



包头工业区周边耕地砷和镉环境地球化学特征研究

包凤琴^{1,2}, 成杭新², 永 胜³, 袁宏伟¹, 杨宇亮¹, 陈文恒¹

1. 内蒙古自治区地质调查研究院/内蒙古自治区岩浆活动成矿与找矿重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010020;

2. 中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;

3. 内蒙古警察职业学院, 内蒙古 呼和浩特 010051

摘 要: 耕地中重金属含量超标直接影响农作物和灌溉水的质量, 而且严重影响人体健康。通过调查内蒙古包头工业区周边灌溉水、化肥、农作物及根系土中砷和镉含量及形态特征, 研究其转化和富集规律, 结果表明, 区内土壤和灌溉水呈偏碱性, 灌溉水和化肥中砷、镉含量符合国家标准; 玉米、向日葵、甘蓝、葱的根系土和可食部分砷含量均未超标, 砷主要以残渣态形式存在; 4 种农作物根系土中镉有不同程度超标现象, 向日葵籽粒镉含量超标 50%, 其余作物可食部分镉含量均未超标。通过分析发现, 向日葵籽粒镉超标的原因是与镉赋存形态主要为碳酸盐态和腐殖酸态及向日葵籽粒对镉的富集高于其他植物有关。

关键词: 砷; 镉; 重金属; 灌溉水; 农作物; 内蒙古

ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY OF ARSENIC AND CADMIUM IN CULTIVATED LAND AROUND BAOTOU INDUSTRIAL ZONE

BAO Feng-qin^{1,2}, CHENG Hang-xin², YONG Sheng³, YUAN Hong-wei¹, YANG Yu-liang¹, CHEN Wen-heng¹

1. Inner Mongolia Autonomous Region Geological Survey Research Institute/ Key Laboratory of Mineralization and Prospecting for Magmatic Activities in Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010020, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei Province, China; 3. Inner Mongolia Police Professional College, Hohhot 010051, China

Abstract: Excessive heavy metals in cultivated land directly affects the quality of crops and irrigation water, and therefore human health. By investigating the contents and phase states of arsenic and cadmium in irrigation water, chemical fertilizers, crops and root soil around Baotou industrial zone in Inner Mongolia, the paper studies the transformation and enrichment rules of As and Cd. The results show that the soil and irrigation water are weakly alkaline, and the contents of As and Cd in irrigation water and fertilizer are in accordance with national standards. The As contents in root soil and edible parts of corn, sunflower, cabbage and green onion are all below the limit by official standards, mainly existed in the form of residual state. The Cd contents in the root soil of the four crops above exceed the standard in different degrees. Except for 50% exceeding of Cd in sunflower seeds, the edible parts of other crops are below limit. It is found that the excessive Cd in sunflower seeds is because Cd is mainly occurred in carbonate and humic acid forms and the enrichment of Cd in sunflower seeds is higher than that in other plants.

Key words: arsenic; cadmium; heavy metal; irrigation water; crop; Inner Mongolia

收稿日期:2021-12-14; 修回日期:2022-01-20. 编辑:张哲.

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金面上项目(编号 2022MS04020);内蒙古自治区国土资源厅土地专项资金项目.

作者简介:包凤琴(1979—),女,在站博士后,高级工程师,主要从事环境地球化学调查研究工作,通信地址 内蒙古自治区呼和浩特市金桥开发区世纪五路, E-mail//541206780@qq.com

通信作者:成杭新(1964—),男,博士,研究员,主要从事土地质量地球化学调查评价工作,通信地址 河北省廊坊市金光道 84 号, E-mail//916679036@qq.com

0 前言

耕地质量的优劣不仅影响农产品的质量,而且对粮食安全、环境安全和生态安全都具有重要意义^[1-2]。工业区周边耕地中重金属含量直接影响农作物和灌溉水的质量,而且食物中砷和镉含量超标严重影响人体健康^[3-5]。我国高风险区农田土壤中重金属超标最严重、超标率最高的元素为镉,其次为砷^[6-7]。工业区的人为活动会造成周边耕地中的重金属元素超标,且其残留会渗透到地下水中,影响环境质量和人体健康^[6]。以往的农田试验研究中,许多学者侧重于土壤的理化特性、微生物学特性和植物吸收能力等^[8-10]。单项研究,对工业区周边耕地及农作物、灌溉水和化肥中的重金属系统研究较少。随着人类生活水平的提高和食品安全意识的提升,工业区周边农作物重金属是否超标已得到重视,并被作为土壤和农作物评价指标^[11-13]。这些指标主要包括土壤、农作物、灌溉水和化肥中的砷、铅、汞、镉、铬、锌、镍、铜的总量和形态等^[14-16]。农田土壤根系土及其农作物、灌溉水和化肥中砷和镉含量的高低直接影响土壤和食品质量^[1-2,14]。农田土壤中砷和镉的存在形态对其有效性有直接影响。本研究调查了包头工业区周边灌溉水、化肥、农作物和根系土中砷和镉含量及其形态,分析土壤砷和镉的转化、富集特征,评价土壤安全性,以期为工业区周边地区农业生产方式调整和健康风险评估提供科学依据^[17-18]。

