

# 外源铜锌在我国典型土壤中的老化特征

徐明岗<sup>1</sup>, 王宝奇<sup>1,2</sup>, 周世伟<sup>1,3</sup>, 李淑芹<sup>2</sup>, 陈苗苗<sup>1</sup>, 段改莲<sup>1,4</sup>

(1. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 农业部植物营养与养分循环重点开放实验室, 北京 100081; 2. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 3. 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 烟台 264003; 4. 北京市昌平区土肥站, 北京 102200)

**摘要:** 采用室内培养的方法, 研究了我国 3 种典型土壤——红壤、水稻土和褐土, 在铜、锌单一污染和复合污染下的老化过程。结果表明, 有效态铜、锌( $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  提取的金属) 随时间先是快速下降, 然后缓慢降低, 大约 90 d 是转折点。无论是在单一污染还是在复合污染土壤中, 铜和锌的老化都没有显著差异, 预示着这 2 个金属有相似的化学行为。铜、锌在红壤、水稻土和褐土中的老化最适合二级动力学方程 ( $R^2$  为  $0.9940 \sim 0.9999$ ,  $p < 0.0001$ ), 而抛物线扩散方程拟合程度较差, 说明金属有效形态向无效形态的转化过程(老化) 并不完全取决于扩散作用, 它是表面聚合/沉淀作用、有机质包裹作用、扩散作用等交互的结果。铜锌在土壤中的老化显著受 pH 影响, 在低 pH 土壤(红壤), 金属有效形态比例高, 老化速率慢, 速率常数  $k_2$  为  $4.36 \times 10^{-3} \sim 7.05 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{d})^{-1}$ ; 高 pH 土壤(褐土) 中, 金属有效形态比例低, 老化速率快,  $k_2$  为  $1.095 \times 10^{-2} \sim 1.377 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{d})^{-1}$ 。也就是说, 随土壤 pH 升高, 金属的老化速率加快。

**关键词:** 老化; 铜; 锌; 有效性; 红壤; 褐土

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3213-06

## Aging Characteristics of Copper and Zinc Added to Typical Soils of China

XU Ming-gang<sup>1</sup>, WANG Bao-qi<sup>1,2</sup>, ZHOU Shi-wei<sup>1,3</sup>, LI Shu-qin<sup>2</sup>, CHEN Miao-miao<sup>1</sup>, DUAN Gai-lian<sup>1,4</sup>

(1. Key Laboratory of Plant Nutrition and Nutrition Cycling, Ministry of Agriculture, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. College of Resource and Environment, Northeast Agricultural University, Haerbin 150030, China; 3. Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 4. Soil and Fertilizer Station of Changping Prefecture, Beijing 102200, China)

**Abstract:** The aging processes of copper and zinc in single and combined metal-contaminated typical soils of China, red soil, paddy soil and cinnamon soil, were studied. The results showed that available copper and zinc (metals extracted by  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ ) decreased rapidly at initial stages, and then reduced slowly, where the turning point occurred at about 90 d. The difference in aging of copper and zinc was insignificant whether in single metal-contaminated soils or in combined metal-contaminated soils, suggested there were similar chemical behaviors between copper and zinc. The aging processes of copper and zinc in red soil, paddy soil and cinnamon soil fitted best a second-order equation ( $R^2 = 0.9940 \sim 0.9999$ ,  $p < 0.0001$ ), whereas parabolic diffusion equation has less goodness of fit. It indicated that the transformation from availability to unavailability of metals, i. e. aging, was not completely controlled by diffusion, but controlled by the interactions from surface nucleation/precipitation, occlusion by organic matter, and diffusion, etc. The aging of copper and zinc in soils was significantly affected by pH. In soils with low pH such as red soil, the ratio of available metals was higher and the aging rate was slower [constant of rate,  $k_2$   $4.36 \times 10^{-3} \sim 7.05 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{d})^{-1}$ ]; whereas in soils with high pH, for example in cinnamon soil, the ratio of available metals was lower and the aging rate was faster [ $k_2$   $1.095 \times 10^{-2} \sim 1.377 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{d})^{-1}$ ]. That is, the aging rate of metals in soils increased obviously with increasing pH.

