

EDTA 对污染土壤水稳团聚体 Cu Zn Pb 的解吸作用

王曲漪¹, 丁竹红^{1*}, 胡 忻², 张宇峰¹, 尹大强³

(1.南京工业大学环境学院, 南京 211816; 2.南京大学现代分析中心, 南京 210093; 3.教育部长江水环境重点实验室, 同济大学环境学院, 上海 200092)

摘 要:采用湿筛-离心法将采集自谷里铜矿矿区周边的重金属污染土壤筛分成不同粒径的团聚体,并用 EDTA 对原土和各粒径组分进行淋洗,旨在为进一步对矿区周边环境修复及风险评价提供参考依据。结果显示,粘粒级(<0.002 mm)团聚体颗粒具有相对较高的有机质(OM)含量、阳离子交换量(CEC)、游离氧化铝含量(Al_d)和游离氧化铁含量(Fe_d)。Cu 和 Zn 在粘粒级团聚体颗粒含量最高,而 Pb 在砂粒级>0.2 mm 团聚体颗粒含量最高。Cu、Zn 和 Pb 3 种重金属在不同粒径团聚体的解吸规律相似,均表现出在粘粒级和细粉沙级团聚体解吸率最高,而在砂粒级团聚体的解吸率最低,但砂粒级团聚体颗粒对解吸总量的贡献最大。3 种金属中,Cu 的解吸率(>15%)和解吸速率最大,原土及不同粒径颗粒团聚体组分的 Cu、Pb 和 Zn 的 EDTA 解吸过程均出现快速增长再趋于平缓的两个阶段,动力学模拟以 Elovich 方程描述最优。

关键词:重金属;水稳团聚体;淋洗

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)07-1324-06

Desorption of Cu, Zn and Pb from Water Stable Soil Aggregates Separated from Heavy Metal Contaminated Soil Using EDTA

WANG Qu-yi¹, DING Zhu-hong^{1*}, HU Xin², ZHANG Yu-feng¹, YIN Da-qiang³

(1.School of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China; 2.Center of Modern Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3.Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, School of Environment, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Water stable aggregates were separated from the heavy metal contaminated soil from Guli copper mine area. Characteristics of the soil and soil aggregates were investigated. And then the contaminated soil and soil aggregates were washed with EDTA to remove the heavy metals. Results showed that aggregates of size <0.002 mm had the highest cation exchange capacity (CEC) and content of organic matter (OM), free aluminum oxide (Al_d) and free iron oxide (Fe_d). Cu and Zn contents in aggregates of size <0.002 mm were much greater than in aggregates of other sizes, while Pb content in aggregates of size >0.2 mm was the highest. Percentage of the heavy metals (Cu, Pb and Zn) desorbed from aggregates of size <0.002 mm and 0.02~0.002 mm was the highest among all sizes of the aggregates. Though the lowest desorption efficiency of the heavy metals were observed in the case of aggregates of size >0.2 mm, the desorption of heavy metals from aggregates of size >0.2 mm contributed the greatest to the total desorption amount of the heavy metals, due to the greatest mass ratio of this size of aggregates in the bulk soil. Cu had the highest desorption efficiency (>15%) and rate among the three metals. The desorption processes of the tested metals could be well described by the Elovich equation.

Keywords: heavy metal; aggregates; desorption kinetics

土壤团聚体是土壤的重要组成部分,是土壤最

基本的物质和功能单元^[1]。不同的土壤微团聚体颗粒组在对重金属的束缚能力及生物有效性方面存在差异^[2],研究表明,土壤中重金属分布具有明显的团聚体粒径效应^[3-5]。矿区周边土壤重金属含量较高,成分复杂,与普通耕地土壤性质不同,污染普遍较为严重。土壤的污染程度取决于土壤中重金属的浓度,而土壤溶液中重金属的浓度主要受吸附解吸的控制,土壤重金

