

刘针铃,李取生,李慧,等. 氧化还原电位交替变化-淋洗去除滩涂中重金属[J]. 环境科学与技术,2014,37(3):194-199. Liu Zhenling, LiQusheng, LiHui, et al. A temation of oxidation reduction potential removed heavy metals from reclaimed farmland by leaching [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37 (3): 194-199.

氧化还原电位交替变化-淋洗去除滩涂中重金属

刘针铃, 李取生*, 李慧, 李贤, 罗进群

(暨南大学环境工程系/水土环境毒害性污染物防治与生物修复广东省高校重点实验室,广东 广州 510632)

摘要:利用水槽模拟户外农田实验,通过调控土壤淹水时间来控制土壤的氧化还原电位。研究土壤氧化还原电位的变化,然后通过淋洗对去除土壤中 Cd、Cr、Pb、Cu、Zn 等重金属的影响。实验设有 2 个处理,每个处理有 2 个阶段,所要达到的目标氧化还原电位是处理 1: -50 mV、-100 mV, 处理 2: -100 mV、-200 mV。结果表明,在不同的氧化还原电位下,经过淋洗土壤中的重金属的去除率不一样,以 Cd、Cr 的去除效果最佳,处理 1 淋洗去除率达到 34.94%、19.56%; 处理 2 达到 56.49%、39.17%, 整体上处理 2 的去除效果比处理 1 好,说明随着土壤氧化还原电位的降低,淋洗去除土壤重金属效果呈递增趋势。

关键词:浸泡淋洗; 重金属; 氧化还原电位; 滩涂土壤

中图分类号:X53 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2014.03.037 文章编号:1003-6504(2014)03-0194-06

Alternation of Oxidation Reduction Potential-Removed Heavy Metals from Reclaimed Farmland by Leaching

LIU Zhenling, LI Qusheng*, LI Hui, LI Xian, LUO Jinqun

(Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Higher Education of Guangdong Province, Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: In order to study the changes of soil redox potential, the flume to simulation outdoor farmland experiment was done. First, to control the redox potential of the soil through regulating the time of soaking soil, then to remove heavy metals such as Cd, Cr, Pb, Cu, Zn through leaching soil. The experiment consists primarily of two treatments, with each consisting of two phases. The assignment of the first treatment is to keep soil redox potential as -50 mV and -100 mV while that of the second as -100 mV and -200 mV. Results showed that after leaching soil, the removal rate of Cd, Cr worked best, with removal rate of heavy metals of the first treatment as 34.94%, 19.56% while that of another as 56.49%, 39.17%. It was found that with the soil redox potential decreased, removal rate of heavy metals was increased.

Key words: immersion and leaching; heavy metal; redox potential; mudflat soil

滩涂围垦是沿海地区扩充耕地面积的主要途径之一,例如珠江三角洲地区自 1981 年来共围垦滩涂农田 4.1 万 hm²,而大量滩涂已经受到重金属严重污染,导致由其围垦而来的农田土壤重金属风险较高^[1-2]。现今关于去除土壤中重金属的方法主要分为物理修复、化学修复及生物修复。重金属从其它环境介质进入土壤后,通过溶解、沉淀、络合、凝聚、吸附等各种反应形成不同的化学形态,并且表现出不同的活性^[3],在一般情况下土壤中重金属的环境行为主要是以吸附作用为主,但是当环境条件发生变化的时候,重金属的溶

解度以及它的有效性等都会发生变化^[4-5]。影响重金属形态的环境因素有很多,如重金属自身特性和含量、土质成分、土壤 pH、氧化还原电位、温度和湿度等^[6],其中,氧化还原电位是表征土壤环境条件的重要因素之一,土壤氧化还原电位是指土壤中的氧化态物质和还原态物质在氧化还原电极(常为铂电极)上达到平衡时的电极电位,是反映土壤氧化还原状况的重要指标,表示符号为“Eh”。氧化还原作用能够较大的影响某些重金属元素的溶解度^[7-8],从而可以通过淋洗将转变为可溶态的重金属去除。本实验通过干湿交替,模

