

EDTA 对中低污染土壤中重金属的解吸动力学

许超^{1,2}, 夏北成², 林颖²

(1.华南农业大学资源与环境学院, 广东 广州 510642; 2.中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275)

摘要:采用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 作为解吸剂, 对中低污染负荷土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 进行了振荡解吸研究, 并运用一级动力学方程、Elovich 方程和双常数方程进行模拟。结果表明, 污染土壤中重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸率随着解吸时间的延长而不断增加, 中污染负荷土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸率高于低污染负荷土壤。反应 720 min 后, EDTA 对中污染和低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸率分别为 Cd 45.16%、30.88%, Pb 51.32%、26.45%, Cu 17.86%、14.23%, Zn 23.31%、19.63%。双常数方程是描述污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸动力学过程的最佳方程, 其次为 Elovich 方程, 最差模型是一级动力学方程。Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸速率随解吸时间延长而不断降低, Cd、Pb、Cu、Zn 在中污染土壤中的解吸速率大于其在低污染土壤中的解吸速率。

关键词: 重金属; 土壤污染; 解吸; 乙二胺四乙酸钠; 动力学

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)08-1585-05

Desorption Kinetics of Heavy Metals in Medium and Slight Pollution Loaded Soils with EDTA

XU Chao^{1,2}, XIA Bei-cheng², LIN Ying²

(1.College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2.School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: EDTA ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) was used as a solution to desorb Cd, Pb, Cu, and Zn in soils with medium and slight pollution loads. First-order dynamics equation, Elovich equation, and double-constant equation were employed to describe the dynamic process. Results showed that the desorption efficiencies of Cd, Pb, Cu and Zn increased with increasing action time. The desorption efficiencies of Cd, Pb, Cu and Zn in soil with medium pollution load were higher than those in soil with slight pollution load. After action 720 min, the desorption efficiencies of Cd, Pb, Cu and Zn were 45.16%, 51.32%, 17.86%, and 23.31% in soil with medium pollution load, 30.88%, 26.45%, 14.23%, and 19.63% in soil with slight pollution load. Two-constant equation was the best model to describe the desorption kinetics of Cd, Pb, Cu, and Zn, Elovich equation was the second, and the worst was first-order dynamics equation. The desorption velocity of Cd, Pb, Cu, and Zn in the soils decreased with increasing duration of desorption. The desorption velocity of Cd, Pb, Cu and Zn in soil with medium pollution load were faster than those in soil with slight pollution load.

Keywords: heavy metal; soil pollution; desorption; EDTA; kinetics

重金属元素进入土壤环境后很难降解, 容易存留于表层土壤而被农作物吸收, 并通过食物链对人体及生态造成危害^[1], 因此对重金属污染土壤的修复研究已成为土壤污染处理方向的重要课题之一。淋溶方法以及螯合诱导修复 (chelate-induced phytoextraction) 通过加入无机酸、螯合剂或有机酸来活化土壤中的重金属, 提高金属在土壤中的溶解度^[2], 收集土壤溶液进

行处理或提高植物对污染金属的吸收, 从而减轻土壤污染程度。EDTA 是最常用也是目前研究较多的一种螯合剂^[3-12]。对于已被污染的土壤, 了解重金属的解吸过程是很重要的, 因为通过研究重金属的解吸行为, 可以预测土壤环境中重金属的迁移转化和归宿, 为重金属污染土壤的修复、治理提供有价值的参考或指导^[13-15]。

粤北大宝山矿区及其周围地区生态环境重金属污染问题一直受到广泛关注^[16-23]。目前, 国内外学者对大宝山矿区土壤重金属污染现状^[16-19]、对人体健康风险^[20]、土壤改良^[21]、对生态环境的影响^[22-23]进行了研究, 但对于土壤中重金属的解吸行为迄今仍未涉及。

收稿日期: 2008-12-27

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目 (06202438); 中山大学985 工程环境污染控制与修复技术创新平台项目

