孙 硕, 李菊梅, 马义兵, 等. 外源Pb在三种典型土壤中老化过程差异性研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1936-1945.
SUN Shuo, LI Ju-mei, MA Yi-bing, et al. Differences in the aging of added lead in three typical soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8): 1936-1945.

外源Pb在三种典型土壤中老化过程差异性研究

孙 硕[1], 李菊梅[1*], 马义兵[1], 赵会薇[2]

(1.中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081; 2.国家半干旱农业工程技术研究中心, 石家庄 050051)

摘 要:为探究外源Pb在不同土壤中的老化过程,对外源添加Pb的土壤进行不同时间(1、3、9、30、100、360 d)的室内培养,并利用三种化学提取剂(0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$、0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na和0.43 mol·L^{-1} HNO_3)表征的有效态Pb的动态变化,研究了我国三种典型土壤(红壤、黑土和潮土)中有效态Pb的老化过程。结果表明,有效态Pb提取率受不同提取剂和土壤性质的显著影响,0.43 mol·L^{-1} HNO_3(81%~99%)和0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na(66%~99%)对Pb的提取率远高于0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$(0.002%~13.8%),红壤中0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$提取率(7.2%~13.8%)远高于潮土和黑土(0.002%~0.037%)。三种土壤中0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na提取率排序为:黑土>红壤>潮土;三种土壤中0.43 mol·L^{-1} HNO_3提取率较高且随老化时间无显著变化,而0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$提取态Pb总体上均随老化时间显著降低后逐渐变缓。红壤和潮土中0.05 mol·L^{-1} EDTA提取态Pb的老化过程经过30 d的快速下降后逐渐变缓,到100~360 d后基本达到平衡,而黑土中变化相对缓慢。三种土壤适宜的老化时间分别为:100 d(红壤)、360 d(潮土)、>360 d(黑土)。外源Pb在三种土壤中的老化过程符合一阶指数衰减方程。EDTA提取态Pb老化速率与土壤pH、电导率(EC)呈极显著负相关,与铁铝氧化物含量呈显著正相关。

关键词:外源Pb;红壤;黑土;潮土;老化过程;提取剂

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2019)08-1936-10 doi:10.11654/jaes.2019-0039

Differences in the aging of added lead in three typical soils

SUN Shuo[1], LI Ju-mei[1*], MA Yi-bing[1], ZHAO Hui-wei[2]

(1.Institute of Agriculture Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2.The Semi-arid Agriculture Engineering & Technology Research Center, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: To investigate the aging of added lead(Pb) in different soils, three typical soils(red earth, black soil, and fluvo-aquic soil) were dosed with soluble Pb and stored for 1, 3, 9, 30, 100, and 360 days. Three extractants(0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$, 0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na, and 0.43 mol·L^{-1} HNO_3) were used to extract available Pb after different incubation periods. The results indicated that the extraction efficiency of Pb added to soils was related to the type of extractant and the properties of soil. The extraction efficiencies of 0.43 mol·L^{-1} HNO_3(81%~99%) and 0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na(66%~99%) for Pb added to soils were much higher than that of 0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$(0.002%~13.8%), which was much higher in red earth(7.2%~13.8%) than in the other two soils(black soil and fluvo-aquic soil, 0.002%~0.037%). With 0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na, the extraction efficiency followed the order of black soil>red earth>fluvo-aquic soil. The dynamic aging curves of Pb extracted using 0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$ and 0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na showed that aging occurred in the short-term in the three soils, then the aging rate decreased with time; however, there was no significant change in the extraction efficiency of 0.43 mol·L^{-1} HNO_3 over time. The concentrations of 0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na extractable Pb in red earth and fluvo-aquic soil initially decreased rapidly for 30 days, then changed slowly between 100 and 360 days to reach a pseudo-equilibrium. In black soil, the aging process was relatively slower; the times to reach a pseudo-equilibrium for red earth, fluvo-aquic soil, and black soil were 100 days, 360 days, and longer than 360 days, respective-

收稿日期:2019-01-10 **录用日期:**2019-05-13
作者简介:孙 硕(1992—),女,河北保定人,硕士研究生,从事土壤重金属污染与修复研究。E-mail:418334233@qq.com
***通信作者:**李菊梅 E-mail:lijumei@caas.cn
基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0800400);国家科技支撑计划项目(2015BAD05B01)
Project supported: The National Key R&D Program of China(2016YFD0800400); The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China(2015BAD05B01)

ly. The aging curve of Pb in soil fitted well to a first order exponential decay equation. The aging rates of EDTA-extractable lead showed a highly significant negative correlation with soil pH and electrical conductivity, and a significant positive correlation with the content of iron-aluminum oxide in the soil.

Keywords: added lead; red earth; black soil; fluvo-aquic soil; aging; extractant

Pb是一种危害人体健康的重金属元素,土壤Pb污染常出现在污灌区和公路两侧[1-2]。近年来,人们对食品、环境安全的关注愈加密切,土壤Pb有效性高低直接关系到农产品安全,降低土壤中Pb有效性及其危害成为一个亟待解决的问题。研究表明,田间重金属污染土壤与实验室外源添加土壤中Pb的有效性或毒害存在较大的差异,相同条件下,新添加土壤中有效态Pb提取率高于田间污染土壤,其中重金属的老化过程起着关键性作用[3-6],然而长期以来,人们一直都认为土壤中添加重金属后会很快达到平衡,而忽视了老化过程,以至于现行土壤环境质量标准都基于新添加的重金属实验条件下产生的生物有效性、生态毒理数据,往往高估了其生态风险[7]。

Pb的老化是指水溶性Pb进入土壤中迅速完成固液分配后,Pb的可交换性、可浸提性、生物可利用性或毒性效应随时间延长而持续缓慢降低的过程[8-9]。与土壤中重金属吸附和沉淀过程相比,老化过程较慢,除了老化时间的重要影响外,不同土壤性质显著影响Pb的老化过程及其有效性高低,通常认为主要包括微孔扩散、固态扩散、有机质包裹、共沉淀或共絮凝导致的固相包裹等[8-9],这与重金属种类、土壤理化性质有关。已有研究表明[10-16],pH、有机质、黏粒、碳酸钙影响土壤中Pb吸附、络合、沉淀等反应。据此,本文选取了理化性质相差较大的三种典型土壤,探究土壤性质对Pb老化过程的影响。

