城市土壤重金属有机酸淋溶特征与动力学机制

李小平, 徐长林, 张 旭, 刘献宇, 刘 洁, 侯 康, 王继文, 杨 蕊
(陕西师范大学 旅游与环境学院, 陕西 西安 710062)

摘 要: 以典型工业城陕西省铜川市土壤为研究对象,采用 BCR(欧共体标准物质局)连续形态分级法和 Hakanson 潜在风险指数法分别研究了人类活动性元素 Pb,Cu,Cr,Zn 的形态分布特征、环境迁移与生态风险;利用振荡浸提动力学试验(25 ℃平衡振荡 24 h)探讨了人工合成低氨基多羧酸(APCAs)乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)和低分子有机酸(LMWOAs)抗坏血酸(Vc)对重金属 Pb,Cu,Cr,Zn 的淋溶解吸特征与动力学机制。结果表明,铜川市工业区土壤重金属污染程度严重,总体潜在生态风险程度较强;重金属 Zn 和 Cu 的环境迁移趋势较大。淋溶动力学试验表明,不同类型有机酸对土壤 Pb,Cr,Cu 和 Zn 的淋溶解吸具有相似的动力学过程,但淋溶速率和解吸量随有机酸的不同各异。重金属 Pb,Cr,Cu 和 Zn 各形态量之和与有机酸 EDTA 和 DTPA 淋溶解吸量呈指数关系,而与低分子有机酸 Vc 淋溶解吸量成线性关系。从而进一步表明低分子有机酸 Vc 与氨基多羧酸类有机酸 EDTA 和 DTPA 对土壤重金属 Pb,Cr,Cu,Zn 淋溶解吸机制不同。

关键词: 城市土壤; 重金属; 淋溶; 动力学机制
文献标识码: A **文章编号**: 1000-288X(2014)06-0006-07 **中图分类号**: X131.3, X144
DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2014.06.008

Leaching Characteristics and Kinetic Mechanism of Heavy Metals in Urban Soil

LI Xiao-ping, XU Chang-lin, ZHANG Xu, LIU Xian-yu, LIU Jie, HOU Kang, WANG Ji-wen, YANG Rui
(*College of Tourism and Environment, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi* 710062, *China*)

Abstract: Taking the typical urban soil of Tongchuan City of Shaanxi Province as the research object, the morphological distribution characteristics, environmental migration and potential ecological risk of anthropic elements Pb, Cu, Cr, Zn were investigated by the modified BCR(the European Community Bureau of Reference) sequential extraction method and Hakanson potential ecological index method, respectively. The desorption characteristics and leaching kinetics of Pb, Cu, Cr, Zn by EDTA, DTPA and Vc were conducted with batch experiments for 24 h at 25 ℃. The results showed that the pollution from heavy metals Pb, Cu, Cr, Zn in soil of Tongchuan City industrial park was serious, and potential ecological risk was strong. The trend of heavy metal Zn and Cu mobility was high. The leaching kinetics experiment indicated that there were the similar processes in leaching and desorption of Pb, Cu, Cr, Zn by organic acid EDTA, DTPA and Vc, however, the leaching speed and desorption quantity were different with different acid. The sum of Pb, Cu, Cr, Zn in soil had a exponential function with their corresponding leaching and desorption concentrations by APCAs EDTA and DTPA, but had the linear function with those of Vc. The results would further infer that the mechanisms of leaching kinetic were different between EDTA, DTPA and Vc.

Keywords: urban soil; heavy metals; leaching; kinetics mechanism

Bockheim 最早提出城市土壤(urban soils)的概念[1],至今城市土壤污染一直是环境科学研究的热点[2-3]。城市土壤是极为复杂的非均相体系,是城市生态环境系统的重要组成部分,与城市居民的生活和身心健康息息相关。重金属铅(Pb)、铜(Cu)、铬(Cr)、锌(Zn)是典型的人类活动性元素,广泛分布于

收稿日期:2013-12-13 **修回日期**:2013-12-24
资助项目:国家自然科学基金项目"西北典型河谷城市儿童铅暴露特征、来源与健康风险"(41471420); 中央高校基本科研业务费专项(GK201402032; GK200902024)
作者简介:李小平(1977—),男(汉族),陕西省陇县人,博士,副教授,主要从事污染物环境行为、风险与修复研究。E-mail:lixiaoping@snnu.edu.cn。

