

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2014.05.021

重金属污染稻田土壤元素及形态分析

戴佰林, 李 丁, 魏本杰, 汤建新

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 采用火焰原子吸收光谱法和 Tessier 连续提取法研究分析了株洲市某一污染区稻田表层土壤 (0~20 cm) 重金属 Cd, Pb, Cr 和 Cu 的元素总量和元素形态分布。试验结果表明, 该污染区稻田土壤 pH=6.06, 土壤已经酸化, 其主要污染物为重金属 Cd, 超过 GB/T 15618—1995 二级标准 10 倍; 其中, Cd 的形态主要以可交换态和碳酸盐结合态为主, 分别占总量的 43.4% 和 30.5%; Pb 主要以铁锰氧化态为主, 占总量的 46.7%; Cr 和 Cu 主要以残渣态形式存在, 分别占总量的 79.6% 和 48.2%。分析结果表明, 该地区 Cd 污染严重, 需要进行污染治理。

关键词: 火焰原子吸收光谱法; Tessier 连续提取法; 稻田土壤; 重金属; 形态分析

中图分类号: X82

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2014)05-0105-04

Analysis of Heavy Metal Pollution Elements in Paddy Field and Their Morphology

Dai Bailin, Li Ding, Wei Benjie, Tang Jianxin

(Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology Application,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The total amount and speciation of Cd, Pb, Cr and Cu heavy metals in paddy surface soil (0~20 cm) from contaminated area in Zhuzhou was investigated by using flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and Tessier A sequential extraction method. The results showed that: paddy soil of the pollution area had been acidified (pH=6.06), the heavy metal Cd was main pollution, 10 times more than the secondary standard of GB/T 15618—1995; Meanwhile, The morphology of Cd was mainly in exchangeable and bound to carbonates fraction, accounting for 43.4% and 30.5% respectively; Pb was mainly in bound to Fe Mn oxides fraction, accounting for 46.7%; Cr and Cu was mainly in residual fraction, accounting for 79.6% and 48.2% respectively. The analysis shows that Cd pollution in the area is seriously, and it needs for pollution control.

Keywords: FAAS; Tessier sequential extraction method; paddy soil; heavy metals; speciation analysis

收稿日期: 2014-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61171061), 湖南省自然科学基金资助项目 (14JJ2149), 湖南省科技厅科技计划重点基金资助项目 (2014SK2019), 湖南工业大学自然科学研究计划基金资助项目 (2014HZX02), 国家自然科学基金青年基金资助项目 (31401456)

作者简介: 戴佰林 (1989-), 男, 湖南安化人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为环境生物化学,

E-mail: 419962640@qq.com

通信作者: 汤建新 (1965-), 男, 湖南宁乡人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事纳米材料与生物传感器方面的研究,

E-mail: jxtang0733@163.com

0 引言

重金属污染是我国严峻的环境问题之一,据第二次全国土地调查结果和历年环境公报估算,我国约有3亿亩耕地受到了重金属污染。稻田中重金属通过水稻进入人体,危害人体健康。重金属总量不能完全反映其对环境的危害程度,因为重金属存在形态不同,其迁移性、毒性和生物有效性相差很大^[1]。

A. Tessier等^[2]提出了五步连续提取法,其把土壤或沉积物中的重金属元素结合形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机物和硫化物结合态和残渣态。该方法划分了重金属元素不同结合形态的分布,应用范围较广。目前国内外常用的化学形态提取法^[3-6]大都是在Tessier法的基础上针对不同样品采用不同提取剂和提取条件的改进方法。

湖南省株洲市是老工业基地,有大量化工和冶炼企业,产生了含重金属的废水废渣和空气粉尘。废水排入湘江通过灌溉污染稻田,空气粉尘沉降在稻田中,带来了重金属的污染。本文以株洲市污染区稻田表层土壤(0~20 cm)样品为研究对象,采用Tessier五步连续提取法分析该土壤中重金属的元素形态分布特征,并测定重金属元素的总量进行回收率检验,旨在揭示该地区重金属的存在形态,为后续的修复提供理论依据和试验基础。

1 试验部分

1.1 试验仪器与试剂

试验中,所用主要试剂有:硝酸(HNO_3), $\rho=1.42\text{ g/mL}$,优级纯;盐酸(HCl), $\rho=1.19\text{ g/mL}$,优级纯;氢氟酸(HF), $\rho=1.49\text{ g/mL}$,优级纯;高氯酸(HClO_4), $\rho=1.68\text{ g/mL}$,优级纯;氯化镁(MgCl_2),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水醋酸钠(NaAc),分析纯,汕头市西陇化工厂;盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;醋酸(HAc),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;醋酸铵(NH_4Ac),分析纯,西陇化工股份有限公司;质量分数为30%的过氧化氢(H_2O_2),分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

