红壤和黑土中离子交换态Cd含量超过总Cd含量的50%; 秸秆、秸秆+细菌添加处理降低了褐土中碳酸盐结合态Cd含量, 提高了3种土壤中腐殖酸结合态Cd含量; 3种土壤中残渣态Cd含量随时间延长逐渐增加, 秸秆、秸秆+细菌添加处理促进红壤及黑土中Cd老化的效果更显著。红壤中促进Cd老化的因素为腐殖酸和络合铁, 游离铁可促进褐土中Cd的固定, 黑土中腐殖酸和非晶型铁对Cd老化起促进作用。

关键词: 外源镉; 秸秆; 细菌; 老化

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2019)06-1360-08

Changes of chemical forms and influencing factors of soil exogenous cadmium during the aging process

SHI Han-zhi^{1,2}, WU Zhi-chao^{1,2}, WANG Xu^{1,2}, DU Rui-ying^{1,2}

(1. Public Monitoring Center for Agro-product, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Agro-product Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To investigate the effect of soil components interactions and aging on the chemical forms of exogenous cadmium (Cd), Cd solution was introduced to soils (red soil, cinnamon soil and black soil) after rice straw or rice straw + bacteria interacted with soil components. The soil incubation experiment was kept for 360 d, and soil samples were collected every 120 d. Sequential extraction procedures were used to obtain Cd forms, and the contents of organic carbon and iron oxides were determined. Soil factors controlling Cd forms were calculated by stepwise regression analysis. The results showed that the content of exchangeable Cd was highest in the three soils. The proportions of exchangeable Cd were exceeded 50% in red and black soil. The addition of rice straw and rice straw + bacteria reduced the content of carbonate bound Cd in cinnamon soil, and increased the content of humic-substance bound Cd in all the three soils. The contents of residual Cd in all the soils were increased with time. Rice straw and rice straw + bacteria had better aging effect on Cd in red and cinnamon soils. Humic acid and complex iron oxides are the factors that promote Cd aging in red soil. Free iron oxides can accelerate the fixation of Cd in cinnamon soil. Humic acid and amorphous iron oxides are the factors promoting Cd aging in black soil.

收稿日期: 2019-04-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800704); 国家青年科学基金项目(4180071811); 广东省自然科学基金项目(2016A030310323); 广东省农业科学院院长基金项目(201728); 广东省农业科学院农产品公共监测中心博士启动项目(ZXRC-201903)

作者简介: 石含之(1989-), 女, 河南安阳人, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为土壤重金属污染修复。(E-mail) 692874887@qq.com

通讯作者: 杜瑞英, (E-mail) duruiying@163.com

The addition of rice straw and rice straw + bacteria reduced the content of carbonate bound Cd in cinnamon soil, and increased the content of humic-substance bound Cd in all the three soils. The contents of residual Cd in all the soils were increased with time. Rice straw and rice straw + bacteria had better aging effect on Cd in red and cinnamon soils. Humic acid and complex iron oxides are the factors that promote Cd aging in red soil. Free iron oxides can accelerate the fixation of Cd in cinnamon soil. Humic acid and amorphous iron oxides are the factors promoting Cd aging in black soil.

Key words: exogenous cadmium; rice straw; bac-

teria; aging

2014 年的《全国污染土壤状况调查公报》显示,中国农田重金属污染严重,点位超标率高达 16.1%,其中镉(Cd)污染居中国土壤重金属污染之首,其点位超标率高达 7.0%^[1]。土壤中镉含量超标一方面会引起农作物减产及影响土壤肥力,另一方面通过农产品食物链进入人体从而对人类健康产生危害。近年来,农田 Cd 污染问题已引起广泛关注^[2-6]。

中国每年农业废弃物产量为 1.75×10^9 t,其中农作物秸秆产量为 9.93×10^8 t,占农业废弃物总量的 56.82%^[7]。秸秆还田既可以提高耕地质量,增加土壤肥力,又因秸秆的孔性结构以及表面的羧基、羟基等官能团可以吸附重金属从而降低土壤中 Cd 的有效性^[8]。同时,秸秆价格低廉,施用方式简单,在农田重金属污染修复中有很大的应用前景。微生物因其比表面大,具有羧基、羟基等官能团,可固定 Cd。且微生物修复具有成本低、二次污染少等优点^[9]。由于秸秆和微生物在农田重金属污染修复中具有上述优越性,土壤原位施加秸秆和微生物是农田重金属污染修复的较常见的方式。

