

杭州市居民区土壤重金属的化学特性 及其与酸缓冲性的关系*

章明奎 符娟林 黄昌勇

(浙江大学环境与资源学院资源科学系, 杭州 310029)

摘要 杭州市居民区土壤中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn 和 Mo 均有不同程度的积累;除 Cr、Mo 外,居民区重金属的积累一般低于该市商业区。居民区土壤中 Cd、Co、Cr 和 Ni 主要以稳定的残余态为主;而 Cu、Pb、Zn 和 Mn 则以可提取态为主。在正常条件下,居民区土壤具有较高的重金属吸持能力,被吸持的重金属较为稳定,绝大部分不易被中性盐所交换。但随着 pH 的下降,土壤对重金属的吸持能力明显降低,而重金属的释放潜力明显增加。杭州市居民区土壤的酸缓冲性有较大的变化,主要受土壤 CaCO₃ 含量的影响,缓冲性高的土壤,重金属可溶性较低。居民区土壤由于受建筑物物质中 CaCO₃ 的影响,具较高的酸缓冲性,增加了土壤重金属的稳定性。

关键词 居民区土壤;重金属;吸附;酸缓冲性;释放

中图分类号 S153 **文献标识码** A

城市是人类生活和活动的重要场所。城市土壤是城市生态系统的重要组成部分,是大气沉降、工业及生活废弃物等污染物质的主要受体^[1],因此城市土壤是地表污染最严重的土壤之一。污染物(包括重金属和有机污染物等)在城市土壤中的积累可通过扬尘呼吸吸收和污染水源等途径间接或直接地影响城市居民的身体健^[2]。其中污染土壤中重金属的释放颇受人们的关心^[3]。据报道,土壤重金属的迁移与土壤本身的性质(包括 pH、氧化还原电位和对重金属吸持能力等)、重金属含量、形态等有关^[4~7],酸雨、工业和生活废弃物引起的土壤 pH 下降可大大促进土壤重金属的释放^[6]。土壤吸持重金属的能力与土壤对酸的缓冲性存在着一定的关系。Yong 等的研究表明^[8,9],酸缓冲性高的土壤可防止因酸雨等引起的土壤 pH 下降,可吸持较高量的 Pb。Serrano 和 Leharne 对英国伦敦城市土壤的研究也表明^[2],土壤对 Pb 的吸持主要与土壤酸缓冲性有关,酸缓冲性小的土壤中 Pb 很易被释放。因此土壤酸缓冲性也常作为土壤生态环境质量指标^[10~13]。

我们对杭州市主要居民小区土壤中重金属含量和形态进行了分析,以了解杭州市居民小区土壤中重金属的化学特性和行为以及对环境的潜在影响,

并就居民区土壤吸持 Pb、Cu、Zn 和 Cd 的能力、土壤中重金属的释放与 pH 和土壤对酸的缓冲性的关系进行了研究。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

本研究共选用了杭州市 50 个代表性居民小区,采用网格布点,样点散布于全城各地,每个居民小区各采集一个混合土样,由 5~10 个采样点混合而成。采样深度均为 0~10 cm。所选居民小区建房前土壤成土母质为河口海相沉积物,质地为壤土,粘粒矿物主要为水云母,其次为蛭石和高岭石。土样经风干后,过 2 mm 塑料土筛。部分土样进一步用玛瑙研钵研磨,过 0.125 mm 塑料土筛,供元素全量分析。总碳采用 CN 分析仪测定;土壤 pH 采用酸度计测定^[14]。矿质元素和重金属元素全量分析采用 HNO₃-HClO₄-HF 三酸消化^[15],用等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定。在用 ICP-AES 测定以上元素时,每 10 个测定样品间用标准样检测结果,以确保测定精度。以上分析均设 2 次重复。供试 50 个土壤的 pH、总 C 含量、总 Fe、总 Ca 和总 Mg 含量见表 1。

* 浙江省自然科学基金(No. M403038)和国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410804)资助

作者简介:章明奎(1964~),男,教授,博士,从事土壤与环境方面的研究。E-mail: mkzhang@zju.edu.cn

收稿日期:2004-02-19;收到修改稿日期:2004-06-05

表 1 供试土壤基本性质

Table 1 Basic properties of the tested soils

性质 Property	范围 Range	平均 Mean
pH	8.2~8.9	8.6
总 C Total C (g kg ⁻¹)	7.18~36.41	15.81
总 Fe Total Fe (g kg ⁻¹)	7.7~20.2	15.0
总 Ca Total Ca (g kg ⁻¹)	6.7~49.0	17.1
总 Mg Total Mg (g kg ⁻¹)	2.4~7.2	5.1

