

长期污灌农田土壤 Cd 赋存形态及其有效性的空间变异研究

陈 涛^{1,2}, 常庆瑞^{1,2*}, 刘 京^{1,2}

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:以典型污灌区农田土壤为研究对象,分析污灌对农田土壤重金属 Cd 赋存形态的影响,并揭示其生物有效性空间分布特征。研究表明:经长期污灌,研究区土壤 Cd 主要以可交换离子态和碳酸盐结合态为主,两者占全量比平均为 73%;各形态平均含量随污灌时间增长而增加,且其形态分配趋于向活性更强的可交换态、碳酸盐结合态转化;由于污灌历史不同,可交换离子态、碳酸盐结合态及铁锰氧化物结合态呈极显著差异。土壤生物有效态 Cd 和潜在有效态 Cd 与不可利用态 Cd 相比,所受外界影响因素多,具有更弱的空间结构性,其空间分布呈东高西低趋势,因而在未来农业结构调整及制定修复方案时,应予高度重视。

关键词:污灌;土壤镉;化学形态;空间分布

中图分类号:X171.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2014)07-1322-06 **doi:**10.11654/jaes.2014.07.010

Fractions and Bioavailability Spatial Distribution of Soil Cd Under Long-term Sewage Irrigation

CHEN Tao^{1,2}, CHANG Qing-rui^{1,2*}, LIU Jing^{1,2}

(1.College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract: Long-term sewage irrigation would influence fractions and bioavailability of heavy metals in soils. Here Cd fractions and bioavailability spatial distribution were studied in farmland in Fenghui irrigated area of Xi'an City under long term sewage irrigation. Soil Cd existed mainly in exchangeable and carbonate fractions, accounting for 73% of total content. With increasing sewage irrigation time, soil Cd tended to transform to exchangeable and carbonate fractions. Irrigation history significantly affected exchangeable, carbonate and Fe-Mn oxides fractions. Soil bioavailable Cd and potentially available Cd contents had weaker spatial structure than unavailable Cd, implying that bioavailable Cd was more influenced by external factors. Soil Cd bioavailability reduced from the east to the west of the irrigated area. These findings would be very useful for adjusting agricultural structures and planning environmental remediation in the future.

Keywords: wastewater irrigation; soil Cd; chemical fraction; spatial distribution

土壤重金属污染是全球重要的环境问题之一,已有大量研究表明,在各种重金属污染中,镉(Cd)超标现象最为普遍和突出^[1-3]。导致土壤 Cd 污染的来源很多,其中污水灌溉不容忽视^[4]。污水灌溉在有效缓解农业用水不足,解决城市污水排放等问题的同时,也造成农田土壤 Cd 累积,通过土壤-作物传输,进入食物链威胁人体健康。因此,对长期污灌农田,迫切需要关

注其土壤 Cd 的富集和污染状况。

许多研究发现,重金属在土壤环境中的生物毒性往往并不完全取决于总量,而与其化学形态有密切关系^[1,5-7]。只有借助形态分析才能阐明重金属进入土壤后迁移、转化的本质,解释其行为特性。围绕污灌区农田土壤重金属的赋存形态及其有效性已开展了大量研究,如王建玲等^[6]和陈俊等^[7]揭示长期污灌对麦田土壤重金属形态分布的影响,并对其生物有效性展开分析;杨军等^[8]对北京市凉水灌区土壤重金属的累积现状进行研究,阐明其变化趋势。此类研究多集中于土壤重金属的形态分配、自然控制因素及生物有效性等方面^[9-10],而对其各形态的空间分布格局则关注较少^[11],尤其在干旱半干旱地区,了解和掌握长期污灌农

收稿日期:2013-12-12

基金项目:国家高技术研究发展计划(2013AA102401);国家教育部博士点专项基金(20120204110013)