城市土壤环境中,不同的重金属与不同的重金属形态会产生不同的环境效性与生态风险[4-5]。螯合剂类有机酸是土壤重金属污染修复广泛应用的一类有机配体,因其通过离解生成质子和有机酸根引起环境中pH值的降低以及氧化还原电位的变化,促进了难溶性重金属化合物的溶解,降低土壤对重金属离子的吸附,从而活化土壤中的重金属,为淋洗或植物的吸收创造有利条件。因此,在重金属污染土壤的物理化学和植物修复法中,螯合剂,尤其是以EDTA为代表的氨基多羧酸类(aminopolycarboxylic acids, APCAs)受到广泛的关注[6-11]。目前在这些螯合剂的研究上,主要关注螯合剂对重金属的化学提取率或诱导植物提取率以及螯合剂的残留与迁移和可能造成的土壤与地下水的二次污染问题。由于螯合剂对金属元素的非专一性,在活化重金属的同时也活化了土壤中的其他矿物元素,使这些元素的淋失量增加,这种非选择性的溶出除了降低螯合剂的作用效果还可能导致生态风险;另外,由于土壤污染的区域性特征,目前还没有找到一种有机酸可适用于不同污染土壤重金属的淋溶与污染治理[12]。铜川市是中国西部地区典型的"建材生产基地",工业生产造成了城市土壤不同程度的污染。而选择利用EDTA等有机酸进行铜川市城市土壤淋溶等研究鲜见报道。本研究通过浸提试验,研究人工合成低氨基多羧酸EDTA(乙二胺四乙酸),DTPA(二乙烯三胺五乙酸)和天然低分子有机酸Vc(抗坏血酸)对铜川城市土壤中重金属Cu,Zn,Cr,Pb的淋溶特征与动力学机制、元素化学形态分布及其潜在生态风险。旨为铜川市城市土壤重金属Cu,Zn,Cr,Pb污染有机酸辅助植物修复与治理等措施提供科学依据和参考。

1　研究区概况与研究方法

1.1　研究区概况与样品采集

铜川市位于关中平原向陕北黄土高原的过渡地带,是关中经济带的重要组成部分,介于东经108°34′—109°29′,北纬34°50′—35°34′之间,属暖温带大陆性气候,平均日照2 345.7～2 412.5 h,年均降水量555.8～709.3 mm,年均气温8.9～12.3 ℃。拥有以煤炭、建材、陶瓷、铝冶炼等为骨干的30多个工业门类,是中国典型的建材工业基地,是《中国21世纪议程》试点城市和全国环境保护重点城市之一。

土壤样品的采集主要围绕水泥建材工业进行,按照外围环形和内部"Z"形采样相结合的原则,采集0—15 cm表层土壤,共得到分析样品26个。将土壤样品装入聚乙烯塑料袋并标注样品号。样品经风干后,去除沙砾植物碎屑,利用ZM-1型振动磨(长春光学精密机械与物理研究所)研磨10 s(确保粒径大于200目),备用。

1.2　元素总量与形态分析方法

土壤中重金属元素总量利用Phlips PW 2403X-射线荧光光谱仪(3.0 kW,荷兰)进行测定。选用GSD01-12,GSS01-16和GBW070041-070046作为分析标准样品与质量控制样品(地球物理地球化学勘查研究所,河北 廊坊);分析误差R.S.D<8%。重金属元素形态提取利用修正的BCR(欧共体标准物质局)连续提取方法[13],使用X-7 Series型ICP-MS(美国热电公司)分析元素不同形态含量,形态分析回收率在80%～120%以内。

1.3　淋溶试验方法

准确称量3 g土壤样品加入到50 ml的离心管,随后分别加入溶液pH值分别在5～6,7～8与2～3左右的有机淋溶剂0.05 mol/L EDTA,0.005 mol/L DTPA和0.1 mol/L Vc。随后将制备的土壤悬浮液在(25±1) ℃的恒温振荡器(DYZ-100,常州 科博)中振荡。振荡开始后,选择振荡在5 min,15 min,30 min,1 h,2 h,5 h,8 h,12 h,17 h,24 h时分别取样。取样液体经过台式高速大容量冷冻离心机(TGL20 M-2,湖南 凯达)离心后测定滤液Cu,Cr,Pb,Zn的含量。

1.4　生态风险评价模型

潜在风险指数法是瑞典学者Hakanson[14] 1980年建立的一套评价重金属污染以及生态风险性的方法。结合目前国内对重金属潜在生态风险评价的研究[15],以陕西省土壤背景值[16]和调整的分级标准(表1)[17]为依据,对Cr,Cu,Pb和Zn这4种重金属进行评价分析。

1.5　淋溶解吸动力学模型

一级反应动力学模型和双常数动力学模型是两种常见描述污染物淋溶解吸的方程。其相应的数学表达式为:

一级反应动力学方程:$C_t=C_e(1-e^{-kt})$　　(1)

双常数动力学方程:$C_t=at^b$　　(2)