《环境科学与技术》编辑部: (网址) <http://fjks.china-journal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) h.jkxy@126.com

收稿日期: 2013-09-16; 修回 2013-12-06

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAC07B05)

作者简介: 刘针铃(1990-),女,硕士研究生,主要研究方向为环境修复技术与应用,(电子信箱) luyazai@126.com; * 通讯作者,(电子信箱) liqussheng@21cn.com。

拟重金属污染的滩涂围垦农田的原位修复,利用人工海水通过浸泡和曝晒土壤改变它的氧化还原电位,从而改变土壤中重金属的形态,使不能溶解的或者难溶解的重金属形态转变成容易溶解或者可以溶解的重金属形态,从而达到去除滩涂围垦农田中的重金属。

1 材料与方法

1.1 供试土壤与实验装置

供试土壤采自于广州市郊农田。土壤样品取回后去除碎石并充分搅匀,然后装入高30 cm,宽1 m,长2 m,底部留有5 cm漏水层的水槽,土层厚度为10 cm,浸泡水深大约15 cm,水槽共2个。利用Mocledon人工海水配方配置海水,各组分含量如表1,经此配出的海水盐度大约是33.4‰,氯度19‰。

表1 Mocledon人工海水配方

Table 1 Formulae of artificial seawater of Mocledon (g/L)

	化学式	含量
氯化钠	NaCl	26.726
氯化镁	MgCl ₂	2.26
硫酸镁	MgSO ₄	3.248
氯化钙	CaCl ₂	1.153
碳酸氢钠	NaHCO ₃	0.198
氯化钾	KCl	0.721
溴化钠	NaBr	0.058
硼酸	H ₃ BO ₃	0.058
硅酸钠	Na ₂ SiO ₃	0.0024
硅酸钠	Na ₂ Si ₄ O ₉	0.0015
磷酸	H ₃ PO ₄	0.002
六氯化二铝	Al ₂ Cl ₆	0.013
氨	NH ₃	0.002
硝酸锂	LiNO ₃	0.0013

1.2 实验设计

实验设计利用2个水槽,将供试土壤均匀的填进水槽中,每个水槽是一个处理,分为处理1和处理2,每个处理通过浸泡时间的不同来控制其氧化还原电位的变化。处理1第一阶段用海水浸泡使其氧化还原电位达到目标电位后排水,对其进行为期5 d的淋洗,淋洗液为海水,取样T1,然后晾晒10 d使其氧化还原电位升高,取样T2,然后对其进行为期5 d淋洗,淋洗液为海水,取样T3,第二阶段将上述处理重复一次取样编号分别为T4、T5、T6;处理2第一阶段用海水浸泡使其氧化还原电位达到目标电位后排水,对其进行为期5 d的淋洗,淋洗液为海水,取样S1,然后晾晒30 d使其氧化还原电位升高,取样S2,然后对其进行为期10 d的淋洗,淋洗液为海水,取样S3,第二阶段处理重复一次取样编号分别为S4、S5、S6。每次测量所得氧化还原电位如图1所示;每次取样取3个平行,

取得的样品经过自然风干后,碾磨过0.125 mm的尼龙筛,测定土壤重金属含量及其形态。处理1总共耗费的浸泡淋洗时间为85 d,处理2总共耗费的浸泡淋洗时间为175 d。

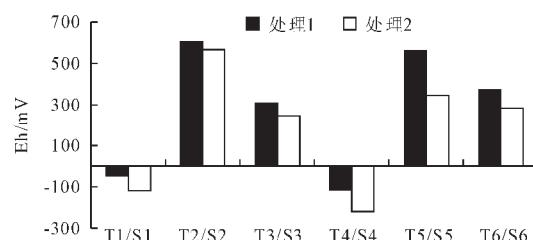


图1 浸泡淋洗过程中土壤氧化还原电位
Fig.1 Redox potential of the soil after immersion and leaching

