

# 污染水稻土中重金属的形态分布及其影响因素

陈守莉<sup>1,2</sup>, 孙波<sup>2\*</sup>, 王平祖<sup>2,3</sup>, 宗良纲<sup>1</sup>

(1 南京农业大学资源与环境学院, 南京 210095; 2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008;

3 江苏泰州市野徐农业技术推广站, 江苏泰州 225326)

**摘要:** 通过 BCR 3 步提取法研究了江西省贵溪铜冶炼厂污染区水稻土中重金属的形态分布。研究表明, 废渣场渗滤液污染区域(渣场区)的污染较污水灌溉污染区(污灌区)严重, 渣场区土壤中 Cu、Pb、Cd 的含量高于污灌区, 而污灌区土壤 Ni 含量较高。在表层(0~20 cm)水稻土中, Cu 以可氧化态为主, Pb 以可还原态和可氧化态为主, Cd 以酸溶态为主, Ni 以残渣态为主, 不同重金属元素的有效态所占总量百分比大小顺序是 Cd>Cu>Pb>Ni。土壤重金属不同形态之间也呈现一定的相关性, 说明 Cu 与 Pb、Cd、Ni 之间具有同源性。土壤 pH 主要影响了污灌区中 Cu 的形态分布, 以及渣场区土壤酸溶态 Ni 的分布。土壤有机质含量对各重金属形态分布的影响不明显。

**关键词:** 重金属; 水稻土; 化学形态; 分级; 影响因素

**中图分类号:** X53

近年来, 我国的土壤重金属污染有增加趋势。农业生态环境中的重金属污染多为多元素共存所造成的复合污染, 而且各种污染元素之间还存在着联合作用<sup>[1-2]</sup>。用化学提取剂提取土壤重金属, 评价其生物有效性是污染治理中的一个重要指标。对这些金属的地球化学的理解是有效管理的关键<sup>[3]</sup>。研究表明, 不同形态重金属的行为及生物有效性不同<sup>[4]</sup>。土壤-植物系统中影响重金属生物有效性的因素很多, 主要有土壤性质, 如 CEC、Eh、土壤黏粒等<sup>[5]</sup>, 以及重金属的复合污染和根际环境<sup>[6]</sup>等。重金属的生物效应与其在土壤中的形态及有效性关系密切<sup>[7-9]</sup>。不同提取方法对土壤重金属化学相态的评价结果不同<sup>[10]</sup>。20 世纪 70 年代初发展起来的重金属连续提取法可以对重金属在土壤各固相组分中的分布进行定量测定<sup>[11]</sup>。目前, 常用的是 5 步萃取法和 3 步萃取法。5 步萃取法是在 Tessier<sup>[12]</sup>方法的基础上发展起来的连续萃取方法的总称。3 步萃取法是由欧盟参比署(The Community Bureau of Reference, BCR) 提出的 3 步连续提取程序, 即 BCR 提取法<sup>[13-14]</sup>。3 步萃取法比较简单实用。

我国东南部红壤丘陵区面积为 113 万  $\text{hm}^2$ , 具有丰富的矿产资源, 采矿业和乡镇企业的迅速发展已经导致重金属污染的不断加剧<sup>[15]</sup>。在一些冶炼厂周围已经形成严重的土壤重金属复合污染区<sup>[16]</sup>。本文选择江西省贵溪铜冶炼厂周围的污染区为例, 通过 BCR 连

续提取法研究不同污染方式下水稻土重金属复合污染的分布形态, 以及水稻土性质对土壤重金属复合污染形态分布的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概述

研究区位于江西省贵溪市, 紧临贵溪铜冶炼厂(图 1), 污染源主要有  $\text{SO}_2$ 、粉尘和含重金属的废水。总面积 770  $\text{hm}^2$ , 现有污染耕地面积 413.3  $\text{hm}^2$ 。土地利用类型主要为水稻田(258  $\text{hm}^2$ )。研究区主要土壤是红色砂页岩发育的水稻土和普通红壤。气候温暖湿润, 多为偏东风, 春夏季有利于大气污染物的稀释扩散, 秋冬季较差<sup>[16]</sup>。