**Key words:** aging; copper; zinc; availability; red soil; cinnamon soil

水溶性金属加入土壤后, 迅速完成固-液分配, 然后其可浸提性、生物有效性或毒害随时间延长而逐渐降低, 这个过程称之为“老化(aging)”<sup>[1~7]</sup>。这意味着田间污染土壤中的金属与人工新添加的金属(即使经过短期培养)的有效性/毒性存在着较大的差异, 因此, 当进行生态风险分析、环境质量标准制定或修复治理时, 认识并预测金属的老化过程就显得十分重要。但事实上, 长期以来人们一直都认为土壤中添加金属的反应会很快达到平衡, 从而忽视

了这种差异, 以至于现行的土壤质量标准都是建立在新添加的金属实验条件下产生的生态毒理效应, 高估了其生态风险<sup>[2,4,8~10]</sup>。

土壤吸附和沉淀过程速率快, 而老化过程慢, 所以有关吸附和沉淀过程的研究结果不能用来解释土壤中金属的老化过程。McLaughlin<sup>[2]</sup>推测土壤中重

收稿日期: 2007-11-19; 修订日期: 2008-02-05

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410809)

作者简介: 徐明岗(1961~), 男, 研究员, 主要研究方向为土壤肥力及污染土壤环境的修复, E-mail: mgxu@caas.ac.cn

金属的老化机制可能主要有微孔扩散、表面沉淀作用、共沉淀(或共絮凝)作用导致的固相包裹和晶格固定,但目前还没有足够的实验证据来支持这些推测. 根据这些推测, Ma 等<sup>[6,11]</sup>发展了一个半机制模型,该模型已成功用于 19 个欧洲土壤铜的短期(30 d)和长期(2 a)老化过程. 并且,计算的活化能(33 ~ 36 kJ·mol<sup>-1</sup>)和表观扩散速率系数(0.66 × 10<sup>-10</sup> ~ 20 × 10<sup>-10</sup> s<sup>-1</sup>)都揭示微孔扩散是外源铜的主要老化机制. 但是有关机制还需要利用光谱学等先进技术获取直接证据.

尽管老化过程对田间土壤中金属的有效性或毒害起着关键性的作用,但对于我国土壤中金属老化过程的机制、速率和影响因素尚缺乏深入系统的研究,尤其是重金属复合污染下的老化过程鲜见报道. 本实验选用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 作为衡量金属有效

性的提取剂<sup>[12~18]</sup>,研究我国典型土壤中铜锌在金属单一污染和复合污染土壤中有效形态随时间的变化,旨在揭示它们的老化速率和作用机制,为准确评价重金属污染的生态环境风险提供科学依据.

### 1 材料与方法

#### 1.1 供试土壤

供试土壤为湖南祁阳(N26°45′, E111°52′)的红壤(中国土壤系统分类名为铁铝土)、浙江嘉兴(N30°51′, E120°42′)的水稻土(中国土壤系统分类名为人为土)和北京昌平(N40°2′, E116°2′)的褐土(中国土壤系统分类名为硅铝土). 土壤采自表层(0 ~ 20 cm),风干后磨碎通过 2 mm 筛备用. 按照鲁如坤<sup>[19]</sup>分析方法,测定土壤 pH、有机质、阳离子交换量(CEC)、铜锌有效态及总量(表 1).

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of three soils used in this experiment

| 土壤  | pH (H <sub>2</sub> O) | 有机质<br>/g·kg <sup>-1</sup> | CEC/cmol·kg <sup>-1</sup> | Cu/mg·kg <sup>-1</sup> |       | Zn/mg·kg <sup>-1</sup> |        |
|-----|-----------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------|-------|------------------------|--------|
|     |                       |                            |                           | 有效态                    | 总量    | 有效态                    | 总量     |
| 红壤  | 4.74                  | 14.9                       | 5.9                       | 0.22                   | 38.90 | 1.17                   | 83.26  |
| 水稻土 | 6.21                  | 45.6                       | 16.1                      | 0.38                   | 80.15 | 1.11                   | 130.74 |
| 褐土  | 7.43                  | 59.7                       | 20.4                      | 0.15                   | 22.15 | 1.19                   | 79.90  |

#### 1.2 实验方法

依照国家土壤环境质量三级标准<sup>[20]</sup>,将风干土样与 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (均为分析纯)混合均匀,制成铜、锌单一污染和复合污染土壤. 即红壤和水稻土中添加 Cu 200 mg·kg<sup>-1</sup>、Zn 400 mg·kg<sup>-1</sup>,褐土中添加 Cu 400 mg·kg<sup>-1</sup>、Zn 500 mg·kg<sup>-1</sup>. 复合污染土壤是铜锌的简单交互,用量不变. 然后称取 100.00 g 土样于塑料杯中,加去离子水使湿度保持在土壤田间持水量的 70%. 最后将样品密封,在室温下分别静止放置 2、10、30、60、90、180 和 360 d. 每个时间点设 3 次重复,共计 189 个样品处理.