土壤是由有机物、矿物和微生物等固相组分组成的复杂体系,这些固相组分数量的变化会影响 Cd 的化学形态^[10]。当秸秆或微生物加入土壤后,必然

会影响土壤组分含量及土壤性质的改变,从而影响 Cd 的化学形态。此外,老化过程会影响 Cd 的化学形态,这是因为当外源重金属进入土壤后,其可浸提性、生物有效性及移动性等会随着时间的推移而逐渐降低^[11-13]。这就表明已存在于农田的 Cd 与人为添加的 Cd 的毒性会存在较大差异。但长期以来,土壤质量标准都是建立在新添加的重金属生态毒理实验条件下的,高估了其生态风险^[14-16]。

以往研究大多关注的是土壤中单一组分短时期内与 Cd 的相互作用,而土壤多组分与重金属的相互作用及长时间范围内重金属的老化行为的研究较少。因此,本研究选择 3 种性质差异较大的土壤,设计添加外源 Cd、秸秆及细菌的土壤培养试验,研究在 360 d 内,土壤多组分互作下外源 Cd 的化学形态变化及影响因素,为不同类型土壤中 Cd 污染风险评估及修复提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为湖南长沙红壤、河南郑州褐土及黑龙江海伦黑土。3 种土壤均采自土壤表层 0~20 cm,除去植物根系和石块等,在通风干燥处阴干。土壤基本性质见表 1。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of soil

土壤	总有机质 (g/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)	pH	游离铁 (g/kg)	非晶型铁 (g/kg)	络合铁 (g/kg)	总 Cd (mg/kg)
红壤	6.70±0.58	6.80±0.16	5.97±0.01	21.86±0.08	2.35±0.02	0.13±0.01	0.02
褐土	8.44±0.38	8.74±0.03	7.43±0.02	10.63±0.05	0.99±0.01	0.10±0	0.01
黑土	55.16±2.66	34.99±0.07	5.79±0	10.55±0.02	5.06±0.03	0.55±0.02	未检出

1.2 土壤培养试验

秸秆磨成小于 2 mm 的粉末,秸秆粉末中未检出 Cd。试验细菌是土壤中常见的恶臭假单胞菌,经改造后将其表面展示猴金属硫蛋白,使细菌对 Cd 有较强的抗性 & 吸附能力^[17]。细菌采用牛肉膏蛋白胨培养基扩大培养,离心收集。

将 1 kg 过 10 目筛的土壤置于陶瓷盆钵中。设置以下处理:①对照,土壤中加入硝酸镉溶液;②秸秆处理,将秸秆粉末与土壤充分混合后加入硝酸镉

溶液;③秸秆+细菌处理,将秸秆粉末及细菌悬液与土壤混合均匀后加入硝酸镉溶液。Cd 添加量为 4 mg/kg,秸秆粉末添加量为 50 g/kg,细菌添加量为 1×10^6 CFU/kg。调节土壤含水量为田间最大持水量的 60%,将所有土壤样品置于温室培养 12 个月,每 4 个月取样 1 次。

1.3 土壤基本理化性质的测定

按照土水质量比 1.0:2.5 测定土壤 pH 值。重铬酸钾质量法-外加热法测定土壤有机质含量^[18]。

土壤中可溶性有机物用超纯水按照质量比 1:10 的比例提取,总碳-总氮分析仪测定可溶性有机物中有有机碳、氮的含量^[19]。土壤中腐殖酸含量采用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液提取后,重铬酸钾外加热法测定其中的有机碳含量^[13]。土壤中各类型铁氧化物的提取^[20];DCB 法提取土壤中游离铁,草酸铵法提取土壤中非晶型铁,焦磷酸钠法提取土壤中络合铁。晶型铁含量为游离铁和非晶型铁含量的差值。

1.4 土壤镉形态分析

采用改进后的 Tessier 七级连续提取法^[13],将土壤中镉分为水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态及残渣态。离子交换态 Cd 及碳酸盐结合态 Cd 含量采用原子吸收法测定,其余形态 Cd 含量用石墨炉法测定。每个样品测定重复 3 次。

1.5 数据处理

采用双尾检验进行处理间差异显著性分析 (Duncan's 检验)。将每种土壤中的土壤性质与各级镉形态进行多元线性逐步回归分析。数据处理软件为 SPSS 17.0。

2 结果与分析

2.1 外源镉在土壤中的化学形态

在 3 种土壤中,Cd 主要以离子交换态及碳酸盐结合态形式存在,加入秸秆或秸秆+细菌后并没有显著改变镉在土壤组分上的分布(图 1~图 3)。在红壤、褐土及黑土中这 2 种镉形态分别占总镉含量的 76.4%~83.1%、74.7%~85.2% 和 74.7%~85.9%。