式中:C_t——t时刻重金属在有机酸溶液中的浓度;k——重金属质量转移系数,反映重金属从土壤向有机酸溶液转移的快慢程度;C_e——重金属在有机酸溶液中的平衡浓度;a——常数;b——速率常数(类似重金属质量转移系数);t——接触反应时间。

表 1 潜在风险评价指标和污染程度分级

单因子污染物污染程度 C_f^i		总体污染程度 C_d		单因子污染物生态危害程度 E_r^i		总体潜在生态风险程度 E_{RI}	
数值	等级	数值	等级	数值	等级	数值	等级
<1	低等	<4	低等	<20	轻微	<40	轻微
1～3	中等	4～8	中等	20～40	中等	40～80	中等
3～6	较重	8～16	较重	40～80	强度	80～160	强度
≥6	严重	≥16	严重	80～160	很强	≥160	很强
				≥160	极强		

2 结果与分析

2.1 重金属含量分布与生态风险

铜川市城市土壤重金属元素含量水平的统计结果详见表 2。重金属 Cr,Cu,Pb,Zn 的含量分别分布在 60.40～140.30 mg/kg,14.50～173.90 mg/kg,35.00～1 213.50 mg/kg 和 34.70～274.70 mg/kg。元素含量的平均值均高于相应的陕西省土壤环境背景值,尤其是重金属元素 Pb 和 Cu,分别为陕西土壤背景值的 16.7 与 3.1 倍。从元素平均含量分布来看,铜川市土壤污染要明显高于陕西省的工业城市渭南[18]和西安市[19]。

元素统计性累积频率分布表明 Cr,Cu,Pb,Zn 具有一定程度的正性偏态分布,说明人为点源污染影响的可能性很大。Hakanson 潜在生态风险指数法的评价结果表明(表 2)重金属污染程度严重(C_d=22.96>16),总体潜在生态风险程度较强(E_{RI}=103.69)。从单个污染物污染程度来看,Cr,Zn 处在中等污染水平,生态危害程度轻微,这可能是因为 Cr,Zn 的毒性响应系数相对较小。然而,元素 Cu 与 Pb 却不同,Pb 污染程度处于严重水平,生态危害程度很强,元素 Cu 污染程度较重,生态危害程度却处于轻微水平,这种现象的原因可能是有些污染要素具有亲颗粒性,虽然其污染程度较高,但却容易被黏土矿物等吸附而矿化埋藏,减少了对生物的毒性,从而降低了其潜在的生态风险程度[20]。元素 Cu,Zn 常被用于汽车润滑剂中的添加剂和汽车金属部件,其磨损可导致大量含 Cu,Zn 粉尘的产生,Cr 与 Pb 经常被认为是化石燃料的燃烧和汽车尾气排放的结果[19,21]。另外,数据相关性分析结果说明 Cr,Cu,Pb,Zn 之间具有一定的正相关关系,表明土壤中这几种重金属可能有着共同的来源,即工业污染所致。

表 2 铜川市城市重金属含量统计与生态风险指数

项目	最小值/(mg·kg^{-1})	最大值/(mg·kg^{-1})	平均值/(mg·kg^{-1})	标准偏差	偏度	峰度	陕西省土壤背景值	单因子污染物污染程度 C_f^i	单因子污染物生态危害程 E_r^i
Cr	60.40	140.30	93.48	18.88	0.81	0.57	62.5	1.48	2.96
Cu	14.50	173.90	66.48	22.12	1.42	4.23	21.4	3.11	15.53
Pb	35.00	1 213.50	357.47	28.85	1.91	3.91	21.4	16.70	83.52
Zn	34.70	274.70	116.17	20.74	0.79	0.11	69.4	1.67	1.67
pH 值	8.40	10.38	9.01	0.46	1.55	2.40			

注:C_d=22.96; E_{RI}=103.69。

2.2 重金属地球化学形态分布

铜川市城市土壤中重金属 Cr,Cu,Pb,Zn 的总量均超过了陕西省土壤背景值,但重金属在环境中的不同形态是影响重金属在土壤中迁移、转化以及毒性的重要因素。重金属的形态和分配比例不同,其活化迁移能力和生物有效性不同,对环境的效应也不同。为此,选取 5 个具有代表性的土壤样品(相应重金属含量从高到低分布),利用修正的 BCR 连续提取方法对土壤重金属形态进行分级,其分析结果如图 1 所示。根据图 1 可知,Pb,Cr,Cu,Zn 这 4 种重金属各形态含量依序为:残余态 F_4(主要指硅酸盐矿物结合态)>可氧化态 F_3(主要指有机结合态和硫化物结合态)>可还原态 F_2(主要指铁锰氧化物结合态)>乙酸可提取态 F_1(主要指水可溶态、可交换态以及碳酸盐结合态)。可见,4 种重金属 Cr,Pb,Zn,Cu 主要以残余态形式存在(残余态占 4 态总和 50%以上)。根据各形态含量的分布,在酸性条件下重金属元素的迁移顺序为:Cr(3.63%)>Cu(0.99%)>Zn(0.87%)>Pb(0.66%);在还原条件下重金属的迁移顺序为:Zn(14.14%)>Pb(6.63%)>Cr(5.57%)>Cu(2.55%),其中 Zn 危害较大;在氧化条件下重金属的迁移顺序为:Cu(41.98%)>Zn(33.86%)>Pb(31.90%)>Cr(29.83%),其中 Cu 危害较大。$F_1+F_2+F_3$ 各形态之和可以表征元素在环境介质当中整体的迁移性,从试验结果来看重金属整体迁移的顺序为:Zn(48.87%)>Cu(45.52%)>Pb(39.19%)≥Cr