实验到期后,统一取样,测土壤含水量. 然后根据含水量称取土样(折合干土 1.000 g)置于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 溶液,于 25℃下振荡 2 h. 再在 4 000 r/min 下离心 15 min,过滤,收集滤液. 最后使用火焰原子吸收分光光度计(SP-3520AAPC)测定滤液中铜、锌含量,作为有效形态.

#### 1.3 数据分析

使用 Microsoft Office Excel 2007 进行数据的处理

和标准误差的计算;使用 SigmaPlot for Windows Version 10.0 画图、曲线拟合、相关性分析和显著性检验.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 单一污染土壤中金属的老化

在 3 种土壤上,有效态铜、锌随时间都表现出先是快速下降,然后缓慢持续降低. 大约 90 d 是转折点,在此前,下降速率快;而以后,基本不再有明显的变化(图 1). 这表明金属添加到土壤后有一个明显的老化过程,并且该作用可持续数月甚或年. 图 1 显示铜的有效性略高于锌,且老化速率略快于锌. 在 1 a 培育期间,有效态铜平均为 10.9%,有效态锌是 9.8%. 但统计分析二者没有显著差异( $p < 0.001$ ),预示着铜、锌有相似的化学行为. Cu<sup>2+</sup> 离子半径( $r = 0.073$  nm)和 Zn<sup>2+</sup> 离子半径( $r = 0.074$  nm)非常接近<sup>[21]</sup>,强烈支持这一结论.

无论铜、锌,在不同土壤上都有十分明显的差异,总是酸性土壤中有效性高,中性和偏碱性土壤中有效性低. 例如,红壤中的有效态铜、锌分别从 2 d 时的 27.3% 和 26.5% 下降到 1 a 后的 15.7% 和

13.6%;而在褐土中,相应的变化则变成从 6.1%和 7.3%降低到 2.8%和 4.0%(图 1). 可见,有效性的变化深受土壤 pH 的影响,低 pH 时,重金属以二价离子( $M^{2+}$ )为主,在土壤表面吸附较弱,所以有效形态比例高,并且向其它无效形态转化较慢;相反,高 pH 时,一价离子( $MOH^+$ )成为主导,在土壤表面吸附强,因而有效形态比例小,而且容易向无效形态转变. 许多研究都证实 pH 是土壤重金属老化的最重要因子<sup>[4-6,11]</sup>,而且 Ma 等<sup>[6,11]</sup>进一步推测石灰性土壤中铜的低溶解性和交换性源于生成了  $Cu_2(OH)_2CO_3$  和  $Cu(OH)_2$  沉淀. 另外,随红壤到水稻土再到褐土,不仅 pH 显著增加,而且有机质也有明显增加(表 1). 有机质和金属的强络合作用也会大大降低有效形态, Ma 等<sup>[6,11]</sup>和 Lu 等<sup>[5]</sup>都显示有机质在金属老化过程中扮演重要的角色. 这样, pH 和

有机质共同作用使有效铜、锌表现为褐土 < 水稻土 < 红壤.

金属离子和羟基、有机质的沉淀/络合作用都是快速发生的,因而 pH 和有机质对金属老化的影响都发生在较短的时间内,图 1 显示 90 d 后,有效态铜、锌在黄泥土和褐土中没有明显差别. 但是 360 d 后红壤中仍保持较高的有效态铜、锌,一方面说明金属的老化机制主要是微孔扩散作用,另一方面也表明老化过程和初始金属有效形态密切相关. 毫无疑问,随加入金属量的增加,土壤有效态金属比例增加,老化持续的时间就延长,特别在低 pH 的土壤(如红壤)中,由于较弱的表面聚合/沉淀作用,使得老化基本靠扩散作用进行,从而老化变得更加迟缓. Arias-Estevez 等<sup>[22]</sup>证实在酸性土壤,当铜添加量超过  $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  时,500 d 的培育对老化作用仍是不够的.