主要试验仪器有:日立Z-5000系列原子吸收分光光度计,日本日立公司生产;自动控温电热板,北京水表厂生产;Milli-Q超纯水处理系统,美国Millipore公司生产;PHB-5型便携式pH计,上海盛磁仪器有限公司;THZ-92A型气浴恒温振荡器,上海浦东物理光学仪器厂。

1.2 样品的预处理

土壤样品采集自株洲市重金属污染稻田表层土

壤(0~20 cm),距离湘江1.5 km,采样时间为2014年3月,采样方法为梅花型五点法。取样采用四分法,土壤样品经自然风干,去除杂草,石块等,用木锤将土壤研磨碎,过100目筛后备用。

1.3 土壤pH值及重金属总量测定

1)土壤pH值测定。称取10.0 g土壤试样,置于50 mL锥形瓶中,并加入25 mL水,将容器密封后,用振荡器剧烈震荡5 min,静置2 h,备测。

2)土壤重金属总量测定。准确称取经预处理的土壤样品0.3 g于聚四氟乙烯溶样杯中,加入20 mL硝酸、10 mL盐酸、5 mL氢氟酸和8 mL高氯酸,于自动控温电热板上消解。同时制备1个平行样和2个空白试验。

1.4 重金属形态分析试验

称取经预处理的土壤样品1.0 g置于50 mL离心管中,制备全程序空白试验,按如下步骤连续提取。

1)可交换态。于试样中加入8 mL 1 mol/L的氯化镁溶液,在25 °C条件下连续震荡1 h,以5 000 r/min转速离心20 min,将上清液转入50 mL容量瓶中并定容至50 mL,备测。

2)碳酸盐结合态。经步骤1)处理后的残渣中加入8 mL 1 mol/L NaAc溶液(HAc调pH=5.0),在25 °C条件下连续震荡5 h,以5 000 r/min离心20 min,将上清液转入50 mL容量瓶中并定容至50 mL,备测。

3)铁锰氧化态。经步骤2)处理后的残渣中加入20 mL 0.04 mol/L盐酸羟胺的HAc(质量分数为25%)溶液,在(96±3)°C恒温水浴6 h,每30 min震荡一次,以5 000 r/min转速离心20 min,将上清液转入50 mL容量瓶中并定容至50 mL,备测。

4)有机物与硫化物结合态。经步骤3)处理的残渣中加入3 mL 0.020 mol/L硝酸和5 mL 30%过氧化氢,用硝酸调节pH值至2,在(85±2)°C恒温水浴2 h,每30 min震荡一次,再加入30%过氧化氢3 mL,用硝酸调节pH值至2,继续在(85±2)°C恒温水浴3 h,每30 min震荡一次。冷却至室温后,加入3.2 mol/L NH_4Ac 的 HNO_3 (质量分数为20%)溶液5 mL,用去离子水稀释到20 mL,震荡30 min,以5 000 r/min转速离心20 min,将上清液转入50 mL容量瓶中并定容至50 mL,备测。

5)残渣态。经步骤4)处理的残渣转入聚四氟乙烯溶样杯中,加入20 mL硝酸、10 mL盐酸、5 mL氢氟酸和8 mL高氯酸,于自动控温电热板上消解。

2 结果与讨论

2.1 土壤pH值及重金属总量测定结果

采用国家颁布的GB/T 15618—1995《土壤环境质

量标准》^[7]对结果进行测定, 此标准一级标准为保护区自然生态, 维持自然背景的土壤环境质量的限制值; 二级标准为保障农业生产, 维持人体健康的土壤限制值; 三级标准为保障农林业生产和植物正常生长的土壤临界值。表1为土壤环境质量标准值与稻田重金属总量表。

表1 土壤环境质量标准值与稻田重金属总量

Table 1 Environmental quality standard for soils and total amounts of heavy metals in paddy soil

标准	w(Cd)/ (mg · kg ⁻¹)	w(Pb)/ (mg · kg ⁻¹)	w(Cr)/ (mg · kg ⁻¹)	w(Cu)/ (mg · kg ⁻¹)
一级标准	0.20	35	90	35
二级标准	0.30	300	300	100
三级标准	1.00	400	400	400
稻田重金属含量	3.62	120	66.0	27.7

该稻田土壤的pH=6.06, 土壤偏酸性。由表1可知, 按国家土壤环境质量标准二级标准计算, 稻田重金属镉含量超出正常值10倍, 属于重金属镉严重污染, 即使该值与国家土壤环境质量标准三级标准相比仍远远超出其限制值。稻田中重金属铅在二级标准范围之内, 铬和铜则均在一级标准范围之内。