作者简介: 许超 (1978—), 男, 博士, 主要从事污染控制与修复技术研究。E-mail: xuchao1388@126.com

通讯作者: 夏北成 E-mail: xiabch@mail.sysu.edu.cn

本文从动力学角度出发,比较了 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 对大宝山矿山下游中低污染负荷土壤中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 解吸行为的差异,进一步阐述了 EDTA 对 Cd、Pb、Cu 和 Zn 在不同污染负荷土壤中的解吸特性,为大宝山矿山下游受重金属 Cd、Pb、Cu 和 Zn 污染土壤的淋溶修复以及螯合诱导植物修复提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

采集粤北大宝山矿山下游受重金属污染的水稻田表层 0~20 cm 土壤样品 2 个,用聚乙烯薄膜封口袋包装。土壤样品室温风干,粉碎,过 20 目筛,用以分析土壤 pH、碱解氮和有效磷,另取少量土样磨细全部过 100 目筛,用于测定有机质、Cd、Cu、Pb 和 Zn 全量。EDTA(EDTA- Na_2)为分析纯试剂。

1.2 试验方法

称取上述过 20 目筛的土样 1.00 g,置于一系列 50 mL 塑料离心管中,分别加入 10 mL (土:液=1:10) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA(EDTA- Na_2)^[7,9-12]。将上述混合液于室温下振荡不同时间后,过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜,用 ICP-OES (Optima 5300DV, Perkin-Elmer Instruments, USA) 测定上清液中重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 浓度。振荡处理时间分别为 5、10、15、30、45、90、120、180、240、360、480、600 和 720 min。每处理重复 3 次。

1.3 分析方法

土壤样品 pH 值(水土比 2.5:1)用 pH 计测定;有机质采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定;碱解氮采用碱解扩散法测定;有效磷采用碳酸氢钠法测定;重金属全量采用 $\text{HF}-\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 消煮^[24]。用 ICP-OES (Optima 5300DV, Perkin-Elmer Instruments, USA) 测定重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 浓度。

2 结果与分析

2.1 土壤中重金属含量

表 2 为土样重金属浓度与我国土壤环境质量二级标准值(GB 15618—1995, $\text{pH}<6.5$ 、 $\text{Cd}\leq 0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、

$\text{Zn}\leq 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Pb}\leq 250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Cu}\leq 50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的比标值(土样重金属浓度与相应标准值之比,该值越大,说明该重金属污染越大,超标越严重)。1 号土样中重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 含量均超标,比标值为 1.01~11.87;2 号土样 Pb 和 Zn 的比标值低于 1 不超标,但 Cd 和 Cu 的比标值大于 1,出现超标(表 2)。采用均方根综合污染指数评价法^[25]来反映总的污染程度,计算公式为:

$$P = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{S_i} \right)^2}$$

式中: P 为污染综合指数; n 为参加评价的污染物种类; C_i 为污染物 i 的实测值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; S_i 为污染物 i 的评价标准, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表 2 污染土壤中重金属浓度的比标值

Table 2 The ratio between concentrations of heavy metals in pollution soils and National Soil Environmental Standard

土样号	比标值				P	污染程度
	Cd	Pb	Cu	Zn		
1	5.17	1.01	11.87	1.16	2.19	中污染
2	2.27	0.36	6.09	0.57	1.52	低污染

以土壤环境质量二级标准($\text{pH}<6.5$)为评价标准, $P\leq 1$ 为未受污染, $1<P\leq 2$ 为轻污染(低污染), $2<P\leq 3$ 为中污染, $P>3$ 为重污染。1 号土样的 P 值为 2.19、污染程度为中污染,2 号土样的 P 值为 1.52、污染程度为低污染(表 2)。

2.2 EDTA 对污染土壤中重金属的解吸动力学行为

EDTA 对污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸率随着解吸时间的延长而不断增加。解吸过程中,中污染土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸率均大于其在低污染土壤中的解吸率,且随着解吸时间的延长差异越大。经过 720 min 的反应,中污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸率分别为 45.16%、51.32%、17.85%、23.31%,低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸率分别为 30.88%、26.45%、14.23%、19.63%(图 1)。由此可见,EDTA 对中低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸差异最大的是 Pb、其次是 Cd、再次是 Cu。EDTA 对中污染土壤和低