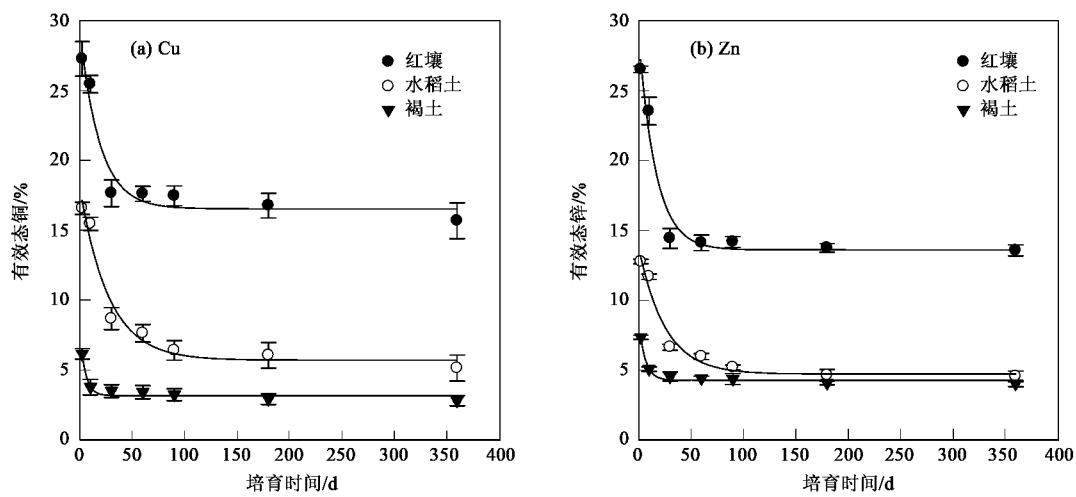


图 1 单一金属污染土壤中有效态铜和锌随时间的变化

Fig.1 Changes of available Cu and Zn with incubation time in three single metal-contaminated soils

2.2 复合污染土壤中金属的老化

图 2 是铜锌复合污染土壤中,有效态铜、锌随时间的变化,可看出它们与单一污染土壤中十分一致(图 1). 虽然有效态铜(平均 12.1%)仍高于有效态锌(平均 10.4%),但是统计分析依然表明二者没有显著差异( $p < 0.001$ ).

相比单一污染,复合污染土壤中有效态铜、锌都有所增加,而且  $Cu > Zn$  (如 Cu 由 10.9% 变为 12.1%, Zn 从 9.8% 增至 10.4%),但是统计检验证实它们没有显著差异( $p < 0.001$ ). 这说明铜锌复合污染土壤中,铜和锌的老化过程没有受到影响,即铜和锌不存在明显的竞争. 这就进一步证实了铜和锌具有相似的化学性质,无论是离子的微孔扩散作用

还是表面聚合/沉淀作用都极其相似,致使它们的老化速率和老化机制极为一致.

2.3 土壤中金属老化动力学拟合

土壤中金属离子吸附、释放等化学过程可以用不同的动力学方程进行拟合. 为此,本研究对铜、锌的老化过程给以模拟(表 2 和表 3).

从表 2 和表 3 可发现,无论是单一污染还是复合污染土壤,铜和锌的老化过程都最好符合二级方程( $R^2$  为  $0.994 \sim 1$ ,  $p < 0.0001$ ),其次是双常数方程和 Elovich 方程,而抛物线扩散方程拟合性较差.