1.3 土壤重金属及氧化还原电位的测定

土壤重金属全量分析是将上诉过筛的土壤用美国CEN公司出产的微波消解装置仪消解,消解液为HCl+HNO₃+HF,重金属形态的分析是利用Tessier连续提取法^[9],重金属元素的含量用火焰原子吸收分光光度计以及石墨炉原子吸收分光光度剂测定,日本岛津AA-7000,重金属全量的测定选用GSS-1系列的标准土样做质量控制;土壤氧化还原电位仪用FJA-05 ORP氧化还原电位仪测定。

2 结果与讨论

2.1 浸泡淋洗过程中土壤重金属的去除效果

不同Eh下土壤中重金属Cd、Cr、Pb、Cu、Zn含量变化列于表2。可知,经过处理后重金属Cd、Cr、Pb、Cu、Zn的去除率分别是35.07%、34.14%、14.87%、10.14%、2.87%,处理2 Cd、Cr、Pb、Cu、Zn的去除率分别是56.6%、39.16%、20.7%、15.29%、2.66%。由此可知通过浸泡淋洗改变土壤氧化还原电位去除土壤重金属的方法是可行的,从而促进滩涂土壤的开发利用。

由表2还可以看出处理1的去除率总体小于处理2的去除率,即随着氧化还原电位的降低,土壤中重金属离子由土壤迁移到土壤溶液中,而随着淋洗液被洗出土壤。Tessier等^[10]将土壤中的重金属形态分为可交换态、碳酸盐结合态、可还原态、可氧化态和残渣态。其中可交换态和碳酸盐结合态对环境变化敏感,易于迁移转化,还原态的重金属在氧化还原电位较低即还原环境下易被溶解释放,而可还原态的重金属在氧化还原电位较高即氧化环境下易被分解释放,残渣态属于不溶态重金属^[10]。处理2在浸泡过程时,所要求的目标电位都比处理1同阶段的低,所以处理2的可氧化态和可还原态的重金属分解的量更多,故处理2重金属去除率较高。

表 2 不同 Eh 下土壤中重金属 Cd、Cr、Pb、Cu、Zn 含量变化
Table 2 The change of the content of Cd, Cr, Pb, Cu, Zn in the soil in different redox potentials of soil

元素	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn	(mg/kg)
处理 1	处理前 2.88±0.25 a	133.44±1.76 a	34.45±1.70 a	63.91±1.84 a	461.73±1.18 a	
	T1 2.51±0.47 ab	131.44±7.78 ab	31.93±2.51 ab	61.61±0.93 ab	459.78±1.31 a	
	T2 2.42±0.23 b	127.74±8.48 abc	30.35±0.74 ab	61.57±0.33 ab	460.35±8.35 a	
	T3 2.38±0.12 c	123.11±4.38 bcd	29.93±0.39 ab	59.22±5.24 bc	457.91±4.64 b	
	T4 2.02±0.09 cd	120.31±8.00 bcd	26.66±1.92 bc	57.83±1.28 bc	454.51±4.06 b	
	T5 2.09±0.21 cd	118.42±1.04 cd	23.40±2.34 c	57.58±1.03 bc	452.01±9.30 b	
处理 2	T6 1.87±0.09 d	113.60±2.52d	22.69±1.95 c	57.43±2.64 c	448.50±5.99 c	
	处理前 2.88±0.25 a	133.44±1.76 a	34.45±1.70 a	63.91±1.84 a	461.73±1.18 a	
	S1 2.03±0.09 b	121.76±5.37 ab	27.04±2.59 b	59.40±1.70 b	455.39±4.86 a	
	S2 1.98±0.13 b	117.5±3.65 b	25.96±1.46 bc	58.31±1.57 b	458.00±5.28 a	
	S3 1.83±0.16 b	115.50±5.37 c	24.46±0.93 bd	57.06±1.16 bc	455.48±5.55 a	
	S4 1.40±0.05 c	110.96±2.33 d	22.56±0.41 cd	54.60±1.15 c	450.53±9.46 a	
处理 2	S5 1.40±0.30 c	109.71±4.05 d	21.91±4.17 bd	54.44±0.63 c	449.07±8.54 a	
	S6 1.25±0.02 c	105.80±6.71 d	20.96±1.58 d	54.14±3.56 c	449.45±9.83 a	

