

doi: 10.12029/gc20210208

余涛, 蒋天宇, 刘旭, 马旭东, 杨忠芳, 侯青叶, 夏学齐, 李凤嫣. 2021. 土壤重金属污染现状及检测分析技术研究进展[J]. 中国地质, 48(2): 460-476.

Yu Tao, Jiang Tianyu, Liu Xu, Ma Xudong, Yang Zhongfang, Hou Qingye, Xia Xueqi, Li Fengyan. 2021. Research Progress in Current Status of Soil Heavy Metal Pollution and Analysis Technology[J]. Geology in China, 48(2):460-476(in Chinese with English abstract).

土壤重金属污染现状及检测分析技术研究进展

余涛^{1,2}, 蒋天宇¹, 刘旭³, 马旭东³, 杨忠芳^{2,3}, 侯青叶^{2,3}, 夏学齐^{2,3}, 李凤嫣¹

(1. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京, 100083; 2. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037;
3. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要:土壤重金属污染是中国当前最突出的环境污染问题。污染调查公报显示全国土壤重金属总超标率为 16.1%, 其中镉的点位超标率为 7%, 对粮食安全产生威胁。本文介绍了中国土壤重金属污染的现状, 梳理了土壤重金属污染检测分析的传统和新兴方法技术, 包括重金属全量、化学形态和生物可利用态含量等。同时阐述了土壤重金属污染检测分析技术发展趋势, 如分子水平上的重金属元素检测和生物传感技术应用于重金属元素检测。考虑到土壤系统的复杂性, 未来发展的重点应实现地学、化学和生物学的交叉, 加强重金属生物有效性的理论研究, 形成土壤重金属污染的生物有效度分析检测指标体系, 使评价方法科学化、标准化、统一化。进一步推动我国的有关分析测试技术标准与国际标准接轨。

关键词:土壤; 重金属; 分析方法; 进展; 地质调查工程

中图分类号: X53; X833 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2021)02-0460-17

Research progress in current status of soil heavy metal pollution and analysis technology

YU Tao^{1,2}, JIANG Tianyu¹, LIU Xu³, MA Xudong³, YANG Zhongfang^{2,3},
HOU Qingye^{2,3}, XIA Xueqi^{2,3}, LI Fengyan¹

(1. School of Science, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China; 2. Key Laboratory of Ecogeochemistry, Ministry of Natural Resources, Beijing, 100037, China; 3. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China)

Abstract: Soil heavy metal pollution is currently the most prominent soil environmental pollution problem in China. The total national soil pollution exceedance rate is 16.1%, mainly heavy metal pollution, including cadmium point exceedance rate of 7%, which is threatening on the food security. We introduced the status of soil heavy metal pollution, sorted the traditional and emerging methods and technologies of soil heavy metal pollution detection and analysis, and described the technical trends such as the

收稿日期: 2021-01-25; 改回日期: 2021-03-04

基金项目: 中国地质大学(北京)地质调查基金、中国地质调查局项目(DD20190524-06)资助。

作者简介: 余涛, 男, 1979年生, 硕士生导师, 副研究员, 主要从事生态地球化学的教学与科研工作; E-mail: yutao@cugb.edu.cn。

通讯作者: 杨忠芳, 女, 1961年生, 教授, 博士生导师, 主要从事生态地球化学的教学与科研工作; E-mail: yangzf@cugb.edu.cn。

detection of heavy metals at the molecular level and the application of biosensing technology to the detection of heavy metals. Considering the complexity of the soil system, the focus of future development should be to achieve the intersection of geoscience, chemistry, and biology, strengthen the theoretical research on the bioavailability of heavy metals, form a biological effectiveness analysis and detection indicators for soil heavy metals pollution, and make the evaluation method scientific, standardized, and unified. Make further efforts to promote integration of national heavy metals analysis standards with international standards.

Keywords: Soil; heavy metals; analysis methods; progress; geological survey engineering

About the first author: YU Tao, male, born in 1979, associate professor, mainly engaged in ecogeochemistry teaching and research; E-mail: yutao@cugb.edu.cn

About the corresponding author: YANG Zhongfang, female, born in 1961, PhD supervisor, mainly engaged in ecogeochemistry teaching and research; E-mail: yangzf@cugb.edu.cn.

Fund support: Supported by the geological survey achievement conversion foundation of China University of Geosciences (Beijing) and the Program of China Geological Survey (No. DD20190524-06).

1 引言

20世纪以来,随着社会经济的快速发展,化石燃料燃烧、金属矿产的采选冶、含有害重金属的农药和化肥使用以及生活污水排放,导致的土壤、水体、大气等环境重金属污染程度与污染面积逐年增加,污染严重地区粮食安全生产受到威胁,甚至引发了生态事件(Cheng, 2003; Chen et al., 2009; Lal et al., 2010; Cheng et al., 2014; Li, et al., 2014; Yang et al., 2018; 李婷等, 2020; Zhang et al., 2020; Liu et al., 2021)。由于土壤重金属具有残留周期长、不可逆性、易迁移、毒性大、隐蔽性、复杂化学性质,以及易进入食物链,危害人体健康和生态系统安全等特点,土壤重金属调查评价、修复治理和生态管控等成为各级政府和科学家们高度关注的问题(Zhao et al., 2015)。近20年来,多目标区域地球化学调查、土地质量地球化学评价、全国土壤现状调查及污染防治、全国农用地土壤污染状况详查等多项重大工程的实施,为中国土地分类分级管理、土壤重金属生态风险管控、重金属污染土壤修复与监测等奠定了坚实基础,为实现我国耕地资源的可持续利用、保障粮食安全生产、建设美丽中国和提升国民生活质量意义重大(奚小环等, 2004; 汤奇峰等, 2007; 刘东盛等, 2008; 奚小环, 2008; Hou et al., 2014; Jiang et al., 2014; Yang et al., 2014; Zhong et al., 2014; 周建军等, 2014; 骆永明等, 2018; 李括等, 2019; 鲍丽然等, 2020; 邬光海等, 2020)。与此同时,土壤重金属元素含量、赋存形态、生物可利用态等各种检测方法技术也得到了飞速发展。本文主要综合研究

了分析化学、地学、环境科学领域的大量文献资料,对当前国内外的土壤重金属污染检测分析技术现状及存在的主要问题做了较全面的梳理,目的在于为更科学、更准确的土壤重金属污染调查评价、修复治理和生态管控方法技术提供依据。

2 中国土壤重金属污染研究现状

重金属污染是中国当前最突出的土壤环境问题(Zhao et al., 2015; 骆永明等, 2018; Yang et al., 2018)。2010—2012年间,中国科学院的20多位院士经过现场考察和调研,形成了一份针对中国土壤中重金属污染和治理的调研报告(刘晓慧, 2015)。报告指出中国重金属污染现状和趋势非常严重,呈现6种特点:(1)中国的耕地重金属污染非常严重。中国受重金属污染的耕地有1000万 hm^2 ,占1.2亿 hm^2 耕地的8%以上。每年直接减少粮食产量约100亿 kg 。(2)工业企业场地和矿区及其周围污染加剧。目前,受采矿污染的土地面积为200余万 hm^2 ,并且每年以33000~47000 hm^2 的速度递增。(3)高背景值地区的土壤重金属超标。比如西南地区土壤中,镉、铅、锌、铜、砷等背景值远远高于全国土壤的背景值。(4)土壤重金属污染呈流域性的趋势,而不是简单的点源污染。(5)铊、锑等新型的重金属污染显现,值得引起注意。(6)土壤重金属污染引起的生态健康风险高。2002年,农业部抽查的结果显示,稻米的镉超标是10.3%(刘晓慧, 2015)。2014年原环境保护部和原国土资源部联合发表的《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤总的点位超标率为16.1%,耕地、林地、草地土壤点位超标率分

别为19.4%、10.0%、10.4%，中度污染以上占2.6%，以重金属污染为主，其中镉的点位超标率为7%。从污染分布情况看，南方土壤污染重于北方；长江三角洲、珠江三角洲、东北老工业基地等部分地区土壤污染问题较为突出，西南、中南地区土壤重金属超标范围较大；镉、汞、砷、铅4种重金属污染物含量分布呈现从西北到东南、从东北到西南方向逐渐升高的态势(环境保护部等, 2014)。

1999年至今开展的多目标区域地球化学调查和土地质量地球化学评价工作，从1:25万国家层面、1:5万省(区、市)层面进行了集调查、评价、监测、预警、修复、防控等多维度为一体的系统工程，在查清了土壤重金属富集成因、迁移途径、生态效应基础上提出了土地资源科学管护、生态修复、风险防控的同时，土壤重金属污染检测方法更加规范系统、质量控制更加严格统一、形态和生物有效性分析技术更加先进适用(奚小环等, 2004; 奚小环, 2008; Yang et al., 2014; 武春林等, 2018; 李括等, 2019; 刘国栋等, 2020; 刘华峰等, 2020; 马雪梅等, 2020; 王建华等, 2020)。多目标区域地球化学和土地质量地球化学评价工作推动了我国地球化学样品测试技术的进步，达到了国际上的领先水平(张勤, 2005; Cheng et al. 2008)。调查评价中发现部分地区土壤重金属元素含量超标严重，但是农作物中重金属含量并不高，而一些局部地区土壤中重金属元素含量并不高但农作物籽实中重金属超标较严重。这表明土壤重金属含量并不能完全反映作物中相应元素含量。因此近些年来生态地球化学研究重点聚焦在探讨影响作物吸收元素的地球化学因素，尤其土壤地球化学参数，从而可以间接预测作物中的元素含量(Gu et al., 2019a; Gu et al., 2019b; Li et al., 2021)。同时，这些工作对于准确检测分析土壤中的重金属元素总量，特别是科学界定或判断生物可利用态含量提出了较高的要求。

3 土壤重金属污染检测分析的传统方法技术

土壤重金属元素污染检测分析包括样品采集、样品加工、样品前处理(干灰化法、湿法消解法、微波消解法等)和上机检测等过程，本文主要介绍检测分析方法。

3.1 土壤重金属全量的检测分析

在土壤重金属污染的检测过程中最常采用的光谱检测技术，由于光谱检测技术可以准确地对土壤样品进行重金属元素含量的检测和分析，因此光谱检测方法也被认定为一系列国家标准的检测方法。土壤重金属污染中常用的光谱检测方法有紫外-可见分光光度法(Ultraviolet and Visible Spectrophotometer, UV)、原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectrometer, AAS)、原子荧光光谱法(Atomic Fluorescence Spectrometer, AFS)、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)、X荧光光谱(X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF)等。表1给出了2018年生态环境部颁布的《GB 15618-2018 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中引用的重金属元素检测方法。