一些研究表明水溶性金属加入土壤后,在最初的快反应后往往跟随一个缓慢的反应,它能够用菲克第二定律加以描述<sup>[5,7,11,26,27]</sup>,其根源在于金属离

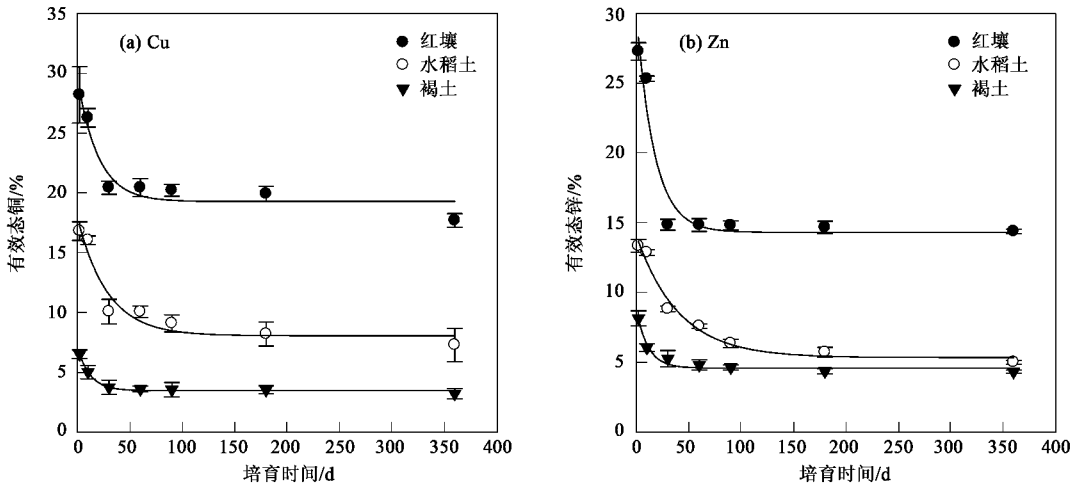


图2 金属复合污染土壤中有有效态铜和锌随时间的变化

Fig.2 Changes of available Cu and Zn with incubation time in three combined metal-contaminated soils

表2 土壤中铜老化动力学方程拟合的决定系数( $R^2$ )<sup>1)</sup>

Table 2 Decision coefficient ( $R^2$ ) of dynamic equations modeled for the aging of Cu added to soils

| 动力学方程 <sup>[23]</sup>                               | 单一污染                   |                        |                        | 复合污染                   |                        |                        |
|-----------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                                     | 红壤                     | 水稻土                    | 褐土                     | 红壤                     | 水稻土                    | 褐土                     |
| Elovich 方程: $c_t = a + b \ln t$                     | 0.869 1 <sup>**</sup>  | 0.907 3 <sup>***</sup> | 0.828 9 <sup>**</sup>  | 0.905 2 <sup>**</sup>  | 0.908 5 <sup>***</sup> | 0.885 8 <sup>**</sup>  |
| 抛物线扩散方程: $c_t/c_\infty = a + bt^{1/2}$              | 0.637 0 <sup>*</sup>   | 0.710 1 <sup>*</sup>   | 0.540 9                | 0.710 9 <sup>*</sup>   | 0.738 0 <sup>*</sup>   | 0.586 2 <sup>*</sup>   |
| 一级方程: $\lg(1 - c_t/c_\infty) = a - bt$              | 0.456 5                | 0.594 9 <sup>*</sup>   | 0.439 5                | 0.556 6                | 0.614 4 <sup>*</sup>   | 0.421 3                |
| 零级方程: $(1 - c_t/c_\infty) = a - bt$                 | 0.415 0                | 0.478 3                | 0.343 3                | 0.505 3                | 0.518 6                | 0.362 4                |
| 双常数方程 <sup>[24]</sup> : $\ln c_t = \ln a + b \ln t$ | 0.881 3 <sup>**</sup>  | 0.935 9 <sup>***</sup> | 0.895 7 <sup>**</sup>  | 0.910 0 <sup>***</sup> | 0.928 4 <sup>***</sup> | 0.915 0 <sup>***</sup> |
| 二级方程 <sup>[25]</sup> : $t/c_t = -1/K + t/c_\infty$  | 0.998 9 <sup>***</sup> | 0.994 0 <sup>***</sup> | 0.998 8 <sup>***</sup> | 0.996 9 <sup>***</sup> | 0.995 9 <sup>***</sup> | 0.998 1 <sup>***</sup> |

1) \*\*\*表示  $p < 0.000 1$ , \*\*表示  $p < 0.001$ , \*表示  $p < 0.01$ , 表示  $p < 0.05$ , 下同

表3 土壤中锌老化动力学方程拟合的决定系数( $R^2$ )

