

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.05.017

风干对淹水稻田土重金属形态及其作物有效性的影响*

王豹^{1,2} 黄标¹ 齐雁冰³ 孙维侠¹ 胡文友¹ 杨岚钦^{1,2}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100039;
3. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 为探索淹水稻田土风干处理后重金属形态及作物有效性的变化规律, 在长江三角洲典型地区采集淹水土壤样品, 原样与风干样均采用 BCR 连续提取方法结合原子吸收分光光度法测定 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 等重金属不同形态含量。结果表明: 淹水状态下各形态占全量质量分数为酸可溶态 11.5%、可氧化态 21.5%、可还原态 33.7%、残留态 29.2%。风干后重金属酸可溶态、可还原态明显减少, 可氧化态有增有减, 残留态增加; 对风干处理敏感程度从大到小依次为 Ni、Pb、Cd、Cu、Cr 保持稳定。田间淹水状态 Cd、Ni、Cu 作物有效性较高, Pb 次之, Cr 较低; 样品风干处理后 Ni、Cd、Cu 表观活性降低, Pb 反而明显增加, Cr 保持稳定。主要结论是土壤风干样品不能如实反映田间淹水状态重金属形态分布, 低估了土壤重金属作物有效性。

关键词: 稻田土 淹水 风干 重金属形态 作物有效性

中图分类号: S151.9⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)05-0089-07

Effect of Air Drying on Speciation and Plant Availability of Heavy Metals in Flooded Rice Paddies

Wang Bao^{1,2} Huang Biao¹ Qi Yanbing³ Sun Weixia¹ Hu Wenyong¹ Yang Lanqin^{1,2}

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China
3. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: In order to explore the changes in speciation and plant availability of heavy metals in flooded rice paddies after air drying, flooded soil samples were collected in the typical area in Yangtze River Delta, and the flooded and air dried soil samples were treated with BCR sequential extraction method. Amended with atomic absorption spectrophotometer, the fractions of Cd, Cr, Cu, Ni and Pb were measured. The result showed that acid soluble was 11.5%, oxidisable was 21.5%, residual was 29.2%, reducible was 33.7% for flooded soil. After air drying, acid soluble and reducible fraction decreased while the residual fraction increased. The sensitive order was Ni > Pb > Cd > Cu, and Cr remained steady. In flooded condition, the plant availability of Cd, Ni and Cu were higher than Pb, and Cr was the lowest. After being air-dried, the plant availability of Ni, Cd and Cu decreased while Pb increased. It was concluded that the air dried samples could not exactly show the real speciation of heavy metals, and the plant availability of heavy metals was underestimated.

Key words: Rice paddies Flooded Air drying Heavy metals speciation Plant availability

引言

土壤、沉积物中重金属的移动性、作物可利用性

和毒性由其化学形态决定^[1], 但重金属的化学形态多样, 直接测定相当困难, 可行的替代方法是基于重金属与不同固态成分结合的特性进行分级提取测

收稿日期: 2012-06-28 修回日期: 2012-07-22

* 环保公益性行业科研专项资助项目(201109018)

作者简介: 王豹, 博士生, 主要从事土壤资源与环境技术研究, E-mail: wangbaofree@sina.com.cn

通讯作者: 黄标, 研究员, 博士生导师, 主要从事地球化学研究, E-mail: bhuang@issas.ac.cn

定^[2]。在连续分级提取方案中,多依次提取化学活性更低的重金属形态^[3],Tessier提出的方法是较早的一个成功典型^[4],得到了广泛应用,Ure等^[5]提出了BCR(Community bureau of reference)连续提取方案,随后该方法进行了必要的改进^[6]。连续提取方法存在的主要问题是水土比、提取液种类和顺序、提取时间等造成选择性差和重分配等^[7],因此在研究重金属形态分级时应列出提取方法和条件^[5]。BCR方法应用中还有一个不能忽视的条件是样品的水分状况^[2](氧化还原状态),由于风干样品均匀且易保存,在实践中得到了广泛应用^[8],BCR方法正是基于干态标准物质提出的,国内应用对象也多为土壤或沉积物风干样^[9-10]。已有学者就土壤重金属形态分布及活性开展了相关研究^[10-13],重金属作物有效性研究则较为分散^[14-18],还有学者针对水分条件对重金属形态的影响开展了研究^[19-20]。

重金属主要分布在水稻根系广泛的土壤表层^[21],会导致水稻产量和品质下降^[22-23],国内某些地区水稻籽粒重金属超过卫生标准限量^[12]。本文在长江三角洲典型地区选取水稻土,采取BCR连续提取方法,分析几种主要土壤重金属的形态分级,归纳重金属形态分布特征、作物有效性及风干处理后二者变化规律,查找可能存在的影响因素,以期对稻田土重金属环境风险评价及污染防控提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域