注: 平均值+标准值; 不同处理的同一列字母 a~d 表示显著差异 ($p<0.05$) , 比较在同种元素中进行。

2.2 氧化还原电位交替变化过程中土壤各种重金属形态的变化

不同处理下, 土壤中的各种重金属形态的变化列于表 3 和表 4, 可以看出重金属 Cd、Cr、Pb 可交换态、碳酸盐结合态、可还原态、可还原态在氧化还原电位交替变化的时候都有显著地变化。

可交换态重金属离子含量, 浸泡淋洗后比浸泡淋洗前, Cd、Cr、Pb、Zn 的含量变化比较显著, 处理 1 第一阶段这 4 种重金属的去除率是 16.67%、77.65%、27.27%、58.01%, 处理 1 第二阶段相对于第一阶段的去除率, 即以处理 1 第一阶段的 T3 为空白, 为 36.67%、13.16%、6.25%、68.6%; 处理 2 第一阶段这 4 种重金属的去除率为 30.56%、57.65%、27.27%、44.19%, 处理 2 第二阶段相对于第一阶段的去除率为 32%、72.22%、0、86.26%。碳酸盐结合态的重金属离子含量, 浸泡淋洗后比浸泡淋洗前, 5 种重金属离子都有降低, 以 Cd、Cr 变化最为显著, 处理 1 第一阶段二者的去除率是 53.33%、14.84%, 处理 1 第二阶段相对于第一阶段的去除率为 42.86%、38.07%; 处理 2 第一阶段的去除率为 96.67%、89.45%, 处理 2 第二阶段相对于第一阶段的去除率为 0、66.67%。

总体上看, 5 种重金属的可交换态和碳酸盐结合态处理 2 的去处效果显著地大于处理 1 的处理效果, 但是在同一处理不同阶段的去除率并不随着氧化还原电位的变化而相应改变。可交换态重金属是指被土壤胶体表面非专性吸附且能被中性盐取代的, 同时也易被植物根部吸收的部分^[11]。研究表明, 交换态的重金属与土壤的结合较弱, 最容易被释放而进入土壤溶液中, 可移动性很大^[12], 随着淋洗时间的增加, 土壤中

重金属的可交换态减少的越多^[13]。碳酸盐结合态重金属是指土壤中于碳酸盐矿物形成共沉淀物的那部分重金属^[14], 碳酸盐结合态的重金属对环境的 pH 变化特别敏感, 当 pH 降低使它容易被重新释放而进入土壤溶液中^[15]。在还原条件下, 厌氧微生物将土壤中的一些有机物分解, 产生了一些酸类物质, 如乙酸、甲酸等低分子有机酸, 这些低分子有机酸呈弱酸性, 促使了碳酸盐的溶解和碳酸盐结合态重金属离子的释放。

可还原态重金属离子含量, 浸泡淋洗后比之浸泡淋洗前, Cd、Cr、Pb、Cu、Zn 5 种重金属都显著降低, 处理 1 第一阶段 5 种重金属的去除率为 6.04%、21.3%、11.68%、9.01%、21.05%, 处理 1 第二阶段相对于第一阶段的去除率为 36.28%、27.83%、18.89%、32.99%、19.12%。处理 2 第一阶段 5 种重金属去除率为 25.29%、36.10%、25.50%、33.12%、23.68%, 处理 2 第二阶段相对于第一阶段的去除率为 43.45%、41.81%、33.13%、21.52%、26.72%, 可以看出, 处理 1 整体的去除率是低于处理 2 的, 而且在同一个处理的不同阶段除处理 2 的 Cr 外, 所有的重金属都呈第二阶段去除率普遍大于第一阶段的去除率, 也就是说氧化还原电位越低, 越有利于去除土壤中的还原态的重金属。土壤中主要的重金属氧化还原体系有铁体系和锰体系, 铁、锰元素在土壤中都是大量存在的, 一般在氧化条件下, 土壤中的铁主要以三价难溶物质存在, 而锰主要是以四价和三价的锰氧化物存在, 而在还原条件下, 土壤中的三价铁被还原成二价亚铁, 三价和四价的锰氧化物被还原成二价锰, 二价亚铁和二价锰都更易进入土壤溶液中, 从而被铁锰氧化物吸附的重金属离子被释放, 经过淋洗而被去除^[16]。当土壤淹水时, 氧