1 研究区概况

研究区属于内蒙古自治区中部的呼包平原区,南临黄河,北靠阴山山脉,年平均气温 7.0℃,年平均降雨量 310 mm,无霜期为 110~140 d。呼包平原及其相邻黄河两岸土壤以第四系为主,由黄河及周围高山冲洪积所形成。供试土壤样和植物样采集于内蒙古自治区包头市工业区周边耕地中。调查区周围有钢铁厂、稀土厂、铝厂等工矿企业,采样地南北方向有旧排污渠道,现硬化为乡间道路。

2 材料与方法

2.1 样品采集与处理

在包头工业区周边耕地布点,采集 0~20 cm 的农作物根系土,3 个单点样混合为 1 个组合样,自然阴干后挑出杂质,过 20 目筛备用;作为根系土对应的农作

物样品,采集当地种植的农作物的可食部分,装入布袋和网兜,阴干后待测;灌溉水主要采集包头工业区耕地周边的深水井和浅水井,深井水样采集于工业区周边耕地的机井中,浅井水样采集于当地农户家中的压水井中,采集当天送化验室测定;化肥样品采集于工业区周边耕地所属农户中,采集当年施入农田的化肥样,装入密封袋待测。

2.2 分析与测定方法

本研究的水样测试由内蒙古地质矿产科技有限责任公司承担,化肥样、农作物和根系土样品由中国地质科学院地球物理地球化学研究所实验室分析。农作物及其根系土、化肥样品中镉采用等离子质谱(ICP-MS)法分析,砷采用氢化物-原子荧光光谱(HG-AFS)法测定,测定仪器为 ICPQ 型电感耦合等离子质谱仪,生产厂家为赛默飞世尔公司。水样测定温度:20℃,湿度:30% RH,测定仪器为 AFS-2202E(YY-02)型非色散双道原子荧光光度计。本次分析测试工作发挥了各种分析方法的优点,使砷和镉的测定有较好的检出限、准确度和精密性,满足了规范要求。

2.3 评价标准

农田灌溉水评价参照《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005),砷限定值为 0.1 mg/L,镉限定值为 0.01 mg/L。化肥评价参照《肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标》(GB/T23349—2009),砷限定值为 50×10^{-6} ,镉限定值为 10×10^{-6} 。根系土样品中砷和镉的评价参考《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018),农作物可食部分评价参考现行标准《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)。

3 结果与分析

3.1 农作物根系土和灌溉水 pH 值

分析测定结果(表 1)表明,包头工业区农田根系土(0~20 cm)土壤 pH 值含量范围在 7.53~8.99 之间,均值为 8.55;浅水井 pH 值含量范围在 7.90~8.32,均值 8.14;深水井 pH 值含量范围在 7.96~8.29,均值 8.10。研究区农作物根系土和灌溉水水质均偏碱性。

3.2 灌溉水和化肥中砷含量特征

包头工业区周边浅水井中砷均值为 0.002 mg/L,含量范围为 0~0.012 mg/L,最大值低于国家标准限

表 1 农作物根系土和灌溉水 pH 值特征值表
Table 1 The pH eigenvalues of crop root soil and irrigation water

参数统计	根系土(n=42)	灌溉水	
		浅水井(n=6)	深水井(n=17)
范围	7.53~8.99	7.90~8.32	7.96~8.29
平均值	8.55	8.14	8.10
标准差	0.28	0.16	1.54
变异系数	0.03	0.02	0.19

定值, 浅水井砷符合现行标准. 深水井中砷均值为 0.002 mg/L, 含量范围为 0~0.014 mg/L, 最大值低于国家标准限定值, 深水井砷不超标. 农田灌溉水样品中砷符合现行国家标准(表 2).

复合肥中砷均值为 1.27×10^{-6} , 含量范围为 0.44×10^{-6} ~ 2.09×10^{-6} , 最大值低于限定值; 磷酸二铵中砷均值为 20.29×10^{-6} , 含量范围为 7.63×10^{-6} ~ 32.1×10^{-6} , 最大值低于限定值; 尿素中砷均值为 0.48×10^{-6} , 含量范围为 0.45×10^{-6} ~ 0.50×10^{-6} , 最大值低于限定值; 碳酸氢铵中砷均值为 0.34×10^{-6} , 含量范围为 0.30×10^{-6} ~ 0.37×10^{-6} , 最大值低于限定值. 复合肥、磷酸二铵、尿素和碳酸氢铵中砷含量的最大值均低于国家标准的限定值, 未超标(表 2). 化肥中砷含量顺序为: 磷酸二铵>复合肥>尿素>碳酸氢氨. 研究区农田灌溉水和化肥样品中砷含量均符合国家现行标准要求.