作者简介:陈 涛(1977—),男,河南鹤壁人,博士,讲师,主要从事农业环境污染方面的研究。E-mail: davidlp77@zju.edu.cn

* 通信作者:常庆瑞 E-mail: changqr@nwsuaf.edu.cn

田土壤Cd赋存形态及其生物有效性的空间变异信息对当地农业结构调整具有重要理论价值,同时可为未来环境污染治理及精准修复提供重要信息。

本研究以典型污灌农田为研究对象,分析了长期污灌对土壤Cd的形态分配影响,并揭示其生物有效性空间分布特征,为该区开展生态环境治理与土壤可持续利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况及土壤样品采集

研究区位于西安市沣惠渠灌区($34^{\circ}18' \sim 34^{\circ}20'N$, $108^{\circ}50' \sim 108^{\circ}56'E$),面积14.27 km²。该区地势平坦,海拔380~385 m,属暖温带半干旱大陆季风性气候,年均气温13.4℃,年降水量580.17 mm。成土母质为冲积性次生黄土,土壤以黄绵土(按中国土壤系统分类属石灰干润雏形土,Calcaric Ustic Cambosols)为主。该区农业生产以冬小麦-夏玉米轮作为主,由于冬小麦生长期长,一般有冬灌、拔节灌和麦黄灌三次灌溉,而夏玉米生长期短,又恰逢雨季,灌溉较少;灌溉用水主要以城市生活污水和工业污水混灌为主,每次灌溉据降水量与墒情不同均有差异,灌溉方式为大水漫灌。该研究区土壤质地为粉砂质壤土,表层土壤的pH平均为8.5,属碱性土壤;土壤养分含量普遍较高,有机质和全氮平均含量分别达24、1.3 g·kg⁻¹,按陕西省第二次土壤普查养分分级标准^[12]均达到中等偏上丰富水平;全磷平均含量为2 g·kg⁻¹,达到丰富水平;土壤阳离子交换量(CEC)也较高,平均为16.3 cmol·kg⁻¹。

本研究经多次实地调查、查阅相关资料,在当地

农户协助下确定农田污灌年限,于2010年5月小麦收获前,按随机均匀布点方式采集农田表层(0~20 cm)土壤样品52份,其中包括污灌20年历史的样点10个、污灌40年样点17个,污灌超过50年的样点25个。在每个采样点(图1)周围5 m×5 m正方形范围内设置6~8个采集点,用塑料铲取表层土壤0.5 kg,均匀混合后取2 kg带回,经室内风干、捡除异物、用玛瑙研钵研磨、过塑料网筛,装瓶备用。

1.2 土壤重金属的形态提取与测定

土壤Cd的形态分析采用Tessier法^[13]连续萃取土壤重金属5种形态:可交换离子态(EX)、碳酸盐结合态(CAB)、铁锰氧化物结合态(FMO)、有机结合态(OM)和残渣态(CAB)。有研究者^[14]根据土壤重金属此5种形态的生物可利用性大小,将其生物有效性划分为有效态、潜在有效态和不可利用态。有效态容易被作物吸收,包括可交换态和碳酸盐结合态;潜在有效态包括铁锰氧化物结合态和有机结合态,是有效态重金属的直接提供者,当pH、氧化还原条件改变时,容易被作物吸收;不可利用态一般指残渣态,基本不被植物直接吸收利用^[14]。

在形态测定过程中,各形态Cd含量采用等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,并通过加入标准土壤样品(GSS17和GSS19)进行质量控制。分析所用试剂均为优级纯。