表 1 供试土壤的基本化学性质及其重金属含量

Table 1 The basic chemical properties and content of heavy metals in the soil samples

土样号	pH 值	有效磷/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	水解氮/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cu/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Zn/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	4.98	42.28	32.81	15.04	1.55	250.94	593.37	232.69
2	5.22	35.93	43.90	12.56	0.68	89.77	304.18	113.54

污染土壤中4种重金属解吸能力的大小顺序分别为 $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$ 和 $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu}$ 。

中污染土壤中 Cd 的解吸率在反应的前 120 min 增加较快,此时 Cd 的解吸率达到了最大解吸率的 80%以上,0~120 min 为快速反应阶段,120 min 后解吸率增速减慢,为慢速反应阶段;Pb 在 0~180 min 的解吸率已达到最大解吸率的 80%以上,为快速反应阶段,而 180 min 后解吸率增速减慢,为慢速反应阶段;Cu 的解吸率在反应的前 90 min 增加较快,而 90 min 后解吸率增速减慢;Zn 的解吸率在反应的前 240 min 增加较快,而 240 min 后解吸率增速减慢(图1)。低污染土壤中 Cd 的解吸率在反应的前 45 min 增加较快,为快速反应阶段,45 min 后解吸率增速减慢,为慢速反应阶段;Pb 的解吸率在反应的前 360 min 增加较快,而 360 min 后解吸率增速减慢;Cu 和 Zn 的解吸率在反应的前 180 min 增加较快,而 180 min 后解吸率增速减慢(图1)。由此可见,EDTA 对中低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸过程可分为快速反应阶段和慢速反应阶段;EDTA 对中低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸反应的快速反应和慢速反应的时间段存在一定的差异,EDTA 对中污染土壤 Pb 和 Cu 的解吸反应的快速反应时间段短于低污染土壤、而 Cd 和 Zn 的解吸反应的快速反应时间段长于低污染土壤。解吸动力学曲线的快速反应阶段对应于静电吸附态重金属

的解吸,而慢速反应阶段主要对应于专性吸附态重金属的解吸^[26-28]。

对污染土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸行为可通过 Elovich 方程、双常数方程和一级动力学方程进行拟合(表3)。对 Cd、Pb、Cu、Zn 来说,除了一级动力学方程的 r 值较低以外,Elovich 方程和双常数方程均适合于拟合 EDTA 对污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸动力学过程,模型拟合从优到劣的顺序为双常数方程>Elovich 方程>一级动力学方程。有研究表明,如果解吸过程的数据与 Elovich 方程具有较好的拟合性,即具有相对较高的拟合相关系数 r 值,说明解吸过程是非均相扩散过程^[28]。在本试验中,EDTA 对 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸过程与 Elovich 过程拟合的 r 值较高,且模型的拟合度也较好,说明 EDTA 对污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸过程为非均相扩散过程^[26]。

随着解吸平衡时间的延长,EDTA 对污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸速率也在不断的变化,解吸速率与解吸量和解吸时间三者存在一定的关系。对污染土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸过程的最佳模拟方程——双常数方程进行微分求导,便可求得污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸速率随时间的变化方程:

$$\ln\left(\frac{ds}{dt}\right) = \ln V = (B-1)\ln t + \ln B + A \quad (t \geq 1) \quad (1)$$

式中: V 为污染土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸速率; A 和 B 为双常数方程中的两个常数; $B-1$ 为土壤 Cd、Pb、