3.3 灌溉水和化肥中镉含量特征

包头工业区周边浅水井中镉均值为 0.000 23 mg/L, 含量范围为 0.000 1~0.000 5 mg/L, 最大值低于国家标

准限定值, 浅水井镉符合现行标准. 深水井中镉均值为 0.000 08 mg/L, 含量范围为 0~0.000 2 mg/L, 最大值低于国家标准限定值, 深水井镉不超标.

复合肥中镉含量均值为 0.07×10^{-6} , 含量范围为 0.052×10^{-6} ~ 0.078×10^{-6} , 最大值低于限定值; 磷酸二铵中镉均值为 0.99×10^{-6} , 含量范围为 0.072×10^{-6} ~ 1.63×10^{-6} , 最大值低于限定值; 尿素中镉含量均值为 0.065×10^{-6} , 含量范围 0.064×10^{-6} ~ 0.065×10^{-6} , 最大值低于限定值; 碳酸氢铵中镉含量均值为 0.039×10^{-6} , 含量范围为 0.025×10^{-6} ~ 0.055×10^{-6} , 最大值低于限定值. 化肥中镉含量顺序为: 磷酸二铵>复合肥>尿素>碳酸氢氨. 研究区农田灌溉水和化肥样品中镉含量均符合国家现行标准要求(表 3).

3.4 玉米、向日葵、甘蓝、葱及根系土中砷和镉含量特征

对包头工业区周边地区玉米、向日葵、甘蓝和葱的根系土砷含量分析(表 4)可知: 玉米、向日葵、甘蓝和葱根系土砷含量最大值分别为 12.16×10^{-6} 、 12.14×10^{-6} 、 7.19×10^{-6} 和 7.80×10^{-6} , 4 种农作物根系土中砷含量均低于风险筛选值.

对玉米、向日葵、甘蓝和葱的根系土镉含量分析(表 4)可知: 玉米根系土镉均值为 0.41×10^{-6} , 范围为 0.14×10^{-6} ~ 0.82×10^{-6} , 超出风险筛选值比率为 14%; 向日葵根系土镉均值为 0.44×10^{-6} , 范围为 0.23×10^{-6} ~ 0.68×10^{-6} , 超出风险筛选值比率为 10%; 甘蓝根系土镉均值为 0.44×10^{-6} , 范围为 0.20×10^{-6} ~ 1.03×10^{-6} , 超出风险筛选值比率为 25%; 葱根系土镉均值为 0.76×10^{-6} , 范围为 0.11×10^{-6} ~ 1.57×10^{-6} , 超出风险筛选值比率为 70%. 均未超过风险管制值. 包头工业区周边地区 4 种

表 2 农田灌溉水和化肥中砷含量特征值表
Table 2 Eigenvalues of As content in irrigation water and chemical fertilizers

参数统计	灌溉水 (mg/L)		化肥/ 10^{-6}			
	浅水井(n=6)	深水井(n=17)	复合肥(n=2)	磷酸二铵(n=7)	尿素(n=3)	碳酸氢铵(n=4)
范围	0~0.012	0~0.014	0.44~2.09	7.63~32.1	0.45~0.50	0.30~0.37
平均值	0.002	0.002	1.27	20.29	0.48	0.34
标准差	0.005	0.004	1.17	8.36	0.03	0.03
变异系数	2.45	2.29	0.92	0.41	0.05	0.09
国标限定值	0.1	0.1	50	50	50	50
超标率/%	0	0	0	0	0	0

表 3 农田灌溉水和化肥中镉元素含量特征值表

Table 3 Eigenvalues of Cd content in irrigation water and chemical fertilizers

参数统计	灌溉水 (mg/L)		化肥/10 ⁻⁶			
	浅水井 (n=6)	深水井 (n=17)	复合肥 (n=2)	磷酸二铵 (n=7)	尿素 (n=3)	碳酸氢铵 (n=4)
范围	0.0001~0.000 5	0~0.000 2	0.052~0.078	0.072~1.63	0.064~0.065	0.025~0.055
平均值	0.000 23	0.000 08	0.07	0.99	0.065	0.039
标准差	0.000 18	0.000 06	0.02	0.53	0.001	0.01
变异系数	0.75	0.77	0.28	0.54	0.01	0.37
国标限定值	0.01	0.01	10	10	10	10
超标率/%	0	0	0	0	0	0