1.3 地统计学分析

变异函数是研究土壤变量空间变异的基础,也是空间精确插值的关键,其中块金值(C_0)、基台值(C_0+C)和变程(A)用于表示某尺度下研究变量的空间变

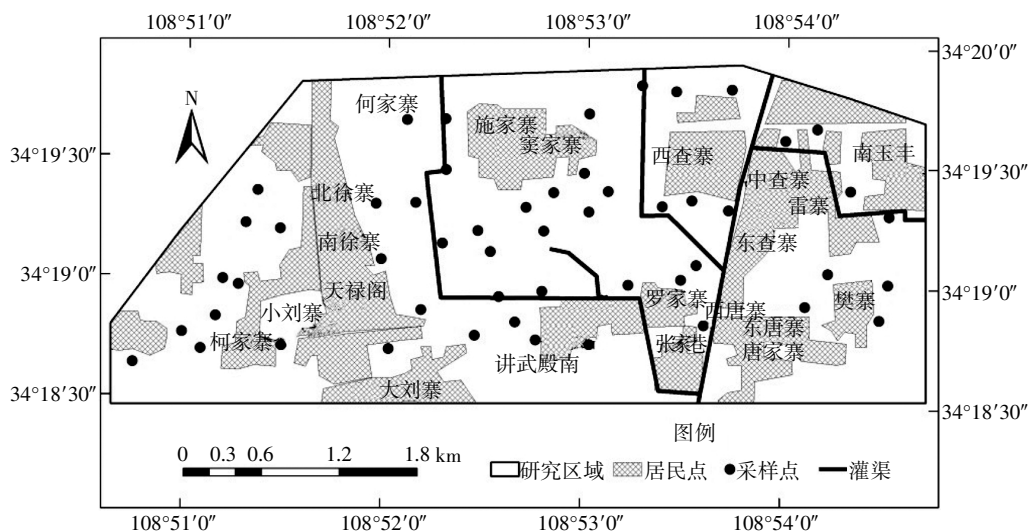


图1 研究样区与采样点分布图

Figure 1 Map for studied area and sampling points

异和相关程度^[11](C_0 反映最小采样尺度变异性及测定误差, C_0+C 表示变量最大变异性, A 表示变量的空间变异尺度范围)。常用块基比 $C_0/(C_0+C)$ 衡量变量空间相关程度,一般该比值<25%表明变量空间相关性较强,比值在 25%~75%之间表明具有中等空间相关性,比值>75%则表明空间相关性较弱^[15]。变异函数计算公式如下:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_{i+h})]^2$$

式中: $\gamma(h)$ 为采样间隔 h 的半方差; $N(h)$ 是具有间隔距离 h 的离散点对数; $Z(x_i)$ 和 $Z(x_{i+h})$ 分别为点 x_i 和 x_{i+h} 实测值。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属 Cd 的形态分配

表 1 为污灌区不同土壤形态 Cd 的描述统计结果。Cd 以可交换离子态、碳酸盐结合态为主,其平均含量分别为 0.44、0.57 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,所占总量比分别为 31.80%和 41.05%。可交换离子态主要通过扩散和外层络合,非专性吸附在土壤粘土及其他成分上,而碳酸盐结合态是与碳酸盐沉淀结合部分,两种形态受环境变化影响较大,均易迁移或被植物吸收,毒性较强,危害人体健康几率也最高。

由表 1 还可知,土壤铁锰氧化物结合态 Cd、有机结合态 Cd 和残渣态 Cd 所占总量比并不高,尤其是残渣态,其平均含量仅为 0.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,不足总量 4%。铁锰氧化物结合态主要是被铁锰氧化物包裹或本身即为氢氧化物沉淀,是通过较强离子键结合的化学形态,在还原条件下可重新释放进入土壤;而有机结合态则主要是土壤有机质活性基团络合或螯合部分的重金属含量,形态更为稳定,在碱性或氧化条件下,可转化为活性态,此两种形态 Cd 对农田生态系统均具有潜在危害性。残渣态则主要来源于天然矿物,稳定存在于硅酸盐、原生及次生矿物晶格中而难以释放,不易被植物吸收,因而其生物活性与毒性最小。上述