根据土壤中重金属的可利用性,土壤中的重金属可以分成3个库[6],不同化学提取剂(如:金属螯合剂、中性盐、酸试剂等[17])提取的重金属可表征不同的库:①无生物效应的惰性库;②反应活性库(可用0.1 mol·L^{-1} HCl、0.43 mol·L^{-1} HNO_3、0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na等表征)③直接有效库(可用0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$表征)。其中直接有效库和反应活性库在土壤环境中的移动性和有效性最强,二者之间存在快速反应平衡过程(吸附-解析、沉淀-溶解),惰性库中重金属的释放非常缓慢,源于土壤中矿物风化[18]。本研究选用0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$提取态Pb表征土壤中直接可利用的Pb含量,0.43 mol·L^{-1} HNO_3和0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na提取态Pb表征潜在有效态Pb含量。

目前对于外源Pb在土壤中的老化过程、速率及理化性质对老化过程影响的研究较少,本研究通过外源添加Pb到三种典型土壤进行室内培养,选用0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$、0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na和0.43 mol·L^{-1} HNO_3提取土壤中有效态Pb含量,比较不同提取态Pb动态变化过程,旨在探究外源Pb在不同性质土壤中的老化过程变化机理及速率,为准确评价土壤中Pb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

供试土壤采自江西鹰潭的红壤(28°11′44.30″N,116°56′47.14″E),辽宁铁岭的黑土(42°28′12″N,124°51′36″E),河南郑州的潮土(35°00′31.9″N,113°41′25.5″E),土地利用方式均为农田。于2016年11月采取表层土壤(0~20 cm),样品风干后,去除杂质、磨碎后过2 mm筛备用。土壤pH、电导率(EC)、有机质含量、碳酸钙含量、颗粒组成的测定方法参照《土壤理化分析与剖面描述》[19];CEC、无定形(非晶质)铝铁的测定方法参照《土壤理化分析》[20];游离(晶质)铝铁的测定方法参照《土壤农业化学分析方法》[21];土壤Pb全量测定参照标准HJ 766—2015[22]。三种典型土壤基本理化性质测定结果见表1,土壤pH、有机质、CEC、颗粒组成和碳酸钙含量等有较大差异,均无Pb污染,属于清洁土壤。

1.2 Pb老化室内培养实验

试验设计:三种土壤(红壤、黑土、潮土),三个Pb水平,六个培养时段,三次重复。三个Pb水平参考我国《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)的二级标准,不同土壤性质规定的Pb标准不同,三个Pb水平分别为:土壤背景值,背景+二级标准×0.50倍,背景+二级标准×1.0倍,具体见表2。六个培养时段:潮土和黑土分别培养1、3、9、30、100、360 d,红壤培养1、3、9、30、100 d。有研究表明[23],EDTA提取态Pb 3个月后基本达到老化平衡,故在达到平衡之前设置多个时间点,平衡之后设置一个时间点,以期观察有效态Pb的变化趋势。外源Pb以$Pb(NO_3)_2$溶液形式向土壤中添加,与土壤混合均匀后,通过称重法,每周定时加入

蒸馏水，保持80%的田间持水量，在温度为25 ℃、湿度为75%的人工气候箱中培养，培养结束后土样统一风干磨碎过2 mm筛备用。

1.3 测定项目及方法

0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$提取态Pb[24]：土液比1∶10，200 r·min^{-1}水平振荡2 h，离心过滤，测定滤液中Pb含量。0.43 mol·L^{-1} HNO_3提取态Pb[25]：土液比1∶10，(25±10) r·min^{-1}水平振荡4 h，离心过滤，测定滤液中Pb含量。0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na提取态Pb[26]：土液比为1∶5，200 r·min^{-1}水平振荡2 h，离心过滤，测定滤液中Pb含量。HNO_3和EDTA提取态Pb含量用电感耦合等离子体发射光谱仪（Optima 5300DV）测定，0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$提取态Pb含量用电感耦合等离子体质谱仪（7700X ICP-MS）测定。

1.4 计算方法

土壤中外源有效态Pb浓度（mg·kg^{-1}）计算方法为：

$$C_t=C_{ta}-C_{t0}$$

土壤中外源有效态Pb的提取率（外源有效态Pb含量占添加总量百分比）的计算方法为：

$$C_t(\%)=C_t/C_{add}$$

其中C_t为第t d时土壤中外源有效态Pb含量，mg·kg^{-1}；C_{ta}为第t d时经外源添加Pb处理土壤中所测得的有效态Pb浓度，mg·kg^{-1}；C_{t0}为第t d时不添加外源Pb的对照土壤中所测得的有效态Pb浓度，mg·kg^{-1}；C_{add}为Pb的外源添加量，mg·kg^{-1}。

1.5 数据处理

数据处理和标准误差的计算采用Office Excel 2010进行处理；显著性检验利用SPSS 13.0处理；模型拟合使用Origin 8.0。

2 结果与分析

2.1 不同土壤Pb老化过程中三种提取剂的提取效果

老化过程中不同提取态Pb动态变化图1的横坐标是老化时间（d），纵坐标是不同提取剂对外源Pb的提取率。为了便于比较不同土壤中不同提取剂对Pb提取率差异，将不同提取率的范围及均值列于表3。

2.1.1 0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$对不同土壤中外源有效态Pb提取效果的比较

与HNO_3和EDTA的提取率相比，0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$对外源Pb的提取率很低，且红壤中显著高于黑土和潮土，红壤中为7.20%~13.84%，而黑土和潮土中仅为0.002%~0.075%，约相差3个数量级。另外，0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$对外源Pb的提取率在红壤高浓度（11.39%~13.84%）中显著高于低浓度（7.20%~

表2 三种类型土壤中外源Pb添加浓度（mg·kg^{-1}）

Table 2 The concentration of Pb added to three kinds of typical soils（mg·kg^{-1}）

处理水平 Treatment levels	红壤 Red earth	黑土 Black soil	潮土 Fluvo-aquic soil
对照 Control	0	0	0
低浓度 Low-concentration	125	150	175
高浓度 High-concentration	250	300	350

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soil samples

理化性质 Soil physical and chemical properties	红壤 Red earth	黑土 Black soil	潮土 Fluvo-aquic soil
土壤质地 Soil texture	黏土	粉砂质黏壤土	粉砂壤土
pH	4.83	7.46	7.87
EC/mS·cm^{-1}	0.05	0.19	0.2
有机质 Organic matter/g·kg^{-1}	10.11	33.3	12.18
$CaCO_3$/g·kg^{-1}	0.79	5.95	84.86
沙粒 2~0.05 mm Sand particle/%	19.72	13.84	18.07
粉粒 0.05~0.002 mm Silt particle/%	41.72	49.99	70.85
黏粒<0.002 mm Clay particle/%	38.56	36.18	11.09
CEC/cmol·kg^{-1}	12.07	28.26	10.1
无定形（非晶质）铝 Amorphous aluminum Al_2O_3/g·kg^{-1}	2.12	1.56	0.47
游离（晶质）铝 Crystalline aluminum Al_2O_3/g·kg^{-1}	3.77	1.26	0.52
游离（晶质）铁 Crystalline iron Fe_2O_3/g·kg^{-1}	23.04	7.4	7.38
无定型（非晶质）铁 Amorphous iron Fe_2O_3/g·kg^{-1}	3.45	1.95	0.93
Pb/mg·kg^{-1}	27.08	25.03	18.15
80%最大田间持水量 80% of maximum field capacity	25%	34%	22%