表 4 玉米、向日葵、甘蓝、葱的食用部分和根系土砷、镉含量特征值表

Table 4 Eigenvalues of As and Cd contents in edible parts and root soil of corn, sunflower, cabbage and green onion

参数统计	玉米根系土 (n=14)		向日葵根系土 (n=10)		甘蓝根系土 (n=8)		葱根系土 (n=10)	
	砷	镉	砷	镉	砷	镉	砷	镉
范围	4.95~12.2	0.14~0.82	5.60~12.1	0.23~0.68	5.37~7.19	0.20~1.03	5.05~7.80	0.11~1.57
平均值	7.94	0.41	7.31	0.44	5.98	0.44	6.30	0.76
标准差	2.15	0.22	2.06	0.15	0.62	0.29	0.82	0.47
变异系数	0.27	0.52	0.28	0.33	0.10	0.66	0.13	0.62
国标限定值	25	0.6	25	0.6	25	0.6	25	0.6
超过风险筛选值比率/%	0	14	0	10	0	25	0	70

参数统计	玉米籽粒 (n=14)		向日葵籽粒 (n=10)		甘蓝叶 (n=8)		葱叶 (n=10)	
	砷	镉	砷	镉	砷	镉	砷	镉
范围	0.13~0.42	0.004~0.011	0.04~0.07	0.054~0.20	0.002~0.028	0.001~0.013	0.005~0.018	0.0025~0.014
平均值	0.20	0.01	0.05	0.12	0.006	0.003	0.01	0.01
标准差	0.08	0.002	0.01	0.06	0.009	0.004	0.004	0.004
变异系数	0.38	0.36	0.26	0.47	1.49	1.55	0.44	0.51
国标限定值	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1
超标率/%	0	0	0	50	0	0	0	0
富集系数/%	2.52	2.44	0.68	27.3	0.10	0.68	0.16	1.32

含量单位:10⁻⁶.

农作物根系土中镉均有超出风险筛选值，比率最高的为葱的根系土. 4 种农作物根系土镉含量均未超过风险管控值.

玉米、向日葵、甘蓝和葱的可食部分砷和镉含量分析(表 4)可知:4 种农作物可食部分砷含量均不超标. 玉米籽粒、向日葵籽粒、甘蓝叶和葱茎叶中砷最大值分

别为 0.42×10⁻⁶、0.07×10⁻⁶、0.028×10⁻⁶ 和 0.018×10⁻⁶.

玉米籽粒、甘蓝叶和葱叶的镉含量不超标,向日葵籽粒镉含量超标率为 50%. 玉米籽粒镉含量范围为 0.004×10⁻⁶~0.011×10⁻⁶, 甘蓝叶镉含量范围为 0.001×10⁻⁶~0.013×10⁻⁶, 葱茎叶镉含量范围为 0.0025×10⁻⁶~0.014×10⁻⁶,均低于国家标准中镉的限量值 0.1×10⁻⁶.

对 4 种农作物计算富集系数, 砷的富集系数顺序为: 玉米籽粒>向日葵籽粒>葱茎叶>甘蓝叶. 玉米籽粒中砷富集系数最高, 为 2.52%, 说明玉米籽粒对砷的富集高于其他 3 种农作物. 对镉的富集系数顺序为: 向日葵籽粒>玉米籽粒>葱茎叶>甘蓝叶, 富集系数最高的为向日葵籽粒, 高达 27.3%, 这也是导致向日葵籽粒镉含量超标的原因之一.

调查区玉米、向日葵、甘蓝和葱根系土中砷含量均符合国家现行标准, 其对应农作物中砷含量均符合现行国家标准, 说明包头工业区人为活动未造成耕地中砷污染, 未造成农作物中砷含量超标.

3.5 农作物根系土砷和镉相态分析

通过对包头工业区农作物对应根系土中砷、镉的 7 种相态分析(表 5), 土壤中砷的相态为: 残渣态>腐殖酸态>铁锰氧化态>碳酸盐态>水溶态>强有机态>离子交换态, 其在土壤中 57.4% 为残渣态, 其次是腐殖酸态, 所占比率为 17.3%, 最低为离子交换态, 所占比率为 0.19%. 镉元素相态为: 碳酸盐态>腐殖酸态>残渣态>离子交换态>铁锰氧化态>强有机态>水溶态, 镉在土壤中所占比率最高为碳酸盐态, 占 29.28%, 其次为腐殖酸态, 占 18.22%, 均高于残渣态所占比率.