收稿日期:2012-01-10

基金项目:国家自然科学基金青年基金(20107026);水体污染控制与治理重大科技专项(2008ZX07316-004)

作者简介:王曲漪(1986—),女,江苏南京人,在读硕士研究生,主要从事土壤重金属污染环境行为及治理研究。

E-mail: wangquyi@163.com

* 通讯作者:丁竹红 E-mail: dzhu hong@njut.edu.cn

属吸附/解吸是影响土壤系统中重金属移动和归宿的主要过程^[6-7]。因此,土壤团聚体对重金属吸附和解吸行为受到广泛的关注,如吸附/解吸动力学、吸附/解吸特征与土壤团聚体粒径、有机质含量、阳离子交换量、游离氧化铁、游离氧化铝等参数之间的关系等^[8-12]。然而大量研究主要关注团聚体吸附重金属以及之后的解吸过程,对于螯合剂对污染土壤团聚体重金属的解吸研究相对较少。螯合剂在重金属污染土壤淋洗修复中有广泛的应用^[13-14],淋洗过程中螯合剂与污染土壤团聚体界面作用而使金属释放。EDTA 是土壤淋洗研究中典型的模型螯合剂,广泛应用于污染土壤淋洗螯合剂作用的参数影响及其机理的研究。因此,本次实验采用湿筛法-离心法将采集自谷里铜矿矿区周边重金属污染土壤筛分成不同粒径的团聚体,采用 EDTA 对各粒径团聚体进行解吸研究,关注其动力学过程等,为土壤团聚体螯合剂淋洗机理的研究以及进一步对矿区周边环境风险评价及治理提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土样采自江苏省南京市江宁谷里铜矿矿区周边山体表层土(0~15 cm)。谷里铜矿是热液裂隙充填脉状小型富铜矿床,矿石有原生矿和混合矿,其中主要金属矿物为黄铜矿,其次为辉铜矿。土壤样品现场采集装袋后自然风干,剔除草根与杂草,过 2 mm 筛,保存备用。采用湿筛+离心的方法^[15-17]分离出砂粒级(>0.2 mm, S1)、粗粉沙级(0.2~0.02 mm, S2)、细粉沙级(0.02~0.002 mm, S3)和粘粒级(<0.002 mm, S4)团聚体颗粒,50℃烘干后测定原土及团聚体样品基本理化性质^[18-19]及元素含量。

元素含量分析:将 0.1 g 风干后的土壤样品放于聚四氟乙烯烧杯中,依次加入 7 mL 硝酸,3 mL 高氯酸,10 mL 氢氟酸,加盖于 90℃的电热板上加热 1 h 后去盖,继续加热至近干。冷却到常温,依次加入 3 mL 硝酸,2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,加热至白烟冒尽,蒸至近干后定容,用 ICP-OES(Optima 5300DV, PerkinElmer, USA)测定各元素含量。

1.2 淋洗实验

称取样品 0.1 g 置于一系列 7 mL 离心管中,加入 5 mL EDTA 溶液(Na_2EDTA , KNO_3 0.01 mol·L⁻¹)。EDTA 用量按照与土样中重金属(Cu+Zn+Pb)总摩尔含量 1:1 的关系使用。分别振荡 3、5、10、20、40 min 和 1、2、4、8、24 h。各样均为平行 3 份。振荡完毕后 4 000