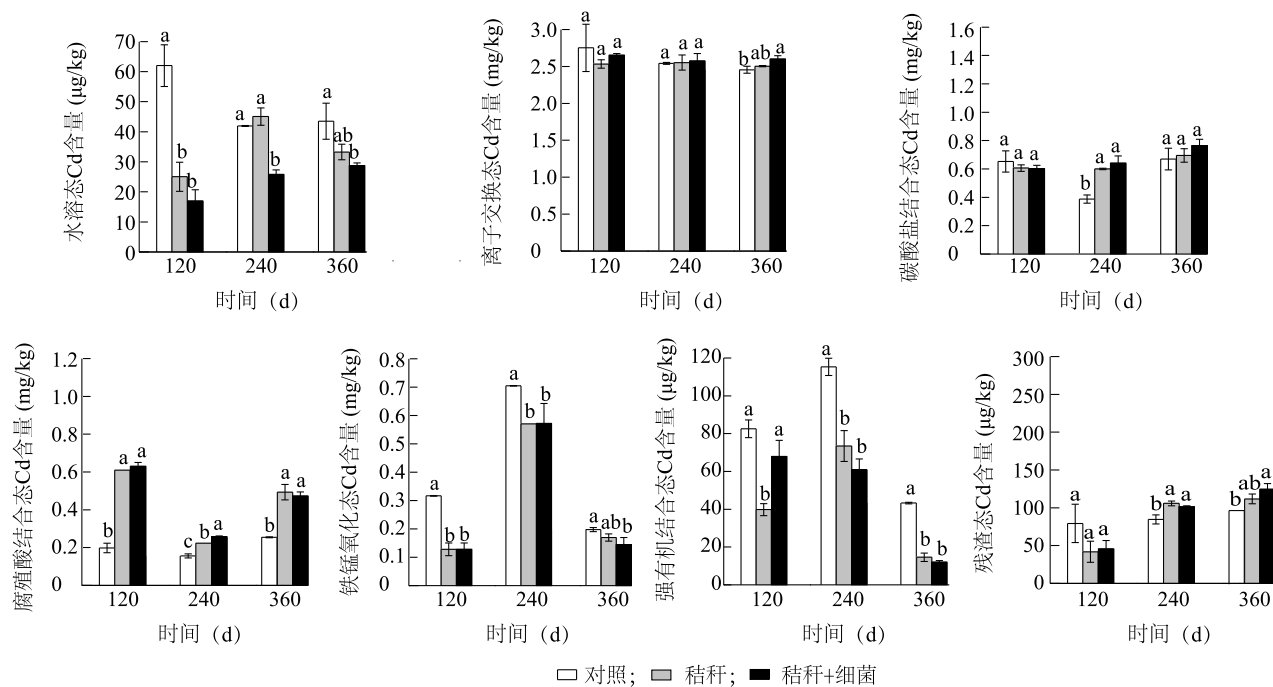


图 1 不同处理及时间段红壤中 Cd 化学形态

Fig.1 Chemical forms of Cd in red soil under different treatments

水溶态 Cd 在红壤中含量最高,黑土中含量最低。秸秆、秸秆+细菌添加处理显著降低培养 4 个月的红壤水溶态 Cd 含量 148.1%~266.0%,显著提高培养 120 d 及 360 d 的褐土水溶态 Cd 含量 70.5%~143.2%。培养 240 d 和 360 d 的黑土水溶态 Cd 含量较对照显著提高 47.3%~132.2%。在红壤培养的 360 d 内,发现秸秆+细菌处理降低水溶态

Cd 含量的效果优于秸秆处理。

离子交换态 Cd 含量在黑土中最高,褐土中最低。秸秆、秸秆+细菌处理对 3 种土壤中离子交换态 Cd 含量并没有显著影响,仅在黑土培养 360 d 后离子交换态 Cd 含量较对照显著下降 17.6%~24.6%。随时间变化,3 种土壤中离子交换态 Cd 含量变化不大。在整个培养期间,秸秆+细菌处理的