采样区选定在长江中下游的张家港市,该市土地面积999 km²,地处长江冲积平原,属亚热带季风气候,四季分明,年均温15.2℃,5 cm土层年平均温度16.8℃,年降水量1 039 mm,蒸发量800 mm。2006年全市拥有耕地约386 km²。根据中国土壤系统分类标准该市南部主要分布着水耕人为土,即水稻土,多发育自湖相淤积物母质,土体内富含粘粒及活性铁。

1.2 采样方法

10个土壤采样点分布如图1所示,为降低肥料因素的影响,10月份水稻临收割前田间淹水2 cm时,用20 cm不锈钢土钻在每一样点重复采样6次,3次重复带回实验室后风干过2 mm筛,另外3次重复采集后立即放入预先称量过的塑料管中,并通入氮气排除氧气,以保持淹水厌气条件。采样过程中用GPS记录点位信息。取样过程中氧化作用会迅速将部分Fe²⁺转化为Fe³⁺,为此装有鲜土样的密封塑料管持续通入氮气1个月,以便将Fe³⁺还原为Fe²⁺,然后进行相关指标分析。

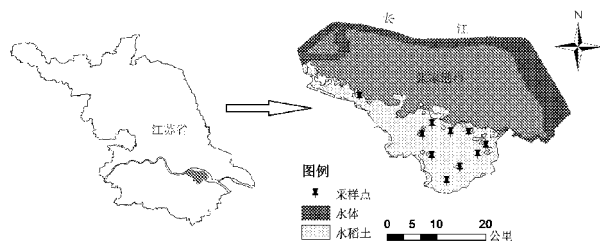


图1 采样点位置图

Fig. 1 Location of sampling sites

1.3 化验分析

试剂均采用优级纯级别,溶液配制所用去离子水由Millipore公司生产的Milli-Q型纯水机制备,去离子水电导率为18.2 MΩ,所有容器使用前均用浓度为2 mol/L的硝酸溶液浸泡超过24 h,用去离子水冲洗。风干土用1:2.5的水土质量比例测定pH值,采用重铬酸钾容量法测定有机质含量,开氏法测定全氮含量,高氯酸、硫酸消化比色法测定全磷含量^[24],乙酸铵交换法测定阳离子交换量(LY/T 1243—1999),溶液重金属含量测定使用Varian Spectr AA-220FS型原子吸收分光光度计。淹水及风干土均采用BCR连续提取方法制备重金属不同形态待测液^[5-6],对于淹水样品,酸可提取态和可还原态操作均在持续通入氮气的手套箱中进行。具体操作步骤如下:①酸可提取态一般包括水溶态及碳酸盐结合态,准确称取1 g土放入离心管中,加入0.1 mol/L HOAc 40 mL,20℃振荡16 h,离心,收集上清液;加去离子水清洗土样,振荡离心弃去。②可还原态主要包括铁锰氧化物结合态,加入0.5 mol/L盐酸羟胺+0.05 mol/L HNO₃ 40 mL,按照步骤①提取、清洗。③可氧化态主要包括有机结合态、硫化物等,加入8.8 mol/L H₂O₂溶液10 mL,摇匀静置85℃保温1 h,再处理一次,然后加入pH值为2的1 mol/L醋酸铵50 mL振荡提取。残留态多为存在于矿物晶格中或被土壤胶体强烈吸附难于被作物所吸收的部分,采用聚四氟乙烯坩埚称土加入HNO₃-HF-HClO₄混合液,消化测定重金属总量,残留态含量由总量减去以上其他3种形态求得。

1.4 数据处理

基于每一样点设置3次重复,采用Grubbs法检验剔除化验结果异常值,本文中设定G值为1.153($n=3, \alpha=0.05$)。采用配对t检验方法检验水分条件变化对样点重金属形态的影响,采用直线模型测算重金属形态与土壤属性的相关关系,并运用逐步回归的方法进行直线模型回归分析,将引入及剔除相关系数上、下限设定为0.1和0.2。数据统计分析采用IBM Statistical Product and Service Solutions (SPSS version 19.0)。样点图由软件ArcGIS 9.3生成。