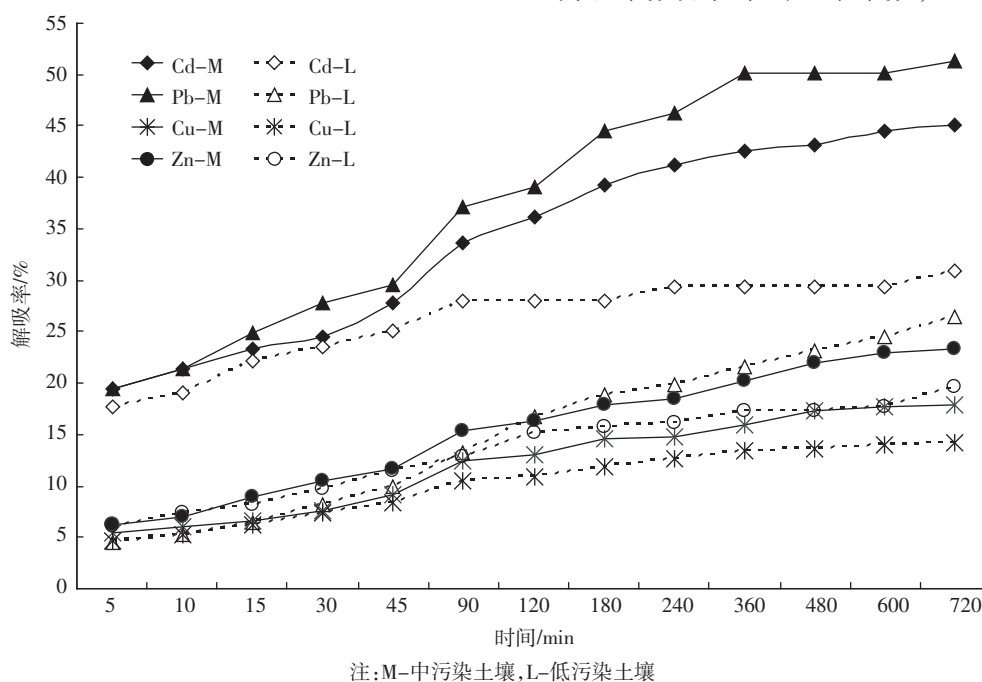


图1 EDTA 对污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸率的时间动态

Figure 1 Dynamics of desorption rate of Cd, Pb, Cu and Zn by EDTA in contaminated soil

表 3 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸动力学方程的相关系数和标准误差

Table 3 Correlation coefficient and standard error of desorptive kinetic equations for Cd, Pb, Cu and Zn

重金属	土壤	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 $\ln S=\ln S_{\max}+Bt$	
		r	SE	r	SE	r	SE
Cd	中污染土壤	0.988***	0.024	0.989***	0.047	0.813**	0.187
	低污染土壤	0.971***	0.007	0.958***	0.054	0.711**	0.132
Pb	中污染土壤	0.989***	4.578	0.991***	0.050	0.807**	0.216
	低污染土壤	0.985***	1.278	0.994***	0.074	0.819**	0.373
Cu	中污染土壤	0.989***	4.340	0.990***	0.064	0.814**	0.265
	低污染土壤	0.995***	1.044	0.988***	0.063	0.783**	0.256
Zn	中污染土壤	0.987***	1.646	0.993***	0.057	0.814**	0.275
	低污染土壤	0.993***	0.645	0.988***	0.062	0.789**	0.244

注: S 为淋洗量, $S_{\max}$ 为最大淋洗量, * $P<0.05$, ** $P<0.01$, *** $P<0.001$ 。模型拟合度常用相关系数 r 和标准误差 SE 来衡量, r 越大, SE 越小, 该模型越优。

Cu、Zn 解吸速率对数与时间对数的直线方程的斜率, 即解吸下降率: $\ln B+A$ 为 $t=1$ 时刻 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸速率的自然对数。

由式(1)可求得任意时刻污染土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸速率。根据 EDTA 对 中低污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸速率的自然对数 $\ln V$ 与时间对数 $\ln t$ 的关系, 可推导出 8 个线性方程(表 4)。由表 4 中线性方程的斜率与截距可知, 在污染土壤重金属解吸反应的不同阶段, 其解吸速率不同, 而且随时间延长, 解吸速率逐渐减小。Cd、Pb、Cu、Zn 在中污染土壤中的解吸速率大于其在低污染土壤中的解吸速率(表 4)。