2.2 稻田重金属元素形态分析

在重金属的5种不同存在形式中, 可交换态和碳

酸盐结合态对环境有较大危害性。铁锰氧化态和有机结合态对环境具有潜在危害性, 在外部条件发生改变的时, 会被释放出来。残渣态为非有效态。这5种形态是指: 1) 可交换态重金属指吸附在腐殖质、粘土等其他成分上的金属, 其对环境变化敏感、容易迁移转化、能被植物吸收。2) 碳酸盐结合态重金属对土壤环境变化特别是受pH值的变化最为敏感, pH下降时会释放出来转化为植物可吸收的可交换态, 反之亦然。3) 铁锰氧化态重金属极易吸附和共沉淀在高活性的铁锰氧化物表面上。土壤中pH值和氧化还原条件的变化对铁锰氧化态重金属有重要影响, pH值和氧化还原电位较高时有利于铁锰氧化态重金属的生成。4) 有机物与硫化物结合态重金属是指通过有机物和硫化物螯合附着在矿物颗粒的表面的重金属, 在氧化条件下, 部分有机物分子会发生降解作用, 能导致部分重金属元素溶出。5) 残渣态重金属一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中, 性质稳定, 能长期稳定在沉积物中, 不易被植物吸收^[8]。课题组分别进行了4种重金属元素的形态分析, 并进行回收率检验, 其结果如表2所示。表2中回收率在90%~110%之间, 说明形态分析试验具有较好的准确性。

表2 稻田重金属的形态分布

Table 2 The speciation of heavy metals in paddy soil

化学形态	w(Cd)/ (mg · kg ⁻¹)	w(Cd)占 总量 /%	w(Pb)/ (mg · kg ⁻¹)	w(Pb)占 总量 /%	w(Cr)/ (mg · kg ⁻¹)	w(Cr)占 总量 /%	w(Cu)/ (mg · kg ⁻¹)	w(Cu)占 总量 /%
可交换态	1.48	43.40	1.25	1.00	0.90	1.42	1.75	5.74
碳酸盐结合态	1.04	30.50	31.10	24.90	0.80	1.26	2.05	6.72
铁锰氧化态	0.64	18.80	58.40	46.70	2.75	4.32	3.80	12.50
有机结合态	0.05	1.35	3.45	2.76	8.50	13.40	8.15	26.70
残渣态	0.20	5.81	30.90	24.70	50.60	79.60	14.70	48.20
累计全量	3.41	99.90	125.00	100.00	63.60	100.00	30.50	99.90
实测总量	3.62		120.00		66.00		27.70	
回收率 /%		94.20		104.00		96.40		110.00

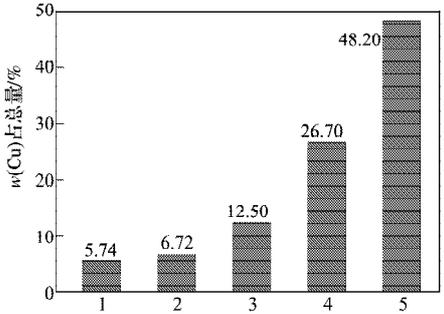
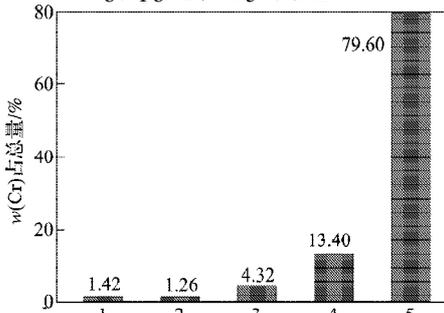
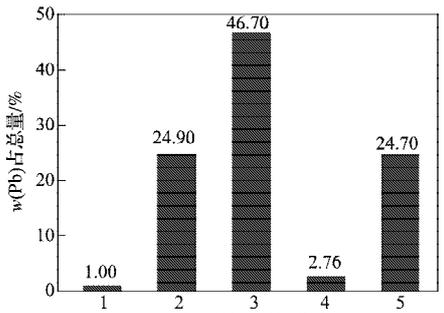
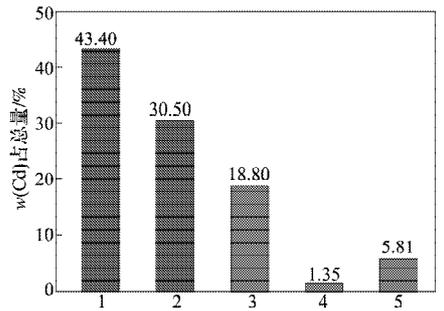
2.3 稻田重金属元素形态分布规律