2 结果与讨论

2.1 土壤基本属性及重金属含量

研究区土壤 Pb 处于中国土壤环境质量标准 (GB 15618—1995) 中的二级水平,其他重金属元素处于一级水平,Cu、Cr、Ni 接近一级上限,Cd、Cu 变异程度偏大。土壤基本属性及重金属含量如表 1 所示,可以看出,研究区 Pb 处于二级标准,Cd、Cu、Cr、Ni 含量均明显高于中国土壤环境背景值,但低于一级标准上限,Cd 含量处于一级标准上限,Cu、Cr 也比较接近上限,表明 Cd、Cu、Cr 具有潜在的环境

风险。Cd 的变异系数高达 0.35,Cu 为 0.27,而 Ni、Pb、Cr 变异较弱,均小于 0.09,Cd、Cu 变异系数大可能的原因是某些样点受到了污染。土壤重金属含量与本地区其他研究结果相似^[25],与全国 12 例研究平均值相比^[26],本研究区 Cd 含量低、Cu 持平,Ni、Cr、Pb 含量高,Pb 高于平均值近 7 倍。Muller 法测算 12 例研究中重金属积累系数表明,中国农业土壤基本未污染或轻度污染,Cd 污染相对明显且普遍,本例也符合这一规律,但 Pb 污染更重,相关研究表明农田 Pb 可能的来源是工厂污水^[27]。虽含量与某沿海地区差别稍大,但土壤环境质量评级相近^[11]。

表 1 土壤基本属性
Tab.1 Properties of soil

土壤属性	均值	极值	标准差	GB 15618—1995		土壤背景值
				上限	等级	
pH 值	6.67	4.81~8.16	1.1			
有机质质量比/g·kg ⁻¹	25.5	19.4~31.3	3.95			
阳离子交换量/cmol·kg ⁻¹	17.4	15.6~19.4	1.44			
全 N 质量比/g·kg ⁻¹	1.72	0.23~2.37	0.62			
全 P 质量比/g·kg ⁻¹	0.64	0.53~0.82	0.11			
全 Cd 质量比/mg·kg ⁻¹	0.20	0.10~0.30	0.07	0.2	1	0.097
全 Cr 质量比/mg·kg ⁻¹	70.9	63.4~80.4	5.09	90	1	64
全 Cu 质量比/mg·kg ⁻¹	33.8	23.7~53.5	9.13	35	1	22.6
全 Ni 质量比/mg·kg ⁻¹	27.2	23.5~30.8	2.56	40	1	26.9
全 Pb 质量比/mg·kg ⁻¹	43.3	38.1~49.3	3.79	250	2	26

伴随经济快速发展,化肥投入水平和结构发生变化,酸雨强度和频率逐年增加,近十几年间土壤 pH 值降低、重金属元素有效态含量升高^[28]。在更大尺度上研究成果同样表明,水稻土 pH 值下降严重,现有的管理利用方式下,继续下降的可能性很大^[29]。pH 值降低将提高重金属可溶性,增加作物毒性;比照土壤环境质量标准 (GB 15618—1995),pH 值降低将增加环境风险级别。

2.2 淹水稻田土重金属形态分布

BCR 方法适用于稻田土淹水及风干样品重金属分级测定,淹水状态下 5 种重金属元素总体上是酸可溶态较少、可氧化态稍多、可还原态最多、残留态较多,但不同元素间存在一定差别。

样品 3 次重复测定的变异系数代表了分析结果的离散程度,即测试方法的可重现性,间接表明分析方法的可靠性,本研究淹水样品平均变异系数为 17.5%、风干样为 14.2%,风干样品更均匀导致变异较小^[8]。本例与标准 BCR 方法相比较重金属含量相差不大,但变异系数远小于标准 BCR 方法 (34%)^[5]。因此,BCR 方法应用于稻田土淹水及风干样品重金属分级测定,可以满足精度要求,具有操作可行性。

土壤重金属不同形态含量如表 2 所示,可以看出:在田间淹水状态下,重金属形态分布在不同元素间存在一定差别,但存在相近规律,平均质量分数依次为酸可溶态 11.5%、可氧化态 21.5%、可还原态 33.7% 和残留态 29.2%。酸可溶态 Ni 达 26.1%,其他元素较低,均在 12% 以下,酸可溶态 Cu 仅 0.5%;可还原态 Cd 达 53.3%,可还原态 Ni、Cu 分别为 35%、30.9%,可还原态 Pb 为 18.5%,可还原态 Cr 仅 4.6%;可氧化态 Cd、Cu 达 22.8% 和 34.4%,可氧化态 Pb、Ni、Cr 稍高于 10%;残留态 Cr、Pb 高达 79.3% 和 65.2%,Cd、Cu、Ni 保持在 10%~30%。运用 TCLP 和 BCR 连续提取法测定酸性矿山废水污灌区稻田土中重金属各形态含量的分配顺序从大到小为:残留态、酸提取态、可还原态、可氧化态^[10],本研究与之相比酸可提取态含量较低。稻麦轮作下土壤中 Cr、Cu、Pb 各形态含量的分配顺序从大到小为:残留态、有机物结合态、铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、可交换态^[12],与本研究相近。