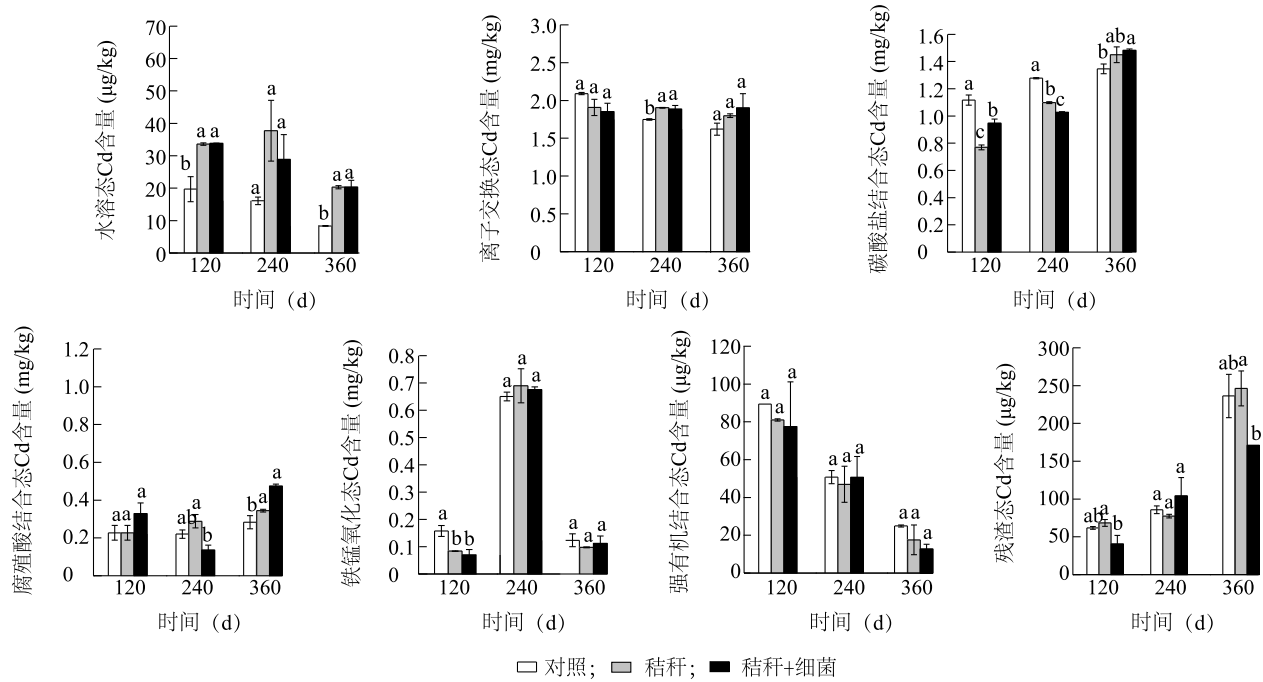


图2 不同处理及时间段褐土中Cd化学形态

Fig.2 Chemical forms of Cd in cinnamon soil under different treatments

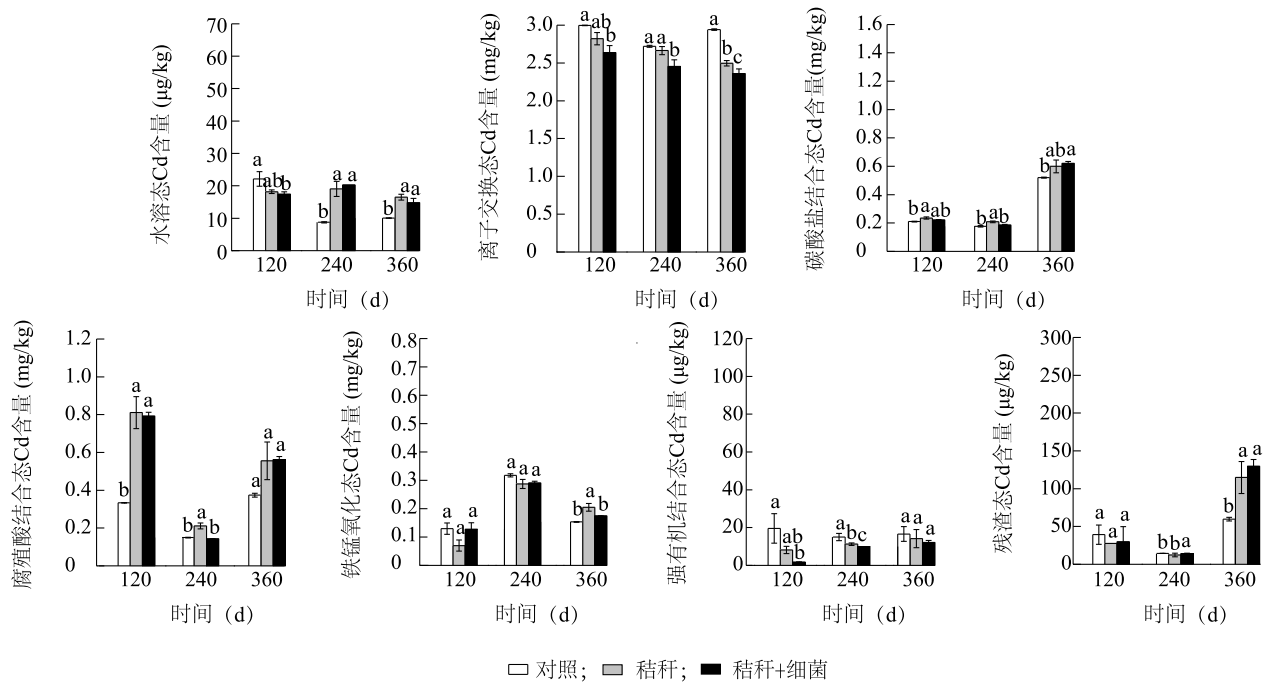


图3 不同处理及时间段黑土中Cd化学形态

Fig.3 Chemical forms of Cd in black soil under different treatments

黑土离子交换态Cd含量下降幅度显著高于秸秆处理。

碳酸盐结合态Cd的含量受土壤pH及碳酸盐含量的影响。碳酸盐结合态Cd含量在褐土中最

高,黑土中最低,与土壤pH的高低相一致。秸秆、秸秆+细菌处理显著降低培养0~240 d的褐土碳酸盐结合态Cd含量9.6%~31.2%。

腐殖酸结合态Cd含量在黑土中最高。秸秆、

秸秆+细菌添加处理显著提高 3 种土壤中腐殖酸结合态 Cd 含量,在红壤、褐土和黑土中提高的幅度分别为 37.5%~215.0%、21.4%~67.9%和 48.6%~145.0%。在 3 种土壤中,腐殖酸结合态 Cd 含量在培养第 240 d 时下降,第 360 d 时增加。

铁锰氧化态 Cd 含量在红壤中最高。秸秆、秸秆+细菌处理显著降低培养 0~240 d 的红壤铁锰氧化态 Cd 含量 18.6%~59.4%及培养 120 d 的褐土铁锰氧化态 Cd 含量 50.0%~56.2%。在 3 种土壤的不同处理中,铁锰氧化态 Cd 含量在培养 240 d 时升高,360 d 时下降。

强有机结合态 Cd 含量在褐土中最高。秸秆、秸秆+细菌处理降低培养 240 d 及 360 d 的红壤强有机结合态 Cd 含量 41.7%~72.3%及培养 240 d 的黑土强有机结合态 Cd 含量 25.2%~93.3%。