9.56%),潮土中高浓度中(0.007%~0.075%)略高于低浓度(0.005%~0.029%),而黑土低浓度(0.003%~0.022%)中高于高浓度(0.002%~0.012%)。

2.1.2 0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na对不同土壤中外源有效态Pb提取效果比较

三种土壤中0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na提取率由大到小为:黑土>红壤>潮土。在Pb老化过程中,红壤和黑土中0.05 mol·L^{-1} EDTA提取率为87%~99%,平均为93%,高低浓度下两条动态曲线几乎重合(图1),说明Pb在红壤和黑土老化过程中,两个添加Pb水平对外源PbEDTA提取率无显著影响;而潮土低浓度处理下,EDTA提取率为66%~84%,平均为77%,高浓度处理下EDTA提取率为70%~86%,平均为81%,说明潮土中高浓度下EDTA提取率高于低浓度,有效态Pb更高。

2.1.3 0.43 mol·L^{-1} HNO_3对不同土壤中有效态Pb的提取效果比较

在红壤老化过程中,HNO_3对外源Pb的提取率为94%~99%,平均为96%。由图1可看出,高、低Pb水平下两条HNO_3提取率动态曲线几乎重合,说明两个Pb添加浓度对红壤中HNO_3提取率影响很小。在黑土和潮土Pb老化过程中,不同添加浓度对HNO_3提取率有显著

表3 三种提取剂对不同土壤中外源Pb的提取率

Table 3 The Pb extraction efficiency of three extractants in different kinds of soils

土壤类型 Soil types	处理 Concentration treatments	0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$		0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na		0.43 mol·L^{-1} HNO_3	
		范围Range	均值Mean	范围Range	均值Mean	范围Range	均值Mean
红壤Red earth	低浓度Low-concentration	7.20~9.56	8.63	87~94	90	94~99	96
	高浓度High-concentration	11.4~13.8	12.8	87~93	90	95~99	96
黑土Black soil	低浓度Low-concentration	0.003~0.018	0.015	88~98	95	81~85	84
	高浓度High-concentration	0.002~0.010	0.008	92~99	97	88~94	91
潮土Fluvo-aquic soil	低浓度Low-concentration	0.005~0.021	0.015	66~84	77	91~97	93
	高浓度High-concentration	0.007~0.037	0.027	70~86	81	98~99	99

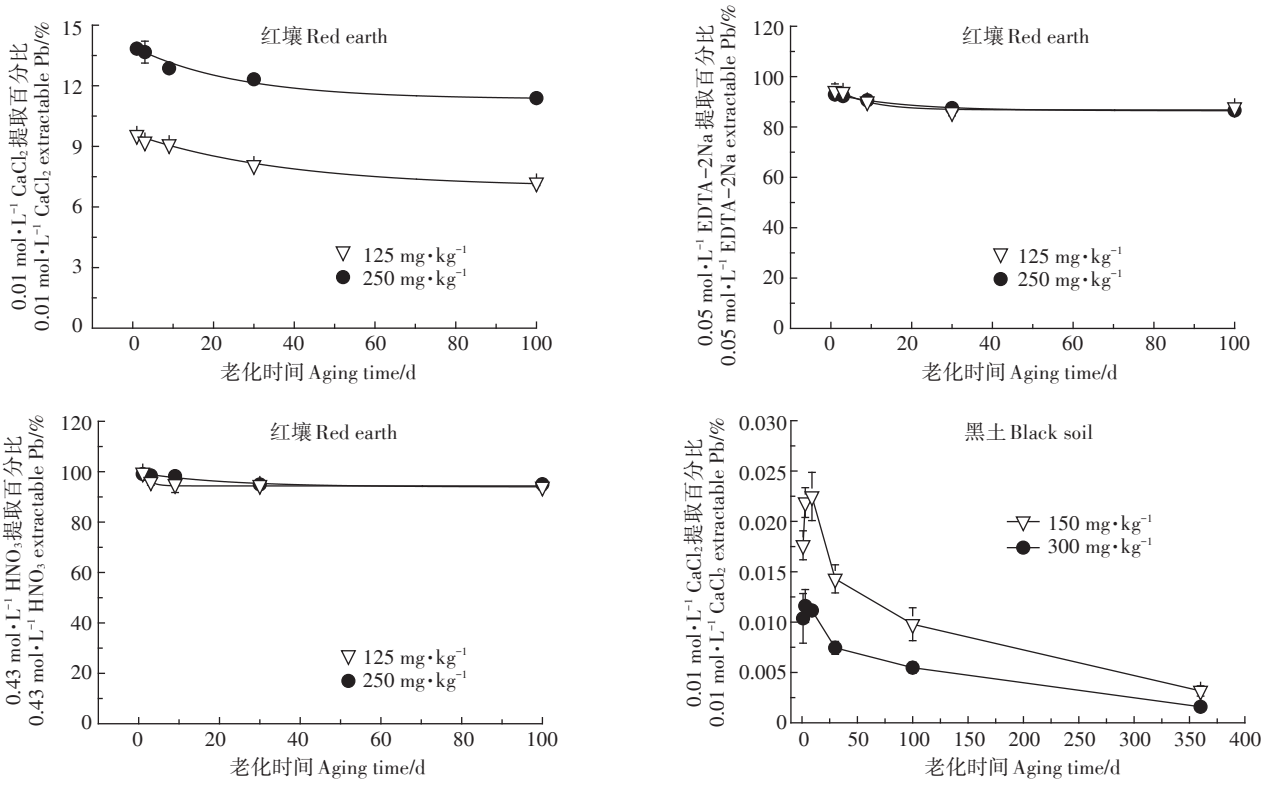
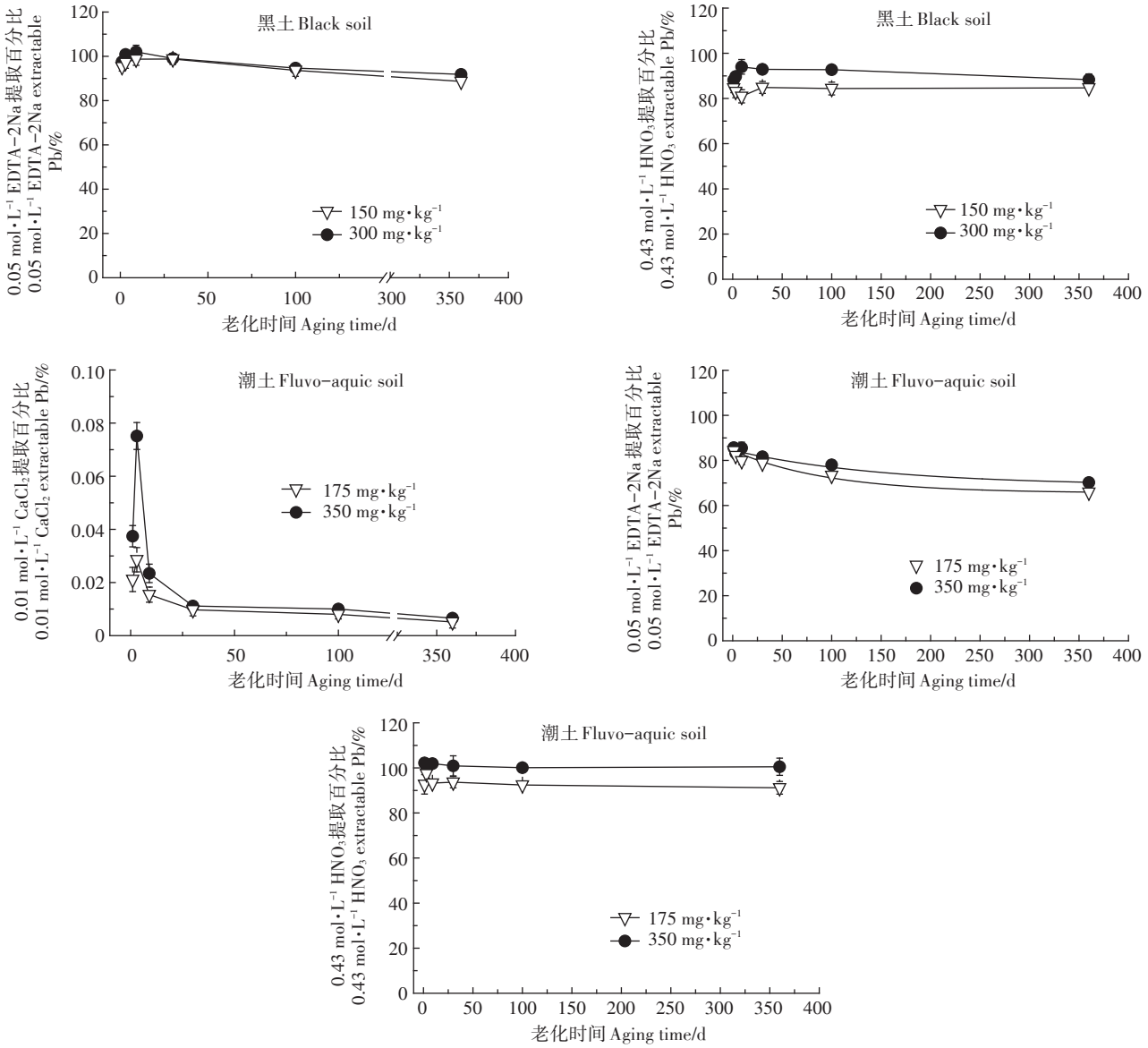