Cd 的主要存在形态可还原态达 53.3% 以上;残留态 11.9%;酸可溶态占 11.9%;可氧化态 22.8%。Cr 的主要存在形态是残留态,酸可溶态和

表2 水分条件对重金属形态的影响

Tab.2 Effect of moisture on heavy metal speciation

形态	元素 符号	质量分数/%			变化 率/%	相伴 概率	差异 性
		淹水样	风干样	差值			
酸可溶态	Cd	11.9	15.1	3.2		0.197	
	Cr	1.7	1.5	-0.2		0.641	
	Cu	0.5	5.9	5.4	1069.3	0	***
	Ni	26.1	2.6	-23.5	-89.9	0	***
	Pb	5.8	9.2	3.4		0.058	
可还原态	Cd	53.3	42.3	-11.0	-20.7	0.000	***
	Cr	4.6	4.8	0.3		0.673	
	Cu	30.9	26.1	-4.8		0.271	
	Ni	35.0	14.5	-20.5	-58.6	0	***
	Pb	18.5	19.6	1.1		0.728	
可氧化态	Cd	22.8	7.9	-14.9	-65.4	0	***
	Cr	14.4	16.3	1.9		0.257	
	Cu	34.4	19.8	-14.6	-42.4	0	***
	Ni	14.2	21.4	7.2	51.2	0.019	*
	Pb	10.6	47.2	36.6	345.4	0	***
残留态	Cd	11.9	34.8	22.9	191.0	0	***
	Cr	79.3	77.3	-2.0		0.460	
	Cu	34.1	48.2	14.1	41.3	0.022	*
	Ni	24.7	61.4	36.7	148.8	0	***
	Pb	65.2	24.0	-41.2	-63.1	0	***

注: * 和 * * * 表示在 p 为 0.05 和 0.001 水平上差异显著。

可还原态含量较低,残留态高达 79.3%;可氧化态占 14.4%;可还原态 4.6%;酸可溶态 1.7%。Cu 的主要形态残留态、可氧化态相当,约 34%;可还原态 30.9%;无酸可溶态。Ni 主要是酸可溶态和可还原态,酸可溶态 26.1%;可还原态 35%;可氧化态仅占 14.2%;残留态 24.7%。Pb 的主要存在形态是残留态和可还原态,酸可溶态稍低,残留态占 65.2%;可还原态占 18.5%;可氧化态 10.6%;酸可溶态最少,占 5.8%。淹水土壤重金属形态分布与太湖沉积物相似的规律有:Cr 的残留态最高,可交换态最低。Pb、Cd 的铁锰氧化态较高,Cu 的有机态最高^[13]。Cu、Pb 的分配规律与沉积物鲜样类似^[19],但本研究中可氧化态 Cu、残留态 Pb 相对要高。

2.3 风干处理对土壤重金属形态的影响

风干处理重金属形态的主要变化是酸可溶态、可还原态明显减少,可氧化态有增有减,残留态增加。不同元素对风干处理变化敏感程度不同,从大到小依次为 Ni、Pb、Cd、Cu、Cr 在 2 种水分条件下各形态保持稳定,变化不显著。变化程度较大的几种形态是:酸可溶态 Ni 减少 89.9%,Cu 变化极其显著;可还原态 Ni 减少 58.6%;可氧化态 Pb 增加 345.4%;残留态 Cd 明显增加 1.9 倍而残留态 Pb 减少 63.1%。

风干处理对重金属形态的影响如下。Cd:可还

原态减少 20.7%,即 11.0 个百分点;可氧化态减少 14.9 个百分点,即减少 65.4%;残留态明显增加 22.9 个百分点,或 1.9 倍。Cr:无明显变化。Cu:酸可溶态从 0.5% 上升到 5.9%,变化极其显著;可氧化态 Cu 减少 14.6 个百分点,即减少 42.4%;残留态 Cu 增加 14.1 个百分点,即 41.3%。Ni:酸可溶态变化较大,减少 23.5 个百分点,即减少 89.9%;可还原态减少 20.5 个百分点,即减少 58.6%;可氧化态增加 7.2 个百分点,即增加 51.2%;残留态增加 1.5 倍,即 36.7 个百分点。Pb:可氧化态 Pb 增加 36.6 个百分点,即增加 345.4%;残留态反而减少 41.2 个百分点,即减少 63.1%。