1.2 重金属形态分析

重金属元素(Cd、Cr、Co、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Mn)分级采用欧共体标准司(European Community Bureau of Reference)的三步连续提取程序^[18],共分为酸可提取态、氧化物结合态、有机结合态和残余态 4 种组分。提取步骤简述如下:第一步,称土样 1.00 g,用 40 ml 0.1 mol L⁻¹ HOAc 在 20 ℃下振荡 16 h 提取酸可提取态元素;第二步,酸可提取态元素提取后的残物用 40 ml 0.5 mol L⁻¹ 盐酸羟胺 + 0.05 mol L⁻¹ HNO₃ 在 20 ℃下振荡 16 h,提取氧化物结合态元素;第三步,在第二步提取后的残物中,加 H₂O₂ (pH 2~3) 在 20 ℃下放置 1 h 后,85 ℃加热 1 h,再加 10 ml H₂O₂,继续在 85 ℃下加热 1 h,之后用 50 ml pH 为 2 的 1 mol L⁻¹ 醋酸铵振荡 16 h 提取有机结合态元素。残余态元素含量用全量与以上 3 种可提取态总和的差值计算。提取物中 Cd、Cr、Co、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Mn 浓度均用 ICP-AES 测定,重复 2 次。

1.3 重金属的吸持和解吸实验

选择了杭州市城市土壤污染较严重的 4 个重金属(Pb、Cd、Cu 和 Zn)在不改变土壤 pH 的条件下进行了吸附和解吸研究。每一个土样称取 2 份 1.00 g,于 50 ml 酸洗离心管中,分别加入 20 ml 高、低 2 个水平的重金属标准溶液(低浓度标准溶液含 Cd、Cu、Zn 和 Pb 分别为 0.5、12.5、12.5 和 25 mg L⁻¹,相当于每千克土分别加入 10、250、250 和 500 mg 的 Cd、Cu、Zn 和 Pb;高浓度标准溶液含 Cd、Cu、Zn 和 Pb 分别为 2.5、37.5、37.5 和 75 mg L⁻¹,相当于每千克土分别加入 50、750、750 和 1500 mg 的 Cd、Cu、Zn 和 Pb,标准溶液的 pH 为 6.0,溶液背景电介质为 0.01 mol L⁻¹ NaClO₄,振荡 48 h,离心分离清液,用原子吸收光谱法测定 Cd、Cu、Zn 和 Pb 浓度,根据溶液中重

金属浓度的变化,计算重金属的吸持量和吸持比例。残留物称重后,测定被土壤吸持的重金属的可解吸性。残留物用 0.1 mol L⁻¹ NaClO₄ 交换 24 h 后,离心分离悬液,测定上清液中的重金属元素浓度,根据上清液中 Cd、Cu、Zn 和 Pb 浓度和解吸前土壤中残留的溶液中的金属含量计算 Cd、Cu、Zn 和 Pb 的解吸量。

以上重金属标准溶液分别用 Cd(ClO₄)₂、Zn(ClO₄)₂、Cu(ClO₄)₂ 和 Pb(ClO₄)₂ 配制。

1.4 重金属的吸持与 pH 和重金属浓度的关系实验

选择 5 个代表性居民区土壤,共设 4 个等级的 pH(8.0、6.5、5.5 和 4.5)。重金属加入量也设 4 个等级,每千克土的加入量分别为 Cd (50、100、150 和 200 mg),Cu 和 Zn (250、500、750 和 1 000 mg),Pb (500、1 000、1 500 和 2 000 mg)。称取若干 1.00 g 土样于酸洗的 50 ml 离心管中,分别加入 15 ml 设定浓度的重金属标准溶液(背景电介质为 0.01 mol L⁻¹ NaClO₄,悬液 pH 用 0.1 mol L⁻¹ HClO₄ 和 0.1 mol L⁻¹ NaOH 分别调至 8.0、6.5、5.5 和 4.5,在 25 ℃下振荡 24 h,再微调 pH 至设定值,并补加 0.01 mol L⁻¹ NaClO₄ 使溶液总体积为 20 ml 继续振荡 24 h。再根据以上方法测定重金属的吸持量和解吸量。

1.5 pH 对土壤中重金属水溶性的影响实验

选择 3 个代表性居民区土壤,每个土样各称取 10 份 1.00 g 土样,置于 50 ml 的离心管中,各加入 15 ml 去离子水,用 1 mol L⁻¹ HNO₃ 调悬液 pH 至 1.5~8.5 之间,记录 1 mol L⁻¹ HNO₃ 用量,补加去离子水,使悬液总体积达 20 ml (土液比 1:20),振荡 24 h 后,悬液离心过滤,用 ICP-AES 测定重金属浓度。pH 用酸度计测定。