图1 三种类型土壤中不同提取态Pb动态图

Figure 1 Dynamic changes of Pb extracted by different extractants in three kinds of soil during the aging process



续图1 三种类型土壤中不同提取态Pb动态图

Continued figure 1 Dynamic changes of Pb extracted by different extractants in three kinds of soil during the aging process

影响，黑土高浓度（88%~94%，均值91%）高于低浓度（81%~85%，均值84%）；潮土高浓度（98%~99%，均值99%）高于低浓度（91%~97%，93%），说明黑土和潮土中HNO_3提取态Pb比例随Pb外源添加量增加而增加。

总体来看，有效态Pb的提取率受提取剂种类、土壤性质和添加浓度的影响。0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$作为提取剂提取Pb能力较弱，在黑土和潮土中的提取率很低，几乎测不出来，而在酸性红壤中提取率也仅为7.20%~13.84%。0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na和0.43 mol·L^{-1} HNO_3都是较强的提取剂，提取三种土壤中Pb含量均较高，0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na对Pb的提取率在不同土壤中表现为：黑土>红壤>潮土；0.43 mol·L^{-1} HNO_3对Pb的提取率在不同土壤中表现为：红壤>潮土>黑土；另外，由图1可看出，三种土壤中HNO_3提取态Pb几乎不随老化时间而变化，单向方差分析也证明，HNO_3提取态Pb在三种土壤中不同老化时间下差异不显著（P>0.05）。

2.2 不同提取态Pb在三种土壤老化过程中动态变化及老化程度

有效态Pb降幅占总降幅的比例可以比较不同处理间相同老化时间内Pb老化速率。降幅的计算是与老化1 d相比，老化t d时的有效态Pb降低量除以老化1 d时的有效态Pb含量的比值。由于潮土、黑土中最长老化时间为360 d，而红壤中最长老化时间为

100 d,为了统一总降幅的计算,本研究用达到平衡时(以老化方程中的平衡浓度为准)有效态Pb含量与老化1 d时相比的降低量除以老化1 d时有效态Pb含量作为总降幅。上面分析中得出三种土壤中HNO_3提取态Pb几乎不随老化时间而变化,因此对于老化过程中有效态Pb变化只看$CaCl_2$和EDTA提取态。为了更清楚地比较不同土壤的老化程度及速率,表4列出了不同土壤老化3、9、30、100 d时0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$和0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na提取态Pb的降幅及占总降幅比例。

三种土壤中$CaCl_2$提取态Pb变化过程为:与老化1 d相比,老化3 d时,黑土和潮土中$CaCl_2$提取态Pb升高了20%~90%;老化9 d时,潮土和红壤中降幅占总降幅的比例为18%~46%。老化30 d时,红壤中降幅占总降幅的比例最高为58%,潮土中甚至达到88%,而黑土中平均约为28%。老化100 d时,红壤和潮土中降幅占总降幅比例为85%~93%,基本达到平衡,而黑土中约为54%,还在继续老化,直到老化360 d时降幅才达到总降幅的95%以上。