国外有学者指出,样品收集后一个潜在的困难是测定前如何保持观测性状的稳定性,特别是对于一些需立即测定的样品,厌气样品中 Fe、Mn、S 的氧化过程化学形态的变化可能造成重金属分级的变化。实例为厌气沉积物风干处理 Cd 可氧化态、可还原态均减少,Cu 酸可溶态增加^[2],这一研究结果与本文相吻合。国内相关研究也表明,风干对重金属 Cu、Zn 和 Pb 的可交换态和非残渣态分布影响较大^[19]。污泥干化过程可以使重金属酸可溶态、可还原态和可氧化态向残渣态转变;部分有机质和硫化物的分解是引起污泥重金属存在形态发生变化的主要原因^[20],本例也显示出相似的形态变化规律。连续提取方案的共同特点是按提取能力增加的顺序依次使用不同的提取剂,以便提取化学活性更低的重金属形态^[3],本例可以理解为酸可溶态、可还原态、可氧化态、残留态活性依次降低。在重金属总量保持稳定的前提下,样品风干后几种形态或增或减,相对含量发生了变化,换言之,重金属在不同形态间进行了再分配,即重金属几种形态间可以相互转化。

2.4 土壤重金属作物有效性变化规律及影响因素

淹水状态下,Cd、Ni、Cu 作物有效性较高,Pb、Cr 较低,风干处理后 Cd、Ni、Cu 作物有效性明显降低,本研究区作物有效性的影响因素较少,多为单个主要因素起影响作用。

重金属的作物有效性是指重金属能被作物吸收利用或对作物产生毒性效应的性质,可由间接的毒性数据或作物体浓度数据来评价,目前作物体内重金属含量与土壤中不同形态重金属含量相关性的研究尚不多见,已有的少数研究也分散于不同土壤类型、不同作物^[10,12,14~18,30]。如果忽略重金属不同形态间作物有效性差别,仅考虑不同形态与作物重金属含量的相关频次,综合分析前述研究结果发现频次从大到小依次为:酸可溶态、可还原态、可氧化态,

这一次序与化学活性次序相近,相关研究均表明残留态含量与作物含量无关,因此以非残留态总和评价重金属作物有效性是可取的。

由表3可见淹水状态下 Cd、Ni、Cu 活性最高,非残留态总量分别达全量的 88.1%、75.3% 和 65.9%; Pb 活性明显较低,达 34.8%; 而 Cr 活性最低,仅 20.7%。风干处理后,样品表观活性 Ni、Cd、Cu 降低 36.7、22.9 和 14.1 个百分点, Pb 反而明显增加 41.2 个百分点, Cr 保持稳定,仅变化 2.0 个百分点。与稻麦轮作下土壤中以非残留态含量表征的活性规律相近^[12],也与太湖沉积物重金属的作物有效性研究结果部分相近^[13]。因为 Cd 具有高的毒性和生物活性,针对 Cd 积累开展的研究较多。减少作物吸收的农艺措施有选取低吸收作物和合理安排轮作制度等,但长江中下游多数地区以稻麦轮作为主,而水稻和小麦易吸收 Cd。研究表明,小麦在谷物中最高,是黑麦、燕麦、大麦的 2 倍^[31],作物不同部位积累作用不同减少了进入人类食物链的数量,如根系含量远大于地上部分^[32]。

表3 重金属作物可利用态及变化

Tab.3 Change of plant availability of heavy metals

元素	淹水样质量分数	风干样质量分数	差值	变化率/%
Cd	88.1	65.2	-22.9	-25.9
Cr	20.7	22.7	2.0	9.4
Cu	65.9	51.8	-14.1	-21.4
Ni	75.3	38.6	-36.7	-48.8
Pb	34.8	76.0	41.2	118.1

相关分析表明,本研究区样品重金属不同形态相对含量的变化几乎不受全量的影响,因此可以重点分析重金属形态变化与土壤稳定性指标间的关系,应用逐步回归的方法,将引入概率和剔除概率设定为 0.1 和 0.2,结果为:淹水条件下, $N_i = 53.51 - 16.8N$; 风干条件下, $P_b = -22.9 + 181P - 10.41p_H$, $C_u = 71.32 - 36P$ 。式中: N_i 表示残留态 Ni 质量分数; N 表示全 N 质量比; P_b 表示残留态 Pb 质量分数; P 表示全 P 质量比; p_H 表示 pH 值; C_u 表示残留