5 种形态,除残渣态外,其余形态均具有一定的生物可利用性,其含量越高生物有效性也越大^[16]。

按各形态平均含量占全量比依次排序为:碳酸盐结合态 Cd>可交换离子态 Cd>铁锰氧化物结合态 Cd>残渣态 Cd>有机结合态 Cd。引起 Cd 可交换态和碳酸盐结合态相对较高的原因可能与长期污水灌溉导致土壤 Cd 总量严重超标有密切关系,也可能是因污灌引入大量水溶性有机物(DOM)促进了土壤 Cd 的活化^[17-18]。这一现象在江西贵溪^[19]、河南牧野^[6]、北京新河^[7]和辽宁张士^[20-21]等典型污灌区均有出现,并与 Salim 等^[22]和 Pardo 等^[23]研究结果一致。与上述灌区农田土壤 Cd 形态分配间的差别主要在于,相对湿润的南方贵溪经长期污灌后,水田土壤 Cd 以可交换离子态为主,占全量比 85%以上;而在相对于干旱的牧野、新河和张士等北方灌区则分别以铁锰氧化物结合态-可交换离子态、碳酸盐结合态-可交换离子态和碳酸盐结合态-铁锰氧化物结合态为主;相比较而言,长期污灌水田 Cd 的有效性更高。尽管各灌区在主要形态分配上有很大差异,但一致的是,无论南方水田还是北方旱地,长期污灌后土壤残渣态 Cd 和有机结合态 Cd 所占总量比均较低。因此,对于长期污灌农田,应格外关注土壤 Cd 的形态分配及其变化。

2.2 不同污染状态下土壤重金属 Cd 的形态分配

由于长期污灌已导致该区土壤重金属 Cd 呈不同程度累积,按照国家《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中二级限量值作为污染评价标准,所研究的 52 份土壤样品中仅有 10 份样品土壤 Cd 含量处于警戒与安全水平,其余 42 份样品均表现为不同程度污染,详见文献[24]。

在不同 Cd 污染水平下,其形态分配也同样存在明显差异。由图 2 可知,本研究区农田土壤可交换离子态 Cd 和碳酸盐结合态 Cd 随污染水平增加,其所占 Cd 的总量比呈逐渐增加趋势;而铁锰氧化物结合态 Cd、有机结合态 Cd 和残渣态 Cd 所占总量比则基本呈降低趋势,尤其是残渣态占总量比的变化趋势更

表 1 灌区不同土壤 Cd 形态的描述统计及占全量比例

Table 1 Statistical description and percentages of different Cd fractions

项目	平均值±标准差/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	最大值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	最小值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	变异系数/%	比例/%
可交换离子态 EX	0.44±0.38	1.73	0.09	85.94	31.80
碳酸盐结合态 CAB	0.57±0.54	2.45	0.13	95.01	41.05
铁锰氧化物结合态 FMO	0.28±0.24	1.09	0.08	86.25	20.37
有机结合态 OM	0.05±0.04	0.17	0.01	75.05	3.38
残渣态 RES	0.05±0.02	0.10	0.02	43.27	3.40

注:“比例”指各形态含量占其全量的百分比。

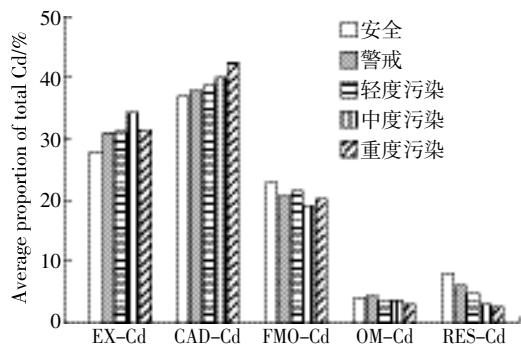


图2 不同污染状态土壤Cd形态分配

Figure 2 Percentages of Cd fractions under different Cd pollution levels

加明显。出现这种变化规律的原因可能是长期污灌导致农田土壤Cd总量增加,进而呈现出向活性更强的可交换态、碳酸盐结合态转化的趋势。这与高彦征等^[25]和 Chlopecka 等^[26]研究现象一致。

2.3 污灌年限对土壤重金属Cd形态的影响

众所周知,在小尺度农田范围内,污灌历史长短不仅会引起土壤重金属总量差异,同时也会对其形态分布产生影响。本研究区由于污灌历史不同,已导致土壤总量Cd呈明显差异,按《土壤环境质量标准》进行污染评价,污灌20年后土壤Cd的平均污染指数仅为1.04,处于警戒水平,远低于污灌40年和50年土壤Cd的污染指数1.68和2.58,且存在显著差异,详见文献^[24]。