随着检测技术的发展，重金属元素含量逐渐以采用电感耦合等离子体-质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, ICP-MS)方法为主进行标准检测，但仍存在仪器成本过高的缺点(Moor et al., 2001; Shan et al., 2013; Soodan et al., 2014)。也有学者采用XRF分析，其优点是无损检测，也有手持设备可现场测定，但是受土壤样品水分含量影响较大，检测精度和重复性难以满足要求(Kodom et al., 2012; Peralta et al., 2020)。

一般来说光谱法的缺点是土壤样品前处理过程耗时长，操作复杂，分析成本较高，无法现场快速

表1 土壤环境质量标准中的重金属元素检测方法
Table 1 Detection methods of heavy metal elements in the national soil environmental quality standard

标准号	测试内容	分析方法	缩写
GB/T 17136	总汞	冷原子吸收分光光度法	CAAS
GB/T 17138	铜、锌	火焰原子吸收分光光度法	FAAS
GB/T 17139	镍	火焰原子吸收分光光度法	FAAS
GB/T 17141	铅、镉	石墨炉原子吸收分光光度法	GF-AAS
GB/T 22105	总汞、总砷、总铅	原子荧光法	AFS
HJ 491	总铬	火焰原子吸收分光光度法	FAAS
HJ 680	汞、砷、硒、铋、锑	微波消解/原子荧光法	AFS
HJ 803	12种金属元素的测定	水提取-电感耦合等离子体质谱法	ICP-MS
HJ 923	总汞	催化热解-冷原子吸收分光光度法	CP-CAAS

检测。但光谱法较为成熟,仍然是目前常用的检测方法手段,能以较高灵敏度对土壤样品中的重金属含量进行检测分析。地质分析部门围绕国家需求,以ICP-MS、ICP-OES和XRF等大型分析仪器为主体建立的分析多目标区域地球化学填图样品中54种指标的配套分析方案,已经普遍应用于大规模土壤样品的分析测试,提供了海量的基础数据,取得了良好的应用效果(张勤, 2005)。

为了获得全球权威和可比较的地球化学观测数据,联合国教科文组织等设立了全球地球化学基准计划(IGCP360),中国作为其中的一部分,开展了地球化学基准计划(CGB)。该计划的主要目的是建立覆盖全国的地球化学基准网,同时也发展并改进了实验室分析方法,提供了高精度和高质量的地球化学基准数据(王学求等, 2016)。联合国教科文组织规定分析71个化学元素、氧化物和pH值等指标,而中国科技工作者分析了81个元素、氧化物、pH值及其他指标,发展了一套高质量分析配套方法,其中重金属元素(Cd、Hg、As、Ni、Pb、Cr、Cu、Zn)的分析方法见表2(张勤等, 2012)。对比21世纪的地球化学基准计划和20世纪90年代的中国环境地球化学监控网络计划结果发现Cd的含量发生了明显变化,监测点超标比例明显增加,反映出这20年人为引起的污染加重(王学求等, 2016)。因此,两期数据若使用同一方法进行分析,且用同一监控样进行控制,具有可比性。这项研究具有十分重要的意义,为环境评价和持续监测未来环境变化奠定了基础。

Smith et al. (2013)总结了美国土壤和河流沉积

表2 全国地球化学基准网分析指标及分析方法中的重金属元素检测方法

Table 2 Methods used for analysis of heavy metals in the China Geochemical Baselines Project

序号	测试内容	分析方法	缩写
1	As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn	粉末压片-X射线 荧光光谱法	XRF
2	Cd、Pb、Ni、Zn	等离子体质谱法	ICP-MS
3	Cu、Zn、Cr	等离子体发射光谱法	ICP-AES
4	As	氢化物-原子荧光 光谱法	HG-AFS
5	Hg	冷蒸气-原子荧 光光谱法	CV-AFS
6	Pb	发射光谱法	ES

物地球化学调查计划。从最早的调查计划,如1961—1975年进行的地质调查(USGS)项目,在整个美国本土的1323个地点以约20 cm的深度采集了土壤样品;美国农业部自然资源保护局自1978年至1982年,在美国本土的主要农作物种植区采集了3000多个土壤样品。到最近的计划如2007年美国地调局、墨西哥地质调查局和加拿大地质调查局合作开始土壤地球化学景观项目,在北美进行土壤采样等。这些研究中基本都涉及到重金属元素分析,主要的分析方法从早期的无焰原子吸收光谱法测定Hg,已转变为在HNO₃混合物中消解后通过ICP-AES分析As、Cd、Cr、Cu、Pb和Zn等,以及采用HCl溶样,然后用氢化物原子吸收光谱法(HG-AAS)分析Hg,在分析的准确度和精密性上均具有较高的可信度。

综上所述,目前国内外关于重金属全量的检测方法已十分成熟,现行的国家标准已能满足环境中痕量重金属元素全量的检测需要。

3.2 土壤重金属化学形态的检测分析

对某一样品中不同的物质种类、存在形式或者相态的含量的定性和定量分析过程可被定义为形态分析(speciation analysis),其分为物理形态和化学形态,本文主要研究的是化学形态。化学形态分析有3种方法,即(1)直接准确测定:对仪器和分析方法要求较高,难度大;(2)模拟计算:化学平衡原理,常用于水体,但对于固体或土壤难度较大;(3)模拟实验(顺序提取等)。在模拟实验中,土壤元素形态有两种定义:即按具体功能定义(植物的可用性即有效态或单一提取)和按实际操作定义(选择性提取即顺序提取)(王亚平等, 2010)。

已有研究表明,重金属元素的生物毒性不仅与其总量有关,更大程度上可能受重金属化学形态分布所影响(韩春梅等, 2005; 李非里等, 2005; 雷鸣等, 2007; 钟晓兰等, 2009; 郭笑笑等, 2011; 周卫红等, 2017)。经典的重金属化学形态检测方法是顺序提取法(SPEs),如 Tessier 五步连续提取法、欧盟 BCR 提取法以及在此两种方法的基础上改进的方法。依据不同的提取步骤, Tessier et al. (1979)将土壤重金属元素形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态5种形态。生态地球化学评价分析规范中将可交换态又

细分为水溶态和离子交换态,有机物结合态分为腐殖酸态和强有机结合态,以Cd元素为例,该方法的提取过程见图1(中国地质调查局,2005)。许多学者采用化学形态法研究了土壤重金属元素的生物有效性和风险评价,如高彦鑫等(2012)采用BCR逐级提取法分析了密云水库上游矿区土壤中重金属形态,矿区土壤中Cd等重金属元素主要以可交换态、易还原态为主,暗示该区域存在较大的潜在生态风险。也有学者研究(来雪慧等,2020;张杰等,2020)表明农田土壤中Cd等重金属形态以残渣态为主,矿区土壤中还原态比例较高。林承奇等(2019)采用改进的BCR四步提取-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析了九龙江流域71个水稻土中重金属元素的赋存形态特征,Cd和Mn主要为弱酸溶态,该区域水稻土中污染以Cd元素为主。崔邢涛等(2015)以河北省中南部平原农田表层土壤为研究对象,分析了重金属元素的形态分布和生物有效

性,认为Cd的生物有效性最高,达36.83%,潜在生态危害性较大。Hou et al. (2020)研究了珠三角地区成土母质对重金属元素不同形态含量分布的影响,揭示了其在不同成土母质之间存在差异,同时受人活动影响也很大。

重金属化学形态提取分析结果与土壤中重金属的生物可利用性之间存在显著的联系,以七步提取法为例,一般认为土壤中重金属元素离子交换态和水溶态最易为植物所吸收,生物可利用度最高;而碳酸盐态、腐殖酸结合态、铁锰氧化态、强有机结合态的重金属元素受土壤母质类型、地理景观、理化性质等影响,生物可利用度差异较大;残渣态的重金属元素生物可利用度相对较低。从数据重复性、提取剂可靠性、操作时效性、国际通用性等方面对比了不同顺序提取法(SPEs)方法的优缺点(图2)。化学形态分析中提取剂存在着选择性和再吸附的问题,提取剂的可靠性是比较重要的影响因

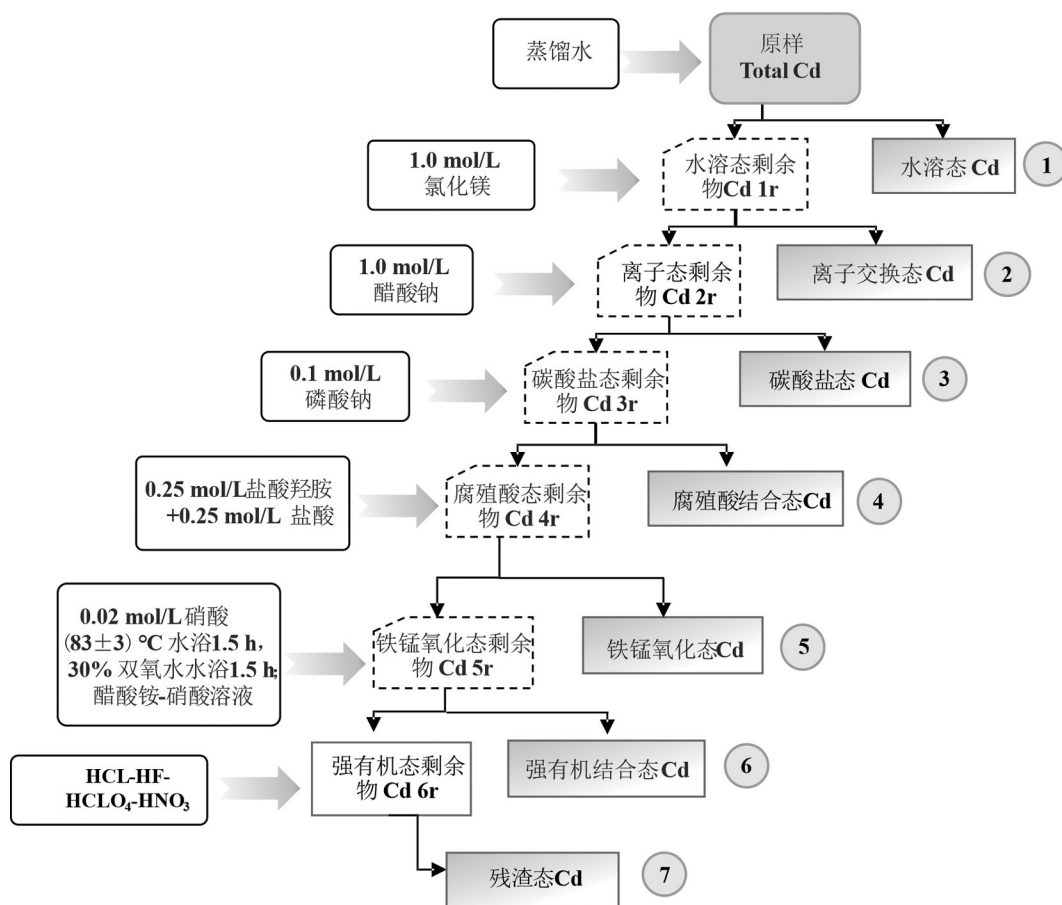


图1 重金属元素Cd形态分析七步顺序提取法示意图

Fig.1 Scheme of seven-step sequential extraction method for cadmium speciation determination