与0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$提取态Pb相比,0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na提取态Pb的降幅均较低,几乎都在10%以下。三种土壤中EDTA提取态Pb变化过程为:与老化1 d相比,黑土中EDTA提取态Pb在3~30 d内有小幅度升高(增幅<5%)。老化9 d时,红壤中降幅已达总降幅的一半,而潮土中低于28%。老化30 d时,红壤和潮土中降幅占总降幅比分别约为98%、34%,红壤中基本达到平衡。老化360 d时,潮土中降幅占比达90%以上,而黑土中约为67%左右,仍在继续老化。

总体来看,红壤中$CaCl_2$和EDTA提取态Pb随着老化时间的延长而逐渐降低,而黑土和潮土中在老化3~9 d时先小幅度升高再随老化时间延长而降低。老化过程中,红壤和潮土中$CaCl_2$和EDTA提取态Pb在老化30 d之前快速下降,之后变化缓慢,老化100~360 d后基本达到平衡,而黑土中变化相对缓慢。老化实验中三种土壤适宜的老化时间分别为:红壤(100 d)、潮土(360 d)、黑土(>360 d)。不同提取态Pb随老化时间变化幅度不同,大小顺序为:0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$>0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na>0.43 mol·L^{-1} HNO_3。$CaCl_2$提取态Pb在三种土壤中的老化速度为:潮土>红壤>黑土,而EDTA提取态Pb为:红壤>潮土>黑土。由表1还能得出,红壤中低浓度Pb老化速率高于高浓度,而潮土和黑土中高浓度Pb的老化速率与低浓度相当或高于低浓度。

2.3 老化过程拟合

研究重金属稳定化过程常见的动力学模型有:Elovich模型、二级动力学模型、一阶指数衰减模型[27],本研究经过对不同模型进行尝试,一阶衰减模型拟合效果最好,拟合度在0.93~0.99之间,拟合方程均为极显著(P<0.001),模型方程式为[28]:

$$C_t=C_e+A_e^{(-kt)}$$

式中,C_t是老化时间为t时,土壤中外源有效态Pb浓度

表4 老化过程中$CaCl_2$和EDTA提取态Pb降幅及占总降幅百分比的变化(%)

Table 4 The decreases of Pb extracted by $CaCl_2$ and EDTA and its proportion to total decreases in the aging process(%)

提取剂 Extractants	土壤类型 Soil types	处理 Treatments	老化 Aging 3 d		老化 Aging 9 d		老化 Aging 30 d		老化 Aging 100 d	
			降幅 Decrease	(降幅/总降幅) Decrease to total decrease	降幅 Decrease	(降幅/总降幅) Decrease to total decrease	降幅 Decrease	(降幅/总降幅) Decrease to total decrease	降幅 Decrease	(降幅/总降幅) Decrease to total decrease
$CaCl_2$	红壤 Red earth	低浓度	3.42	12.6	4.8	17.8	15.7	57.7	24.7	91.0
		高浓度	1.25	6.0	7.02	33.9	11.0	52.9	17.7	85.4
	潮土 Fluvo-aquic soil	低浓度	-37.1	-57.3	28.6	44.1	57.1	88.1	65.7	93.2
		高浓度	-94.3	-125.0	35.0	46.3	65.7	87.0	68.6	90.7
	黑土 Black soil	低浓度	-21.2	-26.3	-24.2	-30.0	16.7	20.6	39.2	48.5
		高浓度	-12.3	-14.7	-7.8	-9.28	29.2	34.8	49.0	58.3
EDTA	红壤 Red earth	低浓度	0.39	4.6	4.4	52.5	8.9	98.6	6.9	82.0
		高浓度	0.68	9.7	2.5	35.3	5.8	82.9	6.8	98.2
	潮土 Fluvo-aquic soil	低浓度	2.53	13.5	5.3	28.0	6.5	34.8	13.0	69.0
		高浓度	2.82	17.7	0.17	1.1	4.7	29.5	8.9	55.8
	黑土 Black soil	低浓度	-1.98	-17.5	-3.6	-31.6	-3.6	-32.1	1.7	15.3
		高浓度	-3.45	-58.1	-4.63	-77.9	-1.6	-26.7	2.9	48.4

占添加浓度的百分比，A表示强度，C_e为函数拟合达到平衡时土壤中有效态Pb浓度占添加浓度的百分比，k为表观稳定化速率的常数，其值越大越容易达到平衡。表5列出老化过程中不同土壤$CaCl_2$和EDTA提取态Pb拟合的一阶指数衰减模型参数k和C_e。

对比参数k（表4）可知，拟合方程中，$CaCl_2$提取态Pb在潮土中k值最大，约是黑土和红壤中的10倍，老化速率最快，不同类型土壤中的老化速率依次为：潮土>红壤>黑土。EDTA提取态Pb在红壤中k值最大，老化速率最快。潮土和黑土中高浓度下老化速率高于低浓度或与低浓度相当，而红壤中低浓度下老化速率高于高浓度。

由平衡浓度占添加总量比值C_e可看出，EDTA作为提取剂时的C_e要高于$CaCl_2$。C_e在不同土壤中表现为：达到平衡时，$CaCl_2$提取态Pb含量占添加总量的比例很低，除了红壤中在7%~11%之间，黑土和潮土中均低于0.01%；而EDTA提取态Pb含量占添加总量比例在红壤和黑土中较高，在85%~92%之间，但在潮土中较低，约为70%。以上分析结果与图1中显示的实测数据变化趋势相一致，说明一阶指数衰减方程能较好地反映红壤、黑土、潮土中有效态Pb的老化过程。

表5 土壤中Pb老化过程的一阶指数衰减模型拟合参数k和C_e

Table 5 Parameter k and C_e modeled by exponential decay equation for the aging of Pb added to soils

土壤类型 Soil type	添加浓度 Added concentration /mg·kg^{-1}	0.01 mol·L^{-1} $CaCl_2$		0.05 mol·L^{-1} EDTA-2Na	
		k	C_e	k	C_e
红壤	125	0.027	6.97%	0.103	86.30%
Red earth	250	0.016	11.00%	0.057	86.40%
黑土	150	0.013	0	0.003	84.50%
Black soil	300	0.012	0	0.013	91.70%
潮土	175	0.154	0.01%	0.01	68.50%
Fluvo-aquic soil	350	0.255	0.01%	0.008	72.00%