Table 3 Decision coefficient ( $R^2$ ) of dynamic equations modeled for the aging of Zn added to soils

| 动力学方程 <sup>[23]</sup>                               | 单一污染                   |                        |                        | 复合污染                   |                        |                        |
|-----------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                                     | 红壤                     | 水稻土                    | 褐土                     | 红壤                     | 水稻土                    | 褐土                     |
| Elovich 方程: $c_t = a + b \ln t$                     | 0.826 8 <sup>**</sup>  | 0.899 4 <sup>**</sup>  | 0.824 8 <sup>**</sup>  | 0.792 7 <sup>**</sup>  | 0.933 9 <sup>***</sup> | 0.912 8 <sup>***</sup> |
| 抛物线扩散方程: $c_t/c_\infty = a + bt^{1/2}$              | 0.543 9                | 0.677 0 <sup>*</sup>   | 0.512 4                | 0.522 2                | 0.801 2 <sup>**</sup>  | 0.615 8 <sup>*</sup>   |
| 一级方程: $\lg(1 - c_t/c_\infty) = a - bt$              | 0.336 2                | 0.521 1                | 0.363 5                | 0.312 4                | 0.685 4 <sup>*</sup>   | 0.446 9                |
| 零级方程: $(1 - c_t/c_\infty) = a - bt$                 | 0.317 0                | 0.438 1                | 0.307 0                | 0.302 0                | 0.577 7 <sup>*</sup>   | 0.383 2                |
| 双常数方程 <sup>[24]</sup> : $\ln c_t = \ln a + b \ln t$ | 0.830 4 <sup>**</sup>  | 0.925 3 <sup>***</sup> | 0.875 3 <sup>**</sup>  | 0.791 8 <sup>**</sup>  | 0.939 2 <sup>***</sup> | 0.951 9 <sup>***</sup> |
| 二级方程 <sup>[24]</sup> : $t/c_t = -1/K + t/c_\infty$  | 0.999 9 <sup>***</sup> | 0.998 7 <sup>***</sup> | 0.999 6 <sup>***</sup> | 0.999 9 <sup>***</sup> | 0.994 9 <sup>***</sup> | 0.999 7 <sup>***</sup> |

子能够通过土壤矿物的微孔和裂隙,或者固态扩散,由表面渗入到矿物内部. 在本实验中,铜和锌有效形态的变化不遵循扩散方程,预示着有效形态向无效形态的转化不完全取决于扩散作用. 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 提取的金属通常被认为是可交换态金属,也可作为非专性吸附部分,它是有效性很高的金属形态,随时间很容易向有效性低的形态转化,如专性吸附态、矿物结合态等. 这种转化(老化)受控于多种作用,如 McLaughlin<sup>[2]</sup>推测的微孔扩散、表面聚合/沉淀、有机质包裹等. 虽然长期老化中微孔扩散

是主要机制,但短期老化时表面作用不容忽视,尤其在高 pH 土壤中,因而在 1 a 培育期间整个老化动力学过程很难用扩散方程表征. 本研究发现粘土矿物外源铜残渣态的生成可非常好地适合抛物线扩散方程(未发表材料),据此,可推断最无效的金属形态(残渣态)来源于微孔扩散作用,潜在无效形态(铁锰氧化物结合态、有机质结合态、碳酸盐结合态等)则很大程度上归功于表面作用.

蒋以超等<sup>[25]</sup>研究金属离子吸附, Hu<sup>[28]</sup>以及何振立等<sup>[29]</sup>研究 H<sup>+</sup> 和磷酸根的释放时使用的二级动力

学方程为:

$$\frac{dc}{dt} = -k_2(c_{\infty} - c)^2$$

积分式为:

$$\frac{t}{c_t} = -\frac{1}{k_2 c_{\infty}^2} + \frac{t}{c_{\infty}} = -\frac{1}{k} + \frac{t}{c_{\infty}}$$

式中,  $c_t$  为时间  $t$ (d)时离子吸附量(或释放量)( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ );  $c_{\infty}$  为平衡吸附量(或释放量),也即最大吸附量或释放量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ );  $k_2$ (或  $-k_2$  为离子吸附)是二级动力学速率常数[ $\text{kg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{d})^{-1}$ ];  $K = k_2 c_{\infty}^2$ , 表征反应的键合常数.