培养 8 个月的红壤中残渣态 Cd 含量最高,培养 360 d 的褐土中残渣态 Cd 含量最高。秸秆、秸秆+细菌处理显著提高培养 240 d 和 360 d 的红壤残渣态 Cd 含量 16.0%~29.2%及培养 360 d 的黑土残渣

态 Cd 含量 92.4%~117.1%。3 种土壤不同处理中残渣态 Cd 含量随时间逐渐增加。

2.2 影响土壤中源Cd形态的因素

将土壤性质与每种土壤 Cd 形态进行多元线性回归分析。结果(表 2)表明,红壤中影响水溶态 Cd 含量最重要的因素是土壤总有机碳。影响碳酸盐结合态 Cd 含量的因素为腐殖酸。腐殖酸结合态 Cd 含量的首要影响因素为可溶性有机碳,其次为络合铁、晶型铁及 pH。可溶性有机氮是影响强有机结合态 Cd 含量的最重要因素,其次是土壤总有机氮和腐殖酸。络合铁和游离铁是影响残渣态 Cd 含量的主要因素,可解释残渣态 Cd 变异的 74%。影响红壤中前六级 Cd 形态的主要因素为土壤中各类型有机碳,其中土壤固相有机碳(腐殖酸)的含量与碳酸盐结合态 Cd 含量及强有机结合态 Cd 含量呈显著正相关关系,说明腐殖酸增加可以提高红壤碳酸盐结合态 Cd 和强有机结合态 Cd 含量,铁氧化物中络合铁对于固定 Cd 起重要作用。

表 2 红壤中影响 Cd 形态的因素

Table 2 Factors controlling Cd forms in red soil

Cd 化学形态	R^2	F 值	影响因素	回归方程偏相关系数
水溶态	0.75	13.72 ***	土壤总有机碳	-6.02 ***
离子交换态				
碳酸盐结合态	0.31	7.33 *	腐殖酸	2.71 *
腐殖酸结合态	0.91	31.74 ***	可溶性有机碳	9.25 ***
			络合铁	4.36 **
			晶型铁	-2.99 *
			pH	-2.66 *
铁锰氧化态				
强有机结合态	0.88	35.16 ***	可溶性有机氮	-9.64 ***
			土壤总有机碳	-8.46 ***
			腐殖酸	6.91 ***
			络合铁	6.35 ***
残渣态	0.74	21.39 ***	游离铁	-3.40 **