1.6 酸缓冲性的测定

采用自动滴定方法测定。50 个土样各称取 2.00 g 于 50 ml 烧杯中,加入去离子水 20 ml,烧杯置于磁搅拌器上,用标准 H₂SO₄ (0.25 mol L⁻¹) 滴定,每 10 min 加入 0.1 mL H₂SO₄ 标准溶液,记录平衡 pH,绘制平衡 pH 与酸加入量之间的变化曲线,计算 pH 为 6.5、5.5 和 4.5 时的酸加入量。根据酸加入量大小评定土壤的酸缓冲性,酸加入量大的土壤,缓冲性大。

1.7 土壤重金属的酸可溶性测定

称土 0.50 g 于 100 ml 离心管中,加 50 ml 稀酸 (HNO₃:H₂SO₄ 为 1:1) (pH 2.5,该 pH 值接近于酸雨

pH 低限^[16]), 振荡 4 h 后, 离心分离并用 Whatman 42 滤纸过滤悬液。滤液用浓 HNO₃ 进一步酸化后用 ICP-AES 测定重金属元素含量。

统计分析在 SAS 软件 (Version 6.1) 上进行。

2 结果与讨论

2.1 居民区土壤重金属的含量

50 个居民小区土壤重金属含量有较大的变化, 重金属 Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Mn 的范围分别为 0.67~2.64、7.67~18.9、33.9~65.0、9.72~132、13.5~36.4、13.6~136、53.9~305 和 313~735 mg kg⁻¹, 平均分别为 1.27、11.6、47.8、35.9、22.8、36.3、124 和 439 mg kg⁻¹。其中 Pb 和 Cu 的变幅最大, 其次为 Zn 和 Cd, 而 Co、Cr、Ni、Mn 和 Mo 的变幅相对较小。与该城市商业区土壤相比^[19], 居民区土壤 Cu、Pb、Zn、Mn 含量明显较低, Cd、Co、Ni 含量略低, 而 Cr、Mo 含量较高。与中国土壤环境质量标准相比^[20], 杭州市居民区土壤 Cd 平均浓度高于三级

标准 (1.0 mg kg⁻¹), Zn 平均浓度高于一级标准 (100 mg kg⁻¹), Pb 平均浓度略高于一级标准 (35 mg kg⁻¹), Cu 平均浓度接近于一级标准 (35 mg kg⁻¹), 而 Cr 和 Ni 平均浓度都低于相应的一级标准 (90 和 40 mg kg⁻¹)。

2.2 居民区土壤重金属的分级

表 2 为居民小区土壤重金属分级的统计结果, 不同土壤之间重金属的形态组成有一定的差异。但总的来看, Cd、Co、Cr 和 Ni 主要以残余态占优势, 平均占总量的 60% 以上, 而它们的可提取态的比例相对较小, 其中酸可提取态 Cd、Co、Cr 和 Ni 平均分别为 6.3%、2.7%、0.3% 和 3.4%, 说明杭州市居民小区土壤中这些重要金属相对较为稳定, 不容易释放。而 Cu、Pb、Zn 和 Mn 则主要以可提取态为主, 其中 Cu 主要以有机结合态为主, Pb、Zn 和 Mn 以氧化物结合态为主。Cu 和 Pb 的酸可提取态较低, 而 Zn 和 Mn 的酸可提取态比例较高, 在酸性条件下可释放较多的 Zn 和 Mn。

表 2 用连续分级方法测得的杭州市居民小区土壤各形态重金属的百分组成

Table 2 Fractionation of soil heavy metals in the residential sites of Hangzhou city (%)

组分 Fraction		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
酸可提取态 Acid extractable	范围 Range	2.0~13.0	0.5~8.5	0.1~0.7	2.2~10.9	2.6~4.2	1.1~8.8	6.5~25.5	6.8~43.0
	平均 Mean	6.3	2.7	0.3	5.2	3.4	3.1	14.5	19.9
	CV	33.0	41.4	40.2	33.0	10.6	40.4	28.9	33.1
氧化物结合态 Oxides bound	范围 Range	6.2~33.4	13.7~35.1	2.6~6.8	15.1~50.9	8.4~20.4	41.4~67.5	14.8~51.7	33.6~72.7
	平均 Mean	15.7	22.1	4.1	37.4	12.0	57.3	29.7	49.2
	CV	41.8	19.2	19.3	20.2	19.8	10.9	23.6	16.5
有机结合态 Organic matter bound	范围 Range	4.8~19.5	12.5~15.5	7.1~14.4	32.4~57.5	10.2~24.8	16.4~31.8	15.3~25.1	10.0~16.5
	平均 Mean	8.2	14.2	9.9	42.1	15.9	22.8	18.4	12.2
	CV	30.7	4.9	15.7	12.8	13.7	16.0	9.3	13.8
残余态 Residual	范围 Range	40.5~84.2	51.2~68.4	80.3~89.6	3.3~45.6	51.0~75.0	3.7~36.4	12.5~61.2	2.2~33.9
	平均 Mean	69.8	61.1	85.7	15.3	68.7	16.7	37.4	18.7
	CV	14.2	6.2	2.6	53.5	5.9	46.3	28.2	46.8