表 3 处理 1 土壤中各种重金属形态变化
Table 3 Changes of the heavy metal fraction in the soil after treatment I

元素	(mg/kg)				
	可交换态	碳酸盐结合态	可还原态	可氧化态	残留态
Cd	处理前	0.36±0.03 a	0.30±0.10 a	0.613±0.05 a	0.24±0.03 a
	T1	0.35±0.02 ab	0.16±0.18 ab	0.592±0.04 a	0.22±0.02 a
	T3	0.30±0.02 ab	0.14±0.04 bc	0.576±0.01 a	0.16±0.02 b
	T4	0.28±0.09 b	0.12±0.04 c	0.368±0.04 b	0.15±0.00 b
	T6	0.19±0.01 c	0.08±0.03 bc	0.367±0.01 b	0.13±0.03 b
	处理前	0.170±0.12 a	0.256±0.1 a	8.31±0.76 a	16.66±0.66 a
Cr	T1	0.097±0.03 b	0.226±0.01 a	6.61±0.45 b	6.48±0.37 a
	T3	0.038±0.00 b	0.218±0.01 a	6.54±0.15 b	6.23±0.34 a
	T4	0.038±0.01 b	0.153±0.01 b	5.03±0.42 c	5.88±0.57 a
	T6	0.033±0.01 b	0.135±0.02 b	4.72±0.14 c	5.30±0.16 b
	处理前	0.22±0.03 a	3.01±0.01 a	13.61±1.58 a	101.76±4.90 a
	T1	0.21±0.03 ab	2.89±0.09 ab	12.76±0.60 ab	11.51±0.15 a
Pb	T3	0.16±0.02 ab	2.71±0.06 b	12.02±3.43 b	10.31±1.96 a
	T4	0.15±0.04 b	2.64±0.05 b	10.18±0.08 b	10.39±0.74 a
	T6	0.15±0.06 b	2.53±0.3 b	9.75±2.01 b	9.02±1.65 a
	处理前	0.35±0.03 a	0.87±0.11 a	9.66±0.55 a	24.20±1.09 a
	T1	0.33±0.15 a	0.85±0.10 a	9.12±0.44 a	26.62±0.91 b
	T3	0.34±0.04 a	0.80±0.11 a	8.79±0.93 a	26.53±0.92 b
Cu	T4	0.32±0.03 a	0.79±0.04 a	6.16±0.58 b	26.62±2.38 b
	T6	0.30±0.08 a	0.78±0.07 a	5.89±0.43 b	25.17±0.82 b
	处理前	12.29±3.38 a	10.60±1.33 a	1.52±1.13 a	34.72±1.80 a
	T1	6.98±0.87 b	9.97±2.05 ab	1.36±1.00 a	33.14±3.07 a
	T3	5.16±0.23 bc	9.46±0.87 b	1.20±0.17 a	31.54±1.39 b
	T4	2.18±1.28 c	6.12±2.53 bc	1.14±0.53 a	31.95±2.56 b
Zn	T6	1.62±0.06 c	6.28±0.24 c	0.97±0.16 a	31.28±1.86 a
	处理前				384.60±1.90 a