农田根系土中砷、镉相态比较得知: 根系土中镉元素在水溶态、离子交换态、碳酸盐态、腐殖酸态和强有机态所占比率均高于砷元素, 镉元素在铁锰氧化态和残渣态所占比率低于砷元素.

4 讨论

包头工业区周边耕地灌溉水砷和镉均符合国家现行标准, 说明工业活动未导致区内农田灌溉水中的砷和镉含量超标. 研究区周边耕地所施用的 4 种化肥砷和镉含量均符合国家现行标准. 前人研究发现, 即使肥料中重金属含量不高, 但施肥量过高且长期施用, 也会造成重金属累积^[19-20]. 本研究发现磷酸二铵中镉元素的均值为 0.99×10^{-6} , 高于复合肥、尿素和碳酸氢氨及 4 种农作物根系土中镉含量, 说明长期大量施用磷酸二铵会增加土壤中镉的含量, 可能同时增加镉的有效性, 使植物吸收营养元素的同时也大量的吸收了重金属元素^[21].

玉米、向日葵、甘蓝和葱 4 种农作物根系土中镉有不同程度超标现象, 但仅向日葵籽实镉超标, 其余 3 种农作物可食部分镉均未超标, 说明不同的农作物对镉的富集程度不同, 根系土超标不一定导致可食部分也

表 5 根系土砷、镉相态分析表
Table 5 Phase analysis of As and Cd in root soil

参数统计	砷(n=4)/10 ⁻⁶						
	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸态	铁锰氧化态	强有机态	残渣态
范围	0.018~0.036	0.014~0.021	0.029~0.035	1.06~2.17	0.95~1.42	0.021~0.025	4.12~6.99
平均值	0.027	0.019	0.031	1.70	1.17	0.023	5.63
标准差	0.008	0.003	0.003	0.550	0.215	0.002	1.18
变异系数	0.311	0.171	0.091	0.325	0.184	0.073	0.209
比率/%	0.28	0.19	0.32	17.3	11.9	0.24	57.4
参数统计	镉(n=4)/10 ⁻⁶						
	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸态	铁锰氧化态	强有机态	残渣态
范围	0.003~0.007	0.024~0.066	0.079~0.172	0.06~0.092	0.016~0.046	0.014~0.036	0.010~0.13
平均值	0.006	0.039	0.12	0.08	0.03	0.03	0.06
标准差	0.002	0.020	0.04	0.01	0.014	0.01	0.057
变异系数	0.33	0.51	0.32	0.17	0.42	0.34	0.95
比率/%	1.39	9.30	29.3	18.2	7.99	6.68	14.4

超标^[23-25]。李莲芳等^[14]研究表明,作物样本超标比例由高至低的顺序为粮食作物>蔬菜>水果。本研究结果与其相似,镉含量从高到低的顺序是粮食作物类>叶菜类蔬菜,富集系数也是粮食作物类>叶菜类蔬菜,说明在土壤轻度污染的情况下,可以种植叶菜类农作物。杨洋^[26-28]等研究表明,向日葵较其他作物更易吸附镉,作为一种重金属吸附作物修复污染土壤。在本调查区轻度污染的耕地中向日葵籽粒中镉超标率也较高,与其研究结果一致,所以建议在镉元素较高的地区不要种植食用向日葵。

刘艳丽等^[29]研究表明,土壤中可溶性无机砷的毒性大于有机砷,残渣态的活性小,与本研究结果一致。本调查区农田砷以残渣态为主,占比为57.41%,离子交换态占比最低,仅占0.19%,其存在形态使砷在土壤中活性较低,对农作物相对安全。王兴明等^[30]研究表明,土壤中镉残渣态的毒性最小,而研究区土壤中碳酸盐态镉占比最高,为29.28%,其次为腐殖酸态,占18.22%,均高于残渣态所占比率,这也是导致向日葵籽粒超标的原因之一。

5 结论与建议

(1)通过本次研究查明,包头工业区周边耕地土壤和灌溉水均偏碱性,灌溉水和施用的磷酸二铵、复合肥、尿素和碳酸氢氨中的砷和镉含量均符合国家限定标准。研究区农作物根系土及对应可食部分中砷含量均符合国家现行标准。农作物根系土中镉含量有不同程度超标现象,其中玉米、甘蓝和葱根系土镉超标率分别为14%、25%和70%,其可食部分均未超标;而向日葵根系土镉含量超标率为10%,其籽粒超标率为50%。

(2)研究发现根系土砷和镉赋存形态对籽实含量有一定的影响:砷残渣态为主是籽实未超标的主要原因;在化肥和灌溉水不超标、根系土镉超标情况下,镉的碳酸盐结合态及腐殖酸态为主的赋存形式,尤其研究区水、土均为碱性环境,使碳酸盐结合态及腐殖酸态镉更易活化迁移,是研究区作物籽实易富集超标的主要原因。