r·min⁻¹离心分离 15 min,将上清液移入洁净的离心管,用 ICP-OES 测定 Zn、Cu 和 Pb 的含量。

1.3 数据处理及统计

采用 Excel 计算及绘制图表,SPSS13.0 进行相关分析以及数学模拟。

2 结果与讨论

2.1 供试土样基本理化性质

供试土样的基本理化性质见表 1。土壤样品 Cu 含量和 Pb 含量较高,其原土 Cu、Pb 含量均远超过土壤环境质量标准三级标准(GB 15618—1995)。对于 Cu 和 Zn 而言,粘粒级团聚体颗粒含量最高;对于 Pb 而言,砂粒级团聚体颗粒含量最高。研究表明,土壤及沉积物重金属的粒径分布具有明显的异质性^[4-5,20-21],如 Wang 等报道南京市不同功能区金属粒径分布明显不同,居住区土壤 Cu、Pb 在<0.002 mm 团聚体颗粒含量最高,商业区土壤 Cu 在<0.002 mm 团聚体颗粒含量最高,而 Pb 在>0.25 mm 的团聚体颗粒含量最高。另外,粘粒级团聚体颗粒具有相对较高的有机质(OM)含量、阳离子交换量(CEC)、游离氧化铝含量(Al_d)和游离氧化铁含量(Fe_d)。

2.2 EDTA 对不同粒径水稳团聚体重金属解吸效应

图 1 显示 EDTA 对原土和不同粒径土壤团聚体金属在不同时间的解吸量。在本研究中,对于 Cu 和 Zn 而言,粘粒级和细粉砂级颗粒解吸量相对较高,砂粒级解吸量最低;对于 Pb 而言,细粉砂级解吸量最高,砂粒级解吸量最低(图 1)。EDTA 对 3 种金属的在不同粒径颗粒解吸率相似,均表现出在粘粒级和细粉砂级最高,而砂粒级解吸率最低。一些研究表明,重金属在土壤以及土壤团聚体的吸附/解吸过程与土壤以及土壤团聚体的有机质含量(OM)、游离氧化铁 Fe_d 、游离氧化铝 Al_d 等参数有很大相关性^[8-12,22],如 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液对黄泥土团聚体吸附 Cu^{2+} 的解吸量大小与样品 OM、 Fe_d 含量大小顺序一致^[23]。然而,本研究所解吸的并非仅仅吸附态金属,EDTA 对 Cu、Pb 和 Zn 的最大解吸量和样品 OM、 Fe_d 、 Al_d 含量以及总金属含量(T_{Cu} 、 T_{Zn})等大小顺序并不完全一致。因此,EDTA 对污染团聚体重金属的解吸受团聚体特征因子影响,然而受哪些因子影响,影响程度如何,与具体情况有关。本研究中,铜最大解吸率超过 15%,但 Pb 和 Zn 的最大解吸率均低于 10%。不同重金属解吸的差异,一方面,可能与所研究的矿区土的性质以及重金属本身的性质有关。另一方面,与通常研究中利用

表 1 供试土样基本理化性质

Table 1 Characteristics of the test soil sample

	原土 (Bulk soil, S0)	>0.2 mm (S1)	0.2~0.02 mm (S2)	0.02~0.002 mm (S3)	<0.002 mm (S4)
质量分数/%	—	61.3±6.8a	16.7±6.0b	12.3±2.8b	9.70 ±2.80b
pH	7.69±0.01	7.85±0.06b	7.62±0.01c	7.44±0.11d	8.08±0.01a
OM/mg·g ⁻¹	6.02±0.18	4.44±0.24c	3.56±0.24c	9.63±0.38b	11.4±0.8a
CEC/cmole·kg ⁻¹	8.83±0.06	6.30±0.72c	3.96±0.12c	13.6±0.8b	43.9±3.3a
Al _d /g·kg ⁻¹	2.08±0.40	1.75±0.06bc	1.65±0.11c	2.47±0.82ab	2.83±0.38a
Fe _d /g·kg ⁻¹	8.13±0.90	8.50±0.01ab	5.70±0.25b	7.89±3.56b	10.7±1.1a
Cu/mg·kg ⁻¹	1 491±38	1 341±13a	1 507±62b	1 992±101c	1 945±19c
Zn/mg·kg ⁻¹	196±4	191±8a	221±0b	258±13c	263±1c
Pb/mg·kg ⁻¹	639±16	710±19a	648±22b	493±4c	361±2d

