

泉州走马埭典型土壤重金属的赋存形态分析

何园, 王宪*, 陈丽丹, 郑盛华, 蔡真珍

(厦门大学海洋与环境学院, 福建厦门 361005)

摘要: 采用改进的 Tessier 连续萃取方法研究了泉州走马埭国家农田示范保护区典型土壤中重金属 (Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb) 的化学形态分布, 通过土壤重金属的赋存形态分析比较了 6 种重金属的生物可利用性。研究表明, 土壤中不同重金属元素化学形态分布具有不同的特点: Cr 和 Ni 主要以残渣态存在, 其余形态所占的比例很小; Cu 以残渣态含量最高, 碳酸盐结合态含量最低; Zn 以残渣态为主, 可交换态含量最低; Cd 以可交换态和碳酸盐结合态为主, 水溶态含量最低; Pb 以残渣态和铁锰氧化物结合态为主, 水溶态含量最低。土壤中除 Cd 外, Zn、Cu、Cr、Pb、Ni 在正常自然条件下相对比较稳定。

关键词: 重金属; 形态; 土壤; 泉州

中图分类号: X825

土壤是人类赖以生存的最重要的生产资料之一, 一旦进入土壤的污染物数量超出土壤生态系统的缓冲容量和恢复能力, 则会导致土壤质量的恶化, 造成严重的后果。当务之急, 掌握耕地土壤重金属含量现状, 预计未来的变化趋势, 对土壤的重金属环境容量和适宜度给予合理评价, 并提供切实可行的防治方案, 保护有限的土壤资源。一般情况下土壤重金属总量的高低并不能决定它的生物有效性。几十年来, 土壤中重金属总含量的高低一直被看作是土壤污染程度的一个重要指标, 但实际上土壤重金属总量的高低并不能决定它的生物有效性, 重金属在土壤中存在的形态和各种形态的比例才是决定其对环境以及周围生态系统造成影响的关键因素。国内外的研究者在有效态重金属的提取上做了大量尝试, 发展了连续萃取技术, 其中最具代表性的是 Tessier 等人于 1979 年提出的 5 步萃取法^[1]。此方法烦琐而费时, 但能为我们在分析重金属的生物可利用性上提供较为详尽的信息。近年来, 应用连续萃取技术研究土壤中重金属污染的报道也逐渐增多^[2-4]。本文采用改进的 Tessier 连续萃取实验方法研究了泉州走马埭国家农田示范保护区典型土壤中重金属 (Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb) 的化学形态分布, 通过土壤重金属的赋存形态分析比较了 6 种重金属的生物可利用性, 为该区评价农作物安全性、预测未来的变化趋势提供了切实可靠的依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

仪器: 离心机 (Anke TDL-5)、恒温振荡器 (富华 CHZ-82)、微波消解仪 (MARS 240/50)、ICP-MS (Agilent 7500)、milli-Q 超纯水制备仪等。

所用试剂: 醋酸钠、醋酸、醋酸胺、硝酸、双氧水、盐酸、高氯酸。以上试剂均为优级纯, 溶液配制使用 milli-Q 超纯水。

国家一级标准物质: 土壤标准 (GBW07409), 购自北京国家标准物质中心。

本实验选取泉州走马埭国家农田示范保护区内 3 份典型土壤为研究对象, 土壤有关性质见表 1。

1.2 试验方法

本试验所用连续萃取过程是在 Tessier 方法的基础上进行改进的。Tessier 通过 5 步连续萃取, 将土壤中金属的存在形态划分为: 可交换态 (exchangeable), 碳酸盐结合态或特性吸附态 (carbonates), 铁锰氧化物结合态 (oxides), 有机物、硫化物结合态 (organic), 残渣态 (residual)。我们在可交换态萃取步骤前增加了水溶态萃取过程, 以便更好地研究土壤样品中重金属的生物可利用性^[5]。另外, 在消解残渣时, 为了降低高温消解时样品的外来污染和损失, 我们将 Tessier 采用的敞口消解法改为了封闭式微波消解^[6-7]。具体的连续萃取步骤和操作条件见图 1。

①基金项目: 国土资源部福建省沿海经济带生态地球化学研究重大课题资助。

* 通讯作者 (wangxian@jingxian.xmu.edu.cn)