(3)农作物可食部位对镉的富集系数顺序为:向日葵籽粒>玉米籽粒>葱茎叶>甘蓝叶。对比各种作物对镉的富集系数,其中向日葵籽粒镉的富集系数最高,为27.3%,是研究区向日葵镉超标的另一原因。

(4)建议在种植结构调整过程中尽量避免种植向日葵,优先考虑种植花卉和松树等非食用作物。基于污染源现状及重金属污染调查结果,建议选择科学合理的修复治理方法对研究区进行修复治理。

参考文献(References):

- [1]徐明岗,卢昌艾,张文菊,等.我国耕地质量状况与提升对策[J].中国农业资源与区划,2016,37(7):8-14.
Xu M G, Lu C A, Zhang W J, et al. Situation of the quality of arable land in China and improvement strategy [J]. Journal of China Agricultural Resources and Regional Planning, 2016, 37(7): 8-14.
- [2]Rehman Z U, Khan S, Shan M T, et al. Transfer of heavy metals from soils to vegetables and associated human health risks at selected sites in Pakistan[J]. Pedosphere, 2018, 28(4): 666-679.
- [3]徐明岗,曾希柏,周世伟,等.施肥与土壤重金属污染修复[M].北京:科学出版社,2014:1-216.
Xu M G, Zeng X B, Zhou S W, et al. Fertilization and remediation of heavy metal pollution in soil[M]. Beijing: Science Press, 2014: 1-216. (in Chinese)
- [4]徐明岗,张文菊,黄绍敏,等.中国土壤肥力演变[M].2版.北京:中国农业科学出版社,2014:1-1124.
Xu M G, Zhang W J, Huang S M, et al. Soil fertility evolution in China [M]. 2nd ed. Beijing: Agricultural Science and Technology Press, 2014: 1-1124. (in Chinese)
- [5]曾希柏,苏世鸣,马世铭,等.我国农田生态系统重金属的循环与调控[J].应用生态学报,2010,21(9):2418-2426.
Zeng X B, Su S M, Ma S M, et al. Heavy metals cycling and its regulation in China cropland ecosystems [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21(9): 2418-2426.
- [6]曾希柏,徐建明,黄巧云,等.中国农田重金属问题的若干思考[J].土壤学报,2013,50(1):186-194.
Zeng X B, Xu J M, Huang Q Y, et al. Some deliberations on the issues of heavy metals in farmlands of China [J]. Acta Pedologica Sinica, 2013, 50(1): 186-194.
- [7]孙凤霞,张伟华,徐明岗,等.长期施肥对红壤微生物生物量碳氮和微生物碳源利用的影响[J].应用生态学报,2010,21(11):2792-2798.
Sun F X, Zhang W H, Xu M G, et al. Effects of long-term fertilization on microbial biomass carbon and nitrogen and on carbon source utilization of microbes in a red soil [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21(11): 2792-2798.
- [8]吴曼,徐明岗,张文菊,等.土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响[J].环境科学,2012,33(7):2503-2509.
Wu M, Xu M G, Zhang W J, et al. Effects of soil properties on the stabilization process of cadmium in Cd alone and Cd-Pb contaminated soils [J]. Environmental Science, 2012, 33(7): 2503-2509.