表 4 污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸速率的自然对数与时间对数的线性方程

Table 4 Linear equations between the logarithm of time($\ln t$) and desorbed rate of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated soil

重金属	土壤	方程
Cd	中污染土壤	$\ln V=-0.815\ln t-3.208$
	低污染土壤	$\ln V=-0.895\ln t-4.472$
Pb	中污染土壤	$\ln V=-1.556\ln t+1.988$
	低污染土壤	$\ln V=-0.976\ln t-0.220$
Cu	中污染土壤	$\ln V=-1.332\ln t+1.676$
	低污染土壤	$\ln V=-1.435\ln t+0.860$
Zn	中污染土壤	$\ln V=-1.291\ln t+0.959$
	低污染土壤	$\ln V=-1.474\ln t+0.156$

3 结论

污染土壤中重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸率随着解吸时间的延长而不断增加。中污染负荷土壤的 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸率高于低污染负荷土壤。重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸过程可分为快速反应阶段和慢速反

应阶段, 解吸动力学曲线的快速反应阶段对应于静电吸附态重金属的解吸, 而慢速反应阶段主要对应于专性吸附态重金属的解吸。双常数方程是描述污染土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 解吸动力学过程的最佳方程。Cd、Pb、Cu、Zn 的解吸速率随解吸时间延长而不断降低, 其中污染土壤中的解吸速率大于其在低污染土壤中的解吸速率。

参考文献:

- [1] Pandey N, Sharma C P. Effect of metal Co^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} on growth and metabolish of cabbage[J]. *Plant Science*, 2002, 163: 753-758.
- [2] Hung J W, Chen J J, Berti W R, et al. Phyto-remediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31: 800-805.
- [3] German H, Velikonja-Bolta S, Vodnik D, et al. EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity[J]. *Plant Soil*, 2001, 235: 105-114.
- [4] Meers E, Ruttens A, Hopgood M J, et al. Comparison of EDTA and ED-DS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 1011-1022.
- [5] Luo C L, Shen Z G, Li X D. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS[J]. *Chemosphere*, 2005, 59: 1-11.
- [6] Barona A, Aranguiz I, Elias A. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further cleanup procedures[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113: 79-85.
- [7] 王显海, 刘云国, 曾光明, 等. EDTA 溶液修复重金属污染土壤的效果及金属的形态变化特征[J]. *环境科学*, 2006, 27(5): 1008-1012.
WANG Xian-hai, LIU Yun-guo, ZENG Guang-ming, et al. Extraction of heavy metals from contaminated soils with EDTA and their redistribution of fractions[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5): 1008-1012.
- [8] 可欣, 李培军, 张昀, 等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(3): 601-606.
KE Xin, LI Pei-jun, ZHANG yun, et al. Heavy metals removal and its