作者简介: 何园 (1982-), 女, 辽宁沈阳人, 硕士研究生, 主要从事海洋有机化学研究。

表 1 供试土壤的有关性状

Table 1 Basic characters of the soil

项目	土壤 1	土壤 2	土壤 3
地理位置	N25°05'27.7" E118°49'03.6"	N25°05'56.6" E118°49'27.2"	N25°04'03.7" E118°49'18.3"
土壤质地	粉土	粘壤土	粉壤土
pH	5.46	6.11	5.06
有机质 (g/kg)	13.2	24.5	14.5
全 Cr (μg/g)	18.42	34.16	12.39
全 Ni (μg/g)	7.72	14.13	6.20
全 Cu (μg/g)	8.52	12.55	6.35
全 Zn (μg/g)	71.93	90.40	44.75
全 Cd (μg/g)	0.095	0.155	0.075
全 Pb (μg/g)	51.14	48.76	23.11

土壤重金属元素各形态生物利用性以及对环境的影响大小并不相同, Mao^[8]根据各形态生物利用性的大小归类为可利用态、潜在可利用态 (potentially available or conditionally available) 和不可利用态 3 种, 其中, 可利用态包括水溶态和可交换态, 这两种形态的重金属元素容易被植物吸收; 潜在可利用态包括碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机硫化物结合态, 它们是可利用态重金属的直接提供者; 不可利用态一般是指残渣态即硅酸盐态。

每步萃取过程同时带进 2 个试剂空白。提取物经由离心处理 (50 ml 聚乙烯离心管) 尽量减少固体物的损失。每次提取步骤以 4000 r/min 速度离心 30 min, 取上清液留待重金属含量分析, 残留物以 8 ml 去离子水清洗, 离心 30 min 后, 弃去上清液。微波消解残渣态时, 质量控制采用国家土壤一级标准 GBW07049 作为参考。

储备溶液和每一个消解步骤中所用的都是 milli-Q 超纯水。实验中所有用到的玻璃器皿事先都经过 14% 硝酸 (体积比) 的浸泡和 milli-Q 超纯水的清洗。

2 结果与讨论

2.1 土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 的化学形态分布

计算土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 形态的平均含量, 求得它们所占的百分比, 结果见图 2。图 2 中 F1 表示水溶态; F2 表示可交换态; F3 表示碳酸盐结合态; F4 表示铁锰氧化物结合态; F5 表示有机物结合态; F6 表示残渣态。

由图 2 可知, 3 份不同性质的土壤中 6 种元素的分布规律基本相同。其中 Cr 和 Ni 主要以残渣态存在, 其余形态所占的比例很小; Cu 以残渣态含量最高, 碳酸盐结合态含量最低; Zn 以残渣态为主, 可交换态含

量最低; Cd 以可交换态和碳酸盐结合态为主, 水溶态含量最低; Pb 以残渣态和铁锰氧化物结合态为主, 水溶态含量最低。具体分布特征如下:

(1) Cr: 1 号土壤为残渣态 >> 铁锰氧化物结合态 > 有机物结合态 > 可交换态 > 碳酸盐结合态 > 水溶态; 2 号土壤为残渣态 >> 铁锰氧化物结合态 > 有机物结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态 > 水溶态; 3 号土壤为残渣态 >> 有机物结合态 > 可交换态 > 水溶态 > 铁锰氧化物结合态 = 碳酸盐结合态。

(2) Ni: 1 号和 2 号土壤为残渣态 >> 铁锰氧化物结合态 > 有机物结合态 > 碳酸盐结合态 > 水溶态 > 可交换态; 3 号土壤为残渣态 >> 有机物结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 可交换态 > 水溶态 > 碳酸盐结合态。

(3) Cu: 3 份土壤均为残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机物结合态 > 可交换态 > 水溶态 > 碳酸盐结合态。

(4) Zn: 1 号和 3 号土壤为残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 水溶态 > 有机物结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态; 2 号土壤为残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机物结合态 > 水溶态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态。

(5) Cd: 1 号土壤为可交换态 > 碳酸盐结合态 > 残渣态 > 有机物结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 水溶态; 2 号土壤为碳酸盐结合态 > 可交换态 > 有机物结合态 > 残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 水溶态; 3 号土壤为碳酸盐结合态 > 可交换态 > 有机物结合态 > 残渣态 > 水溶态 > 铁锰氧化物结合态。Cd 的可交换态含量较高, 这部分 Cd 与土壤胶体是以吸附方式结合的, 与一些研究结果相一致^[9-10]。较高可交换态形态存在的 Cd 对环境有潜在的影响。