*、** 和 *** 分别表示达到 0.05、0.01 和 0.001 显著水平。

褐土中影响水溶态 Cd 含量的首要因素为可溶性有机碳,其次是 pH(表 3)。离子交换态 Cd 含量主要受游离铁影响。可溶性有机氮、碳可以解释碳酸盐结合态 Cd 含量 92% 的变异。腐殖酸结合态 Cd 含量受络合铁影响。晶型铁、游离铁及腐殖酸可解释强有机结合态 Cd 含量 85% 的变异。

残渣态 Cd 含量主要受可溶性有机氮含量影响,其次是受非晶型铁和可溶性有机碳影响。铁氧化物中的游离铁可以促进褐土中 Cd 的固定,一方面与离子交换态 Cd 含量呈负相关关系($P < 0.05$),另一方面与强有机结合态 Cd 含量呈极显著正相关关系($P < 0.001$)。

表 3 褐土中影响 Cd 形态的因素

Table 3 Factors controlling Cd forms in cinnamon soil

Cd 化学形态	R^2	F 值	影响因素	回归方程偏相关系数
水溶态	0.81	31.90 ***	可溶性有机碳	7.80 ***
			pH	2.68 *
离子交换态	0.25	5.45 *	游离铁	-2.34 *
碳酸盐结合态	0.92	86.12 ***	可溶性有机氮	9.95 ***
			可溶性有机碳	-3.91 **
腐殖酸结合态	0.34	8.24 *	络合铁	-2.87 *
铁锰氧化态				
强有机结合态	0.85	27.31 ***	晶型铁	-6.72 ***
			游离铁	5.38 ***
			腐殖酸	4.04 **
残渣态	0.97	67.79 ***	可溶性有机氮	11.79 ***
			非晶型铁	9.00 ***
			可溶性有机碳	7.47 ***

*、** 和 *** 分别表示达到 0.05、0.01 和 0.001 显著水平。

黑土中水溶态 Cd 含量主要受可溶性有机碳含量影响(表 4)。腐殖酸是影响离子交换态 Cd 含量的首要因素,其次为 pH、游离铁和可溶性有机碳。可溶性有机氮和 pH 可解释碳酸盐结合态 Cd 含量 96% 的变异。可溶性有机碳和非晶型铁可解释腐殖酸结合态 Cd 含量变异的 82%。pH 是影响铁锰氧化态 Cd

含量的首要因素,其次是可溶性有机氮。非晶型铁是影响强有机结合态 Cd 含量的最重要的土壤因素。可溶性有机氮和 pH 可以解释残渣态 Cd 含量变异的 89%。黑土中非晶型铁与腐殖酸结合态 Cd 及强有机结合态 Cd 含量均呈极显著正相关关系,说明非晶型铁可以促进黑土中外源 Cd 的老化。

表 4 黑土中影响 Cd 形态的因素

Table 4 Factors controlling Cd forms in black soil

黑土 Cd 化学形态	R^2	F 值	影响因素	回归方程偏相关系数
水溶态	0.31	7.14 *	可溶性有机碳	2.67 *
离子交换态	0.93	44.71 ***	腐殖酸	-5.54 ***
			pH	3.43 **
			游离铁	3.82 **
			可溶性有机碳	2.20 *
碳酸盐结合态	0.96	180.79 ***	可溶性有机氮	15.90 ***
			pH	4.20 **
腐殖酸结合态	0.82	33.64 ***	可溶性有机碳	15.90 ***
			非晶型铁	4.20 **
铁锰氧化态	0.77	24.85 ***	pH	-7.04 ***
			可溶性有机氮	-4.80 ***
强有机结合态	0.66	30.93 ***	非晶型铁	5.56 ***
残渣态	0.89	59.98 ***	可溶性有机氮	10.03 ***
			pH	4.17 **