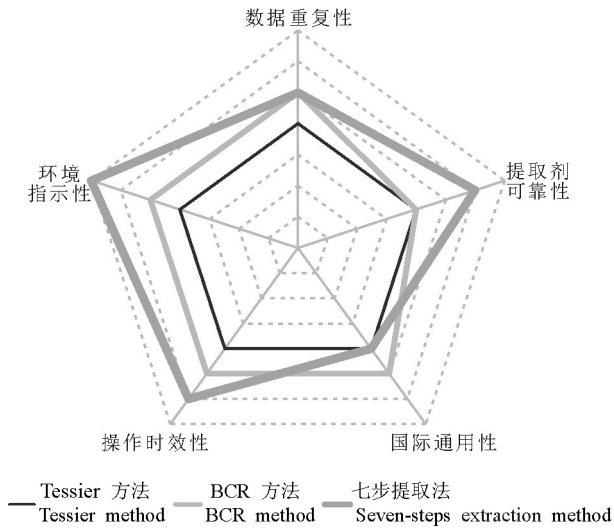


图2 不同顺序提取法(SPEs)的优缺点

Fig.2 Comparison of different sequential extraction methods (SPEs)

素。另外不同形态的环境意义需要明确,同时数据重复性和国际通用性好才能使得数据可对比。综合来看欧盟推出的BCR方法国际通用性最好,数据重复性也较佳。而我国生态地球化学调查评价中采用的七步提取法,具有简单、经济、实用和稳定的优点,完全适合生态地球化学土壤样品评价的需要,能指示生物有效态含量。

虽然经过40余年的发展,顺序提取法(SPEs)在土壤重金属元素形态上的信息表达已十分成熟,但是由于土壤系统十分复杂,受成土母质、温度、水分、动植物、微生物、人为活动等诸多因素影响。SPEs在土壤重金属生物可利用度表达上(Bioavailability或Bioaccessibility)仍存在较大的局限性。此外,样品化学形态分析准确性、精密度等质量问题往往存在于其前处理环节,尤其对于不同重金属元素在不同地质背景与地理景观的物理化学条件下样品有效态浸提问题,建立一种通用重金属元素形态分析前处理技术是比较困难的,在实际工作中应该按照样品的实际情况来采用相应的样品前处理技术(何滨等,2002;张磊等,2007)。

3.3 土壤重金属生物可利用态的检测分析

前文已述及我国西南地区存在大片的重金属污染(超标)土壤,这主要依据重金属的总量进行土壤环境质量评价,但实际对人体健康造成危害的是具有生物有效性的重金属元素,西南地区目前并未

出现大面积的人体重金属中毒的文献报道,已有研究表明这些地区的重金属总量较高是由于地质高背景造成的,因此采用重金属总量来评价土壤环境质量并不完全合理(Gu et al., 2019b; Duan et al., 2020; Li et al., 2021)。只有充分了解重金属的生物有效性,才能对重金属的环境健康风险及危害程度进行更为准确的评价。

文献报道的土壤中重金属生物有效性常用的分析方法有化学试剂提取法、道南膜技术(Donnan Membrane Technique, DMT)、薄膜扩散梯度技术(Diffusive Gradients in Thin-films, DGT)等(Zhang et al., 2001; Fedotov et al., 2012; Kim et al., 2015)。大多数情况下,自由态重金属离子浓度是决定重金属生物有效性和毒性的关键因素。

化学试剂提取法是将一种或几种化学试剂与土壤按一定的土壤溶液比例混合后提取的方法。0.01 mol/L CaCl₂溶液离子强度与原始土壤溶液接近,一般认为其提取的是土壤中易移动态重金属元素,植物可直接利用。我国土壤污染详查方案中也将其遴选为土壤重金属元素有效态的提取剂。其优势为操作简单,成本较低。

DMT采用阳离子交换膜将给体池和受体池隔开,给体池中的自由态重金属离子透过阳离子交换膜进入受体池,最后达到平衡。通过测定受体池中重金属离子浓度,从而计算出给体池中自由态重金属离子浓度。该方法的主要优点是可以同时测定多种重金属元素且对待测体系干扰小,应用范围较广。

DGT装置主要由扩散相和结合相两部分组成,待测物质通过扩散相,在结合相中被积累,确定了结合相中反应物的质量,从而计算待测物质中重金属离子的浓度,DGT技术考虑了植物根系土壤界面的耗竭和耗竭导致土壤再补给的动态过程,更准确、真实地模拟植物根系对土壤元素的吸收利用及其动态变化(图3)。扩散相和结合相的性能对DGT测定重金属生物有效态有直接的影响。

张红振等(2010)采用0.01 mol/L CaCl₂、0.002 mol/L Ca(NO₃)₂和纯水(UPW)3种常用提取剂对我国南方两种典型农田重金属污染土壤进行提取试验。同时结合道南膜技术(DMT)测定Ca(NO₃)₂提取液中自由态金属离子浓度,结果显示提取剂中Ca²⁺浓度增加能显著提高土壤重金属溶出率,能够较准

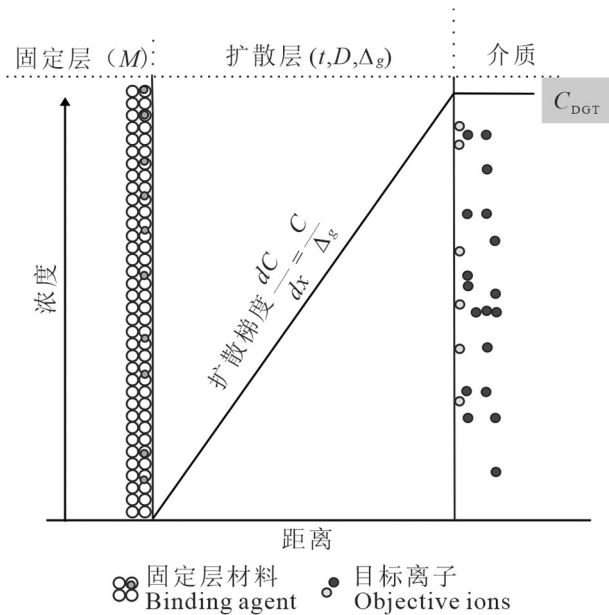


图3 薄膜扩散梯度技术示意图(据李财等, 2018)

Fig.3 Scheme of DGT technology (after Li Cai et al., 2018)

准确地测定土壤溶液自由态重金属离子浓度。

Dai et al.(2017)基于中国不同省份的15种土壤中生长的小白菜(*Brassica chinensis*)室内盆栽实验,研究了DGT与乙二胺四乙酸(EDTA)、乙酸(HAc)、CaCl₂等化学提取技术估算土壤中Cd生物利用度。结果显示DGT测量结果与土壤特性无关,其在评估不同土壤类型中Cd的生物有效性方面应该更有效(图4)。

由于Cd与Ca离子半径相近,在被植物根部吸收过程中Ca离子与Cd离子存在竞争效应,使得Cd的生物富集系数降低。而在pH值较低的土壤中,由于钙大量淋失,使得其被植物吸收的竞争效应和缓冲效应降低甚至消失,虽然Cd总量较低但生物有效性加强而易于被作物吸收。因此,现有的土壤质量标准无法对岩溶地区土壤重金属Cd的生态风险进行有效评估。Wen et al.(2020)采用化学提取、土壤溶液提取、薄膜扩散梯度技术(DGT)等方法,结合土壤-植物迁移模型,对我国西南岩溶地区共278个采样点的土壤Cd的生物有效性进行了分析和评价,CaCl₂(0.01 mol/L)提取实验为不同类型土壤中Cd在根系土壤-水稻籽实中富集关系的揭示提供了良好的研究方法。西南岩溶高背景地区土壤Cd的生物富集系数(BCF)和CaCl₂可提取率(Extractability)均远低于非地质高背景地区,较好地

表达了岩溶地区不同土壤的Cd生物有效性(图5)。岩溶地区锥形土(Cambisol)和人为土(Anthrosol)中Cd的可提取率与其生物富集系数具有良好的正相关关系(图6)。在这项研究中,DGT的预测结果略有提高,但没有大大优于传统的化学提取法预测结果。水田环境中强烈的氧化还原环境变化,可能导致DGT预测水田中水稻吸收Cd结果不确定性偏大。

Ma et al.(2020)从中国浙江的海盐和温岭地区采集了230组土壤-水稻样品,使用经典的基于平衡的CaCl₂和EDTA化学提取方法,以及基于动态的DGT技术研究土壤中的重金属有效性。对比结果显示,在区域尺度CaCl₂提取法能更有效地预测污染土壤中Cd、Ni在稻米中的累积情况(图7)。

上述研究成果借助土壤重金属生物可利用态的分析检测手段,一定程度上准确地量厘了重金属污染对生态环境的影响。化学试剂提取法仅是模拟了自然土壤中易迁移重金属元素,忽视了根际微环境对生物有效性的影响,同时不同土壤特性对其影响较大。传统固态结合相DGT装置中主要存在如下缺点:扩散凝胶和吸附凝胶制备复杂;捕获剂材料可选择范围窄;扩散层厚度受影响因素多,测量结果有误差。因此两者在土壤重金属生物可利用态检测上存在局限性,仍需改进。

4 土壤重金属污染检测分析技术发展趋势

4.1 分子水平上的重金属元素检测发展趋势

现代化测试技术的不断进步,尤其是基于同步辐射而开发出的X射线吸收近边结构技术(XANES)、扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)、二次离子探针(SIMS)技术、微聚焦同步加速X射线(μ -XRF)和扫描电镜-能谱分析(EDX-SEM)等(Arai et al., 2001; McNear et al., 2005; Li et al., 2011; Brown and Calas, 2012; Li et al., 2012; Siebecker et al., 2014; Sparks, 2015),可以帮助人们准确地获取重金属元素的微观形态(分子水平)和作用机理,更加深刻地理解生态系统中重金属元素的迁移转化对生态效应及生态系统稳定性的影响。