CV: 变异系数 Coefficient of variation

2.3 pH 对居民区土壤中重金属水溶性的影响

3 个居民小区土壤样品的重金属在水中的释放量随着 pH 的下降而增加 (图 1)。当 pH 下降量较小时, 各重金属的水溶性仅仅呈现轻微的增加; 但当 pH 下降至一定程度时, 它们的水溶性迅速增加。不同重金属元素溶解量迅速增加的 pH 有所不同: Pb 和 Cd 在 pH > 4 时, 其溶解量很低; 但当 pH 下降至 3

以下时, 其溶解性明显增加; 而 Co 和 Ni 在 pH > 5.0 时, 其溶解量很低, pH < 5.0 时, 其溶解迅速增加; 使 Cr 和 Cu 溶解迅速增加的转折 pH 也较低, 约分别为 4.0 和 4.5。而 Zn 和 Mn 溶解性明显增加的转折点 pH 较高, 约分别为 pH 5.5 和 6.0。

2.4 居民区土壤对重金属的吸持

土壤重金属的吸持能力是影响土壤重金属释放

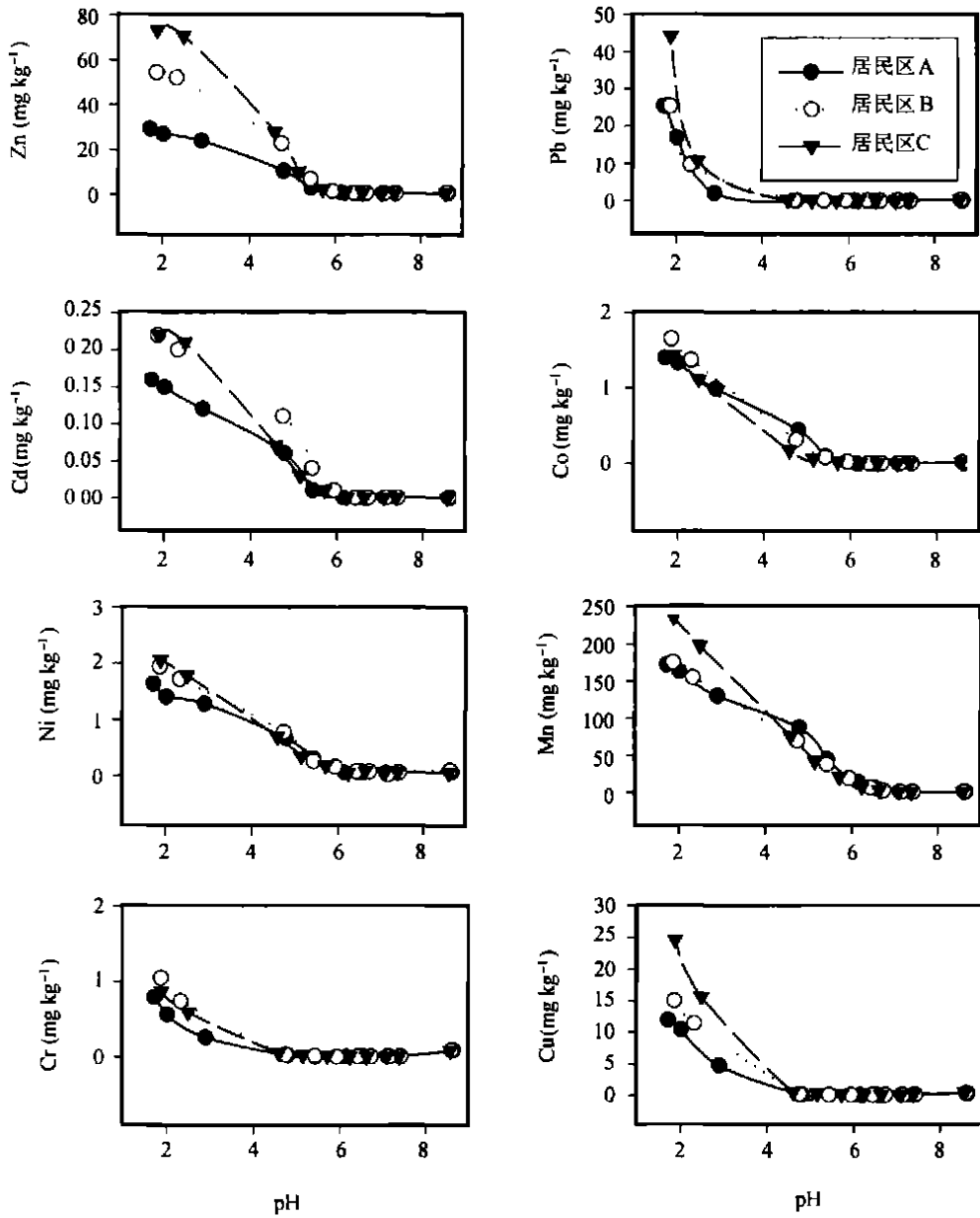


图1 pH对居民区土壤中重金属溶解性的影响

Fig. 1 Effect of pH on solubility of heavy metals in the soils from three residential sites (residential site A, residential site B and residential site C)

和重金属生物有效性的重要指标。当重金属加入量较低时(每千克土 Cd、Cu、Zn 和 Pb 的加入量分别为 10、250、250 和 500 mg),杭州市居民区土壤对加入重金属有很高的吸持比例。Cd 的吸持率(吸持量占总加入量的百分比)在 96% 以上,平均为 98.93%; Cu 的吸持率为 99.54%~99.90%,平均为 99.77%; Zn 的吸持率为 95.53%~99.76%,平均为 99.18%; Pb 的吸持率在 99.96%~100% 之间,平均达 99.98%,几乎加入的 Pb 全被土壤所吸持。吸持平衡后,重金属在土壤和溶液中的分配系数