(6) Pb: 1 号土壤为铁锰氧化物结合态 > 残渣态 > 碳酸盐结合态 > 有机物结合态 > 可交换态 > 水溶态; 2 号和 3 号土壤为残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐

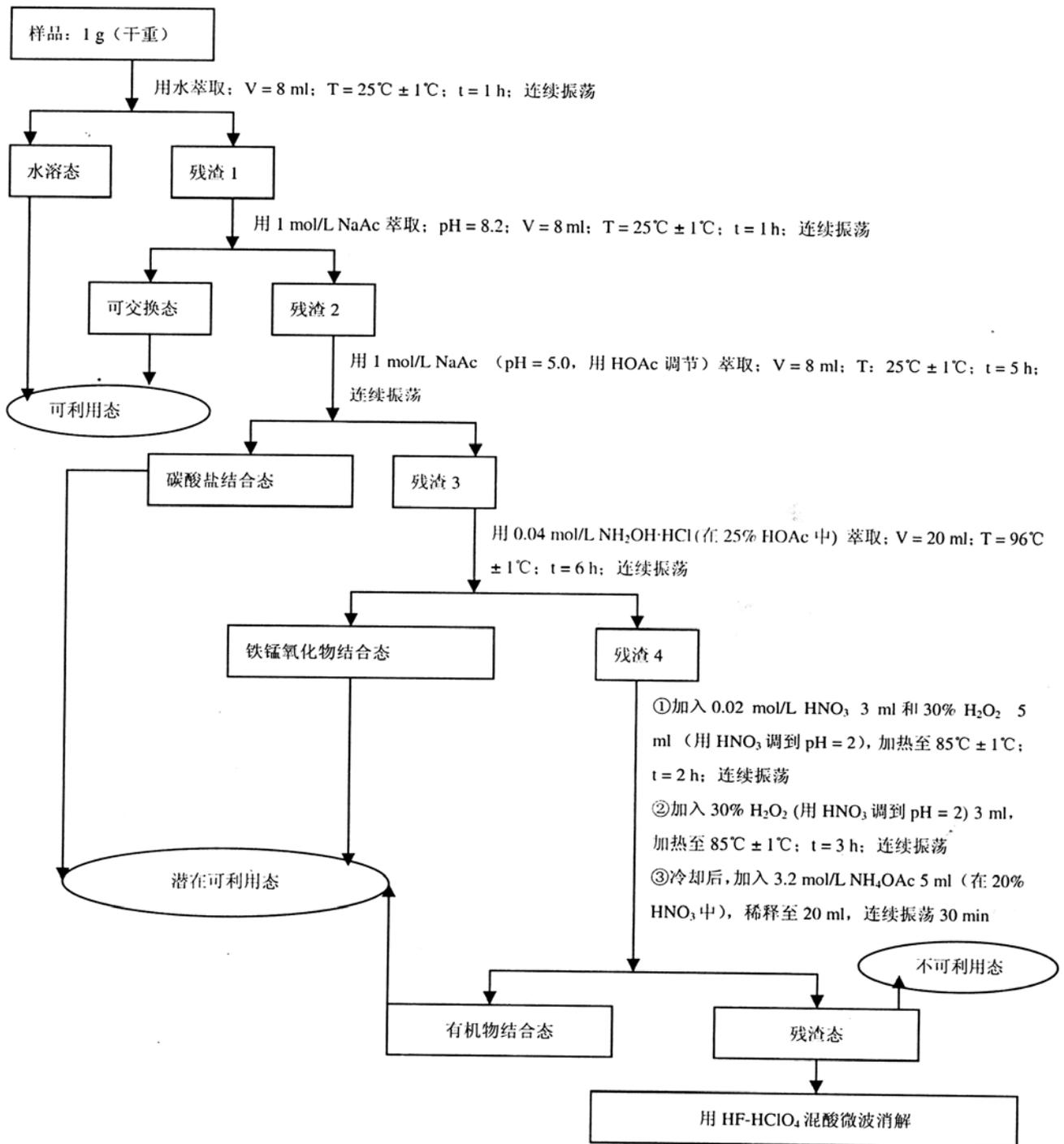


图1 连续萃取过程流程图

Fig. 1 Flow chart of the sequential extraction method

结合态>有机物结合态>可交换态>水溶态。

2.2 土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 生物可利用性的分布

计算土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 可利用态、潜在可利用态、不可利用态含量，可求得它们所占的百分比，结果见图3。图3中 T1 表示可利用态，包括