注:表中 Ald、Fed 分别代指游离氧化铝、游离氧化铁,不同字母表示不同粒径颗粒之间存在显著性差异($P<0.05$)。

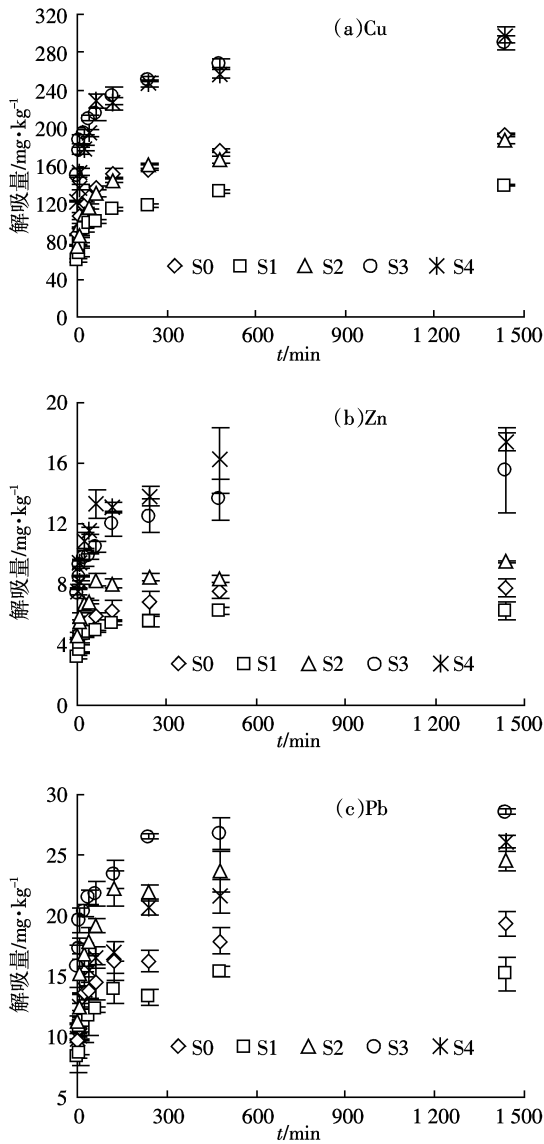


图 1 Cu、Zn 和 Pb 在不同时间的解吸量

Figure 1 Content of Cu,Zn and Pb desorbed by EDTA at different time

土壤/土壤团聚体先吸附溶液中金属再解吸的过程不同,本实验直接研究实际污染土壤团聚体的重金属的解吸,污染土壤样品来自于矿物周边山体表层土,污染金属可能来自于污染土壤母质,也可能来自采矿冶炼过程的污染,土壤基质比较复杂,金属结合形式也比较复杂。各重金属的存在与介质不同的组分相关联,如与有机质相关联的、与游离氧化铁或氧化铝相关联的、或本身以无机盐矿物存在的等,不同的形态及其比例决定了能够被 EDTA 等淋洗的量各异,因此表现出不同的解吸特征^[24-28]。

如根据不同粒径颗粒的百分比还原出的不同时间的解吸总量($\sum c_i \times m_i$,其中 c_i 为 i 粒径某金属解吸量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, m_i 为该粒径团聚体质量分数),可以发现数值与原土实测解吸量基本吻合。其中还原出的 Cu 解吸总量除个别时间点(20 min)外均略低于原土实测解吸总量,为原土解吸总量的 93.6%~102%;还原出的 Zn 解吸总量除个别时间点(3 min)外均略高于原土实测解吸总量,为原土解吸总量的 99.5%~124%;还原出的 Pb 解吸总量均略高于原土实测解吸总量,为原土解吸总量的 100%~115%。还原总量和实测总量的差异可能主要来自于团聚体分散过程中水溶性金属的损失以及团聚体分离后具体表面暴露导致可被螯合剂 EDTA 解吸的金属量增加的综合作用。就本研究而言,虽然砂粒级颗粒解吸量不高,但由于其所在原土中质量分数最大(61.3%±6.8%),对解吸总量的贡献也最大。