*、** 和 *** 分别表示达到 0.05、0.01 和 0.001 显著水平。

3 讨论

红壤、褐土及黑土 3 种土壤性质存在较大差异,因此对照中不同化学形态 Cd 在土壤中的分布不同。土壤中水溶态和离子交换态 Cd 移动性高,可被植物直接吸收利用^[21-22]。红壤和黑土均为酸性土壤,但黑土的有机碳、阳离子交换量较高,因此黑土中水溶态 Cd 含量较红壤低。褐土 pH 在 3 种土壤中最,高 pH 有利于 Cd 的固定^[23]。离子交换态 Cd 含量在黑土中最,褐土中最,说明离子交换态 Cd 含量主要受 pH 影响。pH 一方面通过影响金属水化物、碳酸盐和磷酸盐结合物从而影响重金属的吸附;另一方面 pH 通过影响重金属的水解作用、有机质的溶解性及铁铝氧化物表面的带电量而影响重金属的吸附。当 pH 升高,重金属通过吸附、内圈络合或共沉淀等方式结合在土壤表面^[24-27]。碳酸盐结合态 Cd 含量在黑土中最,褐土中最。碳酸盐结合态 Cd 含量主要受碳酸盐含量和 pH 值的影响^[28]。褐土 pH 及碳酸盐含量最,因此其中碳酸盐结合态 Cd 含量最。黑土 pH 值最,因此其中碳酸盐结合态 Cd 含量最。腐殖酸结合态 Cd 含量在黑土中最,因为黑土中总有机碳含量最。黑土中强有机结合态 Cd 含量在 3 种土壤中最,说明黑土中结合在有机质上的 Cd 大多结合在疏松的有机质上。

秸秆和秸秆+细菌处理使褐土及黑土中水溶态 Cd 含量显著增加。这是因为秸秆加入后土壤中可溶性有机物含量增加,可溶性有机物可以和 Cd 络合形成 DOM-Cd 的络合物,从而使 Cd 的溶解性增加^[29]。褐土培养 240 d 后,碳酸盐结合态 Cd 含量较对照显著下降。土壤中有有机物分解产生的有机酸可以溶解碳酸盐,使碳酸盐结合态 Cd 含量下降。随着时间推移,3 种土壤中碳酸盐结合态 Cd 含量逐渐增加。加入秸秆或秸秆+细菌后,3 种土壤中腐殖酸结合态 Cd 含量较对照显著增加。这是因为有机物上的羧基、羟基和巯基等官能团可以吸附 Cd^[30-31]。3 种土壤的不同处理中,残渣态 Cd 含量随时间逐渐增加,说明弱结合态 Cd 可以向稳定形态的残渣态 Cd 转化。秸秆、秸秆+细菌添加处理促进红壤及黑土中残渣态 Cd 的形成,说明有机物和细菌促进红壤和黑土中 Cd 老化的效果优于褐土。

3 种土壤中影响外源 Cd 老化的土壤因素不同。

红壤中腐殖酸和络合铁含量的提高可促进外源 Cd 的老化。游离铁是促进褐土中外源 Cd 老化的主要因素。非晶型铁在黑土外源 Cd 老化中起促进作用。上述试验结果对于环境污染风险评价及调控土壤 Cd 形态有重要指导意义。长期以来研究者认为 pH 对于调控土壤 Cd 形态起最重要的作用^[32-35]。本研究结果扩展了我们对土壤组分和重金属形态之间关系的认识,即在不同土壤中,调整不同类型的有机物和铁氧化物的含量可促进外源 Cd 的老化。

4 结论

经过 360 d 的老化试验,3 种土壤中 Cd 主要以离子交换态形式存在,说明 Cd 移动性强,难钝化。随时间推移,3 种土壤中残渣态 Cd 含量逐渐增加,且秸秆、秸秆+细菌添加处理显著提高了红壤和黑土中残渣态 Cd 含量,说明秸秆或秸秆+细菌在红壤和黑土中促进 Cd 老化的效果更显著。

影响土壤 Cd 化学形态的因素在 3 种土壤中不同。红壤中腐殖酸和络合铁可促进外源 Cd 的老化,褐土中游离铁可促进外源 Cd 向稳定形态转化,腐殖酸和非晶型铁促进黑土中 Cd 的钝化。

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部.全国污染调查报告[R].2014.
- [2] 黄占斌,焦海华.土壤重金属污染及其修复技术[J].自然杂志,2012,34(60):350-354.
- [3] 尹微琴,孟莉蓉,郁彬琦,等.垫料生物炭对土壤镉的钝化作用[J].江苏农业学报,2018,34(1):62-67.
- [4] 杨延彬,李兴杰,叶俊文,等.不同物料对 Cu、Zn、Hg、Cd 污染土壤修复效应[J].上海交通大学学报(农业科学版),2017,35(6):86-91.
- [5] 房彬,张建,季民,等.生物炭复配磷酸盐对 Pb-Cd 污染土壤原位钝化修复的研究[J].环境污染与防治,2018,40(12):1389-1393.
- [6] 唐云舒,刘杰,卜永辉,等.6 个适合广西种植的水稻品种对镉的累积差异[J].江苏农业科学,2017,45(4):52-55.
- [7] DAI Y, SUN Q, WANG W, et al. Utilization of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review[J]. Chemosphere, 2018, 211: 235-253.
- [8] HUANG Y. Research progress of wastewater treatment by agricultural wastes as biological adsorbent[J]. Applied Chemistry Industry, 2017, 46(2): 372-386.
- [9] 程树青,夏建东,赵宽.土壤重金属污染现状及生物修复技术综述[J].安徽农业科学,2017,45(12):40-42.
- [10] DU H, CHEN W, CAI P, et al. Cd(II) sorption on montmorillonite