水溶态和可交换态；T2 表示潜在可利用态，碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态；T3 表示不可利用态，是指残渣态即硅酸盐。

从图3可以看出，3份土壤 Cr 不可利用态比例最高，而可利用态所占比例最低。3份土壤 Ni 和 Cr 的分布规律相同，不可利用态比例最高，而可利用态所

占比例最低, 仅为总量的 0.24%、0.15% 和 0.63%。3 份土壤 Cu 的不可利用态比例最高, 分别占 56.40%、70.07% 和 60.09%; 其次为潜在可利用态, 可利用态比例最低。3 份土壤 Zn 的不可利用态和潜在可利用态含量最大, 而可利用态比例最低。其中 1 号土壤 Zn 的潜在可利用态比例略高于不可利用态, 可利用态比例最低, 仅为总量的 5.74%; 2 号和 3 号土壤不可利用态比例最高, 潜在可利用态次之, 可利用态比例最低。3 份土壤 Cd 的潜在可利用态所占比例最高, 可利用态次之, 不可利用态比例最低。3 份土壤 Pb 的不可利用态和潜在可利用态含量最大, 可利用态比例最

低。其中 1 号土壤潜在可利用态比例高于不可利用态; 2 号和 3 号土壤不可利用态最高, 分别为 67.06% 和 57.28%, 其次为潜在可利用态, 可利用态比例最低。

由此可见, 泉州走马埭 3 份典型土壤 Cr 和 Ni 的不可利用态比例较大, 潜在可利用态和可利用态比例较低; Cu、Zn 和 Pb 的不可利用态和潜在可利用态比例较大, 可利用态比例低; Cd 的可利用态和潜在可利用态比例较大, 不可利用态比例低。也就是说, 除 Cd 以外, 其他 5 种金属的不可利用态 (即残渣态) 比例都比较高。