运用该方程,对铜、锌在土壤中的老化过程进行拟合,得到参数  $c_{\infty}$ 、 $k_2$  和  $K$ (表 4). 从表 4 可看出,金属在单一污染土壤和复合污染土壤中的老化没有明显的差异,铜和锌之间也没有显著的差异,而不同土壤中存在十分明显的差异,即 pH 对金属的老化有显著的影响,随 pH 升高,老化速率加快. 例如,在低 pH 土壤(红壤),  $k_2$  为  $4.36 \times 10^{-3} \sim 7.05 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{d})^{-1}$ ; 高 pH 土壤(褐土)中,  $k_2$  为  $1.095 \times 10^{-2} \sim 1.377 \times 10^{-2} \text{ kg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{d})^{-1}$ . 这与图 1 和图 2 得到的结果一致.

表 4 二级动力学方程拟合的参数值<sup>1)</sup>  
Table 4 Parameters modeled by a second-order equation

| 污染类型 | 土壤  | 元素 | $c_{\infty}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | $k_2/\text{kg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{d})^{-1}$ | $K$            |
|------|-----|----|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------|
| 单一污染 | 红壤  | Cu | 31.276 (0.467)                            | $6.01 \times 10^{-3} (2.56 \times 10^{-3})$       | 5.880 (2.609)  |
|      |     | Zn | 53.857 (0.241)                            | $6.42 \times 10^{-3} (1.54 \times 10^{-3})$       | 18.634 (4.559) |
|      | 黄泥土 | Cu | 10.174 (0.355)                            | $7.65 \times 10^{-3} (2.97 \times 10^{-3})$       | 0.792 (0.339)  |
|      |     | Zn | 17.783 (0.287)                            | $6.66 \times 10^{-3} (1.89 \times 10^{-3})$       | 2.107 (0.637)  |
|      | 褐土  | Cu | 11.067 (0.173)                            | $1.377 \times 10^{-2} (4.93 \times 10^{-3})$      | 1.686 (0.634)  |
|      |     | Zn | 19.930 (0.154)                            | $1.375 \times 10^{-2} (4.48 \times 10^{-3})$      | 5.463 (1.825)  |
| 复合污染 | 红壤  | Cu | 35.495 (0.880)                            | $4.36 \times 10^{-3} (2.52 \times 10^{-3})$       | 5.498 (3.333)  |
|      |     | Zn | 57.256 (0.287)                            | $7.05 \times 10^{-3} (2.22 \times 10^{-3})$       | 23.105 (7.382) |
|      | 黄泥土 | Cu | 14.429 (0.413)                            | $6.50 \times 10^{-3} (2.54 \times 10^{-3})$       | 1.354 (0.575)  |
|      |     | Zn | 19.757 (0.633)                            | $3.93 \times 10^{-3} (1.40 \times 10^{-3})$       | 1.535 (0.604)  |
|      | 褐土  | Cu | 12.792 (0.249)                            | $1.364 \times 10^{-2} (7.02 \times 10^{-3})$      | 2.232 (1.199)  |
|      |     | Zn | 21.362 (0.161)                            | $1.095 \times 10^{-2} (2.96 \times 10^{-3})$      | 4.997 (1.393)  |

1)括号内的数字是标准误差

3 结论

(1)0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 提取的铜、锌随培育时间先是快速下降,然后缓慢降低,大约以 90 d 为转折点,在此前,下降明显,此后没有明显的变化. 提示水溶性金属添加到土壤后有一个明显的老化过程,可持续数月甚或年.

(2)无论是在单一污染土壤中,还是在复合污染土壤中,铜和锌的老化都没有显著的差异,说明这 2 种金属离子不存在明显的竞争,在土壤中具有十分相似的老化特征.

(3)金属的老化过程最适合一个二级动力学方程,而不是抛物线扩散方程,暗示金属有效形态向无效形态的转化过程(老化)并不完全取决于扩散作用,它是表面聚合/沉淀、有机质包裹、微孔扩散等作用交互的结果.

(4)pH 显著影响铜、锌在土壤中的老化,表现为:随 pH 升高,金属老化速率加快,这主要归因于表面聚合/沉淀作用. 有机质也有较大的影响,其表

现与 pH 的影响一致.

参考文献:

[ 1 ] Bruus P M, van Gestel C A M. Toxicity of copper to the collembolan *Folsomia fimetaria* in relation to the age of soil contamination [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2001, **49**: 54-59.