(39.03%),其中 Zn 和 Cu 危害较大,有近 45%～50%可以发生迁移转化。元素 Cu 和 Zn 在土壤中存在吸附竞争反应,Cu 的存在会大大影响 Zn 的迁移性与解吸浓度,从而引起 Cu 和 Zn 土壤发生整体迁移的趋势增大。此结果与 David[22] 研究报道相似。虽然 Zn 和 Cu 具有较高的整体环境迁移特征,但是生态危害程度不大;这可能是因为土壤中的有机酸减少了水溶态、可交换态、碳酸盐结合态 3 种形态重金属的含量,从而降低了其在环境中迁移部分的含量[23]。重金属 Pb 却具有很强的生态危害程度,这可能与土壤中 Pb 总量较大以及易与有机酸形成易溶于水的络合物有关。

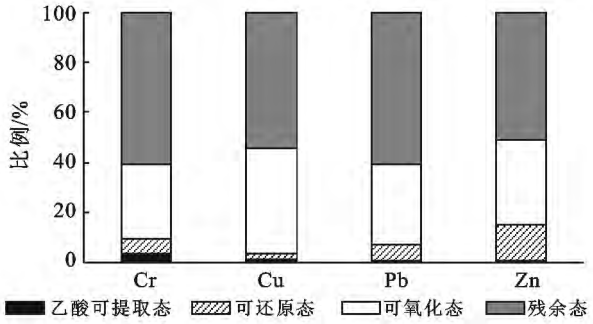


图 1　铜川市城市土壤重金属元素形态分布

2.3　重金属有机酸淋溶特征

有机酸乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)和抗坏血酸(Vc)对土壤重金属淋溶动力学曲线如图 2 所示。试验结果表明,3 种有机酸对供试土壤中 Pb,Cr,Cu 和 Zn 都具有解吸作用。从淋溶曲线可以看出,螯合剂与污染土壤中的重金属发生反应的时间是影响重金属去除率的重要因素之一,随着淋洗时间的增加,有机酸对污染土壤中的 Pb,Cr,Cu 和 Zn 的淋溶率增加,当淋洗时间增加至 24 h 后,淋溶率基本不变;整个淋溶解吸过程分为快反应和慢反应两个阶段,呈现一定的规律性;即在试验所用浓度和水土比条件下,有机酸对重金属快速淋溶和解吸阶段均在 0～100 min 左右,此阶段重金属浓度逐渐升高,随后是慢反应过程,重金属淋溶解吸量增长缓慢;但对于单个重金属而言,随着有机酸种类的不同,重金属解吸量具有差异。以 5 mmol/L 的 EDTA 为例,重金属 Pb,Cr,Cu,Zn 的解吸量分别为 74.70,1.39,1.30 和 4.94 mg/kg,分别占土壤中各重金属总量的 7.55%,3.39%,1.28%和 1.48%,其解吸百分含量顺序为:Pb>Cr>Zn>Cu。从图 3 可以看出,Vc 对重金属 Cr,Cu 的淋溶解吸能力要优于 EDTA 和 DTPA,而对 Pb 的淋溶解吸较少,EDTA 对 Pb,Zn 的淋溶解吸能力要强于 DTPA 和 Vc,而对 Cr 淋溶解吸较少;DTPA 则对 Zn 和 Cu 的淋溶解吸能力最弱。这可能与不同有机酸对土壤各形态重金属溶出速率不同有关。