[K_d ($L\ kg^{-1}$), 土壤吸持的重金属量 ($mg\ kg^{-1}$) 与平衡溶液中重金属浓度 ($mg\ L^{-1}$) 的比值]平均为 Pb (9.1×10^4) > Cu (8.6×10^3) > Zn (2.4×10^3) > Cd (1.8×10^3)。在被土壤所吸持的重金属中,用 $0.1\ mol\ L^{-1}\ NaClO_4$ 溶液能解吸的部分(以下称为弱吸持的重金属)的比例均较低, Cd 为 0.21%~2.13%,平均为 0.68%; Cu 为 0.08%~0.34%,平均为 0.18%; Zn 为 0.14%~0.64%,平均为 0.28%; Pb 为 0.003%~0.15%,平均为 0.064%。弱吸持的重金属比例为 Cd > Zn > Cu > Pb,说明被吸持的 Pb 有

最高的稳定性。

当重金属加入量较高时(每千克土 Cd、Cu、Zn 和 Pb 的加入量分别为 50、750、750 和 1 500 mg),土壤对加入重金属的吸持比例有所下降,但仍保持较高的水平。Cd 的吸持率为 89.15%~99.16%,平均为 96.97%;Cu、Zn 和 Pb 的吸持率分别为 95.43%~99.16%、92.17%~98.96% 和 98.90%~99.53%,平均分别为 98.14%、95.63% 和 99.17%。同时,被土

壤所吸持的重金属中弱吸持的重金属比例分别为 Cd 0.18%~1.76%,平均为 0.57%;Cu 为 0.066%~0.30%,平均为 0.13%;Zn 为 0.10%~0.53%,平均为 0.20%;Pb 为 0.011%~0.13%,平均为 0.047%。由此可知,在较高的土壤 pH 下(供试土壤 pH 为 8.2~8.9),土壤对 Cd、Cu、Zn 和 Pb 有较强的吸持能力,被吸持的重金属的活性较低。

表 3 pH 和重金属加入量对土壤吸持重金属比例的影响 (%)