运用 Scheffe 法^[27],在 SPSS 19.0 中对不同污灌年限的土壤Cd各形态平均含量进行多重比较。由图3可知,污灌50年后,土壤Cd的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态平均含量分别为0.616、0.847、0.401 mg·kg⁻¹,显著高于污灌20、40年土壤Cd所对应的形态含量($P<0.01$);相对有机结合态和残渣态而言,尽管随其污灌历史增长,其平均含量均有增加,但并未达到显著差异。这主要可能是由于在50余年污灌过程中,近10余年是本区工业生产和人口增长的最快时期,伴随各种工业废水和生活污水增多,大量可溶性Cd通过污灌引入灌区,进而导致近10余年污灌土壤Cd的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态显著提高;与此同时,长期污灌导致较多土壤Cd累积,驱使其有机结合态、残渣态和其他易利用态之间相互转化能力提高,表现出向更强活性形态转化的趋势,最终导致有机结合态、残渣态两形态Cd含量总体增加不多。

因此,污灌历史长短可明显导致土壤Cd可交换离子态、碳酸盐结合态与铁锰氧化物结合态不同,即

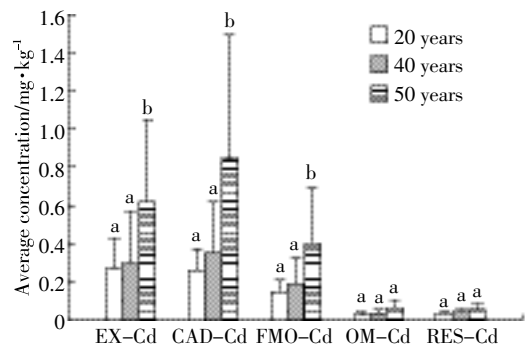


图3 污灌历史对土壤Cd不同形态的影响

Figure 3 Impacts of sewage irrigation time on soil Cd fractions

长期污灌有利于促进土壤Cd活性的显著增强。此外,还发现各形态土壤Cd的平均含量均随污灌时间增长而增加,表现出长期污灌促进各形态Cd不断累积的变化规律。

2.4 土壤Cd的生物有效性及其空间分布

表2为研究区52个土壤样点Cd的不同生物有效性的描述统计结果。该区土壤Cd的有效态、潜在有效态和不可利用态的平均含量分别为1.02、0.33、0.05 mg·kg⁻¹。三种不同生物有效性Cd含量的变异系数分别为88.86%、84.09%和43.27%,其中有效态Cd和潜在有效态Cd的变异系数较大,呈现中等较强数据离散,与长期污灌和易受外界土壤理化性质影响密切相关。由于残渣态主要存在于石英、粘土和长石等原生矿物晶格中,不可利用态Cd的变异性相对较小。

由偏度、峰度可知,三种不同类型的生物有效性Cd的原始数据均不服从正态分布,经对数转化后,K-S正态检验 P_{K-S} 值显著提高,服从对数正态分布,因此后续变异函数分析采用对数转化后数据进行。

不同有效性Cd的变异函数拟合模型及参数见表3。有效态Cd、潜在有效态Cd和不可利用态Cd的拟合变异函数均为球状模型,三者所拟合模型的块金值分别为0.294、0.273和0.045,所反映的是最小采样尺度变异性及测定误差,随土壤Cd有效性的降低,

表2 土壤Cd不同生物有效性含量的描述统计

Table 2 Descriptive statistics of different bioavailable Cd

项目	平均值±标准差/ mg·kg ⁻¹	变异 系数/%	偏度	峰度	P_{K-S}	分布 类型
EX+CAB	1.02±0.90	88.86	1.87	3.27	0.45**	对数
FMO+OM	0.33±0.28	84.09	2.01	3.79	0.82**	对数
RES	0.05±0.02	43.27	1.44	1.39	0.23**	对数