- [9] Yan H, Filardo F, Hu X T, et al. Cadmium stress alters the redox reaction and hormone balance in oilseed rape (*Brassica napus* L.) leaves[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(4): 3758–3769.
- [10] Yu H Y, Ding X D, Li F B, et al. The availabilities of arsenic and cadmium in rice paddy fields from a mining area: The role of soil extractable and plant silicon[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 215: 258–265.
- [11] 宋正国, 徐明岗, 李菊梅, 等. 钙对土壤镉有效性的影响及其机理[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(7): 1705–1710.
- Song Z G, Xu M G, Li J M, et al. Effects of calcium on cadmium bioavailability in lateritic red soil and related mechanisms[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(7): 1705–1710.
- [12] 和秋红, 曾希柏, 李莲芳, 等. 好气条件下不同形态外源砷在土壤中的转化[J]. *应用生态学报*, 2010, 21(12): 3212–3216.
- He Q H, Zeng X B, Li L F, et al. Transformation of different exogenous arsenic forms in soil under aerobic condition[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(12): 3212–3216.
- [13] 铁梅, 梁彦秋, 臧树良, 等. 工业污染土壤中镉的化学形态及植物修复研究[J]. *应用生态学报*, 2006, 17(2): 348–350.
- Tie M, Liang Y Q, Zang S L, et al. Chemical forms of cadmium in industrial contaminated soil and its phytoremediation[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(2): 348–350.
- [14] 李莲芳, 曾希柏, 白玲玉, 等. 石门雄黄矿周边地区土壤砷分布及农产品健康风险评估[J]. *应用生态学报*, 2010, 21(11): 2946–2951.
- Li L F, Zeng X B, Bai L Y, et al. Soil arsenic content and its health risk assessment for agricultural products in the region surrounding Shimen arsenic sulphide mine[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(11): 2946–2951.
- [15] 曾希柏, 李莲芳, 白玲玉, 等. 山东寿光农业利用方式对土壤砷累积的影响[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(2): 310–316.
- Zeng X B, Li L F, Bai L Y, et al. Arsenic accumulation in different agricultural soils in Shouguang of Shandong Province[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(2): 310–316.
- [16] 丁平, 庄萍, 李志安, 等. 镉在土壤-蔬菜-昆虫食物链的传递特征[J]. *应用生态学报*, 2012, 23(11): 3116–3122.
- Ding P, Zhuang P, Li Z A, et al. Transfer characteristics of cadmium in soil-vegetable-insect food chain[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(11): 3116–3122.
- [17] 徐晟微, 郭书海, 胡筱敏, 等. 沈阳张士灌区重金属污染再评价及镉的形态分析[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(9): 2144–2148.
- Xu S H, Guo S H, Hu X M, et al. Revaluation of soil heavy metals pollution in Zhangshi irrigation area of Shenyang and analysis of Cd forms in soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(9): 2144–2148.
- [18] 朱有为, 段丽丽, 周银, 等. 浙江省主要优势农产品产地土壤-农作物镉含量空间分布及相关性研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2014, 31(1): 79–84.
- Zhu Y W, Duan L L, Zhou Y, et al. Spatial pattern and interrelation of total Cd in soils and crops across the agricultural regions of Zhejiang Province, China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2014, 31(1): 79–84.
- [19] 余垚, 朱丽娜, 郭天亮, 等. 我国含磷肥料中镉和砷土壤累积风险分析[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(7): 1326–1331.
- Yu Y, Zhu L N, Guo T L, et al. Risk assessment of cadmium and arsenic in phosphate fertilizer[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1326–1331.
- [20] 周永锋, 刘兴成, 周艳琳, 等. 肥料中重金属含量及其对干旱灌溉农区玉米吸收累积的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(S1): 503–506.
- Zhou Y F, Liu X C, Zhou Y L, et al. Contents of heavy metals in fertilizers and their accumulation in corn under arid agriculture with irrigation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(S1): 503–506.
- [21] 王美, 李书田. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2014, 20(2): 466–480.
- Wang M, Li S T. Heavy metals in fertilizers and effect of the fertilization on heavy metal accumulation in soils and crops[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2014, 20(2): 466–480.
- [22] 杜彩艳, 张乃明, 雷宝坤, 等. 不同玉米(*Zea mays*)品种对镉锌积累与转运的差异研究[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(1): 16–23.
- Du C Y, Zhang N M, Lei B K, et al. Differences of cadmium and zinc accumulation and translocation in different varieties of *Zea mays*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1): 16–23.
- [23] 辛艳卫, 梁成华, 杜立宇, 等. 不同玉米品种对镉的富集和转运特性[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(5): 839–846.
- Xin Y W, Liang C H, Du L Y, et al. Accumulation and translocation of cadmium in different maize cultivars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5): 839–846.
- [24] 李霞, 张慧鸣, 徐震, 等. 农田 Cd 和 Hg 污染的来源解析与风险评估研究[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(7): 1314–1320.
- Li X, Zhang H M, Xu Z, et al. Source apportionment and risk assessment of Cd and Hg pollution in farmland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1314–1320.
- [25] 冯倩, 台培东, 李培军, 等. 三种农作物中镉积累与全硫含量的关系[J]. *生态学杂志*, 2009, 28(3): 461–465.
- Feng Q, Tai P D, Li P J, et al. Cadmium accumulation and its relationship with sulfur content in three crops[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2009, 28(3): 461–465.