Table 3 Effects of pH and metal levels on retention of metals by the soils

pH	Cd 加入量 Cd added (mg kg ⁻¹)			
	50	100	150	200
4.5	20.5 ±2.7	14.5 ±2.9	11.4 ±2.8	7.9 ±1.9
5.5	59.6 ±3.6	48.7 ±3.6	36.4 ±3.1	30.2 ±3.7
6.5	93.3 ±2.2	90.3 ±2.4	85.3 ±3.6	81.2 ±3.1
8.0	97.5 ±1.3	94.6 ±1.1	91.2 ±2.2	89.6 ±2.6
pH	Cu 加入量 Cu added (mg kg ⁻¹)			
	250	500	750	1 000
4.5	53.9 ±3.8	49.3 ±3.6	44.1 ±3.6	38.4 ±3.7
5.5	83.6 ±3.5	78.6 ±2.7	75.8 ±2.7	72.7 ±3.1
6.5	99.2 ±0.2	98.3 ±0.8	96.2 ±1.2	93.6 ±1.9
8.0	99.7 ±0.1	99.1 ±0.2	98.5 ±0.3	97.3 ±0.7
pH	Zn 加入量 Zn added (mg kg ⁻¹)			
	250	500	750	1 000
4.5	41.6 ±3.4	35.8 ±3.6	27.4 ±2.9	22.6 ±3.4
5.5	70.3 ±2.3	63.6 ±2.3	59.7 ±3.6	51.1 ±3.6
6.5	98.0 ±0.6	97.8 ±0.8	94.7 ±2.3	90.6 ±2.7
8.0	98.9 ±0.3	98.2 ±0.5	96.3 ±1.3	93.8 ±1.7
pH	Pb 加入量 Pb added (mg kg ⁻¹)			
	500	1 000	1 500	2 000
4.5	84.4 ±2.3	76.3 ±2.6	73.4 ±3.2	70.3 ±4.7
5.5	93.7 ±1.1	91.8 ±1.2	89.6 ±2.6	85.4 ±2.8
6.5	99.4 ±0.2	99.2 ±0.2	99.1 ±0.3	97.5 ±0.6
8.0	99.9 ±0.1	99.5 ±0.2	99.2 ±0.2	98.2 ±0.4

表 4 pH 对被土壤吸持重金属中非交换性部分比例 (%) 的影响

Table 4 Effects of pH on non-exchangeable metals (retented, not removed by 0.1 mol L⁻¹NaClO₄)

pH	Cd 50 mg kg ⁻¹	Cu 250 mg kg ⁻¹	Zn 250 mg kg ⁻¹	Pb 500 mg kg ⁻¹
4.5	16.7 ±2.6	36.7 ±2.9	17.6 ±2.2	69.6 ±2.7
5.5	46.3 ±4.1	46.3 ±1.7	39.7 ±3.1	83.6 ±1.6
6.5	78.7 ±3.8	98.6 ±0.3	95.3 ±1.1	98.0 ±0.4
8.0	99.4 ±0.2	99.8 ±0.1	99.6 ±0.2	99.9 ±0.1

2.5 土壤 pH 对居民区土壤重金属吸持和解吸的影响

表 3 为 5 个代表性杭州市居民小区土壤在不同 pH 和不同重金属加入量下对重金属的吸持比率的平均值。土壤对重金属的吸持比率随重金属的加入量增加而下降,随 pH 的增加而增加。其中 pH 对土壤重金属的吸持比率的影响更为明显。当土壤 pH 在 5.5 以下时,土壤对重金属的吸持比例明显下降。在被土壤吸持的重金属中,非交换吸持比例(不可被稀盐所交换)也随 pH 的下降而明显下降(表 4),这表明,这些土壤中重金属的释放潜力将随 pH 的下降而增加。Yong 等认为土壤溶液 pH 的改变可导致土壤重金属主要吸持机理的相应变化^[7]。在高 pH 条件下(pH > 5),重金属的沉淀机理(例如以氢氧化物和碳酸盐形式)为主。当 pH 下降时,沉淀作用逐渐变为次要,阳离子交换作用变为优势。因此,在高 pH 条件下,重金属以沉淀物形式被土壤吸持,吸持比例较高,而用中性稀盐交换态重金属比例较低;当 pH 下降时,重金属主要以交换吸附为主,吸持率较低,被土壤吸持的重金属中,稀盐可交换的部分比例较高。

2.6 居民区土壤对酸缓冲性及其与土壤重金属的酸可溶性的关系

供试土壤的 pH (8.2~8.9) 差异较小,但它们对酸的缓冲性却有较大的差异。使土壤 pH 下降至 6.5 时所需的酸量变化范围为 (H⁺) 0.041~0.72 mol kg⁻¹, 平均为 (H⁺) 0.22 mol kg⁻¹。使土壤 pH 下降至 5.5 时,需加入的酸量为 (H⁺) 0.081~1.65 mol kg⁻¹, 平均为 (H⁺) 0.48 mol kg⁻¹。使土壤 pH 下降至 4.5 时,需加入的酸量为 (H⁺) 0.13~1.95 mol kg⁻¹, 平均为 (H⁺) 0.64 mol kg⁻¹。pH 从 6.5 下