Gankhurel et al.(2020)以日本废弃的Kamegai

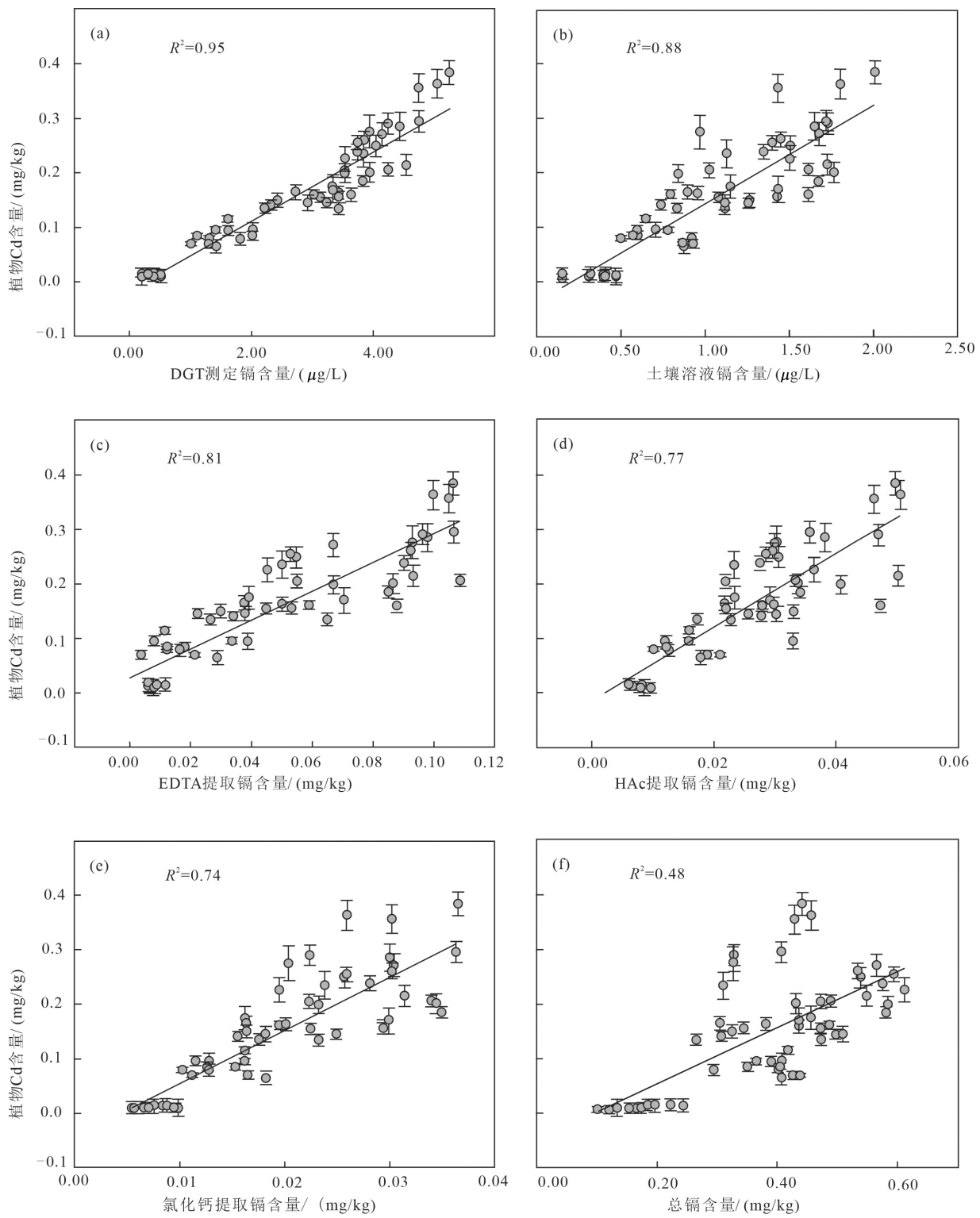


图4 土壤、植物中Cd含量相关关系(据 Dai et al., 2017)
Fig.4 Relationships between plant and soil Cd contents (after Dai et al., 2017)

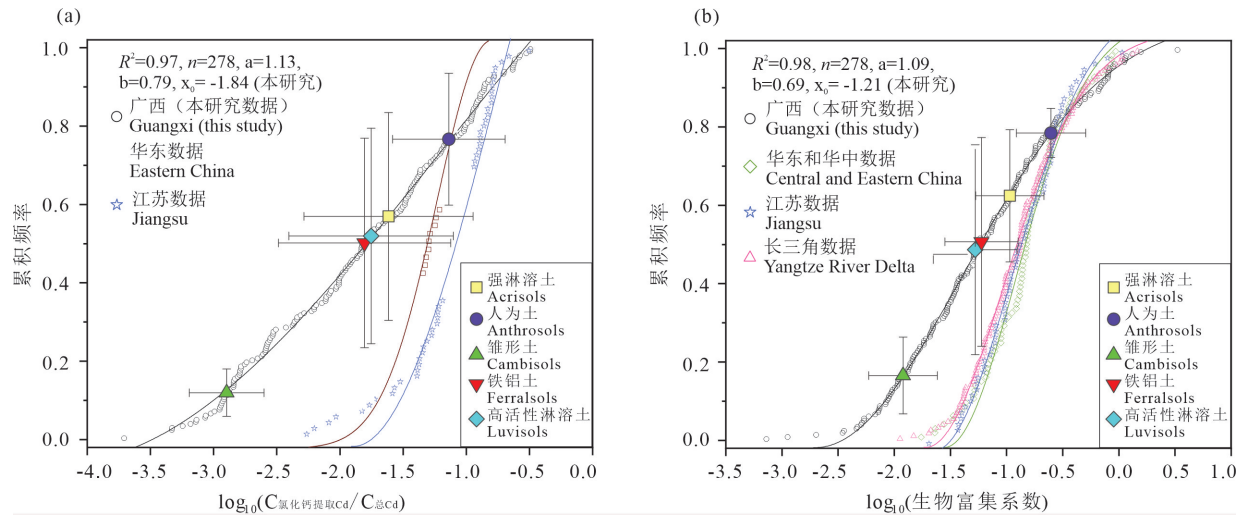


图5 岩溶地质高背景地区土壤Cd的可提取率(a)和生物富集系数(b)与非高背景地区的对比(据 Wen et al., 2020)
Fig.5 Comparison of the extractable rate(a) and bioconcentration coefficient(b) of soil Cd in the high background area of karst area and the non-high background area (after Wen et al., 2020)

矿山尾矿区尾矿、土壤和蕨类植物 (*Athyrium yokoscense*)、河水为研究对象,采用化学顺序提取法(SEPs)和X射线吸收光谱分析(XAFS)来研究矿山中As、Pb和Cd的形态。该研究中的SEPs按照提取顺序依次分为交换态、碳酸盐态、非晶铁锰结合态、结晶铁锰结合态、有机物结合态和残渣态等6种。上述各步提取液分别用ICP-MS或ICP-OES测定Pb、Cd、As等含量。在荧光模式下使用19-元素锗固态检测器进行了样品的XAFS光谱分析,标准样品的XAFS光谱以透射模式测量。根据土壤样品性质选择合适的谱段和标准样品,以便重点对其做数据处理。该研究中采用了如下5种含镉标准样品:含Cd伊利石、含Cd蒙脱石、含Cd水铁矿、Cd络合物掺入腐殖酸和Cd掺入CaCO₃中。考虑到As在水溶液中主要以两种价态存在,分别以KAsO₂和K₂AsO₄作为As(+3)和As(+5)的标样进行XANES分析。吸附在针铁矿上的As(+5)是在pH 7.0条件下,将50 mL 砷酸盐溶液添加到100 mg 针铁矿中。然后仔细冲洗固相以去除砷酸盐溶液,并置于一个聚乙烯袋中备用。SEPs结果显示尾矿区土壤中As主要以5价存在,XAFS光谱进一步证实其主要吸附在针铁矿上,其次是尾矿中硫化矿氧化形成的水铁矿。尽管大多数Pb也被吸附在针铁矿上,但Pb和As的解吸行为存在差异,而Cd主要被吸附到矿山尾矿周围土壤中的黏土矿物上。尾矿区土壤Cd、As

和Pb的迁移率不同可能与其对氧化铁的较低吸附亲和力但对蕨类植物 (*Athyrium yokoscense*) 的较高亲和力有关。该研究阐述了重金属元素在土壤中的赋存形态(包括价态)及其环境意义(图8)。作为微观领域强有力的检测工具,XAFS在土壤-植物体系元素形态研究中的应用取得了许多重要成果。Kunene et al.(2020)运用XANES/EXAFS技术研究了污染水稻土壤及稻米中重金属Cd的分布和形态,

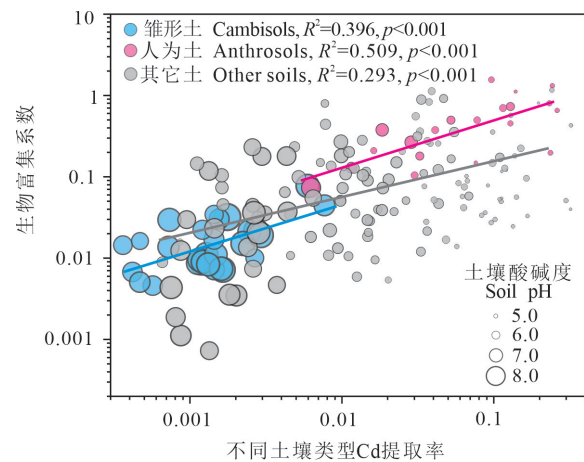


图6 岩溶地质高背景地区土壤Cd的生物富集系数和可提取率的相关关系(据 Wen et al., 2020)
Fig.6 Correlations between the bioconcentration coefficient and extractable rate of soil Cd in the high background area of karst area (after Wen et al., 2020)