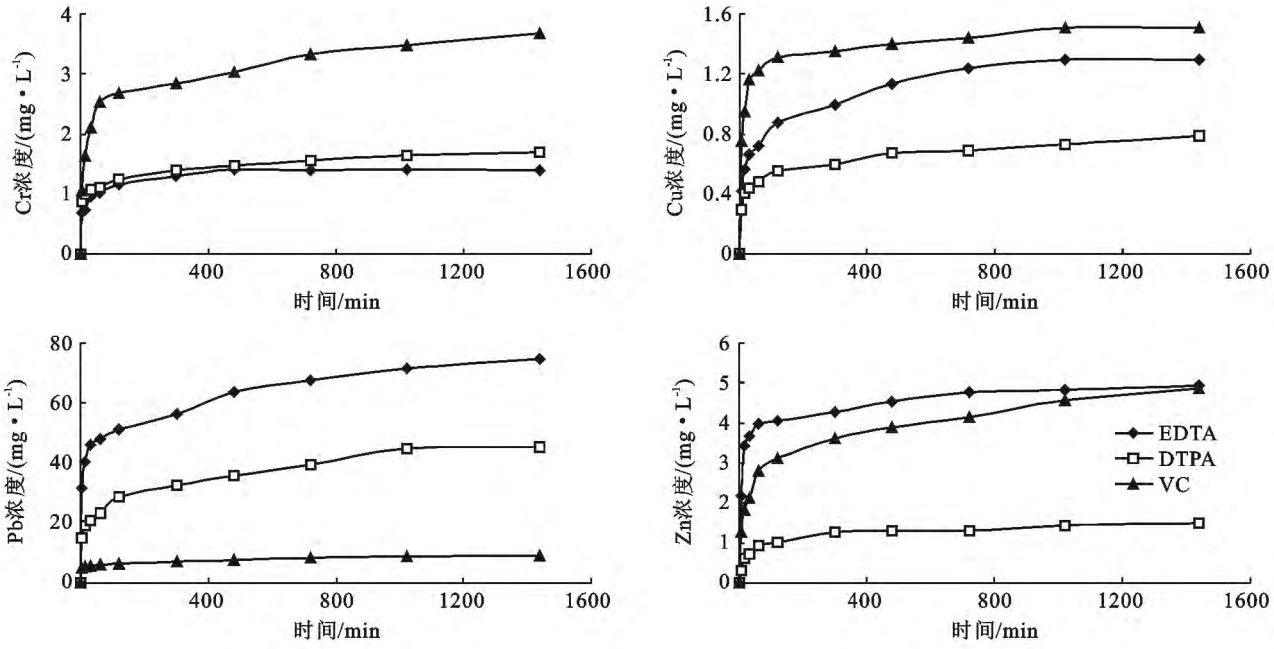


图 2　土壤重金属元素有机酸淋溶动力学曲线

2.4　重金属淋溶解吸机制

根据淋溶解吸动力学模型对三种有机酸乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)和抗坏血酸(Vc)淋溶土壤重金属动力学过程进行拟合(图 3)。拟

合曲线所获得的每种重金属的相关系数较高，数值均在 0.77～0.99 之间(图 3)，表明此模型能正确描述 Pb，Cr，Cu，Zn 这 4 种重金属从土壤向有机酸溶液转移与淋溶的动力学过程。拟合结果表明有机酸 DTPA，EDTA 对重金属 Pb 的淋溶和 Vc 对 4 种重金属的淋溶属于双常数动力学模型过程；而 DTPA 与 EDTA 对重金属 Cr，Cu，Zn 的淋溶属于一级反应动力学模型过程。根据模型拟合所得到的重金属 Pb 淋溶动力学参数(a，b)乘积大小顺序为：EDTA(3.74)＞DTPA(2.12)＞Vc(0.46)，表明有机酸 EDTA 对土壤重金属 Pb 的淋溶解吸能力最大；对于重金属 Cr 动力学参数乘积大小顺序为：Vc(0.19)＞DTPA(0.16)＞EDTA(0.08)，表明有机酸 Vc 对土壤重金属 Cr 的淋溶解吸能力最大；而重金属 Cu 动力学参数乘积与有机酸淋溶顺序为：Vc(0.08)＞EDTA(0.034)＞DTPA(0.032)；对重金属 Zn 动力学参数乘积与有机酸淋溶的顺序为：EDTA(0.49)＞Vc(0.23)＞DTPA(0.04)。其拟合计算结果与淋溶动力学试验结果(图 2)一致。