态 Cu 质量分数。如前所述,非残留态的含量可以间接表征重金属作物有效性,本研究中土壤基本属性难以与残留态建立回归关系,换言之,土壤基本属性对重金属作物有效性影响并不明显,可能是研究区土壤基本属性变异程度小,从而不能充分将可能存在的规律展现出来,已体现的规律中重金属残留态也仅受一或二个指标控制。研究表明如果施入土壤中过多 NH_4^+ ,其硝化过程会产生较多酸根离子,从而面提高重金属生物活性,一些碱性土壤改良剂可以中和酸根离子,从而起到控制重金属活性的目的^[33]。还有研究表明在淹水状态下,提高总氮含量能够降低残留态 Ni 含量,可以理解为作物有效性升高,施入 $NO_3^- - N$ 的比例提高,土壤 pH 值增加,镉和锌的作物有效性降低^[34],因此可能是研究区不合理过量施氮肥造成了 Ni 活性提高。另外,对于全 P 含量高的样品风干土化验指标存在低估 Pb、高估 Cu 活性的风险,可能高估 pH 值较高样品的 Pb 活性。

3 结论

(1) 研究区 Pb 含量处于中国土壤环境质量二级标准, Cd、Cu、Cr、Ni 达到一级标准,但 Cd、Cu、Cr 3 种元素含量稍稍增加就会造成土壤质量的下降,部分田块可能受到了 Cd、Cu 污染。在田间淹水状态下,5 种重金属元素总体上是酸可溶态较少,可氧化态、残留态、可还原态依次增加。酸可溶态 Ni、可还原态 Cd、可氧化态 Cu、残留态 Cr、Pb 相对含量较高。酸可溶态 Cu、可还原态 Cr 相对含量较低。

(2) 风干处理重金属形态变化规律:酸可溶态、可还原态明显减少,可氧化态有增有减,残留态增加。元素敏感程度从大到小依次为 Ni、Pb、Cd、Cu, Cr 在 2 种水分条件下各形态保持稳定。变化程度较大的几种形态是:酸可溶态 Ni、Cu,可还原态 Ni,可氧化态 Pb 和残留态 Cd。

(3) 田间状态 Cd、Ni、Cu 作物有效性最高, Pb 较低, Cr 最低。风干处理后,样品表观活性 Ni、Cd、Cu 降低, Pb 反而明显增加, Cr 保持稳定。应用风干样品将低估淹水稻田土重金属作物有效性。

参 考 文 献

- Lund W. Speciation analysis—why and how[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1990, 337(5): 557 ~ 564.
- Rapin F, Tessier A, Campbell P G C, et al. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure[J]. Environment Science Technology, 1986, 20(8): 836 ~ 840.
- Filgueiras A V, Lavilla I, Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4(6): 823 ~ 857.
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844 ~ 851.
- Ure A M, Quevauviller P, Muntau H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. an account of the improvement