- Zhang F R. Soil geography [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2002: 76–77. (in Chinese)
- [19] 伍光和田连恕, 胡双熙, 等. 自然地理学[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2000: 256–264.
- Wu G H, Tian L S, Hu S X, et al. Physical geography [M]. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2000: 256–264. (in Chinese)
- [20] 刘景双, 于君宝, 王金达, 等. 松辽平原黑土有机碳含量时空分异规律[J]. 地理科学, 2003, 23(6): 668–673.
- Liu J S, Yu J B, Wang J D, et al. Temporal-spatial variation law of organic carbon content in typical black soil on Songliao Plain [J]. Scientia Geographica Sinica, 2003, 23(6): 668–673.
- [21] 王金达, 刘景双, 刘淑霞, 等. 松嫩平原黑土土壤有机碳库的估算及其影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(4): 687–690.
- Wang J D, Liu J S, Liu S X, et al. Evaluation on soil organic carbon pool and affecting factors in phaeozem region in Songnen Plain [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(4): 687–690.
- [22] 张素荣, 张燕, 杨俊泉, 等. 海河流域平原区土壤碳密度分布特征和碳储量估算[J]. 地质调查与研究, 2015, 38(4): 305–310.
- Zhang S R, Zhang Y, Yang J Q, et al. Distribution characteristics of soil carbon density and carbon reserve estimation in the plain areas of Haihe River Basin [J]. Geological Survey and Research, 2015, 38(4): 305–310.
- [23] 辛刚, 颜丽, 汪景宽, 等. 不同开垦年限黑土有机质变化的研究[J]. 土壤通报, 2002, 33(5): 332–335.
- Xin G, Yan L, Wang J K, et al. Changes of organic carbon in black soils with the different reclamation years [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2002, 33(5): 332–335.
- [24] 汪景宽, 王铁宇, 张旭东, 等. 黑土土壤质量演变初探 I——不同开垦年限黑土主要质量指标演变规律[J]. 沈阳农业大学学报, 2002, 33(1): 43–47.
- Wang J K, Wang T Y, Zhang X D, et al. An approach to the changes of black soil quality (I): Changes of the indices of black soil with the year (s) of reclamation [J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2002, 33(1): 43–47.
- [25] 汪景宽, 李双异, 张旭东, 等. 20年来东北典型黑土地区土壤肥力质量变化[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(1): 19–24.
- Wang J K, Li S Y, Zhang X D, et al. Spatial and temporal variability of soil quality in typical black soil area in Northeast China in 20 years [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2007, 15(1): 19–24.
- [26] 汪景宽, 张旭东, 王铁宇, 等. 黑土土壤质量演变初探 II——不同地区黑土中有机质、氮、硫和磷现状及变化规律[J]. 沈阳农业大学学报, 2002, 33(4): 270–273.
- Wang J K, Zhang X D, Wang T Y, et al. An approach to the changes of black soil quality (II): The status and changes of organic matter, total N, total S and total P in black soils (isohumols) in different areas [J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2002, 33(4): 270–273.
- [27] 迟凤琴, 汪景宽, 张玉龙. 东北地区黑土硫的分布特征及其与土壤性质的关系[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(1): 40–45.
- Chi F Q, Wang J K, Zhang Y L. The sulphur distribution in relation to properties of black soil in northeastern China [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2005, 11(1): 40–45.
- [28] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 367–370.
- Wang Y, Wei F S. Chemistry of soil environmental elements [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995: 367–370. (in Chinese)
- [29] Thornton I. Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils [C]// Leep N W. Effect of heavy metal pollution on plants. Pollution Monitoring Series, vol 2. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-8099-0_1
- [30] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 87–88.
- Chi Q H, Yan M C. Handbook of elemental abundance for applied geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 87–88.
- (上接第 522 页/Continued from Page 522)
- [26] 杨洋, 陈志鹏, 黎红亮, 等. 两种农业种植模式对重金属土壤的修复潜力[J]. 生态学报, 2016, 36(3): 688–695.
- Yang Y, Chen Z P, Li H L, et al. The potential of two agricultural cropping patterns for remediating heavy metals from soils [J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(3): 688–695.
- [27] Hassan S E, Hijri M, St-Arnaud M. Effect of arbuscular mycorrhizal fungi on trace metal uptake by sunflower plants grown on cadmium contaminated soil [J]. New Biotechnology, 2013, 30(6): 780–787.
- [28] Júnior C A L, de Sousa Barbosa H, Galazzi R M, et al. Evaluation of proteome alterations induced by cadmium stress in sunflower (*Helianthus annuus* L.) cultures [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 119: 170–177.
- [29] 刘艳丽, 徐莹, 杜克兵, 等. 无机砷在植物体内的吸收和代谢机制[J]. 应用生态学报, 2012, 23(3): 842–848.
- Liu Y L, Xu Y, Du K B, et al. Absorption and metabolism mechanisms of inorganic arsenic in plants: A review [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2012, 23(3): 842–848.
- [30] 王兴明, 刘登义, 涂俊芳, 等. 芜湖钢铁厂周边土壤及油菜籽中镉、铜、锌、铅含量和形态分布研究[J]. 应用生态学报, 2005, 16(10): 1924–1931.
- Wang X M, Liu D Y, Tu J F, et al. Cd, Cu, Zn and Pb contents and forms in soils and rapeseeds around Wuhu Plant [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2005, 16(10): 1924–1931.