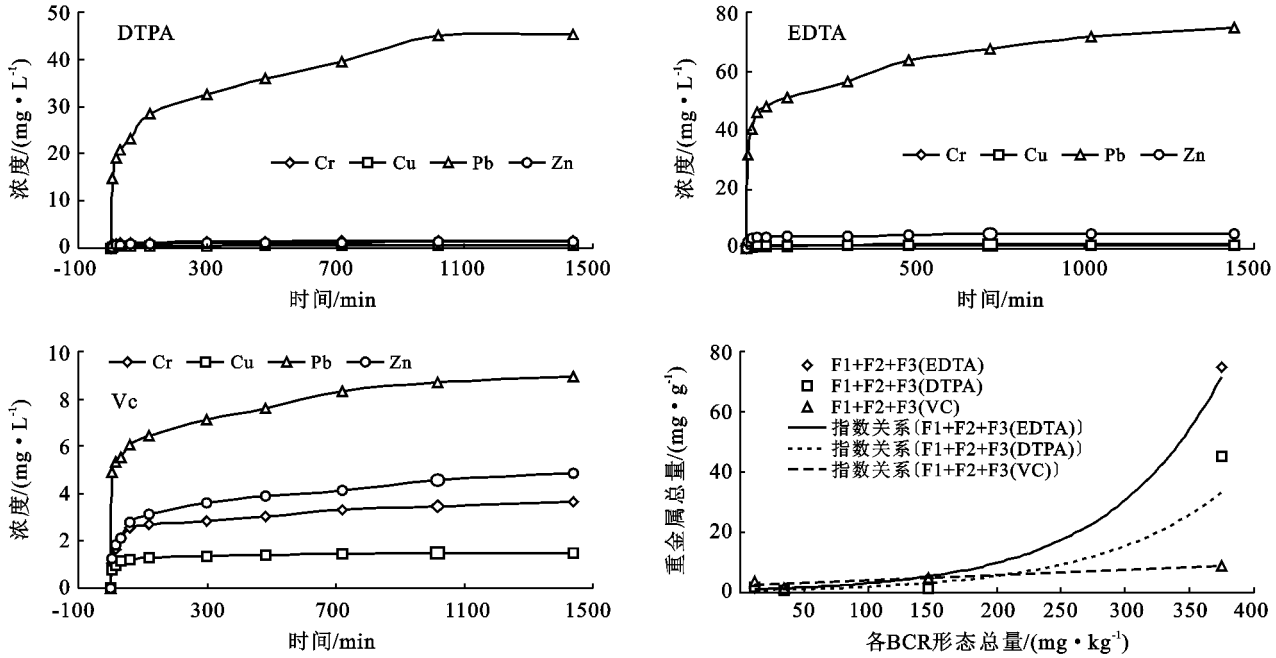


图 3 土壤重金属有机酸淋溶动力学拟合与 BCR 形态相关关系

注：F_1，F_2，F_3 分别表示可提取态、可还原态和可氧化态。

3 结果讨论

一般情况下，重金属在土壤表面的存在形态区分为易解吸态(交换态)和专性吸附态，快反应与易解吸的重金属形态有关，慢反应与专性吸附态的重金属形态有关。有机酸作为外源质子和有机配体的加入，通过与土壤溶液中的重金属离子结合，改变重金属在土壤中的存在形态，使重金属从土壤颗粒表面解吸，由不溶态转化为可溶态，并发生一系列复杂的化学反应：

$$H_nL = H^+ + H_{n-1}L^- \quad (3)$$

$$H_{n-m}L^{m-} = H^+ + H_{n-(m+1)}L^{(m+1)-} \quad (4)$$

$$xM^{2+} + yH_{n-m}L^{m-} = M_x(H_{n-m})_y^{2x-my} \quad (5)$$

其解吸机理可能是质子的溶解作用和有机配体对土壤重金属的竞争吸附作用。不同的有机酸对各金属元素的淋溶活化能力差异很大，EDTA 和 DTPA 是人工合成的一类氨基多羧酸类(aminopolycarboxylic acids，APCAs)有机酸螯合剂，具有较强的活化能力而被广泛应用土壤重金属污染修复；而低分子有机酸(low-molecular-weight organic acids，LMWOAs)的作用则弱得多。但本试验结果表明低分子有机酸 Vc 对重金属 Cr，Cu 的淋溶解吸能力要优于有机酸 EDTA 和 DTPA(图 2)，产生这种结果的原因可能与淋溶剂 Vc 的 pH 值有关〔pH(Vc)＝2～3，pH(EDTA)＝5～6，pH(DTPA)＝7～8〕。土壤溶液的 pH 值是影响土壤吸持重金属离子以及金属移动能力的决定因素之一，且重金属有机酸淋溶动力学具有明显的 pH 依赖性，pH 值越低提取率和提取量就越大[24-25]，这也在土壤 BCR 形态分析结果中得到了印证(图 1)，即在 pH 值低的酸性条件下，重金属元素的淋溶提取率顺序为：Cr(3.63%)＞Cu(0.99%)＞Zn(0.87%)＞Pb(0.66%)。当土壤以 pH 值接近微酸和微碱性的有机淋溶液 EDTA 和 DTPA 淋溶时，重金属 Cr 和 Cu 将以低还原态不易迁移的吸附或沉淀