- and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*,1993,51(1~4):135~151.
- 6 Rauret G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*,1999,1(1):57~61.
- 7 Tipping E, Hetherington N B, Hilton J, et al. Artifacts in the use of selective chemical-extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron[J]. *Analytical Chemistry*,1985,57(9):1944~1946.
- 8 Rao C R M, Sahuquillo A, Sanchez J F L. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2008, 189(1~4):291~333.
- 9 王喜艳,鄂勇,付春雷,等. 施污土壤与污泥中 Cu、Pb、Cd、Zn 的形态分布[J]. *土壤通报*,2008,39(3):665~669.
Wang Xiyang, E Yong, Fu Chunlei, et al. Fractional distribution of copper, lead, cadmium and zinc in the soil amended with composted sludge and in sludge itself[J]. *Chinese Journal of Soil Science*,2008,39(3):665~669. (in Chinese)
- 10 许超,夏北成,吴海宁,等. 酸性矿山废水污灌区水稻土重金属的形态分布及生物有效性[J]. *环境科学*,2009,30(3):900~906.
Xu Chao, Xia Beicheng, Wu Haining, et al. Speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soil irrigated by acid mine drainage[J]. *Environmental Science*,2009,30(3):900~906. (in Chinese)
- 11 陈迪云,谢文彪,宋刚,等. 福建沿海农田土壤重金属污染与潜在生态风险研究[J]. *土壤通报*,2010,41(1):194~199.
Chen Diyun, Xie Wenbiao, Song Gang, et al. Heavy metal pollution and potential ecological risk of paddy field soil in littoral area, Fujian Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*,2010,41(1):194~199. (in Chinese)
- 12 王昌全,代天飞,李冰,等. 稻麦轮作下水稻土重金属形态特征及其生物有效性[J]. *生态学报*,2007,27(3):889~897.
Wang Changquan, Dai Tianfei, Li Bing, et al. The speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soils under the rice-wheat cultivation rotation[J]. *Acta Ecologica Sinica*,2007,27(3):889~897. (in Chinese)
- 13 袁旭音,王爱华,许乃政. 太湖沉积物中重金属的地球化学形态及特征分析[J]. *地球化学*,2004,33(6):611~618.
Yuan Xuyin, Wang Aihua, Xu Naizheng. Chemical partition of heavy metals and their characteristics for sediments in Lake Taihu [J]. *Geochimica*,2004,33(6):611~618. (in Chinese)
- 14 穆晓慧,李世清,党蕊娟. 黄土高原不同土壤中 Cd 形态分级及其生物有效性研究[J]. *西北农林科技大学学报*,2008,36(4):135~142.
Mu Xiaohui, Li Shiqing, Dang Ruijuan. Study of soil Cd fractionation and its bioavailability on the Loess Plateau[J]. *Journal of Northwest A&F University*,2008,36(4):135~142. (in Chinese)
- 15 刘霞,刘树庆,唐兆宏. 河北主要土壤中 Cd、Pb 形态与油菜有效性的关系[J]. *生态学报*,2002,22(10):1688~1694.
Liu Xia, Liu Shuqing, Tang Zhaohong. The relationship between Cd and Pb forms and their availability to rape in major soils of Hebei Province[J]. *Acta Ecologica Sinica*,2002,22(10):1688~1694. (in Chinese)
- 16 丁海霞,南忠仁,刘晓文,等. 绿洲灌淤土重金属复合污染的生物有效性[J]. *干旱区地理*,2009,32(6):924~931.
Ding Haixia, Nan Zhongren, Liu Xiaowen, et al. Bioavailability of combined heavy metals in oasis soil arid area of China[J]. *Arid Land Geography*, 2009,32(6):924~931. (in Chinese)
- 17 晋王强,南忠仁,刘晓文,等. 金昌市郊农田土壤 Cu、Zn、Ni 形态分布特征与生物有效性评价[J]. *环境化学*,2010,29(2):220~225.
Jin Wangqiang, Nan Zhongren, Liu Xiaowen, et al. Speciation and bioavailability assessment of Cu, Zn and Ni in agricultural soils from Jinchang, Gangsu, China[J]. *Environmental Chemistry*,2010,29(2):220~225. (in Chinese)
- 18 李冰,王昌全,代天飞,等. 水稻子实对不同形态重金属的累积差异及其影响因素分析[J]. *植物营养与肥料学报*,2007,13(4):602~610.
Li Bing, Wang Changquan, Dai Tianfei. Accumulation of heavy metals in rice seeds as influenced by metal speciation and soil properties[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*,2007,13(4):602~610. (in Chinese)
- 19 王晓丽,李鱼,王婷,等. 样品处理与保存方法对表层沉积物中金属形态分析的影响[J]. *吉林大学学报:地球科学版*,2008,38(2):299~305.
Wang Xiaoli, Li Yu, Wang Ting, et al. Effects of treatment and storage methods on partitioning pattern analysis of metals in surficial sediments[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*,2008,38(2):299~305. (in Chinese)
- 20 翁焕新,傅凤霞,刘瓚,等. 污泥干化使重金属形态变向稳定的原因分析[J]. *环境科学学报*,2010,30(7):1401~1409.
Weng Huanxing, Fu Fengxia, Liu Zan, et al. Mechanisms of heavy metal stabilization during sludge drying[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*,2010,30(7):1401~1409. (in Chinese)
- 21 Knechtenhofer L A, Xifra I O, Scheinost A C, et al. Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting-range soil: small-scale metal distribution and its relation to preferential water flow[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science—Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*,2003,166(1):84~92.
- 22 范中亮,季辉,杨菲,等. 不同土壤类型下杂交水稻地上部器官对重金属镉和铅的富集特征[J]. *中国水稻科学*,2010,24(2):183~188.
Fan Zhongliang, Ji Hui, Yang Fei, et al. Accumulation characteristics of cadmium and lead in aboveground organs of indica