注: P_{K-S} 为对数转化后的数据经K-S单样本正态检验的概率值;
**为0.01显著水平。

表3 不同土壤有效Cd的变异函数

Table 3 Semivariograms of soil available Cd

项目	模型 Model	C_0	C_0+C	块基比 $C_0/(C_0+C)$	Range	R^2
EX+CAB	Spherical	0.294	0.591	49.79	1 526.05	0.70
FMO+OM	Spherical	0.273	0.499	54.68	2 223.00	0.83
RES	Spherical	0.045	0.114	39.68	433.19	0.42

其块金值趋于减小。此外,有效态Cd、潜在有效态Cd和不可利用态Cd的块基比分别为49.79%、54.68%和39.68%,均处于25%~75%之间的中等空间变异范围,经比较发现前两者块基比较大,而不可利用态Cd则具有更强的空间结构性。这与上述描述统计结果相照应,也进一步说明,土壤有效态Cd和潜在有效态Cd因受外界影响因素较多,具有更强的空间变异特征。而不可利用态Cd因主要存在于石英、粘土和长石等原生矿物晶格中,受外界因素影响较小,表现出更强的空间结构特点。

根据变异函数所提供参数,对土壤不同生物有效性Cd在ArcGIS9.3中进行克里格(Kriging)插值,得到空间分布图。由图4可见,研究区内农田土壤不同生物有效性Cd的空间分布格局受污灌显著影响,土壤有效态Cd、潜在有效态Cd及不可利用态Cd的空间分布均呈条带状格局,总体表现东高西低的空间分异规律。结合研究区采样调查发现,由于研究区东半部灌渠密度相对西半部较大,且东部农田临近灌溉源头,在经历长期污灌后,导致表层土壤Cd的有效态、潜在有效态累积较多,而西半部则由于污灌历史短,离灌渠距离远,呈现出各形态Cd累积较少的现象。

3 结论

(1)研究区农田土壤Cd以可交换离子态和碳酸盐结合态为主,按其各形态平均含量占总量比依次排序为:碳酸盐结合态Cd>可交换离子态Cd>铁锰氧化物结合态Cd>残渣态Cd>有机结合态Cd。

(2)在本研究区,污灌不仅导致土壤Cd各形态平均含量随污灌历史增长而增加,还显著促进了可交换离子态Cd、碳酸盐结合态Cd及铁锰氧化物结合态Cd的活化。

(3)该区土壤有效态Cd和潜在有效态Cd因受更多外界因素影响,具有更强的空间变异性;不同生物有效性Cd的空间分布格局呈东高西低趋势,与污灌历史和离灌渠距离间有密切关系,在未来农业结构调整及修复方案制定时,应给予高度重视。