[ 2 ] McLaughlin M J. Ageing of metals in soils changes bioavailability [J]. Fact Sheet on Environmental Risk Assessment, 2001, (4): 1-6.

[ 3 ] Lock K, Janssen C R. Ecotoxicity of zinc in spiked artificial soils versus contaminated field soils [J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**: 4295-4300.

[ 4 ] Lock K, Janssen C R. Influence of aging on metal availability in soils [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, **178**: 1-21.

[ 5 ] Lu A, Zhang S, Shan X Q. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils [J]. Geoderma, 2005, **125**: 225-234.

[ 6 ] Ma Y B, Lombi E, Oliver I W, et al. Long-term aging of copper added to soils [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**: 6310-6317.

[ 7 ] Ma Y B, Uren N C. Effect of aging on the availability of zinc added to a calcareous clay soil [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2006, **76**: 11-18.

[ 8 ] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. Environmental Science and

- Technology, 2000, **34**: 4259-4265.
- [9] Renella G, Chaudri A M, Brookes P C. Fresh additions of heavy metals do not model long-term effects on microbial biomass and activity [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2002, **34**: 121-124.
- [10] Tom-Petersen A, Hansen H C B, Nybroe O. Time and moisture effects on total and bioavailable copper in soil water extracts [J]. Journal of Environmental Quality, 2004, **33**: 505-512.
- [11] Ma Y B, Lombi E, Nolan A L, *et al.* Short-term natural attenuation of copper in soils: Effects of time, temperature and soil characteristics [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, **25**: 652-658.
- [12] Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, *et al.* Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2000, **31**: 1299-1396.
- [13] Degryse F, Broos K, Smolders E, *et al.* Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with a  $\text{CaCl}_2$  soil extract [J]. European Journal of Soil Science, 2003, **54**: 149-158.
- [14] Pueyo M, López-Sánchez J F, Rauret G. Assessment of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, **504**: 217-226.
- [15] 章明奎, 方利平, 周翠. 污染土壤重金属的生物有效性和移动性评价: 四种方法比较 [J]. 应用生态学报, 2006, **17**(8): 1501-1504.
- [16] Rieuwerts J S, Ashmore M R, Farago M E, *et al.* The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils [J]. Science of the Total Environment, 2006, **366**: 864-875.
- [17] Meers E, Samson R, Tack F M G, *et al.* Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris* [J]. Environmental and Experimental Botany, 2007, **60**: 385-396.
- [18] Menzies N W, Donn M J, Kopittke P M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils [J]. Environmental Pollution, 2007, **145**: 121-130.
- [19] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [20] 国家环境保护总局. GB 15618-1995 土壤环境质量标准 [S].
- [21] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. (Fifteenth Edition). New York: McGraw-Hill Inc, 1999.
- [22] Arias-Estevéz M, Novoa-Munoz J C, Pateiro M, *et al.* Influence of aging on copper fractionation in an acid soil [J]. Soil Science, 2007, **172**: 225-232.
- [23] Sparks D L. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils [J]. Advances in Agronomy, 1985, **38**: 231-266.
- [24] 蒋以超, 张一平. 土壤化学过程的物理化学 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
- [25] 蒋以超, 刘继芳. 金属离子在土壤中吸附动力学: 几个模型的比较 [A]. 见: 外源重金属离子在土壤中的吸附动力学, 反应机制和归宿 [C]. 中国科学院南京土壤研究所编, 1993. 190-196.
- [26] Bruemmer G W, Gerth J, Tiller K G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals [J]. Journal of Soil Science, 1988, **39**: 37-51.
- [27] Ma Y B, Uren N C. The effects of temperature, time and cycles of drying and rewetting on the extractability of zinc added to a calcareous soil [J]. Geoderma, 1997, **75**: 89-97.
- [28] Hu G S. Adsorption kinetics of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on variable charge soils and minerals: VIII. Kinetics of  $\text{H}^+$  releasing after  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption [J]. Pedosphere, 1994, **4**(3): 251-258.
- [29] 何振立, 袁可能, 朱祖祥. 我国几种代表性土壤磷酸根释放动力学的初步研究 [J]. 土壤通报, 1989, **20**(6): 256-259.