图1为稻田中不同重金属占总量的百分比。由图1a可知, Cd各种形态占总量百分比顺序为: w(可交换态) > w(碳酸盐结合态) > w(铁锰氧化态) > w(残渣态) > w(有机物及硫化物结合态)。Cd的可交换态最高, 说明其很活泼, 容易被水稻吸收, 而碳酸盐结合态占比也有30.50%, 可交换态和碳酸盐结合态占比相加高达73.90%, 当pH降低碳酸盐结合态和铁锰氧化态可以转化为可交换态。Cd是骨痛病的致病因素, 因此必须严格控制Cd在土壤中的含量, 阻隔水稻对镉的吸收。

由图1b可知, 重金属Pb主要以铁锰氧化态形式存在, 其可交换态占比较低, 这表明重金属Pb活性

较重金属Cd低。由图1c可知, 重金属Cr的残渣态占比达79.60%, 说明稻田中大部分重金属Cr都不能被水稻吸收。由图1d可知, 重金属Cu的5种形态从可交换态至残渣态依次增加, 残渣态占比最大, 达48.20%, 表明其以不可吸收态占比为主。

横向比较不同重金属的同一形态, 在可交换态中, w(Cd) > w(Cu) > w(Cr) > w(Pb), 在碳酸盐结合态中, w(Cd) > w(Pb) > w(Cu) > w(Cr), 重金属Cd的可交换态和碳酸盐结合态都是占比最大, 说明Cd最容易被水稻吸收。在残渣态中, w(Cr) > w(Cu) > w(Pb) > w(Cd), 重金属Cr的残渣态占比最多, 不可利用态最多。Cd的残渣态最少, 不可利用态最少, 从侧面反映出重金属Cd的可利用态和潜在可利用态最多。



1—可交换态；2—碳酸盐结合态；3—铁锰氧化态；
4—有机物及硫化物结合态；5—残渣态

图1 稻田中不同形态的重金属Cd、Pb、Cr和Cu含量占总量的百分比

Fig. 1 The percentage of different speciation of Cd, Pb, Cr and Cu in paddy soil

3 结语

1) 稻田土壤的主要污染物为重金属Cd, 超过GB/T 15618—1995《土壤环境质量标准》二级标准将近10倍, 污染严重, 其余元素Pb, Cr, Cu均在二级标准限制值以内。

2) 稻田土壤pH=6.06。重金属Cd主要以可交换态和碳酸盐结合态存在, 容易被水稻等农作物吸收, Pb的铁锰氧化态占比较高, Cr和Cu主要以不可利用的残渣态存在。Cd的迁移性强, 易被植物吸收, 课题组已经在该地区开展Cd污染治理, 治理结果将后续报道。

参考文献:

[1] 初娜, 赵元艺, 张光弟, 等. 德兴铜矿低品位矿石堆浸场与大坞河流域土壤重金属元素形态的环境特征[J]. 地质学报, 2007, 81(5): 670-681.
Chu Na, Zhao Yuanyi, Zhang Guangdi, et al. Environmental Trait of Speciations of Heavy Metals in Low-Grade Ore Plot and Soil of the Dawu River Domain in the Dexing Copper Mine, Jiangxi Province[J]. Acta Geologica Sinica, 2007, 81(5): 670-681.

[2] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.

[3] Usero J, Gamero M, Morillo J, et al. Comparative Study of Three Sequential Extraction Procedures for Metals in Marine Sediments[J]. Environment International, 1998, 24(4): 487-496.

[4] Poulton S W, Canfield D E. Development of a Sequential Extraction Procedure for Iron: Implications for Iron Partitioning in Continentally Derived Particulates[J]. Chemical Geology, 2005, 214(3/4): 209-221.

[5] Kartal S, Aydin Z, Tokalioglu S. Fractionation of Metals in Street Sediment Samples by Using the BCR Sequential Extraction Procedures and Multivariate Statistical Elucidation of the Data[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 132(1): 80-89.

[6] Margu E, Salvado V, Queralt I, et al. Comparison of Three-Stage Sequential Extraction and Toxicity Characteristic Leaching Tests to Evaluate Metal Mobility in Mining Wastes[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 524(1/2): 151-159.

[7] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB/T 15618—1995土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995: 1-3.
State Environmental Protection Administration, State Bureau of Technical Supervision. GB/T 15618—1995 Environmental Quality Standard for Soils[S]. Beijing: China Standards Press, 1995: 1-3.

[8] 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. Speciation of Heavy Metals in Soil From Shanghai Chemical Industry Park[J]. Ecology and Environment, 2004, 13(2): 154-155.

(责任编辑: 申剑)