注: 平均值+标准值; 不同处理的同一列字母 a~d 表示显著差异 ($p<0.05$), 比较在同种元素同种形态中进行。

化还原电位会降低, 当 Eh 值降至 -100 mV 时, 土壤中的二价铁离子含量已经超过三价铁离子, 当 Eh 值再降低, 低至小于 -200 mV 时, 会产生大量的硫化氢, 二价铁离子会生成硫化亚铁沉淀, 其迁移能力将降低^[17]; 可氧化态重金属离子含量, 由表 3 和表 4 可以看出, 除 Zn 和 Pb 没有显著变化外, Cd、Cr、Cu 都变化显著, Pb 虽然变化不显著, 但是去除率比较高, 重金属 Cd、Cr、Pb、Cu 的去除率如下: 处理 1 的去除率是 45.83%、19.94%、23.82%、13.45%, 处理 2 的去除率是 41.67%、47.46%、28.80%、18.57%。整体上看, 可还原态的重金属去除率都不高。可氧化态重金属主要包括有机结合态和硫化物结合态, 有机结合态是指土壤中各种有机物如动植物残体、腐殖质及矿物颗粒的包裹层等和土壤中的重金属螯合而成^[18], 硫化物结合态只有在 Eh 值很低的情况下才会产生, 当土壤处于氧化态时, 土壤中的硫化物会迅速氧化成溶解度较高的硫酸盐和硫酸盐矿物^[19], 由表 3 和表 4 看出, 可氧化态重金属在处理 1 第一阶段都没有显著变化, 到第二阶段开始

有显著降低, 处理 2 都有显著降低, 说明在提高氧化还原电位时, 被硫化物结合的重金属由于硫化物被氧化成溶解度高的物质而被释放, 从而经过淋洗被去除; 在土壤淹水通气不良的情况下, 即土壤的还原性加强, 土壤中的有机物质分解变缓而且不彻底, 只有当土壤的 Eh 值大于 700 mV 时, 土壤处于完全的氧化状态, 有机物迅速分解^[17-18]。残渣态的各种重金属含量在浸泡淋洗前后变化都不大, 主要是因为其来源于天然矿物, 它是自然的地质风化的结果, 一般情况下存在于硅酸盐、原生矿物和次生矿物等土壤中。

3 结论

(1) 在土壤淹水条件下, 土壤的氧化还原电位逐渐降低, 淋洗去除土壤中重金属的效果逐渐升高, 说明通过改变土壤的氧化还原电位去除土壤中的重金属是可行的, 其中以 Cd 的去除最为显著, 去除率达到了 56.49%。

(2) 在土壤淹水条件下, 土壤的氧化还原电位逐

表4 处理2土壤中各种重金属形态变化
Table 4 Changes of the heavy metal fraction in the soil after treatment II

元素	(mg/kg)				
	可交换态	碳酸盐结合态	可还原态	可氧化态	残留态
Cd	处理前	0.36±0.03 a	0.30±0.10 a	0.613±0.05 a	0.24±0.03 a
	S1	0.30±0.09 b	0.10±0.07 b	0.379±0.08 ab	0.26±0.02 b
	S3	0.25±0.04 b	0.01±0.01 b	0.458±0.02 b	0.15±0.05 b
	S4	0.19±0.02 b	0.01±0.06 b	0.312±0.04 c	0.15±0.03 b
	S6	0.17±0.03 b	0.01±0.00 b	0.259±0.13 c	0.14±0.01 b
	处理前	0.170±0.12 a	0.256±0.1 a	8.31±0.76 a	6.62±0.27 a
Cr	S1	0.094±0.09 b	0.088±0.01 b	5.57±0.59 b	5.10±0.19 b
	S3	0.072±0.02 b	0.027±0.01 b	5.31±0.79 b	4.03±0.18 c
	S4	0.025±0.05 c	0.014±0.01 b	3.79±0.39 c	3.86±0.09 c
	S6	0.020±0.02 c	0.009±0.00 b	3.09±0.80 c	3.45±0.24 c
	处理前	0.22±0.03 a	3.01±0.01 a	13.61±1.58 a	11.84±1.87 a
	S1	0.17±0.01 b	2.65±0.01 b	10.99±0.22 b	10.83±0.79 ab
Pb	S3	0.16±0.05 b	2.38±0.09 c	10.14±0.36 b	9.51±0.41 bc
	S4	0.16±0.00 b	2.20±0.13 cd	7.62±0.46 c	9.16±0.46 bc
	S6	0.16±0.04 b	2.02±0.28 d	6.97±0.93 c	8.43±0.43 c
	处理前	0.47±0.03 a	0.87±0.11 a	9.66±0.55 a	29.08±1.19 a
	S1	0.41±0.05 b	0.86±0.07 a	6.81±0.55 b	29.98±2.38 a
	S3	0.38±0.09 c	0.80±0.13 a	6.46±0.17 bc	24.45±1.08 b
Cu	S4	0.35±0.01 c	0.88±0.04 a	5.38±0.52 cd	24.92±0.42 b
	S6	0.33±0.06 c	0.79±0.10 a	5.07±1.04 d	23.68±1.22 b
	处理前	13.29±2.54 a	10.60±1.33 a	1.52±1.13 a	34.72±1.80 a
	S1	12.52±2.84 ab	7.69±2.68 ab	1.33±0.14 a	34.09±1.82 ab
	S3	7.35±0.32 bc	7.63±0.48 bc	1.16±0.09 a	32.35±1.87 ab
	S4	2.45±0.38 cd	7.48±1.55 ac	1.33±0.91 a	34.50±1.38 ab
Zn	S6	1.01±0.19 d	7.19±0.65 ac	0.85±0.24 b	31.99±1.33 b
	处理前				381.08±2.87 a