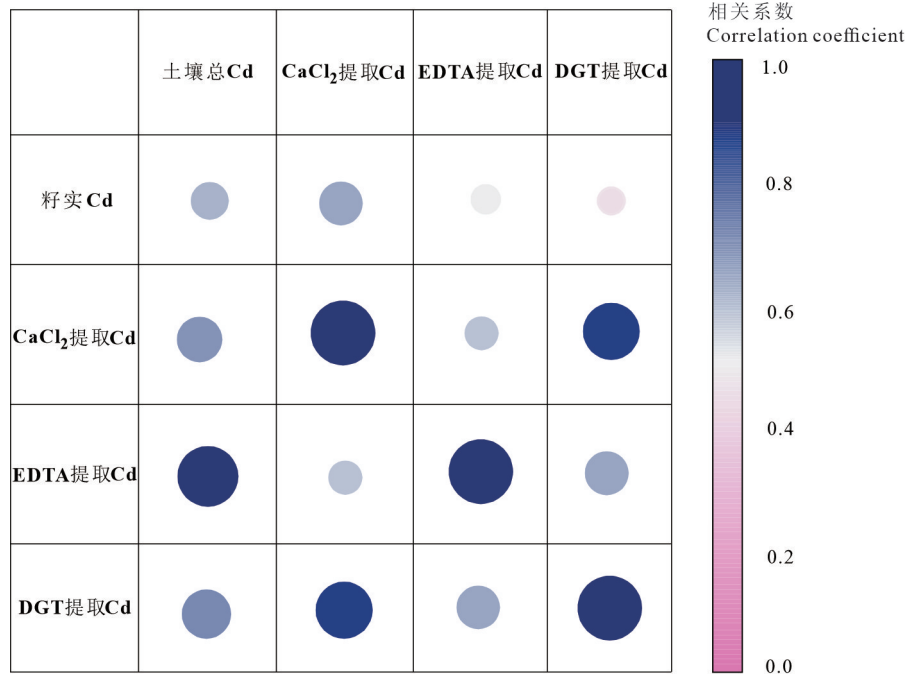


图7 不同提取方法对比(数据来源于 Ma et al., 2020)

Fig.7 Comparison of different extraction methods (Data source from Ma et al., 2020)

研究结果证实了污染稻谷中主要为CdO和痕量CdS。这些结果提供了对受污染的水稻耕作土壤和水稻作物中重金属积累机制和分布的深刻见解。

水稻 (*Oryza sativa L.*) 作为易富集甲基汞 (MeHg) 的植物已引起了广泛关注。Meng et al. (2014) 利用SR-μXRF技术非常直观地展现了Hg等元素在稻米籽粒各部位的分布。该研究用冷蒸

气原子荧光光谱法 (CV-AFS) 测定了稻米籽实中总Hg含量, 而MeHg含量则由气相色谱-冷原子荧光光谱法 (GC-CVAFS) 测定。由于精米中汞 (无机汞和甲基汞) 的浓度相对较低, XANES 进行的汞形态分析仅限于米糠中汞含量以满足检测要求。具体来说, 选择了两个总Hg高浓度的米糠样品。从而确保 XANES 光谱的米糠样品和标准样品的准确

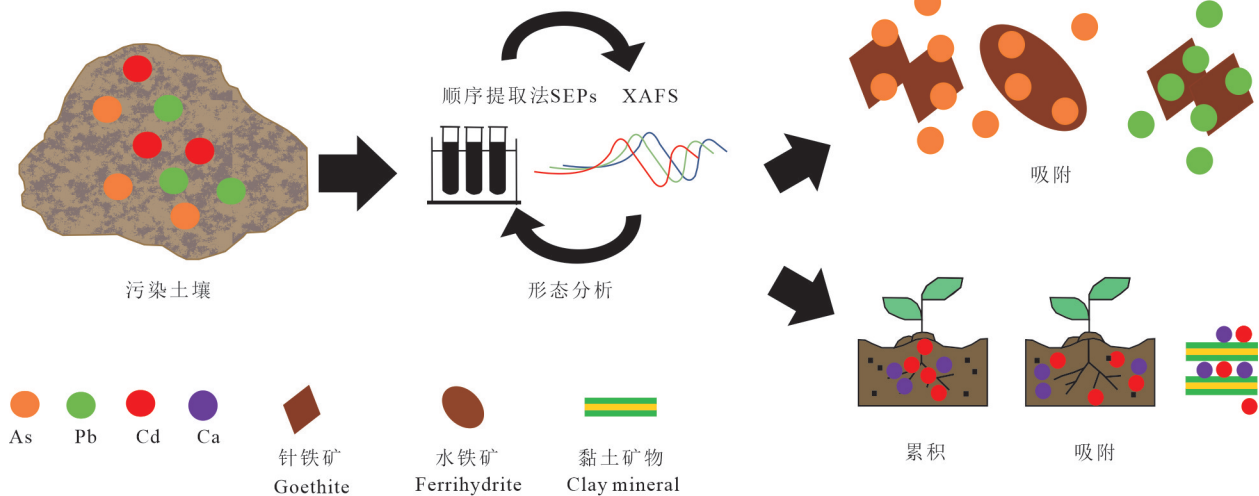


图8 XAFS在重金属赋存形态上的应用(修改自 Gankhurel et al., 2020)

Fig.8 Application of XAFS method for heavy metal speciation determination (modified from Gankhurel et al., 2020)

度。XANES则使用北京同步辐射装置(BSRF)的光束线1W1B获得。而SR- μ XRF使用BSRF的光束线4W1B进行分析,检出限为 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。入射X射线束(15 keV)是使用Si(111)双晶单色仪产生的,并通过小反射镜聚焦和聚毛细管透镜以解决直径为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的光斑。SR- μ XRF成图数据根据被调查样品的大小使用 $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$,每点60 s的步长进行采集,使用PyMCA软件包处理数据。最后使用Origin软件生成了大米籽实元素含量分布图。

这项研究首次以XANES技术证实了米糠中Hg主要为特定的MeHg-S化合物,即MeHg-半胱氨酸。其研究还发现,Hg主要分布于米粒背部的大米表层和糊粉层(图9),且其含量从外到内逐渐降低,精米中Hg含量要比糙米中含量低,推断研究区稻米中Hg主要来源于大气。这对环境中重金属元素来源识别提供了有益参考。同时近年来Zn、V、Fe、Cu、Cd、Mo、Hg等非传统稳定同位素技术飞速发展及其在环境领域中的应用,也将促进土壤中重金属元素来源识别、迁移转化途径和生态风险评价等方面研究(刘意章等, 2015; 刘靳等, 2020)。

4.2 生物传感技术应用于重金属元素检测发展趋势

近些年来,分析测试技术逐渐与生物技术、信息技术、遥感技术相互交叉发展。例如高光谱遥感技术在土壤重金属污染定量监测中的应用(Zhou et al., 2019; Jia et al., 2021)。又如一些分析化学与生物学结合的新方法也被应用于土壤重金属的检测研究中,主要是一系列的生物传感技术,其优点为选择性好、可实现连续在线监测、响应快速和灵敏度高。其主要工作原理为固定在电极材料上的特异性蛋白与金属离子结合后,灵敏的电容信号传感器定量检测蛋白构象发生的变化,从而获取金属离子含量信息(李斌等, 2011)。Rasmussen et al. (2000)曾报道将mer-lux生物传感器用于测定土壤中Hg的生物有效性,这项研究表明,使用mer-lux生物传感器进行生物测定是评估土壤中生物有效性Hg的有效且灵敏的工具。Liao et al. (2006)报道利用基于绿色荧光蛋白(GFP)的微生物传感器,用于野外污染土壤和沉积物中重金属生物有效性的测定,结果表明吸附在土壤颗粒上的主要是 Cd^{2+} 。前人也同样用基于GFP的微生物传感器来研究Hg离子浓度的测定,该生物传感器可以检测浓度范围

为 $100\sim 1700\text{ nmol/L}$ 的 Hg^{2+} 离子,并通过GFP的表达来显示结果。在检测范围内,每种浓度诱导 Hg^{2+} 离子的GFP表达都有显著差异($P\leq 0.05$) (Priyadarshi et al., 2012)。微生物全细胞传感器已逐渐发展成为一种经济、便捷、快速的重金属生物可利用度检测和评估工具(侯启会等, 2013)。

此外还有酶生物传感器、免疫传感器和核酸传感器等重金属元素检测方法,但是主要应用在食品、水环境等领域,在此不再介绍。用于重金属离子检测的各种生物材料原件的作用效果有所不同,其本身性质存在差异,导致仍然存在一定局限性。生物传感器在重金属离子检测领域极具发展潜力,目前的生物传感器的研究应用还在初级阶段(Wang et al., 2020)。

5 结语与展望

当前中国土壤重金属污染问题形势依然严峻,食品安全存在风险和隐患。本文通过对现有的传统、新型检测手段的梳理,总结了土壤重金属污染检测的进展情况。在现有检测技术基础之上,进一步研究、改进和提高方法的准确度、便捷性,探索高效、适用范围广的土壤主要重金属含量检测方法,用于支撑我国土壤重金属污染调查和监测需求,是首要和迫在眉睫的问题。

随着大量新型仪器设备的研制,中国的土壤重金属污染检测分析技术取得了很大的进步,基本与国际ISO标准接轨,达到了较先进的水平。但是在可提取态重金属检测等方面还需要进一步完善,以便更好地满足我国土壤调查、评价、修复、监管等需求以及今后的发展趋势。

《GB 15618-2018 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中虽然采用不同土壤pH条件下重金属的总量作为评价指标,但没有提出重金属生物有效性的评价指标或方法。用重金属总量作为评价标准具有一定的代表性,但其并不能反映重金属生物有效性不强时土壤的真实情况,很多地区出现土壤超标而农作物不超标,或者土壤不超标而农作物超标的矛盾情况。考虑到土壤系统的复杂性,未来发展的重点应实现地学、化学和生物学的交叉,加强重金属生物有效性的理论研究,形成土壤重金属污染的生物有效度分析检测指标,使评