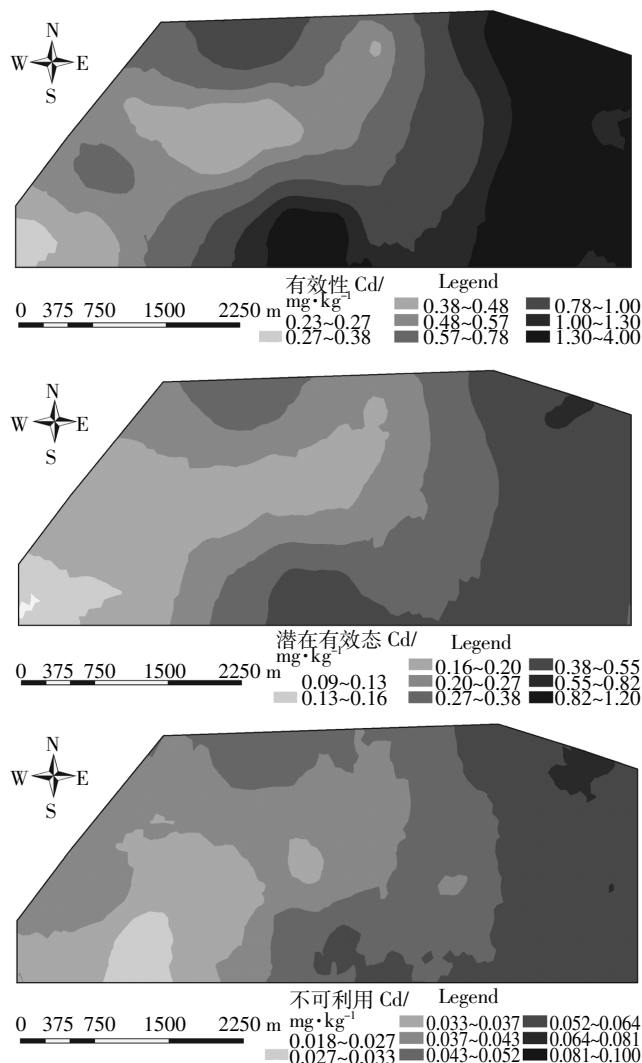


图4 不同土壤有效Cd的分布图

Figure 4 Spatial distribution of soil bioavailable Cd

参考文献:

- [1] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 282-286.
ZHAO Zhong-qiu, ZHU Yong-guan, CAI Yun-long. Transport and transformation of cadmium in soil-plant systems and the influence factors[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(2): 282-286.
- [2] 王芸, 张建军, 赵晓军. 污灌农田土壤镉污染状况及分布特征研究[J]. 中国环境监测, 2007, 23(5): 71-74.
WANG Yun, ZHANG Jian-jun, ZHAO Xiao-jun. The study of the pollution situation and distribution characteristics of cadmium in farmland soil irrigated by wastewater[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2007, 23(5): 71-74.
- [3] Watanabe T, Nakatsuka H, Shimbo S, et al. Reduced cadmium and lead burden in Japan in the past 10 years[J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 1996, 68: 305-314.
- [4] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 二版. 北京: 科学出版社, 2010.
CHEN Huai-man. Environmental soil[M]. Second Edition. Beijing: Science Press, 2010.