### 1.2 样品采集和处理

2002 年以 50~200 m 的随机网格, 采集了 97 个表层(0~20 cm)土壤样品。土样自然风干, 过 2 mm (10目)筛子, 混匀, 从中取 200 g 左右过 0.02 mm (100目)筛。根据冶炼厂的污染特征, 将研究区分为两个污染区: 一个是主要受废渣场渗滤液污染的区域, 另一个是主要受污水灌溉污染的区域, 分别简称为渣场区和污灌区(下同)。根据已测土壤重金属全量的分析<sup>[16]</sup>, 按照正态分布的原则, 分别在两个污染区中各选择 20 个具有不同重金属含量水平的土壤样品(图 1), 进行土壤重金属形态分级研究。两个污染区土壤

①基金项目: 国家自然科学基金项目(40271104)资助。

\* 通讯作者(bsun@issas.ac.cn)

作者简介: 陈守莉(1977—), 女, 安徽淮南人, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染空间变异研究。E-mail: slch@issas.ac.cn

的化学性质见表1。

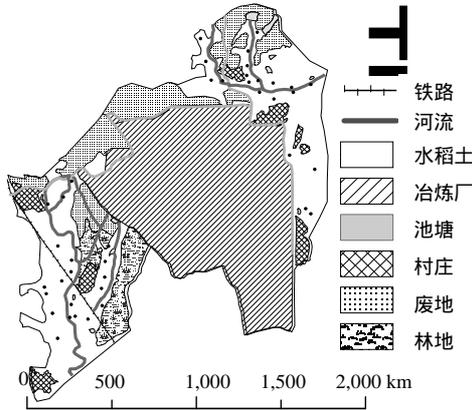


图1 研究区域概况及采样点分布示意图

Fig. 1 A schematic sampling site distribution map of the study zone in Jiangxi

表 1 两个污染类型区土壤的化学性质

Table 1 The chemical properties of the soils in the two polluted regions

区域 (样品数)	pH	有机质 (g/kg)	Cl <sup>-</sup> (mg/kg)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/kg)
污灌区 (n = 20)	4.5	22.88	24.4	119.2
渣场区 (n = 20)	4.3	22.97	24.1	255.3

1.3 土壤重金属分级和分析方法

采用 BCR 3 步连续提取法<sup>[13-14]</sup>，将土壤重金属分为 4 种形态：酸溶态（包括水溶态、交换态及部分碳酸盐结合较弱的金属）、可还原态（较易还原的 Fe-Mn 氧化物结合态、锰氧化物及小部分铁氧化物结合态）、可氧化态（有机物及一些易氧化的硫化物结合态）和残渣态。提取方法详见表 2。其中，残渣态分析采用微波消解法。

表 2 重金属的连续提取步骤

Table 2 Sequential extraction procedure for heavy metals

各形态名称	提取剂	提取条件
酸溶态	称1.0000 g干燥土样(过100目),加入0.11 mol/L CH <sub>3</sub> COOH 20 ml;	振荡 16 h (120 r/min), 离心 7.5 min (4000 r/min), 过滤, 称重;
可还原态	加入 0.1 mol/L NH <sub>2</sub> OH·HCl (HNO <sub>3</sub> 调pH为 2) 20 ml;	振荡 16 h (120 r/min), 离心 7.5 min (4000 r/min), 过滤, 称重;
可氧化态	加入30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 ml, 再加入H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 ml, 再加入 25 ml 1 mol/L NH <sub>4</sub> OAc (用HNO <sub>3</sub> 调 pH 为 5.0);	在水浴锅上加热到 85 ℃ 1 h, 再在水浴锅上加热 (85 ℃) 1 h, 偶尔摇动, 蒸干, 冷却; 振荡 16 h (120 r/min), 离心 7.5 min, 过滤, 称重;
残渣态	微波消解法。	定容 (25 ml), 待测。