2.3 EDTA 对不同粒径水稳团聚体重金属解吸动力学效应

EDTA 对 Cu、Zn 和 Pb 的解吸速率呈现先快速增长后趋于平缓的两个阶段,解吸速率在 30~40 min 之后变化很小(图 2)。文献显示金属解吸动力学分为快

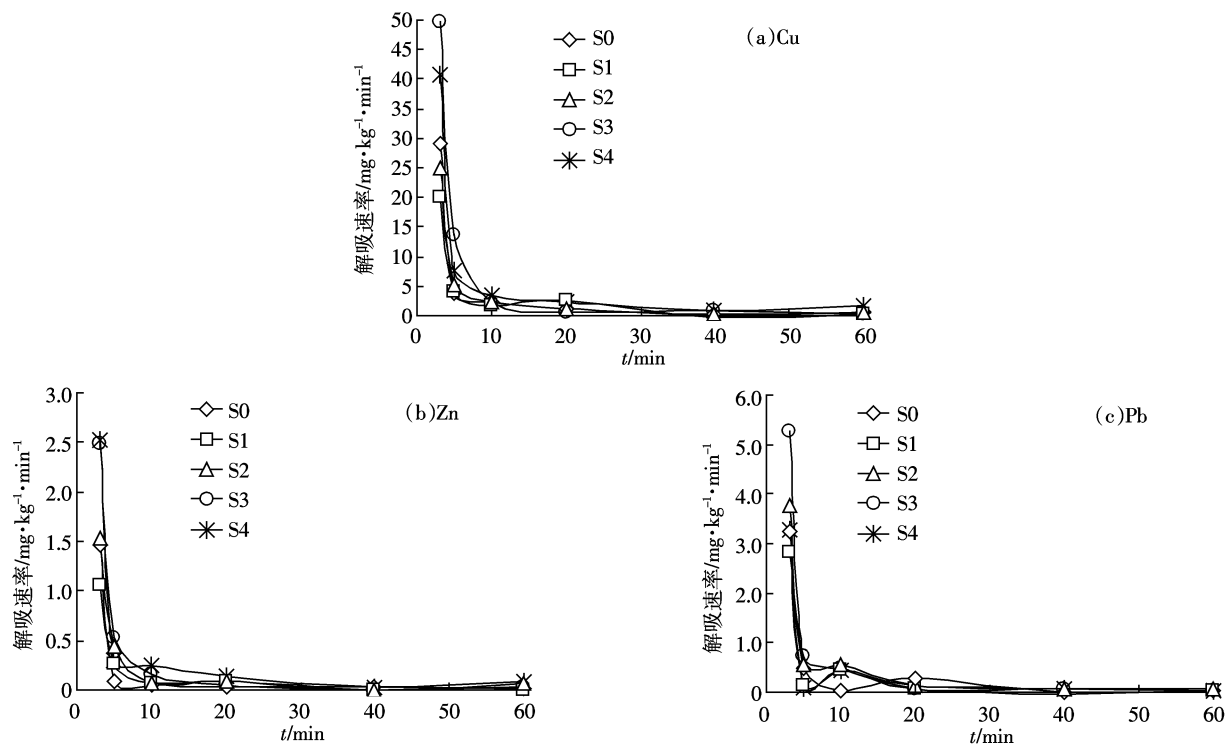


图 2 EDTA 对不同粒径团聚体 Cu、Zn 和 Pb 的解吸速率

Figure 2 Desorption velocity of Cu,Zn and Pb from water stable aggregates by EDTA at different time