形态存在,Cr 和 Cu 的淋溶解吸速率和量也相对较低。可见,有机酸对土壤重金属的淋溶量明显受酸 pH 值的制约。试验结果表明,EDTA 对 Pb,Zn 的淋溶解吸能力较强,这主要是 EDTA 与 Pb 和 Zn 络合力有关[26-28]。虽然 DTPA 与 EDTA 具有相近的重金属络合系数,但是 DTPA 具有较多的配位中心(7 个配位原子)可以络合较多的元素,使其与土壤重金属络合而解吸迁移性比 EDTA 有所降低[29]。低分子有机酸 Vc 对重金属 Cr 和 Cu 淋溶解吸能力较强,而对重金属 Pb 值较低,这可能不仅与其 pH 值有关,更可能与其具有还原性有关。

重金属的形态分布是研究生物有效性的基础,也是进行土壤污染修复的依据。BCR 形态连续提取分级与化学试剂提取法能够有效的模拟和预测重金属的生物有效性,间接地评价重金属的环境效应。铜川市土壤重金属 Pb,Cr,Cu,Zn 的乙酸可提取态 F_1,可还原态 F_2 和可氧化态 F_3 之和与其相应元素有机酸淋溶解吸的环境迁移量具有一定的相关性(图 3)。图 3 结果表明,有机酸 EDTA 和 DTPA 淋溶解吸重金属量与 BCR 法 $F_1+F_2+F_3$ 的形态分级总量均成指数关系,而低分子有机酸 Vc 与 $F_1+F_2+F_3$ 的形态分级总量成线性关系。从而进一步表明低分子有机酸 Vc 与有机酸 EDTA 和 DTPA 对土壤重金属 Pb,Cr,Cu,Zn 淋溶解吸机制不同。

4　结 论

(1) 铜川城市土壤 Hakanson 潜在生态风险指数评价结果表明土壤重金属污染程度严重,总体潜在生态风险程度较强;从单个污染物污染程度来看,Cr,Zn 处在中等污染水平,Pb 和 Cu 污染程度较重。

(2) BCR 连续形态分析研究表明在酸性条件下,重金属元素的迁移顺序为:Cr>Cu>Zn>Pb;在还原条件下,重金属的迁移顺序为:Zn>Pb>Cr>Cu;在氧化条件下,重金属的迁移顺序为:Cu>Zn>Pb>Cr;在环境介质当中,整体迁移的顺序为:Zn>Cu>Pb≥Cr,其中 Zn 和 Cu 发生迁移转化的趋势较高。

(3) 有机酸 DTPA,EDTA 对重金属 Pb 的淋溶和 Vc 对 Pb,Cr,Cu 和 Zn 这 4 种重金属的淋溶同属于双常数动力学模型过程机制;而 DTPA 与 EDTA 对重金属 Cr,Cu,Zn 的淋溶属于一级反应动力学模型过程机制。

(4) 不同类型有机酸对土壤重金属 Pb,Cr,Cu 和 Zn 的淋溶解吸具有相似的规律性,但淋溶速率和解吸量随有机酸的不同各异;低分子有机酸 Vc 对重金属 Cr,Cu 的淋溶解吸能力优于 EDTA 和 DTPA,而对 Pb 的淋溶解吸较低,EDTA 对 Pb,Zn 的淋溶解吸能力要强于 DTPA 和 Vc,而对 Cr 淋溶解吸较低;DTPA 则对 Zn 和 Cu 的淋溶解吸能力最弱。重金属 Pb,Cr,Cu 和 Zn BCR 法 $F_1+F_2+F_3$ 各形态量之和与有机酸 EDTA 和 DTPA 淋溶解吸量成指数关系,而与低分子有机酸 Vc 淋溶解吸量成线性关系,表明低分子有机酸 Vc 与氨基多羧酸类有机酸 EDTA 和 DTPA 对土壤重金属 Pb,Cr,Cu,Zn 淋溶解吸机制不同。

(5) pH 值是影响土壤淋溶吸持重金属离子以及金属移动能力的决定因素之一,且重金属有机酸淋溶动力学过程具有明显的 pH 依赖性,pH 值越低提取率和提取量就越大。低分子有机酸 Vc 对重金属 Cr 和 Cu 淋溶解吸能力较强,而对重金属 Pb 较弱,这不仅与其 pH 有关,更可能与其还原性有关。

致谢:本研究也获得了陕西师范大学 2013 年勤助科研创新资助项目(QZZD13025)的支持,对参与野外考察采样及实验室工作的本科生白清华、侯康、周骞、王鹏、和艳丽和贾霞霞等同学表示感谢。

[参 考 文 献]

[1] Bockheim J G. Nature and properties of highly disturbed urban soil[C]. Chicago: Annual Meeting of the Soil Society of America, 1974.

[2] Wei Binggan, Yang Linsheng. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China [J]. Microchem. J., 2010,94(1):99-107.