2.4 土壤理化性质与Pb老化过程参数的相关分析

老化过程中$CaCl_2$提取态Pb含量极低，老化360 d时平衡浓度更低，尤其是潮土和黑土中；HNO_3提取态Pb较高且随老化时间无显著变化，相对来说，EDTA作为研究红壤、黑土、潮土中铅老化过程较适合。为了进一步探究土壤理化性质对平衡浓度C_e和老化速率k的影响，将土壤理化性质与EDTA提取态Pb的老化方程中这两个参数之间做了相关性分析（表6）。总的来看，EDTA提取态Pb老化速率与pH、EC呈极显著负相关，与非晶质铁、晶质铁、晶质铝呈显著正相关。EDTA提取态Pb的平衡浓度占添加量的百分比受土壤性质影响较小，与添加浓度呈显著正相关，说明高添加浓度下EDTA提取的有效态Pb更高。

3 讨论

3.1 利用不同提取态Pb描述外源Pb老化过程优缺点分析

研究不同土壤中Pb老化过程，需要选择一种既能反映老化过程而且测定方便的提取剂。不同提取剂提取的有效态Pb含量不同，EDTA和HNO_3提取态含量远高于$CaCl_2$提取态，这主要与提取剂的提取机理有关。$CaCl_2$作为中性盐溶液，主要提取水溶态和可交换态，但是潮土和黑土中$CaCl_2$提取态含量极低，对测定有较高的精度要求，不利于分析。EDTA-2Na是螯合剂，除了提取可交换态外还能将有机复合物中重金属提取出来，而对土壤的物化性质影响较小[26]，能较好地表现外源Pb的老化过程。此外，研究表明EDTA提取态Pb能较好地反映土壤中Pb的生物有效性[29]，而HNO_3的代换机制是H^+的置换作用[17]，除了残渣态几乎能将各种形态的Pb提取出来[6,30]，其强大的提取能力可能掩盖了Pb的老化作用，因此硝酸提取

表6 土壤理化性质与Pb老化速率k和平衡浓度占添加量比例C_e相关系数

Table 6 Correlation coefficient of soil properties with stabilization velocity (k) and the ratio of equilibrium concentration to the Pb of added (C_e)

方程参数 Equation parameter	添加浓度 Added concentration	pH	EC	有机质 Organic matter	$CaCO_3$	粉粒 Silt particle	黏粒 Clay particle	CEC	非晶质铁 Amorphous iron	非晶质铝 Amorphous aluminum	晶质铁 Crystalline iron	晶质铝 Crystalline aluminum
k(EDTA)	−0.431	−0.923**	−0.928**	−0.519	−0.517	−0.676	0.535	−0.372	0.855*	0.714	0.929**	0.91*
C_e(EDTA)	0.948**	0.207	0.214	0.201	0.044	0.095	−0.049	0.174	−0.165	−0.108	−0.22	−0.195

注：**表示相关关系达到极显著（$P<0.01$），*表示相关关系达到显著（$P<0.05$）。

Note: **shows a very significant positive correlation ($P<0.01$), *shows a significant positive correlation ($P<0.05$).

态Pb随老化时间变化不明显,综合来看,EDTA提取态Pb较适合研究Pb老化过程。

3.2 土壤理化性质对Pb在土壤中化学反应的影响

外源Pb在不同性质土壤中的化学反应不同,使得不同土壤中有效态Pb含量不同。土壤pH越低,H^+对Pb^{2+}的竞争吸附作用越大,可交换态Pb含量越高;pH升高,H^+的影响减小,而络合吸附和沉淀作用却随之加强[10],外源Pb容易形成Pb氢氧化物、硫化物、碳酸盐等沉淀[10],外源Pb一旦进入土壤,立即被固定,可交换态Pb含量迅速降低。同时,$CaCO_3$含量也影响土壤Pb吸附,研究表明[11]土壤吸附Pb过程中Pb^{2+}很可能取代碳酸钙的Ca^{2+}的位置,形成含Pb碳酸钙沉淀,而沉淀的结晶会进一步加速吸附金属离子沉降下来[12],从而影响土壤对Pb的吸附量和吸附强度[13]。黏粒含量可以改变土壤CEC而影响土壤Pb的吸附,黏粒含量越高,CEC相应增加,通过静电吸引而吸附的Pb离子也越多[14-15]。铁铝氧化物有巨大的表面积,对Pb有较强的吸附力,有研究推测Pb可能吸附在Fe氧化物上[31],Pb的溶解度与土壤Fe化学有着密切关系[32],因此Fe氧化物可能是影响Pb活性的重要因素,这也可能是EDTA提取态Pb老化速率与铁铝氧化物含量成正比的原因。除此之外,外源Pb在土壤中化学反应还受有机质影响,土壤腐殖质含有多种含氧功能团,王波等[33]研究发现多种腐植酸的红外谱图中在3500~3100、1720 cm^{-1}和1620、1226 cm^{-1}处的强吸收分别表明含有酚羟基、羧基和醇氧基,而这些官能团对Pb^{2+}的吸附很强,可达99%[16],极易与Pb^{2+}发生络合或螯合反应[16,34]。

黑土中有机质和CEC含量最高,推测正是黑土中强大的络合吸附作用使外源Pb一旦进入土壤,立即被吸附固定,而潮土中pH和碳酸钙含量最高,沉淀反应为主,且其逆反应解吸难以进行[35],所以黑土和潮土中可交换态Pb含量最低;红壤中pH低,黏粒含量高,静电吸附反应占主要地位,其中可交换态Pb远高于黑土和潮土,这一点与前人的研究结果相同[36-37]。

潮土中的高pH和沉淀反应,也许是潮土中EDTA提取态低的原因,因为EDTA提取剂偏酸性,在潮土中被部分中和,络合物的稳定性受到pH和沉淀的影响[38];利用EXAF技术探究污染土壤中Pb的化学形态,结果表明Pb吸附在针铁矿和胡敏酸上[39],而EDTA能将Pb从有机物中释放出来,这可能是黑土中EDTA提取态Pb含量最高的原因[40]。而HNO_3能溶解潮土中Pb的沉淀物,将一些非代换吸附态Pb也提取出来,因此潮土中硝酸提取态要高于EDTA提取态[41]。黑土中HNO_3提取态含量较低,可能与有机质包裹的Pb不易被酸溶解有关。有研究表明[42],酸性条件下富里酸发生解离后可以与重金属络合,其络合物与黏土颗粒有一定的结合能力,因此黏土对重金属的吸附能力增强。

3.3 不同土壤中Pb老化过程差异分析

外源Pb进入土壤就迅速被固定,活跃态Pb向稳定的有机结合态转变[43-44],经过沉淀和有机质包裹等快反应阶段后,进入微孔扩散的慢反应阶段[8]。Ma等[9]研究Cu老化过程发现,快反应过程在1 d内就可完成。黑土和潮土中$CaCl_2$提取态Pb在老化3~9 d时先升高,之后再随老化时间延长而降低。这一现象可能是由于扩散反应造成的Pb^{2+}减少,而使$Pb(OH)_2$、$PbCO_3$等沉淀发生逆反应,而发生沉淀的再溶解[9],使Pb^{2+}含量升高,蔡琼瑶等[23]的研究中也出现相同的现象。