慢两个阶段^[2,6,9],快速增长阶段解吸的金属离子主要来自土壤胶体表面的低能量吸附位点,而趋于平缓的阶段解吸的金属离子主要来源于较高能量吸附位点^[10]。

污染土壤各重金属的解吸行为可通过 Elovich 方

程、双常数方程、一级动力学方程和抛物线模型对其化学反应的数据进行拟合^[20]。表 2 列出了不同解吸动力学方程模拟的参数。可以发现 Elovich 方程最优,双常数模型次之。这和马海清等^[10]的对水稻土团聚体解吸 Cu²⁺的动力学模拟中一级动力学方程的模拟具有

表 2 解吸动力学模拟

Table 2 Regression using different dynamic formulations

项目		Elovich 方程($S=A+B\ln t$)			双常数方程($\ln S=A+B\ln t$)			一级动力学方程($\ln S=\ln S_{\max}+Bt$)		抛物线方程($S=A+Kt^{1/2}$)		
		r^2	A	B	r^2	A	B	r^2	B	r^2	A	K
Cu	S0	0.994	66.3	17.3	0.987	4.36	0.130	0.461	4.77	0.827	103	2.80
	S1	0.951	49.3	12.9	0.919	4.04	0.130	0.352	4.48	0.717	77.8	2.00
	S2	0.993	55.1	18.3	0.977	4.22	0.150	0.411	4.70	0.791	94.6	2.90
	S3	0.934	135	21.0	0.912	4.98	0.100	0.465	5.28	0.803	179	3.50
	S4	0.979	93.6	28.0	0.954	4.72	0.140	0.395	5.18	0.766	155	4.40
Zn	S0	0.979	3.52	0.600	0.985	1.35	0.100	0.473	1.67	0.812	4.80	0.100
	S1	0.937	2.91	0.500	0.902	1.14	0.110	0.315	1.49	0.661	4.03	0.080
	S2	0.919	4.27	0.75	0.887	1.53	0.110	0.306	1.88	0.632	5.96	0.110
	S3	0.938	6.15	1.20	0.943	1.94	0.110	0.563	2.27	0.884	8.58	0.210
	S4	0.976	5.79	1.60	0.960	1.93	0.140	0.417	2.36	0.783	9.25	0.260
Pb	S0	0.976	8.10	1.58	0.956	2.19	0.112	0.406	2.55	0.759	11.5	0.250
	S1	0.913	7.56	1.15	0.888	2.09	0.098	0.304	2.41	0.634	10.2	0.174
	S2	0.957	9.64	2.25	0.919	2.38	0.128	0.289	2.80	0.647	14.8	0.336
	S3	0.900	14.3	1.99	0.876	2.73	0.090	0.415	3.01	0.742	18.6	0.323
	S4	0.978	6.25	2.57	0.984	2.13	0.158	0.504	2.62	0.878	11.6	0.433

很高的相关性不同。主要可能是马海清等的研究是利用团聚体先吸附 Cu^{2+} 然后再用 CaCl_2 溶液对 Cu^{2+} 解吸, 因此 Cu^{2+} 的解吸速率主要和土壤表面覆盖度单一因素有关。而本研究是利用螯合剂 EDTA 而非中性盐 CaCl_2 直接解吸污染土壤团聚体, 重金属离子的解吸过程是复杂的不同形态重金属的非均相扩散过程, 且反应涉及多种机制^[30]。另外, 本研究中 EDTA 对土壤及土壤团聚体中 Cu 的解吸速率远大于对 Zn 和 Pb 的解吸速率, 这可能与 Cu 在样品中总量远高于 Zn 和 Pb 有关, 其相对大量存在导致优先和 EDTA 结合。

3 结论

本研究通过对重金属污染土壤及水稳团聚体的 EDTA 解吸研究, 得出如下结论:

(1) EDTA 对 Cu、Zn 和 Pb 3 种金属在不同粒径颗粒团聚体解吸率相似, 均表现出在粘粒级和细粉砂级最高, 而砂粒级解吸率最低。但砂粒级团聚体颗粒对解吸总量的贡献最大。