[3] Coby S C W, Li Xiangdong, Iain T. Urban environmental geochemistry of trace metals [J]. Environ. Pollut., 2006,142(1):1-16.

[4] Murray Y G P, Hendershot W H. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils [J], Environ. Pollut., 2000,107(1):137-144.

[5] Tiina S T, Paivi R, Sari M, et al. Soil-to-plant transfer of elements is not linear: Results for five elements relevant to radioactive waste in five boreal forest species [J]. Sci. Total Environ., 2011,410(1):191-197.

[6] Ding Zhuhong, Wang Quyi, Hu Xin. Extraction of heavy metals from water-stable soil aggregates using EDTA original research article[J]. Procedia Environmental Sciences, 2013,18:679-685.

[7] Zhang T, Liu J, Huang X, et al. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils using new selective EDTA derivatives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013,262(15):464-471.

[8] 甘国娟,刘妍,朱晓龙,等. 3 种提取剂对不同类型土壤重

金属的提取效果[J]. 中国农学通报,2013,29(2):148-153.

[9] 丁竹红,胡忻. 有机配体浸提对汤山矿区污染土壤元素的溶出效应[J]. 农业环境科学学报,2009,28(10):2075-2079.

[10] 孙小峰,吴龙华,骆永明. 有机修复剂在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 应用生态学报,2006,17(6):1123-1128.

[11] Sun Bo, Zhao Fengjun, Lombi E, et al. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA[J]. Environmental Pollution, 2001,113(2):111-120.

[12] Pueyo M, Lopez-sanchez J F, Rauret G. Assessment of $CaCl_2$, $NaNO_3$ and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[J]. Anal. Chim. Acta., 2003,504(2):217-226.

[13] Umoren I U, Udoh A P, Udousoro I I. Concentration and chemical speciation for the determination of Cu, Zn, Ni, Pb and Cd from refuse dump soil using the optimized BCR sequential extraction procedure[J]. The Environmentalist, 2007,27(2):241-252.

[14] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment ecological approach [J]. Water Res., 1980,14(8):975-1001.

[15] 徐争启,倪师军,庹先国,等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J],环境科学与技术,2008,31(2):112-115.

[16] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.

[17] 李小平,南晓娟,侯康,等. 铜川市土壤重金属形态迁移及抗坏血酸淋溶特性[J]. 干旱区研究,2012,29(5):878-882.

[18] Li Xiaoping, Feng Linna. Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China [J]. Atmos. Environ., 2012,47(3/4):58-65.

[19] Li Xiaoping, Feng Linna. Spatial distribution of hazardous elements in urban topsoils surrounding of Xi'an industrial areas(NW, China): Controlling factors and contamination assessments [J]. J. Hazard. Mater., 2010,174(1/3):662-669.

[20] 贾振邦,梁涛,林健枝,等. 香港河流重金属污染及其潜在生态危害研究[J]. 北京大学学报:自然科学版,1997,33(4):485-492.

[21] Martinez J, Liamas J F, Minguel E D. Soil contamination from urban and industrial activity: Example of the mining district of Linares(Southern Spain)[J]. Environ. Geol., 2008,54(4):669-677.

[22] David F C, Cristina P N, Alipio B C, et al. Batch and stirred flow reactor experiments on Zn sorption in acid soils Cu competition [J]. Geoderma, 2010,159(3/4):417-424.

[23] 胡浩,潘杰,曾清如,等. 低分子有机酸淋溶对土壤中重金属 Pb,Cd,Cu 和 Zn 的影响[J]. 农业环境科学学报,2008,27(4):1611-1616.

[24] Reed B E, Carriere P C, Moore R. Flushing of Pb(Ⅱ) contaminated soil using HCl, EDTA, and $CaCl_2$[J]. J. Environ. Eng., 1996,122(1):48-50.

[25] Yu Jianzhen, Kiaprup D. Extraction efficiency of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenedia-minetetraacetate [J]. Water, Air and Soil Pollut., 1994,75(2):205-225.

[26] Wittbrodt T, Palmer C D, Reduction of Cr(Ⅵ) in the presence of excess soil fulvic acid [J]. Environ. Sci. Technol., 1995,29(1):1-25.

[27] Wu L, Luo Y, Christie P, et al. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil [J], Chemosphere, 2003,50(6):819-822.

[28] Sarret G, Vangrsosveld J, Manceau A, et al. Accumulation forms of Zn and Pb in Phaseolus vulgaris in the presence and absence of EDTA [J]. Environ. Sci. Technol., 2001,35(13):2854-2859.

[29] Neilson J W, Artiola J F, Maier R M. Characterization of lead removal from contaminated soils by nontoxic soil-washing agents [J]. J. Environ. Qual., 2003,32(3):899-908.