试验中，残留液误差的校正方法为：设前一提取液中的浓度为  $C_{i-1}$  (mg/L)，后一提取液的浓度为  $C_i$  (mg/L)，加入提取液体积  $V_i$ ，土样质量（含离心管）： $M_0$  (ml)，后一级提取液（含离心管与土）质量为  $M_i$  (ml)， $R_i = M_i - M_0$ ，土壤风干重为  $W$  (g)，则后一级中土壤重金属含量为  $F_i$  (mg/kg)：

$$F_i = [C_i(V_i + R_i) - C_{i-1} \times R_i] / W$$

pH 值用电位法测定；有机质用高温外热重铬酸钾氧化-容量法测定。土壤速效 K 用乙酸铵提取-火焰光度计测定<sup>[17]</sup>；Cl<sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>用无 CO<sub>2</sub> 水浸提-液相离子色谱法测定。重金属元素全量分析采用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF 消化（所用酸均为优级纯），其中 Cd 用石墨炉-原子吸收分光光度仪（瓦里安）测定，其余重金属元素用电感耦合等离子发射光谱（ICP-AES）测定（每 10 个测定样品间用标准样检测结果，以确保测定精度）。分析结果表明，40 个水稻土样品中 Cu、Cd、Pb 的平均回

收率（土壤重金属元素各分级含量之和/土壤重金属元素总含量）分别为 104.7%、107.4%和 111.6%。分析中用国家地球化学标准样品（GSS-5）进行分析质量控制。

2 结果分析

2.1 土壤重金属不同形态的含量分布

根据土壤环境质量标准(GB15618-1995)，pH < 6.5 时，土壤 Cd、Cu、Pb、Ni 的二级污染标准（保障农业生产、维护人体健康的土壤环境质量限制值）分别为 0.30、50、250、40 mg/kg。由表 3 可见，本研究区 Cd 的总量（酸溶态+可还原态+可氧化态+残渣态）均值为二级污染标准的 4 倍；Cu 为 5 倍；而且 Cu、Cd 以有效态含量为主的值均远高于其土壤二级污染标准值(渣场区 Cu、Cd 分别为 255.11 mg/kg、1.27mg/kg；污灌区为 176.49 mg/kg、1.26 mg/kg)。对于 Ni 和 Pb 来说，它们的全量虽未达到此污染标准，但个别含量

表3 两个污染区中水稻土重金属不同形态的含量分布(mg/kg)

Table 3 Concentration distribution of different forms of heavy metals in paddy soils of the two polluted regions

元素及 形态	渣场区 (n=20)					污灌区 (n=20)					
	变异系数 (%)	标准偏差	平均值	最大值	最小值	变异系数 (%)	标准偏差	平均值	最大值	最小值	
Cu	F <sub>1</sub>	60.57	53.33	88.05	248.2	33.70	98.68	56.70	57.46	251.21	11.11
	F <sub>2</sub>	62.87	23.97	38.12	117.6	11.99	89.08	23.59	26.48	116.10	10.08
	F <sub>3</sub>	45.12	58.18	128.94	257.6	57.08	57.05	52.80	92.56	287.04	39.86
	F <sub>4</sub>	59.30	14.19	23.93	74.13	11.55	35.15	6.81	19.37	40.27	7.45
Pb	F <sub>1</sub>	79.76	1.61	2.02	6.89	0.65	32.14	0.58	1.81	3.59	0.75
	F <sub>2</sub>	82.71	7.21	8.71	29.13	3.80	34.46	2.64	7.65	16.61	4.62
	F <sub>3</sub>	45.16	4.00	8.87	19.88	3.99	21.73	2.00	9.20	14.14	6.60
	F <sub>4</sub>	105.66	13.47	12.75	62.43	5.39	67.15	5.70	8.49	30.44	0.00
Cd	F <sub>1</sub>	141.68	1.20	0.85	4.58	0.21	49.01	0.45	0.91	1.89	0.36
	F <sub>2</sub>	131.03	0.42	0.32	1.59	0.05	47.16	0.12	0.25	0.49	0.10
	F <sub>3</sub>	106.23	0.11	0.10	0.44	0.02	33.28	0.04	0.11	0.17	0.05
	F <sub>4</sub>	89.80	0.00	0.00	0.00	0.00	67.10	0.00	0.00	0.01	0.00
Ni	F <sub>1</sub>	49.54	0.37	0.75	1.89	0.32	54.41	0.68	1.25	2.81	0.47
	F <sub>2</sub>	131.06	0.15	0.11	0.62	0.00	66.45	0.20	0.30	0.78	0.09
	F <sub>3</sub>	37.76	0.52	1.37	2.92	0.57	42.20	1.17	2.78	5.38	1.50
	F <sub>4</sub>	21.84	1.61	7.38	10.50	4.49	56.54	4.82	8.53	27.25	2.43