(2) EDTA 对样品 Cu、Zn 和 Pb 的最大解吸量大小顺序和样品有机质含量 (OM)、Ald 含量以及总金属含量 (TCu、TZn 和 TPb) 等大小顺序不完全一致。

(3) EDTA 对原土及不同粒径颗粒团聚体组分的 Cu、Pb 和 Zn 解吸过程均出现快速增长再趋于平缓的两个阶段。动力学模拟以 Elovich 方程描述最优。

参考文献:

- [1] 潘根兴. 地球表层系统土壤学[M]. 北京: 地质出版社, 2000.
PAN Genxing. Soil science of earth surface system[M]. Beijing: China Geology Press, 2000.
- [2] 洪舒蔓, 夏建国, 张世熔, 等. 名山河流域水稻土组分对微团聚体吸附-解吸铜的影响[J]. 环境科学学报, 2010, 30(3): 578-586.
HONG Shu-man, XIA Jian-guo, ZHANG Shi-rong, et al. Effect of paddy soil components on adsorption and desorption of copper by micro-aggregates in paddy soil from the Mingshan watershed[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(3): 578-586.
- [3] 汤志云, 吴龙华, 骆永明. 土壤粒级中重金属元素的形态分析与环境风险评价[J]. 地质学刊, 2009, 33(2): 164-169.
TANG Zhi-yun, WU Long-hua, LUO Yong-ming. Morphological analysis and environmental risk assessment of heavy metal elements in sized-fractional soils[J]. *Journal of Geology*, 2009, 33(2): 164-169.
- [4] Ajmone-Marsan F, Biasioli M, Kralj T. Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152: 73-81.
- [5] Qian J, Shan X Q, Wang Z J. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil [J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 87: 131-141.
- [6] 王胜利, 南忠仁, 赵转军, 等. 干旱区绿洲灌漠土和灰钙土 Cu-Ni 的吸附解吸特征[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2009, 45(5): 23-27.
WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, ZHAO Zhuan-jun, et al. Sorption and desorption of copper and nickel in the irrigated desert soil and gray calcareous soil in the arid regions oasis[J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2009, 45(5): 23-27.
- [7] 武攻铃. 土壤对铜离子的专性吸附及其特征的研究[J]. 土壤学报, 1989, 2(1): 31-40.
WU Mei-ling. Study on the specific adsorption of copper ion by soils and its characteristics[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1989, 2(1): 31-40.
- [8] 董长勋, 熊建军, 李 园. 土壤微团聚体基本性质及其对重金属吸附的研究进展[J]. 土壤通报, 2009, 40(4): 972-976.
DONG Chang-xun, XIONG Jian-jun, LI Yuan. Study progress of basic properties and heavy metal adsorption in micro-aggregates of soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(4): 972-976.
- [9] 王 芳, 李恋卿, 潘根兴. 黄泥土不同粒径微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附与解吸研究[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 590-593.
WANG Fang, LI Lian-qing, PAN Gen-xing. Sorption and desorption of Cd^{2+} by size fractions of micro-aggregates from a paddy soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2006, 27(3): 590-593.
- [10] 马海清, 董长勋, 王梦驰, 等. 水稻土团聚体中 Cu^{2+} 的解吸动力学特征[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 195-199.
MA Hai-qing, DONG Chang-xun, WANG Meng-chi, et al. Kinetics of Cu^{2+} desorption on paddy soil aggregates[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(2): 195-199.
- [11] 李朝丽, 周立祥. 我国几种典型土壤不同粒级组分对镉吸附行为影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 516-520.
LI Zhao-li, ZHOU Li-xiang. Adsorption of Cd(II) by particle-sized fractions of four typical soils in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 516-520.
- [12] 朱 宁, 颜 丽, 张晓静, 等. 有机质对 Cu^{2+} 在棕壤及其各粒级微团聚体中吸附解吸特性的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(2): 498-501.
ZHU Ning, YAN Li, ZHANG Xiao-jing, et al. Characteristics of adsorption-desorption of Cu^{2+} by organic matter in bulk earth and its microaggregates[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(2): 498-501.
- [13] Lestan D, Luo C L, Li X D. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153: 3-13.
- [14] Di Palma L, Mecozzi R. Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147: 768-775.
- [15] Balabane M, Plante A. Aggregation and carbon storage in silty soil using physical fractionation techniques[J]. *European Journal of Soil Science*, 2004, 55(2): 415-427.
- [16] GB 7872—1987 森林土壤粘粒的提取[S]. 北京: 国家标准局.
GB 7872—1987 Separation of clay from forest soil[S]. Beijing: The National Bureau of Standards.
- [17] 武天云, Jeff J Schoenau, 李凤民, 等. 利用离心法进行土壤颗粒分级[J]. 应用生态学报, 2004, 15(3): 477-481.