注: 平均值±标准值; 不同处理的同一列字母 a~d 表示显著差异($p<0.05$), 比较在同种元素同种形态中进行。

渐降低, 经过淋洗后, 土壤中重金属的可交换态和碳酸盐结合态的淋洗去除率, 并没有随着氧化还原电位的降低而升高, 说明可交换态和碳酸盐结合态受土壤氧化还原电位影响不大; 而重金属的可还原态随着氧化还原电位的逐渐降低, 淋洗去除率也逐渐升高, 说明可还原态的重金属受土壤氧化还原电位的影响比较大。

[参考文献]

- [1] 崔伟中. 珠江河口滩涂湿地的问题及其保护研究[J]. 湿地科学, 2004, 2(1): 26~30.
Cui Weizhong. The problem of tidal flats in the Pearl River estuary wetland and the research of its protection[J]. Wetland Science, 2004, 2(1): 26~30. (in Chinese)
- [2] 刘岳峰, 韩慕康, 邬伦, 等. 珠江三角洲口门地区近期演变与围垦远景分析[J]. 地理学报, 1998, 53(6): 492~500.
Liu Yuefeng, Han Mukang, Wu Lun, et al. The future evolution and analysis on reclamation at the entrance of the Pearl River Delta[J]. Acta Geographica Sinica, 1998, 53(6): 492~

500. (in Chinese)

- [3] 魏树和, 周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. 生态学杂志, 2004, 23(1): 65~72.
Wei Shuhe, Zhou Qixing. Research on the basic principle of phytoremediation at heavy metal contaminated soil and reinforcement measures[J]. Chinese Journal of Ecology, 2004, 23(1): 65~72. (in Chinese)
- [4] 胡宁静, 骆永明, 宋静. 长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及其与有机质、pH 和温度的关系[J]. 土壤学报, 2007, 44(3): 437~443.
Hu Ningjing, Luo Yongming, Song Jing. Influence of soil organic matter, pH and temperature on Cd sorption by soils from Yangtze River Delta[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(3): 437~443. (in Chinese)
- [5] 梁晶, 徐仁扣, 蒋新, 等. 不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu(II)、Pb(II)、Cd(II) 吸附与解吸的比较研究[J]. 土壤, 2007, 39(6): 992~995.
Liang Jing, Xu Renkou, Jiang Xin, et al. Adsorption and desorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in two variable charge soils in different pH[J]. Soils, 2007, 39(6): 992~995. (in Chi-