降至 5.5 所需的酸量为 (H⁺) 0.050~0.38 mol kg⁻¹, 平均为 (H⁺) 0.17 mol kg⁻¹; pH 从 5.5 下降至 4.5 时所需加入的酸量为 (H⁺) 0.035~0.94 mol kg⁻¹, 平均为 (H⁺) 0.26 mol kg⁻¹。从对 50 个供试土壤酸缓冲性的平均来看,在 pH 4.5 至 5.5 的范围内,土壤有较大的缓冲性,但缓冲性较大的土壤主要体现在 pH 7.0~5.0 之间有较大的缓冲性。相关分析表明,土壤的酸缓冲性与供试土壤的 pH 呈正相关,即土壤 pH 较高的土壤常具较大的酸缓冲性。但它们之间的相关系数较小,pH 下降至 6.5、5.5 和 4.5 时的酸消耗量与土壤 pH 的相关系数分别为 0.404^{**}、0.397^{**}和 0.366^{**}。从土壤酸缓冲性与土壤全量元素组成相关分析表明,土壤酸缓冲性主要与 Ca 呈正相关,其次为 Fe、Al,与 Na 和 Mg 等的相关性不显著。pH 下降至 6.5、5.5 和 4.5 时酸消耗量与总 Ca 的相关系数很高,相关系数依次为 0.857^{***}、0.971^{***}和 0.980^{***},与总 Fe 相关系数依次为 0.363^{**}、0.276^{*}和 0.240。

不同土壤重金属在 pH 2.5 稀酸溶液中的溶出量有很大的变化,50 个土壤样品中溶出的 Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Mn 量变化范围分别为 0.0~0.5、0.02~0.7、0.02~4.4、0.2~4.4、0.1~1.6、0.0~1.3、0.6~29.5 和 2.2~207.2 mg kg⁻¹。土壤缓冲性影响了土壤稀酸可溶性重金属含量。相关分析表明(表 5),土壤重金属在稀酸中的溶出量与土壤缓冲性呈负相关,其中与 Co、Ni、Zn 和 Mn 的相关性最为明显。即土壤缓冲性大的土壤增加了土壤重金属的稳定性。城市土壤中 Ca 的差异主要与受人为建筑物的影响程度有关,受建筑物影响的土壤具较高的 CaCO₃ 含量,增加了土壤对酸的缓冲性,降低了土壤重金属的释放。

表 5 稀酸提取重金属量与土壤对酸缓冲容量的相关性 (n = 50)

Table 5 Relationship between dilute acid extractable metals and soil acid buffer capacity

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
pH6.5	-0.32 [*]	-0.60 ^{***}	-0.29 [*]	-0.33 [*]	-0.61 ^{***}	-0.40 ^{**}	-0.58 ^{***}	-0.62 ^{***}
pH5.5	-0.32 [*]	-0.59 ^{***}	-0.29 [*]	-0.34 [*]	-0.65 ^{***}	-0.43 ^{**}	-0.59 ^{***}	-0.62 ^{***}
pH4.5	-0.32 [*]	-0.58 ^{***}	-0.29 [*]	-0.35 [*]	-0.67 ^{***}	-0.45 ^{***}	-0.59 ^{***}	-0.61 ^{***}

*、**和 *** 分别表示 $p < 0.05$ 、 0.01 和 0.001 显著水平 *、**、and *** are significant at $p < 0.05$ 、 0.01 and 0.001 probability levels, respectively

3 结论

杭州市居民区土壤中重金属呈明显的积累,其

中 Cd、Co、Cr 和 Ni 较为稳定,主要以残余态存在;而 Cu、Pb、Zn 和 Mn 有较高的活性。由于受城市建筑物质的影响,该市居民区土壤 pH 和对酸的缓冲能力均较高,在当前的 pH 条件下,居民区土壤具较高的

重金属吸持能力,且大部分不易被中性盐交换,较为稳定。但土壤酸化可显著地降低这些土壤对重金属的吸持,增加重金属的释放潜力。因此,防止土壤酸化是减少这些土壤中重金属释放的重要手段。