- hybrid rice as affected by different soil types[J]. *China Journal Rice Science*,2010,24(2):183~188. (in Chinese)
- 23 肖小平,彭科林,周孟辉. 城市郊区水稻土重金属污染状况调查与评价—以湘潭市郊响水乡为例[J]. *中国生态农业学报*,2008,16(3):680~685.
Xiao Xiaoping, Peng Kelin, Zhou Menghui. Investigation and evaluation of heavy metal pollution in suburban paddy soils—a case study of Xiangshui Town ship, Xiangtan City[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*,2008,16(3):680~685. (in Chinese)
- 24 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京:中国农业出版社,1999.
- 25 钟晓兰,周生路,李江涛,等. 长江三角洲地区土壤盐酸可提取态重金属含量的空间变异特征[J]. *农业工程学报*,2007,23(10):71~78.
Zhong Xiaolan, Zhou Shenglu, Li Jiangtao, et al. Spatial variability of soil hydrochloric acid extractable heavy metals in the Yangtze River Delta[J]. *Transactions of the CSAE*,2007,23(10):71~78. (in Chinese)
- 26 Wei B G, Yang L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China [J]. *Microchemical Journal*,2010,94(2):99~107.
- 27 严连香,黄标,邵学新,等. 不同工业企业周围土壤-作物系统重金属 Pb、Cd 的空间变异及其迁移规律[J]. *土壤学报*,2009,46(1):52~62.
Yan Lianxiang, Huang Biao, Shao Xuexin, et al. Spatial variability and transfer of Pb and Cd in soil-crop system around different types of factories[J]. *Acta Pedologica Sinica*,2009,46(1):52~62. (in Chinese)
- 28 成杰民,潘根兴,郑金伟. 太湖地区水稻土 pH 及重金属元素有效态含量变化影响因素初探[J]. *农业环境保护*,2001,20(3):141~144.
Cheng Jieming, Pang Genxing, Zheng Jinwei. Factor affecting pH and availability of heavy metals in paddy soils in Taihu Lake area[J]. *Agro-environmental Protection*, 2001,20(3):141~144. (in Chinese)
- 29 王志刚,赵永存,廖启林,等. 近 20 年来江苏省土壤 pH 值时空变化及其驱动力[J]. *生态学报*,2008,28(2):720~727.
Wang Zhigang, Zhao Yongcun, Liao Qilin, et al. Spatio-temporal variation and associated affecting factors of soil pH in the past 20 years of Jiangsu Province, China[J]. *Acta Ecologica Sinica*,2008,28(2):720~727. (in Chinese)
- 30 郑明霞,黄斌,陈明,等. 土壤中铬对油菜生物有效性的研究[J]. *有色金属*,2007,59(2):95~99.
Zheng Mingxia, Huang Bin, Chen Ming, et al. Research on bioavailability of chromium in soil to cole plant[J]. *Nonferrous Metals*,2007,59(2):95~99. (in Chinese)
- 31 Hocking P J, McLaughlin M J. Genotypic variation in cadmium accumulation by seed of linseed, and comparison with seeds of some other crop species[J]. *Australian Journal of Agricultural Research*,2000,51(4):427~433.
- 32 Yuruk A, Bozkurt M A. Heavy metal accumulation in different organs of plants grown under high sewage sludge doses [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*,2006,15(2):107~112.
- 33 Basta N T. Examples and case studies of beneficial reuse of municipal by-products[M]//Power J F, Dicte W A, Kashmanian R M, et al. Land application of agricultural, industrial, and municipal by-products. Wisconsin: Soil Science Society of America, 2000: 481~504.
- 34 吴花,李伏生,莫江华. $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ 配比对土壤镉和锌形态及其生物有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*,2007,26(5):1865~1869.
Wu Hua, Li Fusheng, Mo Jianghua. Effect of the ratio of $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ on the form and bioavailability of Cd and Zn in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*,2007,26(5):1865~1869. (in Chinese)

~~~~~

(上接第 69 页)

- 4 Gray D D, Giorgin A. The validity of the Boussinesq approximation for liquids and gases [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1976, 19(5): 545~551.
- 5 Menter F. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications [J]. *AIAA Journal*, 1994, 32(8): 1598~1605.
- 6 Clift R, Grace J, Weber M. Bubbles, drops and particles [M]. New York: Academic Press, 1978.
- 7 Abdullah A K. The virtual mass of a rotating sphere in fluids [J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2005, 72(5): 801~802.
- 8 余志毅. 叶片式气液混输泵叶轮内部流场分析及试验研究[D]. 北京:清华大学,2005.  
Yu Zhiyi. Numerical simulation of gas-liquid two-phase flow and experimental study on a multiphase rotodynamic pump [D]. Beijing: Tsinghua University, 2005. (in Chinese)
- 9 张克危. 流体机械原理(上册) [M]. 北京:机械工业出版社,2001.
- 10 曹树良,余志毅,王国玉,等. 叶片式气液混输泵的实验研究[C]//2002 全国流体机械技术会议,2002:346~349.