- nese)
- [6] 任理想. 土壤重金属形态与溶解性有机物的环境行为[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(7): 69–73.
Ren Lixiang. Research on the environmental behavior of soil heavy metal forms and the dissolving organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(7): 69–73. (in Chinese)
- [7] 李其林, 魏朝富, 王定勇, 等. 重金属在土壤载体中的行为和环境响应[J]. 土壤学报, 2008, 39(2): 441–447.
Li Qilin, Wei Chaofu, Wang Dingyong, et al. The environmental response and behavior of heavy metal in soil [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2008, 39(2): 441–447. (in Chinese)
- [8] Davranche M, Bollinger J C. Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: effect of reduction conditions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 227: 531–539.
- [9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51: 844–851.
- [10] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499–1502.
Han Chunmei, Wang Linshan, Gong Zongqiang, et al. Study on the speciation analysis of soil heavy metals and its environmental significance[J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24(12): 1499–1502. (in Chinese)
- [11] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2005.
Chen Huaiman. Environmental Edaphology[M]. 2nd Edition. Beijing: Science Press, 2005. (in Chinese)
- [12] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J]. 土壤学报, 2003, 40(6): 921–929.
Wu Xinmin, Pan Genxing. Analysis of correlation between
- effects of soil heavy metal pollution in cities[J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6): 921–929. (in Chinese)
- [13] 刘亚男, 李取生, 杜烨峰, 等. 滩涂土壤淋洗过程中盐分变化及其对重金属的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 2087–2091.
Liu Ya'nan, Li Qusheng, Du Yefeng, et al. Beach soil leaching and its effect on heavy metal salt in the process of change [J]. Environmental Science, 2011, 32(7): 2087–2091. (in Chinese)
- [14] 魏俊峰, 大清, 金莲, 等. 广州城市水体沉积物中重金属形态分布研究[J]. 土壤与环境, 1999, 2(1): 10–14.
Wei Junfeng, Da Qing, Jin Lian, et al. Research on the city water formation distribution of heavy metals in sediment in Guangzhou[J]. Soil and Environmental Science, 1999, 2(1): 10–14. (in Chinese)
- [15] Singh A K, Benerjee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River—Atributary of the lower Ganga, India[J]. Environ Geol, 1999, 39(1): 91–98.
- [16] 李法虎. 土壤物理化学[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Li Fahu. Physicochemistry of Soil [M]. 1st Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. (in Chinese)
- [17] 戴树桂. 环境化学 [M]. 第一版. 北京: 高等教育出版社, 1996.
Dai Shugui. Environmental Chemistry [M]. 1st Edition. Beijing: Higher Education Press, 1996. (in Chinese)
- [18] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 154–155.
Li Yuqing, Chen Ling, Qiu Yanling, et al. The analysis of soil heavy metal elements of Shanghai Chemical Industry Park[J]. Ecology and Environmental Science, 2004, 13(2): 154–155. (in Chinese)

(上接第 139 页)

- procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844–851.
- [14] 邱敏娟, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 泉州湾洛阳江河口潮滩表层沉积物中重金属赋存形态分析 [J]. 环境化学, 2013, 32(2): 212–218.
Qiu Minxian, Hu Gongren, Yu Ruilian, et al. Speciation of heavy metals in the tidal-flat surface sediment from Luoyang River Estuary of Quanzhou Bay[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(2): 212–218. (in Chinese)
- [15] 金相灿, 徐南妮, 张雨田. 沉积物污染化学 [M]. 北京: 中国

环境科学出版社, 1992.

- Jin Xiangcan, Xu Nanni, Zhang Yutian. Chemical Sediment Pollution[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992. (in Chinese)
- [16] 刘红磊, 尹澄清, 唐运平. 太湖梅梁湾岸边带底泥中重金属的形态与分布[J]. 中国环境科学, 2010, 30(3): 389–394.
Liu Honglei, Yin Chengqing, Tang Yunping. Distribution and speciation of heavy metals in sediments at a littoral zone of Meiliang Bay of Taihu Lake[J]. China Environmental Science, 2010, 30(3): 389–394. (in Chinese)