相比于红壤和潮土,黑土中老化速率较慢,这可能由于有机质与Pb结合强于吸附态,不易随时间发生变化有关。潮土中$CaCl_2$提取态Pb老化速率显著高于红壤和黑土,有研究表明[13]pH升高能加速Pb稳定化速率,而$CaCO_3$含量是影响pH的重要因素[45]。红壤中低浓度下Pb老化速率高于高浓度,而潮土和黑土中高浓度下老化速率与低浓度相当或高于低浓度,Ma等[46]研究Zn的老化过程时也得出高添加浓度下老化速率高于低添加浓度,这可能由于在高添加浓度下,中性、碱性土壤中沉淀和有机质吸附作用增强[8],导致其老化速率增强。

4 结论

(1)外源Pb的提取率受提取剂种类和土壤性质的显著影响,0.05 $mol\cdot L^{-1}$ EDTA-2Na和0.43 $mol\cdot L^{-1}$ HNO_3提取率远高于0.01 $mol\cdot L^{-1}$ $CaCl_2$,其中红壤中0.01 $mol\cdot L^{-1}$ $CaCl_2$提取率远高于潮土和黑土,黑土中0.05 $mol\cdot L^{-1}$ EDTA-2Na提取率最高,0.43 $mol\cdot L^{-1}$ HNO_3提取率较高且随老化时间无显著变化,0.05 $mol\cdot L^{-1}$ EDTA-2Na较适合作为研究Pb老化过程中的提取剂。

(2)外源Pb在不同土壤中老化过程不同,红壤和潮土中$CaCl_2$和EDTA提取态Pb在老化30 d之前快速下降,之后缓慢降低,100~360 d后基本达到平衡,而黑土中老化相对缓慢。

(3)外源Pb在三种土壤中的老化过程符合一阶指数衰减方程。EDTA提取态Pb与pH、EC极显著负相关,与铁铝氧化物含量呈显著正相关。

参考文献：

[1] 张　辉, 马东升. 公路重金属污染的形态特征及其解吸、吸持能力探讨[J]. 环境化学, 1998, 17(6):564-568.
ZHANG Hui, MA Dong-sheng. Heavy metal pollution in road side and its adsorption-desorption characteristics[J]. *Environmental Chemistry*, 1998, 17(6):564-568.

[2] 辛术贞, 李花粉, 苏德纯. 我国灌溉污水中重金属含量特征及年代变化规律[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11):2271-2278.
XIN Shu-zhen, LI Hua-fen, SU De-chun. Concentration characteristics and historical changes of heavy metals in irrigation sewage in China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11):2271-2278.

[3] 黄锦孙. 土壤铜镍植物毒害的室内和田间实验差异研究[D]. 北京：中国农业科学院, 2012.
HUANG Jin-sun. Difference between laboratory and field tests for phytotoxicity of copper and nickel in soils[D]. Beijing:Chinese Academy of Agriculture Sciences, 2012.

[4] Tuin, B J W, Tels M. Distribution of six heavy metals in contaminated clay soils before and after extractive cleaning[J]. *Environmental Technology*, 1990, 11:935-948.

[5] Yarlagadda P S, Matsumoto M R, VanBenschoten, J E, et al. Characteristics of heavy metals in contaminatd soils[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1995, 121(4):276-286.

[6] 张　厦, 宋　静, 高　慧, 等. 贵州铅锌冶炼区农田土壤镉铅有效性评价与预测模型研究[J]. 土壤, 2017, 49(2):328-336.
ZHANG Sha, SONG Jing, GAO Hui, et al. Assessment and modeling of Cd and Pb availability in contaminated arable soils in mining area of Guizhou[J]. *Soils*, 2017, 49(2):328-336.

[7] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk form environmental pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(20):4259-4265.

[8] Ma Y B, Lombi E, Nolan A L, et al. Short-time natural attenuation of copper in soils:Effects of time, temperature, and soil charactristics[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(3):652-658.

[9] Ma Y B, Lombi E, Oliver I W, et al. Long-term aging of copper added to soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(20):6310-6317.

[10] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. 生态环境, 2015, 14(1):102-107.
YANG Jin-yan, YANG Xiao-e, HE Zhen-li, et al. Advanced in the studies of Pb absorption and desorption in soils[J]. *Ecology and Environment*, 2015, 14(1):102-107.

[11] 胡宁静, 黄　朋, 骆永明, 等. XAFS研究不同pH下土壤对于Pb的吸附[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(12):3425-3429.
HU Ning-jing, HUANG Peng, LUO Yong-ming, et al. X-Ray adsorption fine structure(XAFS) study of the effects of pH on Pb sorption by soil[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(12):3425-3429.

[12] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1998:276-303.
HE Zhen-li. Soil-chemical balances of pollution and beneficial elements[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1998: 276-303.

[13] Veeresh H, Tri Pathy S, Chaudhuri D, et al. Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils of India[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18:1723-1731.

[14] Chip A, Lena M. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(4):581-589.

[15] Basta N T, Tabatabai M A. Path-analysis of heavy metal adsorption by soil[J]. *Agronomy Journal*, 1993, 85(5):1054-1057.

[16] 王丹丽, 关子川, 王恩德. 腐殖质对重金属离子的吸附作用[J]. 黄金, 2003, 24(1):47-49.
WANG Dan-li, GUAN Zi-chuan, WANG En-de. Adsorption of heavy metal ions onto humus[J]. *Gold*, 2003, 24(1):47-49.

[17] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有效态Cd、Cu、Zn、Pb提取剂的选择[J]. 农业环境保护, 1994, 13(6):246-251.
HE Jian-qun, XU Jia-lin, YANG Ju-rong, et al. Study of the extractents for available Cd, Cu, Zn and Pb in soils[J]. *Agro-environmental Protection*, 1994, 13(6):246-251.

[18] Römken P F, Guo H Y, Chu T S, et al. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan:Chemical extraction and soild-solution partitioning[J]. *Soils Sediments*, 2009(9):216-228.

[19] 刘光崧, 蒋能慧, 张连第, 等. 土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京：中国标准出版社, 1996:5-43.
LIU Guang-song, JIANG Neng-hui, ZHANG Lian-di, et al. Soil physical and chemical analysis and description of soil profiles[M]. Beijing: Standard Press of China, 1996:5-43.