- [5] 孟令阳, 辛术贞, 苏德纯. 不同惰性有机碳物料对土壤镉赋存形态和生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(8): 1531-1538.
- MENG Ling-yang, XIN Shu-zhen, SU De-chun. Effect of materials containing different inert organic carbon on Cd speciation and bio-availability in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(8): 1531-1538.
- [6] 王建玲, 张春燕, 王学锋, 等. 长期灌溉电池废水对麦田土壤重金属形态分布的影响[J]. 土壤通报, 2009, 40(5): 1181-1184.
- WANG Jian-ling, ZHANG Chun-yan, WANG Xue-feng, et al. Effect of long-term batteries wastewater irrigation on the heavy metal speciation in cultivated soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(5): 1181-1184.
- [7] 陈俊, 范文宏, 孙如梦, 等. 新河污灌区土壤中重金属的形态分布和生物有效性研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 831-837.
- CHEN Jun, FAN Wen-hong, SUN Ru-meng, et al. Bioavailability and species distribution of heavy metals in sewage-irrigated soil from Xinhe[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(5): 831-837.
- [8] 杨军, 陈同斌, 郑袁明, 等. 北京市凉水河灌区小麦重金属含量的动态变化及健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1661-1668.
- YANG Jun, CHEN Tong-bin, ZHENG Yuan-ming, et al. Dynamic of heavy metals in wheat grains collected from the Liangfeng irrigated area, Beijing and a discussion of availability and human health risks[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(12): 1661-1668.
- [9] Zhong X L, Zhou S L, Zhu Q, et al. Fraction distribution and bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze River Delta: A case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 198(30): 13-21.
- [10] Emmanuel D, Armand M, Geraud M, et al. Impact of pig slurry and green waste compost application on heavy metal exchangeable fractions in tropical soils[J]. *Geoderma*, 2010, 155(3-4): 390-400.
- [11] Webster R, Oliver, M A. Geostatistics for environmental scientists[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- [12] 郭兆元, 黄自立, 刘鹏生. 陕西土壤[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- GUO Zhao-yuan, HUANG Zi-li, LIU Peng-sheng. Shaanxi soil[M]. Beijing: Science Press, 1992.
- [13] Tessier A, Campbell P G C, Blsson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [14] 罗艳丽, 郑春霞, 贾宏涛, 等. 七道湾污水厂污泥重金属形态特征研究[J]. 环境工程, 2011, 29(6): 82-85.
- LUO Yan-li, ZHENG Chun-xia, JIA Hong-tao, et al. Study on distribution characteristics of heavy metals speciation in the sludge of Qi-daowan wastewater treatment plant[J]. *Environmental Engineering*, 2011, 29(6): 82-85.
- [15] 庞凤, 李廷轩, 王永东, 等. 县域农田土壤铜含量的协同克里格插值及采样数量优化[J]. 中国农业科学, 2009, 42(8): 2828-2836.
- PANG Su, LI Ting-xuan, WANG Yong-dong, et al. Spatial interpolation and sampling numbers of the concentration of copper in cropland soil on county scale using Cokriging[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2009, 42(8): 2828-2836.
- [16] 侯青叶, 杨忠芳, 杨晓燕, 等. 成都平原区水稻土成土剖面Cd形态分布特征及影响因素研究[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 36-46.
- HOU Qing-ye, YANG Zhong-fang, YANG Xiao-yan, et al. Study of distribution of geochemical speciation of cadmium and factors controlling the distribution in paddy soil profiles, Chengdu Plain, Southwest China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(5): 36-46.
- [17] 陈建斌. 有机物料对土壤的外源铜和镉形态变化的不同影响[J]. 农业环境保护, 2002, 21(5): 450-452.
- CHEN Jian-bin. Effects of organic matter on forms of added Cu and Cd and their dynamic transformation in soil[J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(5): 450-452.
- [18] 潘逸, 周立祥. 小麦地土壤水溶性有机物动态及对土壤铜镉活性的影响: 田间微区试验[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 859-865.
- PAN Yi, ZHOU Li-xiang. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on copper and cadmium activity in the contaminated wheat soil: Field micro-plot trials[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4): 859-865.
- [19] 胡宁静, 李泽琴, 黄朋, 等. 贵溪市污灌水田重金属元素的化学形态分布[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(4): 683-686.
- HU Ning-jing, LI Ze-qin, HUANG Peng, et al. Chemical forms of heavy metals in swage-irrigated paddy soil in Guixi city[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(4): 683-686.
- [20] 徐晟徽, 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 Sheng-hui, GUO Shu-hai, HU Xiao-min, et al. Revaluation of soil heavy metals pollution in Zhangshi irrigation area of Shenyang and analysis of Cd in soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(9): 2144-2148.
- [21] 梁彦秋, 潘伟, 刘婷婷, 等. 沈阳张士污灌区土壤重金属元素形态分析[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(2): 43-45.
- LIANG Yan-qiu, PAN Wei, LIU Ting-ting, et al. Speciation of heavy metals in soil from Zhangshi soil of Shenyang contaminated by industrial wastewater[J]. *Environmental Science and Management*, 2006, 31(2): 43-45.
- [22] Salim I A, Miller C J, Howard J L. Sorption isotherm-sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, 60(1): 107-114.
- [23] Pardo R, Barrado E, Lourdes P, et al. Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga River[J]. *Water Research*, 1990, 24(3): 373-379.
- [24] 陈涛, 常庆瑞, 刘京, 等. 长期污灌农田土壤重金属污染及潜在环境风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2152-2159.
- CHEN Tao, CHANG Qing-rui, LIU Jing, et al. Pollution and potential environment risk assessment of soil heavy metals in sewage irrigation area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11): 2152-2159.
- [25] 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷. 湖北省几种土壤的重金属镉、铜形态[J]. 华中农业大学学报, 2001, 20(2): 143-147.
- GAO Yan-zheng, HE Ji-zheng, LING Wan-ting. Fractionation of heavy metal cadmium and copper in some soils in Hubei Province[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2001, 20(2): 143-147.
- [26] Chlopecka A, Bacon J R, Wilson M J, et al. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from Southwest Poland[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25: 69-79.
- [27] 张文彤, 闫洁. SPSS 统计分析基础教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- ZHANG Wen-tong, YAN Jie. SPSS statistical analysis of basic tutorial[M]. Beijing: Higher Education Press, 2004.