注: F<sub>1</sub>:酸溶态; F<sub>2</sub>:可还原态; F<sub>3</sub>:可氧化态; F<sub>4</sub>:残渣态。

超过了二级污染标准值, 存在潜在污染危害。总体上看, 土壤 Cu、Pb、Cd 的含量分布为渣场区高于污灌区, 而 Ni 相反。

按杨宏伟等<sup>[18]</sup>把重金属分为有效态和非有效态, 其中有效态含量又划分成易利用态和中等可利用态。本研究区的土壤中, Cu、Pb 主要分布在中等可利用态, 而 Cd 主要分布在易利用态, Ni 主要以非有效态存在。非残渣态组分中, Cu 的含量最高, 故 Cu 对该土壤的污染贡献最大; 大部分的 Ni 存在于残渣态组分中, 故 Ni 的生物有效性最低。Cajuste 等<sup>[19]</sup>也指出 Cd、Cu 大部分是以非残渣态存在, 其中, Cu 的有机结合态占优势(与本文结果相同), 而与 Pb 相比, Cd、Cu 具有被植物吸收的潜在可能性, 其中 Cd 对植物的有效性最高。

总的来看(表3), 两个污染区中, 相同形态的不同重金属元素的含量变异幅度不同。在污灌区, 3种有效态(酸溶态、可还原态和可氧化态)重金属的变异系数大小顺序均是 Cu>Ni>Cd>Pb, 而渣场区3种有效态重金属的变异系数大小 Cd>Pb>Cu>Ni。残渣态各重金属在渣场区和污灌区的变异系数情况相似, 均是 Pb>Cd>Cu>Ni。这说明土壤重金属污染的方式不同, 土壤污染物的归趋形态也不一致。两区各重金属总量基本上呈现渣场区高于污灌区, 可能与其

降尘、地势、采样点离污染源的距離和风向影响有关。

在研究区, 土壤 Cu 的形态以可氧化态为主, 其含量在渣场区极值比(最大值和最小值之比)达 4.5, 污灌区为 7.2; 酸溶态 Cu 在渣场区的极值比是 7.3, 而在污灌区则达到 22; 土壤可交换态 Cu 和残渣态 Cu 的极值比在两个污染区相近, 分别为 10 左右和 5~6。从不同形态 Cu 的变异幅度看, 在渣场区各形态 Cu 变异系数较接近(45.12%~60.57%), 而污灌区变异较大(35.15%~98.68%)。在渣场区酸溶态 Cu 和可氧化态 Cu 变异亦较大(分别为 60.57%、45.12%), 而且渣场区这两种形态的 Cu 均高于污灌区(都超过国家土壤二级标准), 污染相当严重(表3)。

污染水稻土中 Pb 的各种形态(酸溶态, 可还原态和可氧化态)的变异范围均是渣场区大于污灌区。罗金发等<sup>[20]</sup>研究表明, 外源 Pb 进入砖红壤中多以铁锰氧化物态形式被吸附, 增大其稳定性, 因而相对降低了该土壤中水溶态和交换态 Pb 的含量。从采样点来看, 含量较高的基本在污灌渠道边, 因此土壤 Pb 的污染除了其本身性质的影响外, 也可能来自外源污染。

污灌区土壤酸溶态 Cd 含量是背景值(全量 0.3 mg/kg)的 3 倍。渣场区土壤酸溶态和可还原态 Cd 含量的极值比比污灌区更大, 且含量也较污灌区高, 说明渣场区 Cd 受外源 Cd 污染的影响更大。残渣态 Cd