- kinetics in contaminated soil under effects of EDTA washing[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(3):601-606.
- [9] 雷 鸣, 廖柏寒, 曾清如, 等. 两种污染土壤中重金属 Pb、Cd、Zn 的 EDTA 萃取及形态变化[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6):1233-1237.
- LEI Ming, LIAO Bo-han, ZENG Qing-ru, et al. EDTA extraction and changes of Pb, Cd, and Zn fractions in two contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6):1233-1237.
- [10] Xia W B, Gao H, Wang X H, et al. Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.092
- [11] 秦普丰, 廖柏寒, 雷 鸣, 等. 两种形态分析法对 EDTA 萃取前后土壤重金属的生物可利用性分析[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3):722-727.
- QIN Pu-feng, LIAO Bo-han, LEI Ming, et al. Bioavailabilities of heavy metals in two contaminated soils before and after extracted with EDTA using two sequential extraction procedures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(3):722-727.
- [12] 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.
- [13] Aharoni C, Sparks D L, Levinson S. Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55:1307-1313.
- [14] Scheidegger A M, Sparks D L. A critical assessment of sorption desorption mechanisms at the soil mineral/water interface[J]. *Soil Science*, 1996, 161(12):813-827.
- [15] Undabeytia T, Morillo E, Ramos A B, et al. Mutual influence of Cu and a cationic herbicide on their adsorption-desorption processes on two selected soils[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, 137:81-94.
- [16] Zhou J M, Dang Z, Cai M F, et al. Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(5):588-594.
- [17] 周建民, 党 志, 司徒粤, 等. 大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6):1172-1176.
- ZHOU Jian-min, DANG Zhi, SITU Yue, et al. Distribution and characteristics of heavy metals contaminations in soils from Dabaoshan Mine Area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(6):1172-1176.
- [18] 许 超, 夏北成, 何石媚, 等. 大宝山矿下游地区稻田土壤重金属含量特征[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2008, 47(3):122-127.
- XU Chao, XIA Bei-cheng, HE Shi-mei, et al. Characteristics of Cd, Zn, Pb, Cu content of paddy soils in the lower stream of Dabaoshan area, Guangdong[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2008, 47(3):122-127.
- [19] 付善明, 周永章, 赵宇鵒, 等. 广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染[J]. 环境科学, 2007, 28(4):805-812.
- FU Shan-ming, ZHOU Yong-zhang, ZHAO Yu-yan, et al. Study on heavy metals in soils contaminated by acid mine drainage from Dabaoshan Mine, Guangdong[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4):805-812.
- [20] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 等. 大宝山矿区重金属污染对人体健康风险的研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(7):1406-1412.
- ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, ZHOU Xiao-yong, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in Dabao Mountain, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(7):1406-1412.
- [21] 邹晓锦, 仇荣亮, 黄穗虹, 等. 广东大宝山复合污染土壤的改良及植物复垦[J]. 中国环境科学, 2008, 28(9):775-780.
- ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, HUANG Sui-hong, et al. Immobilization and re-vegetation of heavy metal polluted soils in Dabao Mountain, Guangdong Province by amendments[J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(9):775-780.
- [22] 付善明, 周永章, 张澄博, 等. 河流沿岸环境对粤北大宝山矿废水锰污染的环境响应[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2007, 46(2):92-96.
- FU Shan-ming, ZHOU Yong-zhang, ZHANG Cheng-bo, et al. Environmental response to manganese contamination of Dabaoshan Mine in environmental system of lower reaches[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2007, 46(2):92-96.
- [23] 许 超, 夏北成, 冯 涓. 酸性矿山废水污染对稻田土壤酶活性影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5):1803-1808.
- XU Chao, XIA Bei-cheng, FENG Juan. Effect of acid mine drainage on soil enzymatic activities in contaminated paddy soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5):1803-1808.
- [24] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Assay on agro-chemical properties of soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [25] Tolra R P. Zinc hyperaccumulation in *Thlaspi caerulescens*. II. Influence on organic CARs[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1996, 19(12):1541-1550.
- [26] 于 颖, 周启星. 重金属铜在黑土和棕壤中解吸行为的比较[J]. 环境科学, 2004, 25(1):128-132.
- YU Ying, ZHOU Qi-xing. Comparison on desorptive behavior of copper in phaeozem and burozem[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(1):128-132.
- [27] 杨亚提, 张一平, 张卫华. 铜在土壤-溶液界面吸附-解吸特性的研究[J]. 西北农业学报, 1998, 7(4):82-85.
- YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping, ZHANG Wei-hua. Adsorption desorption characteristics of copper (II) at the soil solution interface[J]. *Acta Agriculture Boreali-Occidentalis Sinica*, 1998, 7(4):82-85.
- [28] 郭观林, 周启星. 重金属镉在黑土和棕壤中的解吸行为比较[J]. 环境科学, 2006, 27(5):1013-1019.
- GUO Guan-lin, ZHOU Qi-xing. Comparison on desorptive behavior of cadmium in phaeozem and burozem[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5):1013-1019.