参考文献

- [1] Alumaa P, Kirso U, Petersell V, *et al.* Sorption of toxic heavy metals to soil. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2002, 204: 375 ~ 376
- [2] Serrano B C, Leharne S. Assessing the potential for lead release from road dusts and soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 1997, 19: 89 ~ 100
- [3] Bouma J. Soil environmental quality: A European perspective. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 26 ~ 31
- [4] Pardo M T. Sorption of lead, copper, zinc, and cadmium by soils: Effect of nitroacetic acid on metal retention. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31: 31 ~ 40
- [5] Clayton J L, Kennedy D A, Nagel T. Soil Response to acid deposition, wind river mountains, Wyoming. 1. Soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55: 1 427 ~ 1 433
- [6] Calmano W, Hong J, Forstner U. Binding and mobilization of heavy-metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology*, 1993, 28: 223 ~ 235
- [7] Yóng R N, Phadungchewit Y. pH influence on selectivity and retention of heavy-metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 1993, 30: 821 ~ 833
- [8] Yóng R N, Warkentin B P, Phadungchewit Y, *et al.* Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water, Air and Soil Pollution*, 1990, 53: 53 ~ 67
- [9] Yóng R N, Galvezcloutier R, Phadungchewit Y. Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 1993, 30: 834 ~ 847
- [10] Filep D, Redly M. Forms of acidity and acid-base buffer capacity of soil. *Soviet Soil Science*, 1990, 22: 76 ~ 88
- [11] Nadochii P P. Acid-base buffer capacity of soil as a criterion for evaluation of its properties. *Eurasian Soil Science*, 1998, 31: 987 ~ 995
- [12] Robinson B, Malfroy H, Chartres C, *et al.* The sensitivity of ecosystems to acid inputs in the Hunter Valley, Australia. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 85: 1 721 ~ 1 726
- [13] Starr M, Westman C J, AlaReini J. The acid buffer capacity of some Finnish forest soils: Results of acid addition laboratory experiments. *Water, Air and Soil Pollution*, 2001, 89: 147 ~ 157
- [14] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 132 ~ 502. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. *Soil Physical and Chemical Analysis* (In Chinese). Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Publishing House, 1978. 132 ~ 502
- [15] Hossner L R. Dissolution for total elemental analysis. In: Sparks D L, ed. *Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods*. SSSA and ASA, Madison, Wisconsin, USA, 1996. 49 ~ 64
- [16] Siffel P, Braunova Z, Sindelkova E, *et al.* The effect of simulated acid rain on chlorophyll fluorescence spectral of spruce seedlings (*Picea abies* L. Karst). *Journal of Plant Physiology*, 1996, 148: 271 ~ 275
- [17] King L D. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. *J. Environ. Qual.*, 1998, 17: 239 ~ 246
- [18] Rauret G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Environ Monit.*, 1999, 1: 57 ~ 61
- [19] 王美青, 章明奎. 杭州市城市和郊区土壤重金属含量和形态的研究. *环境科学学报*, 2002, 22(5): 603 ~ 608. Wang M Q, Zhang M K. Concentrations and chemical associations of heavy metals in urban and suburban soils of Hangzhou City, Zhejiang Province (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(5): 603 ~ 608
- [20] 中国标准出版社第二编辑室. 中国环境标准汇编. 北京: 中国标准出版社, 2000. 270 ~ 273. The Second Editor Office of China Standard Publishing House. *The Environmental Standards of China* (In Chinese). Beijing: China Standard Publishing House, 2000. 270 ~ 273

CHEMICAL CHARACTERISTICS OF HEAVY METALS AND THEIR RELATIONSHIPS WITH ACID BUFFER CAPACITY OF SOILS IN RESIDENTIAL SITES IN HANGZHOU CITY, ZHEJIANG PROVINCE

Zhang Mingkui Fu Juanlin Huang Changyong

(College of Environmental and Natural Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract Sustainable management of urban soils to minimize their potential impact on the environment requires an understanding of factors influencing mobility of heavy metals in the soils. The objective of this study was to analyze concentrations, forms and acid solubilities of heavy metals in the soils from fifty residential sites in Hangzhou City. In addition, Pb, Cu, Zn, and Cd adsorption-desorption behavior, relationship between release of heavy metals and pH, and acid buffer capacity of the soils were also studied. The soils in the residential sites had been anthropogenically contaminated by heavy metals to a different extent. Except for Cr and Mo, however, concentrations of these heavy metals in the soils were found lower than those in the soils in commercial districts. Cd, Co, Cr and Ni were mainly in stable residual forms, while Cu, Pb, Zn and Mn were mostly in extractable forms. Generally the soils in the residential sites had a high capacity to adsorb heavy metals, so stably that they were not liable to get displaced by neutral salts. The capacity however, decreased with the decrease in pH, and release of heavy metals from the soils increased rapidly when soil pH went down below 4.0 ~ 6.0. The acid buffer capacity of the soils varied greatly and was mainly controlled by soil CaCO₃ content. The heavy metals in soils with a high acid buffer capacity were low in solubility. Since the soils in the residential sites contained higher CaCO₃ brought in by construction materials, they often had a high acid buffer capacity and thus enhanced stability of the heavy metals in the soils. Our data indicated that heavy metals of the soils from residential sites in Hangzhou City did not pose significant hazard to the environment in normal conditions.

Key words Soils in residential site; Heavy metals; Retention; Acid buffer capacity; Release