含量在两个污染区之间差异较小。土壤 Ni 的各形态含量分配主要受 Ni 本身的元素性质影响, 从 Ni 的 4 种形态含量范围看, 渣场区均小于污灌区 (表 3), 还有待进一步分析。

在 4 种形态中, 土壤 Cu 以可氧化态为主, 土壤 Pb 以可还原态和可氧化态为主, 土壤 Cd 以酸溶态为主, 土壤 Ni 以残渣态为主 (图 2)。4 种重金属元素有

效态所占总量百分比大小规律是:  $Cd > Cu > Pb > Ni$ 。Cu 和 Cd 是研究区的主要污染物, 在两个研究区中其有效态所占比例较大, 活性较高; 而 Pb 和 Ni 的有效态比例仅在污灌区较高。重金属 Cu、Pb、Ni 在有机物和硫化物结合态中所占百分比的顺序是  $Cu > Pb > Ni$ , 这与其二价金属离子和有机质结合的能力顺序一致。

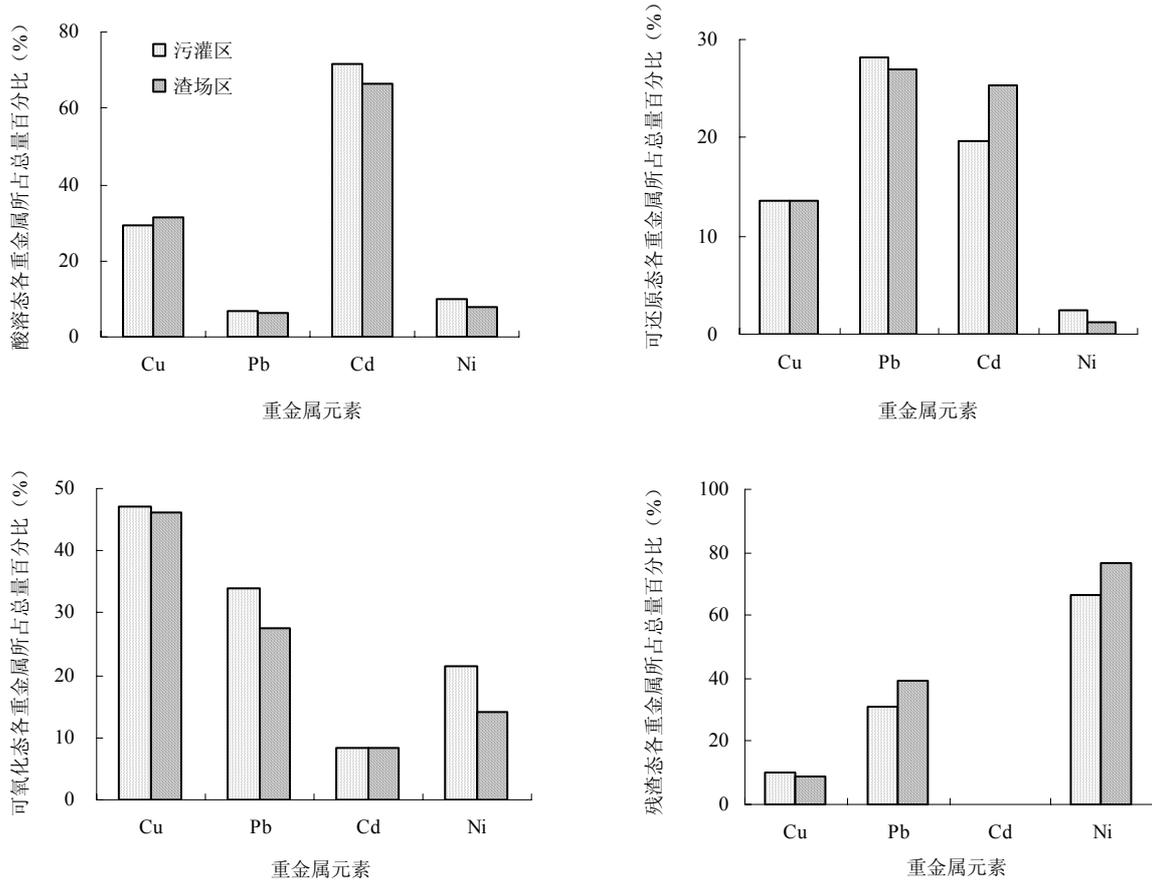


图2 污灌区与渣场区水稻土中各形态重金属占其总量的百分比 (%)