- lonite-humic acid bacteria composites [J]. Scientific Reports, 2016, 6 (1):19499.
- [11] 周世伟,徐明岗,马义兵,等. 外源铜在土壤中的老化研究进展[J]. 土壤,2009,41(2):153-159.
- [12] LU A, ZHANG S, SHAN X. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils[J]. Geoderma, 2005,125(3/4):225-234.
- [13] SHI H, LI Q, HUANG Q. Distribution and mobility of exogenous copper as influenced by aging and components interactions in three Chinese soils[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25 (11):10771-10781.
- [14] MCLAUGHLIN M J. Ageing of metals in soils changes bioavailability[J]. Fact Sheet on Environmental Risk Assessment, 2001, 4:1-6.
- [15] LOCK K, JANSSEN C R. Influence of aging on metal availability in soils[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 178:1-21.
- [16] 徐明岗,王宝奇,周世伟,等. 外源铜锌在我国典型土壤中的老化特征[J]. 环境化学,2008,29(11):3213-3218.
- [17] HE X, CHEN W, HUANG Q. Surface display of monkey metallothionein α tandem repeats and EGFP fusion protein on *Pseudomonas putida* X4 for biosorption and detection of cadmium [J]. Applied Microbiology Biotechnology, 2012, 95:1605-1613.
- [18] 鲍士旦.土壤农化分析[M]. 第3版. 北京:中国农业出版社, 2000.
- [19] FANG W, WEI Y, LIU J. Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: Heavy metal leaching characteristics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 310 (5):1-10.
- [20] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社, 1999.
- [21] 李宇庆,陈玲,仇雁翎,等.上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J].生态环境,2004,13(2):154-155.
- [22] 董海霞,赵明柳,唐守寅,等.石灰对土壤中Cd和Zn形态及对水稻有效性的影响[J]. 江苏农业学报,2016,32(6):1320-1328.
- [23] CUI H, FAN Y, XU L, et al. Sustainability of in situ remediation of Cu-and Cd-contaminated soils with one-time application of amendments in Guixi, China[J]. Journal of Soil and Sediment, 2016, 16 (5): 1498-1508.
- [24] WALTER I, MARTINEZ F, CALA V. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural use[J]. Environmental Pollution, 2006, 139: 507-514.
- [25] WEI S, DA SILVA J A T, ZHOU Q. Agro-improving method of phytoextracting heavy metal contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150: 662-668.
- [26] NI S, JU Y, HOU Q, et al. Enrichment of heavy metal elements and their adsorption on iron oxides during carbonate rock weathering process[J]. Progress in Natural Science, 2009, 19: 1133-1139.
- [27] 孟莉蓉,俞浩丹,杨婷婷,等.2种生物炭对Pb、Cd污染土壤的修复效果[J].江苏农业学报,2018,34(4):835-841.
- [28] 韩春梅,王林山,巩宗强,等. 土壤重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志,2005,24:1499-1502.
- [29] CUI Y, DU X, WENG L, et al. Effects of rice straw on the speciation of cadmium and copper in soils[J]. Geoderma, 2008, 146: 370-377.
- [30] 纪文凝,王农,徐应明,等. 无机-有机复配材料对Cd污染土壤的修复效应[J]. 环境化学,2017,36(11):2333-2340.
- [31] YU Y, WAN Y, CAMARA A, et al. Effect of the addition and aging of humic acid-based amendments on the solubility of Cd in soil solution and its accumulation in rice [J]. Chemosphere, 2018, 196:303-310.
- [32] RAMOS L, HERNANDEZ L M, GONZALEZ M J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana National Park [J]. Journal of Environmental Quality, 1994, 23: 50-57.
- [33] ACHIBA W B, GABTENI N, LAKHDAR A, et al. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil[J]. Agriculture Ecosystem and Environment, 2009, 130:156-163.
- [34] 代允超,吕家珑,曹莹菲,等.石灰和有机质对不同性质镉污染土壤中镉有效性的影响[J].农业环境科学学报,2014,33(3):514-519.
- [35] 丁园,刘运坤,郝双龙,等.改良剂对复合污染土壤重金属形态的影响[J].湖北农业科学,2016,55(2):306-309.

(责任编辑:张震林)