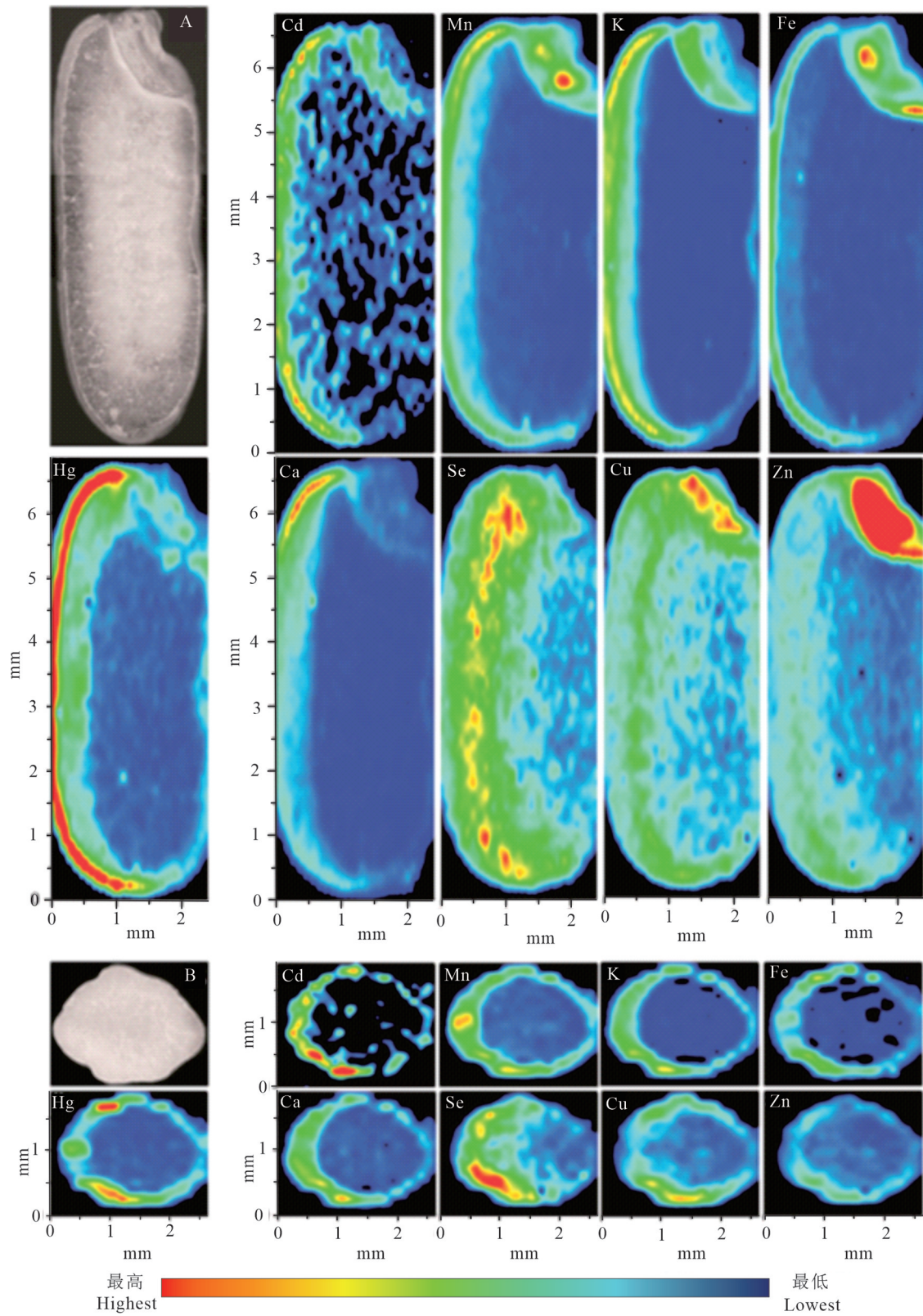


图9 稻米籽实中不同部位(A为纵向,B为横向)元素含量分布图(据 Meng et al., 2014)
Fig.9 Elemental maps of longitudinal (A) and latitudinal (B) sections of rice grain(after Meng et al., 2014)

价方法科学化、标准化、统一化,为打赢土壤污染防治攻坚战奠定基础。

致谢:感谢两位审稿专家对本文提出的宝贵意见和建议。

References

- Arai Yuji, Elzinga Evert J, Sparks Donald L. 2001. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide - water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235(1): 80-88.
- Bao Liran, Deng Hai, Jia Zhongmin, Li Yu, Dong Jinxiu, Yan Mingshu, Zhang Fenglei. 2020. Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil of northwest Xiushan, Chongqing[J]. *Geology in China*, 47(6): 1625-1636(in Chinese with English abstract).
- Brown Gordon, Calas Georges. 2012. Mineral- aqueous solution interfaces and their impact on the environment[J]. *Geochemical Perspectives*, 1(4/5): 483-742.
- Chen Huamain, Zheng Chunrong, Tu Cong, Zhu Yongguan. 1999. Heavy metal pollution in soils in China: Status and countermeasures[J]. *Ambio*, 28(2): 130-134.
- Cheng Hangxin, Li Min, Zhao Chuandong, Li Kuo, Peng Min, Qin Aihua, Cheng Xiaomeng. 2014. Overview of trace metals in the urban soil of 31 metropolises in China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 139: 31-52.
- Cheng Hangxin, Yang Zhongfang, Xi Xiaohuan, Zhao Chuandong, Xie Xuejin. 2008. A new round of global geochemical mapping: Opportunity and challenge to China[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(5): 9-22.
- Cheng Shuiping. 2003. Heavy metal pollution in China: Origin, pattern and control[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 10(3): 192-198.
- China Geological Survey. 2005. DD2005-03 Technical Requirements for Sample Analysis of Ecological Geochemical Assessment[S]. Beijing, September, 2005(in Chinese).
- CNEPA, MLR. 2014. The Bulletin of National Survey on Soil Pollution Status[EB/OL]. (2014-04-17) [2020-10-12]. <https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/W020140417558995804588.pdf> (in Chinese).
- Cui Xingtao, Wang Xueqiu, Luan Wenlou. 2015. An analysis of modes of occurrence and biological availability of the heavy metal elements in soil of the central and southern plain in Hebei[J]. *Geology in China*, 42(2): 655-663(in Chinese with English abstract).
- Dai Yunchao, Nasir Mubasher, Zhang Yulin, Wu Haiming, Guo Honghong, Lü Jialong. 2017. Comparison of DGT with traditional methods for assessing cadmium bioavailability to *Brassica chinensis* in different soils[J]. *Scientific Reports*, 7(1): 14206.
- Duan Yiren, Yang Zhongfang, Yu Tao, Yang Qiong, Liu Xu, Ji Wenbing, Jiang Hongyu, Zhuo Xiaoxiong, Wu Tiansheng, Qin Jianxun, Wang Lei. 2020. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi[J]. *Environmental Pollution*, 260: 113905.
- Fedotov Petr S., Kördel Werner, Miró Manuel, Peijnenburg Willie J G M, Wennrich Rainer, Huang Panming. 2012. Extraction and fractionation methods for exposure assessment of trace metals, metalloids, and hazardous organic compounds in terrestrial environments[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(11): 1117-1171.
- Gankhurel Baasansuren, Fukushi Keisuke, Akehi Akitoshi, Takahashi Yoshio, Zhao Xiaolan, Kawasaki Kazuo. 2020. Comparison of chemical speciation of lead, arsenic, and cadmium in contaminated soils from a historical mining site: Implications for different mobilities of heavy metals[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(7): 1064-1077.
- Gao Yanxin, Feng Jinguo, Tang Lei, Zhu Xianfang, Liu Wenqing, Ji Hongbing. 2012. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of Miyun Reservoir upstream[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 33(5): 1707-1717(in Chinese with English abstract).
- Gu Qiubei, Yang Zhongfang, Yu Tao, Ji Junfeng, Hou Qingye, Zhang Qizuan. 2019a. Application of ecogeochemical prediction model to safely exploit seleniferous soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 177: 133-139.
- Gu Qiubei, Yu Tao, Yang Zhongfang, Ji Junfeng, Hou Qingye, Wang Lei, Wei Xueji, Zhang Qizuan. 2019b. Prediction and risk assessment of five heavy metals in maize and peanut: A case study of Guangxi, China[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 70: 103199.
- Guo Xiaoxiao, Liu Congqiang, Zhu Zhaozhou, Wang Zhongliang, Li Jun. 2011. Evaluation methods for soil heavy metals contamination: A review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 30(5): 889-896(in Chinese with English abstract).
- Han Chunmei, Wang Linshan, Gong Zongqiang, Xu Huaxia. 2005. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 24(12): 1499-1502(in Chinese with English abstract).
- He Bin, Jiang Guibin. 2002. Methods of pretreatment in mercury speciation analysis[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 21(1): 89-94(in Chinese with English abstract).
- Hou Qihui, Ma Anzhou, Zhuang Xuliang, Zhuang Guoqiang. 2013. Advance in the bioavailability monitoring of heavy metal based on microbial whole-cell sensor[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 34(1): 347-356(in Chinese with English abstract).
- Hou Qingye, Yang Zhongfang, Ji Junfeng, Yu Tao, Chen Guoguang, Li Juan, Xia Xueqi, Zhang Ming, Yuan Xuyin. 2014. Annual net input fluxes of heavy metals of the agro-ecosystem in the Yangtze River