Fig. 2 Percentages of various forms of Cu, Cd, Ni and Pb against their respective totals in wastewater-irrigated and slag polluted regions

## 2.2 土壤重金属各形态含量之间的相关关系

对于酸溶态重金属 (水溶态、交换态及部分碳酸盐结合较弱的金属), 污灌区土壤中, Cu 和 Pb、Cd 和 Ni 之间呈极显著正相关, 相关系数  $r$  分别为 0.706 和 0.894 ( $P < 0.01$ ); 在渣场区土壤中, Ni 和 Cu 以及 Cd 呈显著相关性 ( $r_{Ni-Cu} = 0.469$ ,  $r_{Ni-Cd} = 0.556$ ,  $P < 0.05$ ), 而 Ni 和 Pb 呈极显著正相关 ( $r = 0.81$ ,  $P < 0.001$ )。

对于可还原态重金属 (较易还原的 Fe-Mn 氧化物结合态、锰氧化物及小部分铁氧化物), 污灌区土壤中 Cu 与 Pb、Pb 与 Cd、Cd 与 Ni 之间呈极显著正相关, 相关系数分别为 0.746、0.654 和 0.67 ( $P < 0.001$ ); 在

渣场区土壤中, Pb 和 Cu 之间呈显著正相关 ( $r = 0.445$ ,  $P < 0.05$ ), Pb、Cd 和 Ni 三者之间均呈极显著正相关 ( $r_{Pb-Cd} = 0.559$ ,  $r_{Pb-Ni} = 0.846$ ,  $r_{Cd-Ni} = 0.658$ ,  $P < 0.001$ )。

对于可氧化态重金属 (有机物及一些易氧化的硫化物结合态), 污灌区土壤中, Cu 和 Pb、Ni 和 Cd 之间呈显著正相关, 相关系数分别为 0.520 和 0.459 ( $P < 0.05$ ); 而渣场区土壤中, Cu 与 Pb 和 Cd 之间都呈显著正相关 ( $r_{Cu-Pb} = 0.505$ ,  $r_{Cu-Cd} = 0.492$ ,  $P < 0.05$ ), Cu 与 Ni 呈极显著正相关 ( $r = 0.599$ ,  $P < 0.001$ ), Ni 和 Cd 呈显著正相关 ( $r = 0.466$ ,  $P < 0.05$ )。

对于残渣态重金属元素, 污灌区土壤中, Cu 和 Pb

呈显著正相关 ( $r = 0.494$ ,  $P < 0.05$ ); 而渣场区土壤中, Cu 和 Ni 呈极显著正相关 ( $r = 0.766$ ,  $P < 0.001$ )。

相关性分析表明, 污灌区和渣场区各重金属不同形态之间的相关性有一定差异。但总体上看, Cu 的各形态与 Pb 的各相应形态之间呈显著或极显著相关性; 有效态 Cd 与相应形态的 Ni 之间也呈现显著和极显著的相关性。这说明 Cu 与 Pb, 以及 Cd 与 Ni 之间具有同源性。

### 2.3 影响土壤重金属形态分布的因素

土壤是个复杂的体系, 重金属在该体系中的化学行为受土壤理化性质的影响<sup>[21]</sup>。相关分析表明, 在污灌区土壤中, 酸溶态、可还原态和可氧化态 Cu 含量均与土壤 pH 值呈显著负相关, 相关系数分别为-0.531、-0.478 和-0.49 ( $P < 0.05$ ); 在渣场区土壤中, 酸溶态 Ni 含量与土壤 pH 值呈极显著负相关 ( $r = -0.66$ ,  $P < 0.001$ )。由此可知, 随土壤 pH 值增大, 可促进土壤中 Cu 从有效态向残渣态转化。土壤 pH 值的下降可促进土壤重金属的释放和活化<sup>[5, 22]</sup>, 是影响土壤重金属 Cu 形态分布的主要因素之一。但总体上而言, 不同区域及样点土壤的 pH 值变化不大 (4.1~4.7), 因此土壤 pH 值与土壤重金属含量的相关性不显著。