[20] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科技出版社, 1978:278-283.
Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Analysis of soil physico-chemical properties[M]. Shanghai:Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1978:278-283.

[21] 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, 1999:60-69.
LU Ru-kun. Soil argrochemistry analysis protocoes[M]. Beijing:China Agriculture Science Press, 1999:60-69.

[22] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法, HJ 766—2015[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2015.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Soild waste -determination of metals-inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), HJ 766—2015[S]. Beijing:China Environmental Science Press, 2015.

[23] 蔡琼瑶, 徐　俏, 周　振, 等. 外源铅在四种土壤中的老化特征及对土壤化学性质的影响[J]. 环境科学学报, 2019, 39(3):899-907.
CAI Qiong-yao, XU Qiao, ZHOU Zhen, et al. Aging process of Pb affects the chemical properties of four types of soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(3):899-907.

[24] Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, et al. Soil analysis proccedures using 0.01M calcium chloride as extraction reagent[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31(9/10):1299-1396.

[25] International Organization for Standardization. Soil quality-Extraction of trace elements using dilute nitric acid 17586—2016[S]. International Organization for Standardization(ISO), 2016.

[26] 蒋 宝. 土壤铜镍长期老化行为及有效态生态阈值[D]. 北京, 中国农业大学, 2017.
JIANG Bao. Long-term aging behavior of soil added nickel and copper and ecological thresholds based on extractable copper in soils[D]. Beijing:China Agricultural University, 2017.

[27] 闫 峰, 刘合满, 梁东丽, 等. 不同土壤对Cr吸附的动力学特征[J]. 农业工程学报, 2008, 24(6):21-25.
YAN Feng, LIU He-man, LIANG Dong-li, et al. Kinetic characteristics of hexavalent chromium apparent adsorption on different soils[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2008, 24(6):21-25.

[28] 周建民, 党 志, 陈能场, 等. 螯合剂诱导下污染土壤溶液中TOC和重金属动态变化及其相关性[J]. 环境化学, 2007, 26(5):602-605.
ZHOU Jian-min, DANG Zhi, CHEN Neng-chang, et al. TOC and heavy metals dynamic in contaminated soil solution and their correlations with the addition of chelating agents[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(5):602-605.

[29] Chopin E I B, Alloway B J. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2007, 182:245-261.

[30] 韩彦山, 卢新卫, 武 星. 无机酸对金尾矿中多种重金属的去除效果研究[J]. 山东农业科学, 2015(10):54-59.
HAN Yan-shan, LU Xin-wei, WU Xing. Removal effect of inorganic acid on multiple heavy metals from gold tailings[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2015(10):54-59.

[31] Mortimer R J G, Rae J E. Metal speciation(Cu, Zn, Pb, Cd) and organic matter in oxic to suboxic salt marsh sediments, Severn Estuary, Southwest Britian[J]. *Marine Pollutionl Buletin*, 2000(40):377-386.

[32] Dong Y, Ma L Q, Rhue R D. Relation of enhanced Pb solubility to Fe partioning in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110(3):515-522.

[33]王 波, 刘德军, 姚 军, 等. 泥炭土中腐植酸的提纯和表征研究[J]. 辐射防护, 2009, 29(3):172-179.
WANG Bo, LIU De-jun, YAO Jun, et al. Isolation and characterization of humic acids from peat soil[J]. *Radiation Protection*, 2009, 29(3):172-179.

[34] 李 军, 张玉龙, 陈维新. 有机质对土壤铅吸附特性的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 1992, Z09:38-42.
LI Jun, ZHANG Yu-long, CHEN Wei-xin. The effect of organic matter on the lead-adsorption property of soil[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 1992, Z09:38-42.

[35] 张 淼, 李亚青, 王敏新. 黄土体对重金属(Cd、Pb、Zn、Cu)吸附试验研究[J]. 西北水资源与水工程, 1996, 7(2):35-40.
ZHANG Miao, LI Ya-qing, WANG Min-xin. Adsorption behavior of heavy metals(Cd, Pb, Zn, Cu) in yellow soils[J]. *Water Resources & Water Engineering*, 1996, 7(2):35-40.

[36] Sipos R, Nemeth T, Kis V K, et al. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(4):461-469.

[37] Ming H, He W X, Lamb D T, et al. Bioavalability of lead in contaminated soil depends on the nature of bioreceptor[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 78: 344-350.

[38] 赵玉萍. 土壤化学[M]. 北京:北京农业大学出版社, 1991:206-215.
ZHAO Yu-ping. Soil chemistry[M]. Beijing:Beijing Agricultural University Press, 1991:206-215.

[39] Landrot G, Khaokaew S. Lead speciation and association with organic matter in various particle-size fractions of contaminated soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018. 52(12):6780-6788.

[40] Payá-pérez A, Sala J, Mousty F. Comparison of ICP-AES and ICP-MS for the analysis of trace elements in soil extracts[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1/2/3/4):223-230.

[41] 陈飞霞, 魏世强. 土壤中有效态重金属的化学试剂提取研究进展[J]. 干旱环境监测, 2006, 20(3):153-157.
CHEN Fei-xia, WEI Shi-qiang. Study of chemical extraction of heavy metal in soil[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2006, 20(3):153-157.

[42] 白庆中, 宋燕光. 有机物对重金属在黏土中吸附行为的影响[J]. 环境科学, 2000, 21(5):64-67.
BAI Qing-zhong, SONG Yan-guang. Effect of organic acids on heavy metal migration in clay[J]. *Environmental Science*, 2000, 21(5):64-67.

[43] 梁 爽. 老化过程对土壤砷、铅的形态及可利用性的影响研究[D]. 南京:南京大学, 2014.
LIANG Shuang. Effect of aging on arsenic and lead fractionation and availability in soils[D]. Nanjing:Nanjing University, 2014.

[44] 贺 婧. 不同碳酸钙含量石灰性土壤随外源污染物的吸附解吸[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2012.
HE Jing. The adsorption and desorption of several calcareous soils with different content calcium carbonate on exogenous pollutants[D]. Shenyang:Shenyang Agriculture University, 2012.

[45] 朱礼学. 土壤pH值及$CaCO_3$在多目标地球化学调查中的研究意义[J]. 四川地质学报, 2001, 21(4):226-228.
ZHU Li-xue. Significance of pH value and $CaCO_3$ of soil to multipurpose geochemical survey[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2001, 21(4):226-228.

[46] Ma Y B, Uren N C. Effect of aging on the availability of zinc added to a calcareous clay soil[J]. *Nutr Cycl Agroecosyst*, 2006, 76:11-18.