- delta, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 139: 68–84.
- Hou Qingye, Yang Zhongfang, Yu Tao, You Yuanhang, Dou Lei, Li Kuo. 2020. Impacts of parent material on distributions of potentially toxic elements in soils from Pearl River Delta in South China[J]. *Scientific Reports*, 10(1): 17394.
- Jia Xiyue, O'Connor David, Shi Zhou, Hou Deyi. 2021. VIRS based detection in combination with machine learning for mapping soil pollution[J]. *Environmental Pollution*, 268: 115845.
- Jiang Wei, Hou Qingye, Yang Zhongfang, Yu Tao, Zhong Cong, Yang Yi, Fu Yangrong. 2014. Annual input fluxes of heavy metals in agricultural soil of Hainan Island, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(13): 7876–7885.
- Kim Rog-Young, Yoon Jeong-Ki, Kim Tae-Seung, Yang Jae E, Owens Gary, Kim Kwon-Rae. 2015. Bioavailability of heavy metals in soils: Definitions and practical implementation—a critical review[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(6): 1041–1061.
- Kodom K, Preko K, Boamah D. 2012. X-ray Fluorescence (XRF) Analysis of soil heavy metal pollution from an industrial area in Kumasi, Ghana[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 21(8): 1006–1021.
- Kunene Sikhumbuzo Charles, Lin Kuensong, Mdllovu Ndumiso Vukile, Lin Yousheng, Mdllovu Nobile Bagezile. 2020. Speciation and fate of toxic cadmium in contaminated paddy soils and rice using XANES/EXAFS spectroscopy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 383: 121167.
- Lai Xuehui, Liu Zijiang, Yan Cai, Zhang Yuwei, Cheng Zhi. 2020. Morphological characteristics and risk analysis of heavy metals in farmland soil in the suburb of Taiyuan[J]. *Journal of Shandong Agricultural University(Natural Science Edition)*, 51(2): 242–248 (in Chinese with English abstract).
- Lal Rattan, Stewart B. A. 2010. *Food Security and Soil Quality*[M]. Boca Raton: CRC Press, 408.
- Lei Ming, Liao Bohan, Qin Pufeng. 2007. Assessment of bioavailability of heavy metal in contaminated soils with chemical fractionation[J]. *Ecology and Environment*, 16(5): 1551–1556(in Chinese with English abstract).
- Li Bin, Wang Maohua, Liu Gang. 2011. Analysis of the status and problems of heavy metal pollution detection technology in farmland soil [C]//*Proceedings of the 2011 Heavy Metal Pollution Prevention and Control Technology and Risk Assessment Seminar*. Beijing: 165–172(in Chinese).
- Li Cai, Ren Mingyi, Shi Dan, Wang Yan, Yang Liyuan, Ding Shimin. 2018. Diffusive gradient in thin films (DGT): Technological progress and prospects[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 37(12): 2613–2628(in Chinese with English abstract).
- Li Cheng, Yang Zhongfang, Yu Tao, Hou Qingye, Liu Xu, Wang Jue, Zhang Qizuan, Wu Tiansheng. 2021. Study on safe usage of agricultural land in karst and non-karst areas based on soil Cd and prediction of Cd in rice: A case study of Heng County, Guangxi[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208: 111505.
- Li Feili, Liu Congqiang, Song Zhaoliang. 2005. A review of fractionation of heavy metals in soils[J]. *Environmental Monitoring in China*, 21(4): 21–27(in Chinese with English abstract).
- Li Kuo, Peng Min, Zhao Chuandong, Yang Ke, Zhou Yalong, Liu Fei, Tang Shiqi, Yang Fan, Han Wei, Yang Zheng, Cheng Xiaomeng, Xia Xueqi, Guan Tao, Luo Jianlan, Cheng Hangxin. 2019. Vicennial implementation of geochemical survey of land quality in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 26(6): 128–158(in Chinese with English abstract).
- Li Ting, Wu Minghui, Wang Yue, Yang Huaju, Tang Chungong, Duan Changqun. 2020. Advances in research on the effects of human disturbance on biogeochemical processes of heavy metals and remediation[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 40(13): 4679–4688(in Chinese with English abstract).
- Li Wei, Harrington Richard, Tang Yuanzhi, Kubicki James D, Aryanpour Masoud, Reeder Richard J, Parise John B, Phillips Brian L. 2011. Differential pair distribution function study of the structure of arsenate adsorbed on nanocrystalline γ -alumina[J]. *Environmental Science & Technology*, 45(22): 9687–9692.
- Li Wei, Livi Kenneth J T, Xu Wenqian, Siebecker Matthew G, Wang Yujun, Phillips Brian L, Sparks Donald L. 2012. Formation of crystalline Zn-Al layered double hydroxide precipitates on gamma-Alumina: The role of mineral dissolution[J]. *Environmental Science & Technology*, 46(21): 11670–11677.
- Li Zhiyuan, Ma Zongwei, van der Kuijp Tsering Jan, Yuan Zengwei, Huang Lei. 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 468–469: 843–853.
- Liao Vivian Hsiu-Chuan, Chien Mingte, Tseng Yuenyi, Ou Kunlin. 2006. Assessment of heavy metal bioavailability in contaminated sediments and soils using green fluorescent protein-based bacterial biosensors[J]. *Environmental Pollution*, 142(1): 17–23.
- Lin Chengqi, Huang Huabin, Hu Gongren, Yu Ruilian, Hao Chunli, Lin Ying. 2019. Assessment of the speciation and pollution of heavy metals in paddy soils from the Jiulong River Basin[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 40(1): 453–460(in Chinese with English abstract).
- Liu Dongsheng, Yang Zhongfang, Xia Xueqi, Hou Qingye, Yu Tao. 2008. Geochemical characteristics and fluxes of elements in rain water and soil leaching water in the Chengdu economic region[J]. *Earth Science Frontiers* 15(5): 74–81(in Chinese with English abstract).
- Liu Guodong, Yang Ze, Dai Huimin, Zhang Yihe, Xiao Hongye, Chen Jiang. 2020. Geochemical evaluation of land quality and development suggestion of land in Hailun City of Heilongjiang Province[J]. *Geology and Resources*, 29(6): 533–542(in Chinese with English abstract).

- Liu Huafeng, Zhang Surong, Dai Jierui, Wang Zenghui, Ren Wenkai. 2020. Characteristics and influencing factors of total nitrogen and alkaline-hydrolyzed nitrogen in surface soil from Diaozhen town and Xinzhai town in Zhangqiu district[J]. *Geological Survey and Research*, 43(3): 240–245(in Chinese with English abstract).
- Liu Jin, Tu Yaoren, Duan Yanping, Zhang Hao. 2020. Research progresses of Cu- Isotope- Tracer technique in environmental applications[J]. *Environmental Protection Science*, 46(2): 85–92(in Chinese with English abstract).
- Liu Sijia, Wang Xuedong, Guo Guanlin, Yan Zengguang. 2021. Status and environmental management of soil mercury pollution in China: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 277: 111442.
- Liu Xiaohui. 2015. Zhao Qiguo talks about China's soil heavy metal pollution and the countermeasures [EB/OL]. (2015-10-29) [2020-10-12]. http://www.mnr.gov.cn/dt/ywbb/201810/t20181030_2280298.html (in Chinese)
- Liu Yizhang, Xiao Tangfu, Zhu Jianming. 2015. Cadmium isotopes and environmental tracing[J]. *Earth and Environment*, 43(6): 687–696(in Chinese with English abstract).
- Luo Yongming, Teng Ying. 2018. Regional difference in soil pollution and strategy of soil zonal governance and remediation in China[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 33(2): 145–152(in Chinese with English abstract).
- Ma Qiang, Zhao Wanfu, Guan Dongxing, Teng H. Henry, Ji Junfeng, Ma Lena Q. 2020. Comparing CaCl_2 , EDTA and DGT methods to predict Cd and Ni accumulation in rice grains from contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 260: 114042.
- Ma Xuemei, Tian Dazheng, Li Wei, He Jin. 2020. Geochemical evaluation of land quality in Qvyang County[J]. *Geological Survey and Research*, 43(3): 230–239(In Chinese with English abstract).
- McNear D H, Tappero R, Sparks D L. 2005. Shining light on metals in the environment[J]. *Elements*, 1(4): 211–216.
- Meng Bo, Feng Xinbin, Qiu Guangle, Anderson Christopher W N, Wang Jianxu, Zhao Lei. 2014. Localization and speciation of mercury in brown rice with implications for Pan-Asian public health[J]. *Environmental Science & Technology*, 48(14): 7974–7981.
- Moor Christoph, Lymberopoulou Theopisti, Dietrich Volker J. 2001. Determination of heavy metals in soils, sediments and geological materials by ICP-AES and ICP-MS[J]. *Microchimica Acta*, 136(3): 123–128.
- Peralta Elena, Pérez Gustavo, Ojeda Gerardo, Alcañiz Josep Maria, Valiente Manuel, López- Mesas Montserrat, Sánchez- Martín María- Jesús. 2020. Heavy metal availability assessment using portable X-ray fluorescence and single extraction procedures on former vineyard polluted soils[J]. *Science of the Total Environment*, 726: 138670.
- Priyadarshi Himanshu, Alam Absar, Gireesh- Babu P, Das Rekha, Kishore Pankaj, Kumar Shivendra, Chaudhari Aparna. 2012. A GFP- based bacterial biosensor with chromosomally integrated sensing cassette for quantitative detection of Hg(II) in environment[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 24(5): 963–968.
- Rasmussen L D, Sorensen S J, Turner R R, Barkay T. 2000. Application of a merlux biosensor for estimating bioavailable mercury in soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 32(5): 639–646.
- Shan Yushu, Tysklind Mats, Hao Fanghua, Ouyang Wei, Chen Siyang, Lin Chunye. 2013. Identification of sources of heavy metals in agricultural soils using multivariate analysis and GIS[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 13(4): 720–729.
- Siebecker Matthew, Li Wei, Khalid Syed, Sparks Donald L. 2014. Real- time QEXAFS spectroscopy measures rapid precipitate formation at the mineral- water interface[J]. *Nature Communications*, 5: 5003.
- Smith David B, Smith Steven M, Horton John D. 2013. History and evaluation of national- scale geochemical data sets for the United States[J]. *Geoscience Frontiers*, 4(2): 167–183.
- Soodan Rajneet Kour, Pakade Yogesh B, Nagpal Avinash, Katnoria Jatinder Kaur. 2014. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review[J]. *Talanta*, 125: 405–410.
- Sparks Donald L. 2015. Advances in coupling of kinetics and molecular scale tools to shed light on soil biogeochemical processes[J]. *Plant and Soil*, 387(1/2): 1–19.
- Tang Qifeng, Yang Zhongfang, Zhang Benren, Jin Lixin, Liu Aihua. 2007. Cadmium flux in soils of the agroecosystem in the Chengdu economic region, Sichuan, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 26(7): 869–877(in Chinese with English abstract).
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844–851.
- Wang Jianhua, Tao Peifeng, Yuan Yue, Li Zhizhong, Yang Jiajia. 2020. PSR- based evaluation of the cultivated land quality in Hailun City of Heilongjiang Province[J]. *Geology and Resources*, 29(6): 525–532(in Chinese with English abstract).
- Wang Liyuan, Peng Xianglian, Fu Hongjun, Huang Chao, Li Yaping, Liu Zhiming. 2020. Recent advances in the development of electrochemical aptasensors for detection of heavy metals in food[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 147: 111777.
- Wang Xueqiu, Zhou Jian, Xu Shanfa, Chi Qinghua, Nie Lanshi, Zhang Bimin, Yao Wensheng, Wang Wei, Liu Hanliang, Liu Dongsheng, Han Zhixuan, Liu Qingqing. 2016. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics[J]. *Geology in China*, 43(5): 1469–1480(in Chinese with English abstract).
- Wen Yubo, Li Wei, Yang Zhongfang, Zhuo Xiaoxiong, Guan Dongxing, Song Yinxian, Guo Chao, Ji Junfeng. 2020. Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice

- grown in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China[J]. *Environmental Pollution*, 258: 113645.
- Wu Chunlin, Wang Ruiting, Ding Kun, Han Ling. 2018. Geochemical survey and evaluation on soil quality in China: Research status and advances[J]. *Northwestern Geology*, 251(3): 240–252(in Chinese with English abstract).
- Wu Guanghai, Wang Chensheng, Chen Honghan. 2020. Eco-environmental assessment and genetic analysis of heavy metal pollution in the soil around the abandoned tungsten-molybdenum mine area in Inner Mongolia[J]. *Geology in China*, 47(6): 1838–1852(in Chinese with English abstract).
- Xi Xiaohuan. 2008. Ecological geochemistry: From a geochemical survey to an applied theory[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(5): 1–8 (In Chinese with English abstract).
- Xi Xiaohuan. 2004. Eco-geochemical research and eco-geochemical evaluation[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 28(1): 10–15(in Chinese with English abstract).
- Yang Qianqi, Li Zhiyuan, Lu Xiaoning, Duan Qiannan, Huang Lei, Bi Jun. 2018. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 642: 690–700.
- Yang Zhongfang, Yu Tao, Hou Qingye, Xia Xueqi, Feng Haiyan, Huang Chunlei, Wang Lisheng, Lü Yaoyao, Zhang Meng. 2014. Geochemical evaluation of land quality in China and its applications[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 139: 122–135.
- Zhang Hao, Zhao Fangjie, Sun Bo, Davison William, Mcgrath Steve P. 2001. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 35(12): 2602–2607.
- Zhang Hongzhen, Luo Yongming, Song Jing, Yu Haibo, Wu Longhua, Weng Liping, Zhao Qiguo. 2010. Solid-solution partitioning of soil heavy metals and free-ion concentration measurement in neutral salt extractions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 30(1): 124–132(in Chinese with English abstract).
- Zhang Jie, Xu Zhengqi, Huang Huan, Tian Jianmin, Zhang Guodong. 2020. Characteristics and speciation analysis of heavy metals in soils around a phosphate mining area in Mabian, Sichuan[J]. *Sichuan Environment*, 39(2): 9–15(in Chinese with English abstract).
- Zhang Lei, Wu Yongning, Zhao Yunfeng. 2007. Study on the stability of different forms of arsenic compounds and sample pretreatment technology in the analysis of arsenic [J]. *Foreign Medical Sciences (Section Hygiene)*, 34(4): 238–244 (in Chinese).
- Zhang Qiaochu, Wang Chengchen. 2020. Natural and human factors affect the distribution of soil heavy metal pollution: A review[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(7). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04728-2>.
- Zhang Qin. 2005. A complete set of analytical schemes and analytical data monitoring systems for determinations of 54 components in multi-purpose geochemical mapping[J]. *Quaternary Research*, 25(3): 292–297(in Chinese with English abstract).
- Zhao Fangjie, Ma Yibing, Zhu Yongguan, Tang Zhong, McGrath Steve P. 2015. Soil Contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 49(2): 750–759.
- Zhong Cong, Yang Zhongfang, Jiang Wei, Yu Tao, Hou Qingye, Li Desheng, Wang Jianwu. 2014. Annual input fluxes and source identification of trace elements in atmospheric deposition in Shanxi Basin: The largest coal base in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(21): 12305–12315.
- Zhong Xiaolan, Zhou Shenglu, Huang Mingli, Zhao Qiguo. 2009. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 18(4): 1266–1273(in Chinese with English abstract).
- Zhou Weihong, Zhang Jingjing, Zou Mengmeng, Du Xiaolong, Zhang Ying, Yang Yue, Li Jianlong. 2017. The detection and monitoring of available heavy metal content in soil: A review[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 25(4): 605–615(in Chinese with English abstract).
- Zhou Weihong, Zhang Jingjing, Zou Mengmeng, Liu Xiaoqing, Du Xiaolong, Wang Qian, Liu Yangyang, Liu Ying, Li Jianlong. 2019. Feasibility of using rice leaves hyperspectral data to estimate CaCl₂ extractable concentrations of heavy metals in agricultural soil[J]. *Scientific Reports*, 9(1): 16084.
- Zhou Jianjun, Zhou Jie, Feng Renguo. 2014. Current status of soil heavy metal pollution and its control strategy in China[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 29(3): 310–315, 350(in Chinese).

附中文参考文献

- 鲍丽然, 邓海, 贾中民, 李瑜, 董金秀, 严明书, 张风雷. 2020. 重庆秀山西北部农田土壤重金属生态健康风险评价[J]. *中国地质*, 47(6): 1625–1636.
- 崔邢涛, 王学求, 栾文楼. 2015. 河北中南部平原土壤重金属元素存在形态及生物有效性分析[J]. *中国地质*, 42(2): 655–663.
- 高彦鑫, 冯金国, 唐磊, 朱先芳, 刘文清, 季宏兵. 2012. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J]. *环境科学*, 33(5): 1707–1717.
- 郭笑笑, 刘丛强, 朱兆洲, 王中良, 李军. 2011. 土壤重金属污染评价方法[J]. *生态学杂志*, 30(5): 889–896.
- 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 许华夏. 2005. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. *生态学杂志*, 24(12): 1499–1502.
- 何滨, 江桂斌. 2002. 汞形态分析中的前处理技术[J]. *分析测试学报*, 21(1): 89–94.
- 侯启会, 马安周, 庄绪亮, 庄国强. 2013. 微生物全细胞传感器在重金属生物可利用度监测中的研究进展[J]. *环境科学*, 34(1): 347–356.
- 环境保护部, 国土资源部. 2014. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. (2014-04-17)[2020-10-12]. <https://www.mee.gov.cn/gkml/>

- sthjbgw/qt/201404/W020140417558995804588.pdf
- 来雪慧, 刘子婧, 闫彩, 张玉薇, 程志. 2020. 太原市郊区农田土壤重金属的形态特征及其风险分析[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 51(2): 242-248.
- 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 2007. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 16(5): 1551-1556.
- 李斌, 汪懋华, 刘刚. 2011. 农田土壤重金属污染及检测技术现状与问题分析[C]//2011年重金属污染防治技术及风险评估研讨会论文集. 北京: 165-172.
- 李财, 任明漪, 石丹, 王燕, 杨丽原, 丁士明. 2018. 薄膜扩散梯度(DGT)-技术进展及展望[J]. 农业环境科学学报, 37(12): 2613-2628.
- 李非里, 刘从强, 宋照亮. 2005. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. 中国环境监测, 21(4): 21-27.
- 李括, 彭敏, 赵传冬, 杨柯, 周亚龙, 刘飞, 唐世琪, 杨帆, 韩伟, 杨峥, 成晓梦, 夏学齐, 关涛, 骆检兰, 成杭新. 2019. 全国土地质量地球化学调查二十年[J]. 地学前缘, 26(6): 128-158.
- 李婷, 吴明辉, 王越, 杨化菊, 唐春东, 段昌群. 2020. 人类扰动对重金属元素的生物地球化学过程的影响与修复研究进展[J]. 生态学报, 40(13): 4679-4688.
- 林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖. 2019. 九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价[J]. 环境科学, 40(1): 453-460.
- 刘东盛, 杨忠芳, 夏学齐, 侯青叶, 余涛. 2008. 成都经济区天降水与下渗水元素地球化学特征及土壤元素输入输出通量[J]. 地学前缘, 15(5): 74-81.
- 刘国栋, 杨泽, 戴慧敏, 张一鹤, 肖红叶, 陈江. 2020. 黑龙江省海伦市长发镇土地质量地球化学评价及开发建议[J]. 地质与资源, 29(6): 533-542.
- 刘华峰, 张素荣, 代杰瑞, 王增辉, 任文凯. 2020. 章丘区刁镇和辛寨镇表层土壤全氮与碱解氮特征及影响因素[J]. 地质调查与研究, 43(3): 240-245.
- 刘靳, 涂耀仁, 段艳平, 张浩. 2020. Cu 同位素示踪技术应用于环境领域的研究进展[J]. 环境保护科学, 46(2): 85-92.
- 刘晓慧. 2015. 赵其国谈我国土壤重金属污染问题与治理的对策[EB/OL]. (2015-10-29)[2020-10-12]. http://www.mnr.gov.cn/dt/ywbb/201810/t20181030_2280298.html
- 刘意章, 唐唐付, 朱建明. 2015. 镉同位素及其环境示踪[J]. 地球与环境, 43(6): 687-696.
- 骆永明, 滕应. 2018. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略[J]. 中国科学院院刊, 33(2): 145-152.
- 马雪梅, 田大争, 李伟, 何锦. 2020. 曲阳县土地质量地球化学评价[J]. 地质调查与研究, 43(3): 230-239.
- 汤奇峰, 杨忠芳, 张本仁, 金立新, 刘爱华. 2007. 成都经济区农业生态系统土壤镉通量研究[J]. 地质通报, 26(7): 869-877.
- [英] Ure A M, Davidson C M. 著. 2010. 环境中的化学形态(第二版)[M]. 王亚平, 许春雪, 王苏明, 安子怡, 王岚, 李艳艳, 译. 北京: 中国标准出版社, 1-393.
- 王建华, 陶培峰, 袁月, 李志忠, 杨佳佳. 2020. PSR 框架下的黑龙江省海伦市耕地质量评价[J]. 地质与资源, 29(6): 525-532.
- 王学求, 周建, 徐善法, 迟清华, 聂兰仕, 张必敏, 姚文生, 王玮, 刘汉粮, 刘东盛, 韩志轩, 柳青青. 2016. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. 中国地质, 43(5): 1469-1480.
- 武春林, 王瑞廷, 丁坤, 韩玲. 2018. 中国土壤质量地球化学调查与评价的研究现状和进展[J]. 西北地质, 51(3): 240-252.
- 邬光海, 王晨昇, 陈鸿汉. 2020. 内蒙古废弃铅锌矿区周围土壤重金属污染生态环境评价及成因分析[J]. 中国地质, 47(6): 1838-1852.
- 奚小环. 2008. 生态地球化学: 从调查实践到应用理论的系统工程[J]. 地学前缘, 15(5): 1-8.
- 奚小环. 2004. 生态地球化学与生态地球化学评价[J]. 物探与化探, 28(1): 10-15.
- 张红振, 骆永明, 宋静, 余海波, 吴龙华, 翁丽萍, 赵其国. 2010. 基于中性盐提取的土壤重金属固液分配与自由态金属离子浓度测定[J]. 环境科学学报, 30(1): 124-132.
- 张杰, 徐争启, 黄寰, 田建民, 张国栋. 2020. 四川马边某磷矿区土壤重金属特征及形态分析[J]. 四川环境, 39(2): 9-15.
- 张磊, 吴永宁, 赵云峰. 2007. 不同形态砷化合物稳定性研究和砷形态分析中样品前处理技术[J]. 国外医学(卫生学分册), 34(4): 238-244.
- 张勤. 2005. 多目标地球化学填图中的 54 种指标配套分析方案和分析质量监控系统[J]. 第四纪研究, 25(3): 292-297.
- 中国地质调查局. 2005. DD 2005-03 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S]. 北京: 2005 年 10 月.
- 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 赵其国. 2009. 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, 18(4): 1266-1273.
- 周建军, 周桔, 冯仁国. 2014. 我国土壤重金属污染现状及治理战略[J]. 中国科学院院刊, 29(3): 310-315, 350.
- 周卫红, 张静静, 邹萌萌, 杜小龙, 张颖, 杨悦, 李建龙. 2017. 土壤重金属有效态含量检测与监测现状、问题及展望[J]. 中国生态农业学报, 25(4): 605-615.