- WU Tian-yun, Jeff J Schoenau, LI Feng-min, et al. Soil particle size fractionation with centrifugation method[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(3):477-481.
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 108-109.
- LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agrochemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 2000: 108-109.
- [19] 谢细香. 重铬酸钾稀释热比色法测定土壤有机质的研究[J]. 安徽农业科学, 2005, 33(6):998-999.
- XIE Xi-xiang. Determination of organic matter in soil with the method of potassium biochromate-dilution heat colorimetric[J]. *Journal of Anhui Agr Sci*, 2005, 33(6):998-999.
- [20] Wang X S, Qin Y, Chen Y K. Heavy metals in urban roadside soils, part 1: Effect of particle size fractions on heavy metals partitioning[J]. *Environ Geol*, 2006, 50:1061-1066.
- [21] Wang H H, Li L Q, Wu X M, et al. Distribution of Cu and Pb in particle size fractions of urban soils from different city zones of Nanjing, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(3):482-487.
- [22] Wang F, Pan G X, Li L Q. Effects of free iron oxyhydrates and soil organic matter on copper sorption-desorption behavior by size fractions of aggregates from two paddy soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21:618-624.
- [23] 董长勋, 潘根兴, 陆建虎, 等. 黄泥土微团聚体颗粒组对 Cu^{2+} 的吸附与解吸研究[J]. 生态环境, 2006, 15(5):988-992.
- DONG Chang-xun, PAN Gen-xing, LU Jian-hu, et al. Adsorption and desorption of Cu by bulk samples and size fractions of micro-aggregates of a paddy soil (Huangnitu) from Tai Lake region, China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2006, 15(5):988-992.
- [24] De Vries W, Lofts S, Tipping E, et al. Impact of soil properties on critical concentrations of cadmium, lead, copper, zinc, and mercury in soil and soil solution in view of ecotoxicological effects[J]. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2007, 191:47-89.
- [25] Tipping E, Rieuwerts J, Pan G, et al. The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 125:213-225.
- [26] Luo X S, Zhou D M, Liu X H, et al. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing City, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, A131:19-27.
- [27] Bradl H. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277:1-18.
- [28] Degryae F, Smolders E, Parker D R. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: Concepts, methodologies, prediction and applications: A review[J]. *European Journal of Soil Science*, 2009, 60:590-612.
- [29] 许超, 夏北城, 林颖. EDTA 和柠檬酸对污染土壤中重金属的解吸动力学及其形态的影响[J]. 水土保持学报, 2009, 23(4):146-151.
- XU Chao, XIA Bei-cheng, LIN Ying. Desorption kinetics of heavy metals from contaminated soils with EDTA and citric acid and its effects on metal distribution[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(4):146-151.
- [30] Stemmer M, Gerzabek M H, Kandeler E. Organic matter and enzyme activity in particle-size fractions of soils obtained after low-energy sonication[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1998, 30(1):9-17.