土壤有机质是土壤重金属离子的螯(络)合剂, 对重金属元素具有吸附作用。一般而言, 有机质含量较高的土壤, 通过吸附作用或形成络合物可促进重金属的累积。而两个污染区土壤中, 仅残渣态 Ni 与有机质含量呈极显著正相关 ( $r = 0.746$ ,  $P < 0.001$ )。这表明本研究区水稻土的有机质对重金属的累积作用不明显。

从实验结果来看, Cu、Cd、Pb、Ni 的拟合效果较差,  $R^2$  值都  $< 0.4$  (残渣态 Ni 除外, 其  $R^2 = 0.559$ ,  $P < 0.01$ ), 说明各形态重金属 Cu、Cd、Pb、Ni 的含量受土壤 pH、有机质影响不明显。

一般认为土壤盐分影响了作物对 Cd 的吸收和积累。相关分析表明, 渣场区土壤中可还原态 Cd 与 Cl<sup>-</sup> 呈显著正相关性 ( $r = 0.508$ ,  $P < 0.05$ )。在污灌区土壤中, 所有形态的 Cu 都与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 呈显著或极显著正相关; 在渣场区土壤中, 酸溶态和可氧化态 Cd 的含量均与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 呈显著正相关; 可还原态 Ni 也与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 呈显著正相关。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量在一定程度上反映了土壤对重金属的专性吸附能力较 Cl<sup>-</sup> 强, 因此其含量高低可影响土壤中不同形态重金属的含量。而渣场区相对于污灌区相关性更强, 可能是受降尘和地势的影响。

## 3 结论

对江西省贵溪铜冶炼厂污染区水稻土中重金属的形态分级研究表明:

(1) 在表层 (0~20 cm) 土壤中, Cu 以可氧化态为主, Pb 以可还原态和可氧化态为主, Cd 以酸溶态为主, Ni 以残渣态为主, 与其地球化学性质差异有关。各重金属元素的非残渣态含量占总量百分比大小: Cd > Cu > Pb > Ni。不同污染类型影响土壤重金属的污染程度以及土壤重金属不同形态的变异程度。

(2) 总体上, 渣场区水稻土中 Cu、Pb、Cd 的含量高于污灌区 (除污灌区水稻土 Ni 含量较高外), 可能与其降尘和风向影响有关。因此, 有必要采取有效措施控制降尘 SO<sub>2</sub> 和废水的排放, 以防止土壤进一步恶化。

(3) 土壤重金属不同形态之间也呈现一定的相关性。说明本研究区 Cu 与 Pb, Cd, Ni 之间也有同源性。各形态重金属 Cu、Cd、Pb、Ni 的含量受土壤 pH、有机质、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 影响不明显。

### 参考文献:

- [1] 陈怀满, 郑春荣. 中国土壤重金属污染现状与防治对策. AMBIO: 人类环境杂志, 1999, 28 (2): 130-134
- [2] 张民, 龚子同. 我国菜园土壤中某些重金属元素的含量与分布. 土壤学报, 1996, 33 (1): 85-92
- [3] Zhang MK, Ke ZX. Heavy metals, phosphorus and some other elements in urban soils of Hangzhou City, China. Pedosphere, 2004, 14 (2): 177-185
- [4] 孟昭福, 薛澄泽, 张增强, 唐新保. 土壤中重金属复合污染的表征. 农业环境保护, 1999, 18 (2): 87-91
- [5] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996
- [6] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应. 北京: 中国环境科学出版社, 1992
- [7] 陈有鑑, 陶澍, 邓宝山, 张学青, 黄艺. 作物根际环境对土壤重金属形态的影响. 土壤学报, 2001, 38 (1): 54-59
- [8] Zhang XX, Wang LP, Song SH. Studies on the heavy metal pollution of soil and plant in Tianjin waste water irrigation area. China Environ. Sci., 1988, 8 (1): 20-26
- [9] 蒋廷惠. 土壤中锌、镉、铁、锰的形态与有效性的关系. 土壤通报, 1989, 20 (5): 228-231
- [10] 尚爱安, 党志, 梁重山. 土壤沉积物中微量重金属的化学萃取方法研究进展. 农业环境保护, 2001, 20 (4): 266-269
- [11] 刘忠珍, 刘世亮, 介晓磊, 化党领, 李有田. 土壤环境中重金属形态区分方法的新进展及其应用. 中国农学通报, 2005, 4 (21): 206-211
- [12] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of

- particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 1979, 51: 844-851
- [13] Luo YM, Christie P. Choice of extraction technique for soil reducible trace metals determines the subsequent oxidisable fraction in sequential extraction schemes. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1998, 72 (1): 59-75
- [14] Ure AM, Quevauviller PH, Muntau H, Griepink B. 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. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51: 35-51
- [15] Chen HM, Zheng CR. Combined heavy metal pollution in red soil. *Pedosphere*, 1996, 6 (4): 305-312
- [16] 曹尧东, 孙波, 宗良纲, 汤勇辉. 丘陵红壤重金属复合污染的空间变异分析. *土壤*, 2005, 37 (2): 113-118
- [17] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- [18] 杨宏伟, 张毅. 黄河(喇嘛河段)沉积物中铜、铅、锌、镉的化学形态研究. *中国环境监测*, 2002, 18 (5): 13-16
- [19] Cajuste LJ, Cruz-Diaz J, Garcia-Osorio C. Extraction of heavy metals from contaminated soil: Sequential extraction in surface soils and their relationships to DTPA extractable metals and metal plant uptake. *Journal of Environmental Science and Health*, 2000, 35: 1141-1152
- [20] 罗金发, 孟维奇, 夏增禄. 土壤重金属(镉、铅、铜)化学形态的地理分异研究. *地理研究*, 1998, 17 (3): 265-272
- [21] Zhou DM, Chen HM, Hao XZ, Wang YJ. Fractionation of heavy metals in soils as affected by soil types and metal load quantity. *Pedosphere*, 2002, 12 (4): 309-319
- [22] Chuan MC, Shu GY, Liy JC. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox and pH. *Water Air Soil Poll.*, 1996, 90: 543-556

### Chemical Form Distribution of Heavy Metals in Polluted Paddy Soils and Its Influencing Factors

CHEN Shou-li<sup>1,2</sup>, SUN Bo<sup>2</sup>, WANG Ping-zu<sup>2,3</sup>, ZONG Liang-gang<sup>1</sup>

( 1 College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3 Yexu Agriculture Technology Extension Station, Taizhou, Jiangsu 225326, China )

**Abstract:** Distribution and forms of heavy metals in the topsoil (0-20cm) of polluted paddy soils around the Guixi Copper Smeltery, Jiangxi Province, were investigated. Using the sequential extraction procedure, four fractions of Copper (Cu), Cadmium (Cd), Nickel (Ni), lead (Pb) were determined in soils collected from two kinds of pollution regions, i.e. slag polluted region (SP in abbreviation) and wastewater irrigated region (WW). The paddy soils in the research area were polluted mainly by Cu and Cd, and the pollution level was higher in SP than in WW. The mean contents of soil Cu, Cd and Pb was higher in SP than in WW, but that of Ni just contrary. In the surface soil layer (0 ~ 20 cm), Cu was dominated mainly by the fraction of organic-matter-bound Cu; Cd by exchangeable and carbonate bound Cd; Pb by organic-matter-bound and Fe/Mn-oxide-bound Pb; and Ni by mineral Ni, i.e. residual Ni. The proportion of available fractions of soil heavy metals followed the sequence of Cd>Cu>Pb>Ni. Besides, obvious correlations between various fractions of soil heavy metals, suggesting consanguinity of these metals. Soil pH influenced the distribution of soil Cu in WW, as well as the exchangeable and carbonates bound Ni in SP. However, soil organic matter content showed less influence.

**Key words:** Heavy metal, Paddy soil, Chemical forms, Fraction, Influencing factor