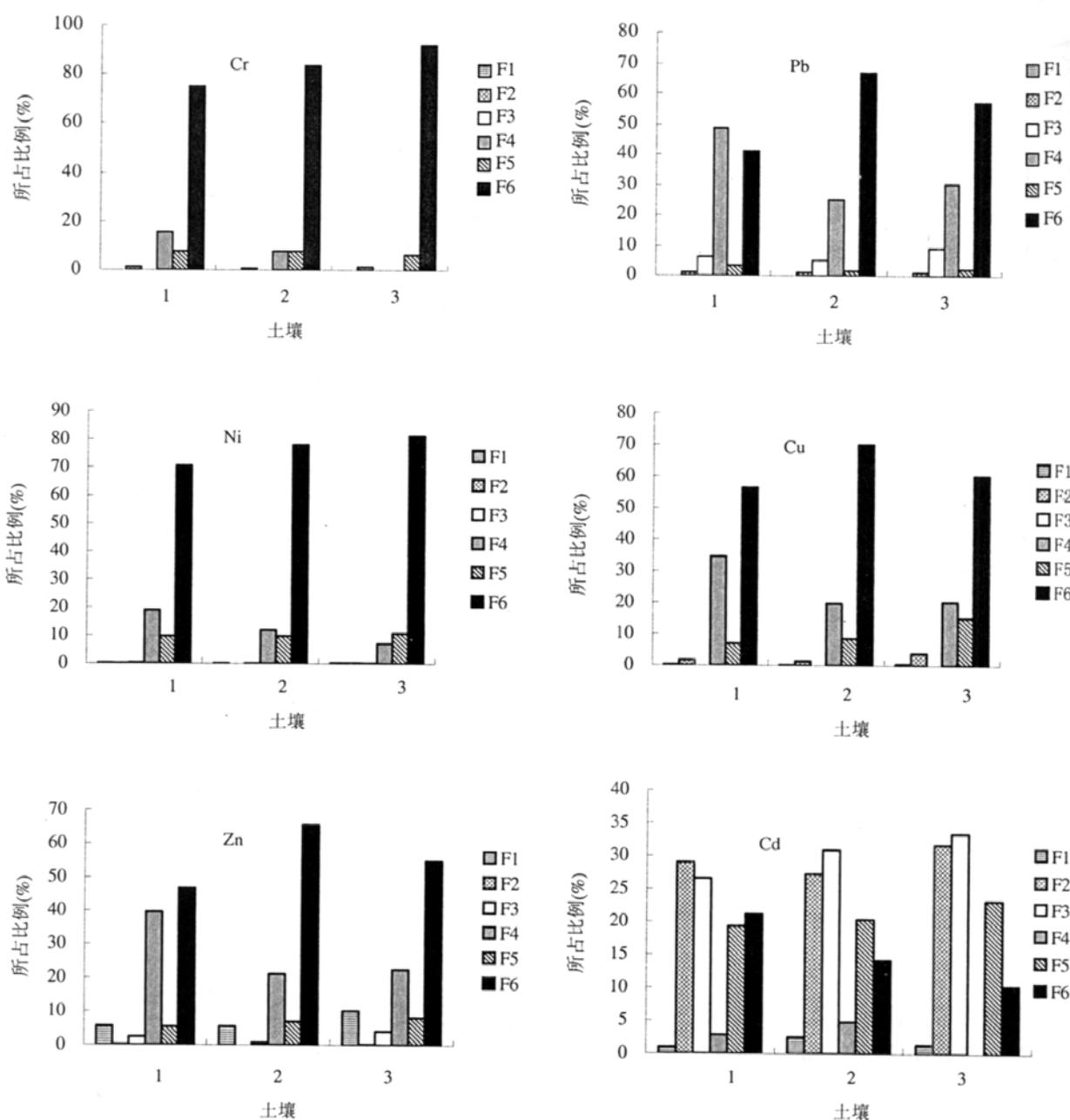


图 2 走马埭典型土壤重金属形态分布

Fig. 2 Chemical speciation of heavy metals in the typical soil in Zoumadai

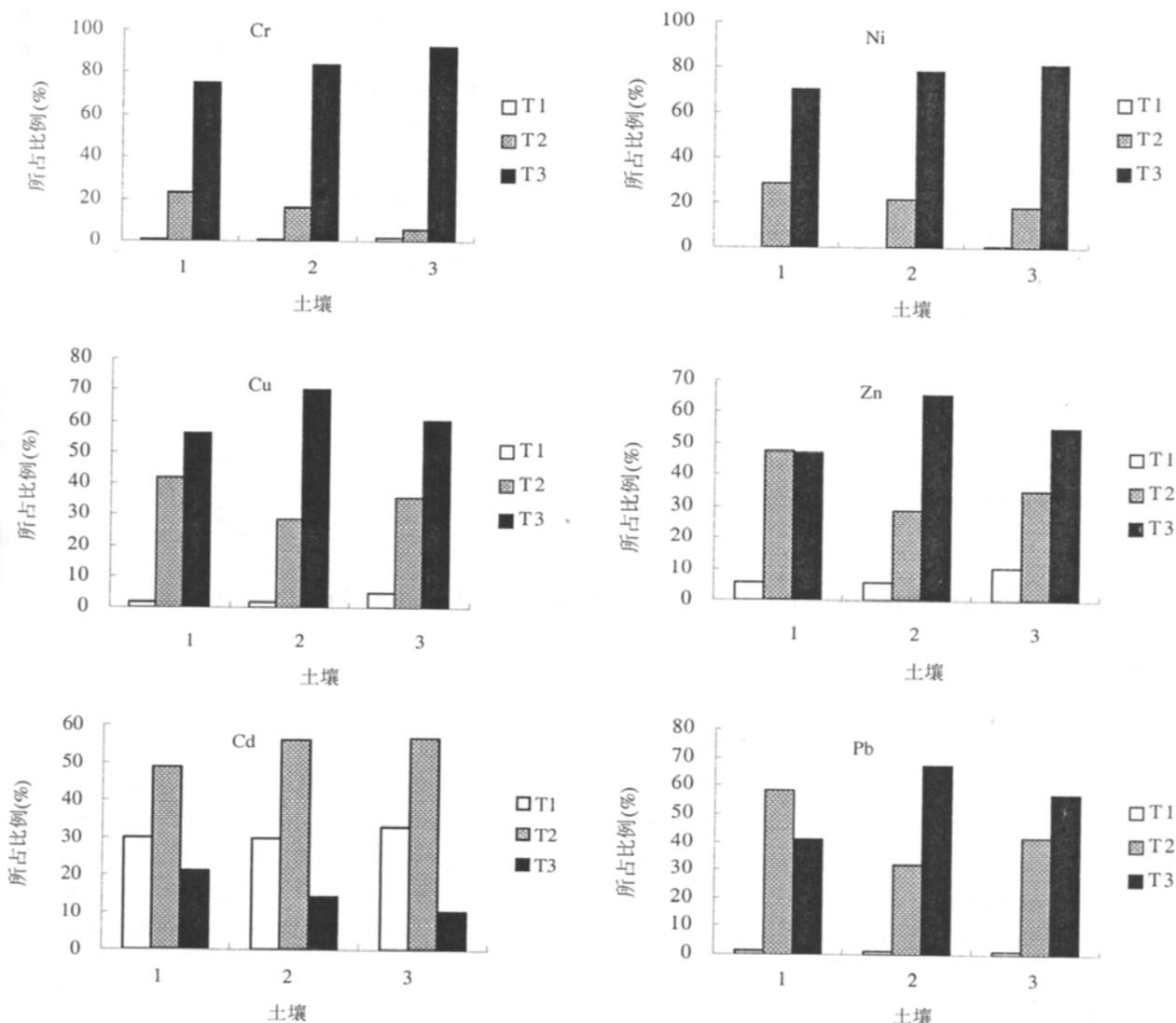


图 3 走马埭典型土壤金属可利用性分布

Fig. 3 Bioavailability of heavy metals in the typical soil in Zoumadai

残渣态金属一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中，它们来源于土壤矿物，性质稳定，在自然界正常条件下不易释放，能长期稳定在沉积物中，不易为植物吸收，故在整个土壤生态系统中对食物链影响较小^[11]。因此说明这 5 种元素在正常自然条件下相对比较稳定。

3 结论

(1) 泉州走马埭农田示范保护区典型土壤中 6 种重金属形态分布基本一致，Cr 和 Ni 主要以残渣态存在，其余形态所占的比例很小；Cu 以残渣态含量最高，碳酸盐结合态含量最低；Zn 以残渣态为主，可交换态

含量最低；Cd 以可交换态和碳酸盐结合态为主，水溶态含量最低；Pb 以残渣态和铁锰氧化物结合态为主，水溶态含最低。

(2) 泉州走马埭农田示范保护区典型土壤中除 Cd 外，Zn、Cu、Cr、Pb、Ni 在正常自然条件下相对比较稳定。值得注意的是 6 种元素的潜在可利用态含量比例也较高，因此要防止其转化为生物可利用态。

参考文献：

[1] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 1979, 51: 844-851

- [2] 章明奎, 符娟林, 黄昌勇. 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. *土壤学报*, 2005, 42 (1): 44-51
- [3] Zhang MK, Ke ZX. Heavy metals phosphorus and some other elements in urban soils of Hangzhou City, China. *Pedosphere*, 2004, 14 (2): 177-185
- [4] 郭平, 谢忠雷, 康春莉, 李军, 郭鹏, 刘建华. 利用化学萃取法研究长春市土壤重金属化学形态及其影响因素. *吉林大学学报 (理学版)*, 2005, 43 (1): 116-120
- [5] 李彬. 环境与生物样品中镉的形态分析 (博士学位论文). 厦门: 厦门大学, 2002
- [6] Gulmini M, Ostacoli G, Zelano V, Torazzo A. Comparison between microwave and conventional heating procedures in Tessier's extraction of calcium, copper, iron and manganese in a lagoon sediment. *Analyt.*, 1994, 119: 2975-2080
- [7] Mahan KI, Foderaro TA, Garza TL, Martinez RM, Maroney GA, Trivisonno MR, Willging EM. Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead and zinc in sediments. *Anal. Chem.*, 1987, 59: 938-945
- [8] Mao MZ. Speciation of metals in sediments along the Le An River. CERP Final Report, France: Imprimerie Jouve Mayenne. 1996: 55-57
- [9] 戴维明. 长江口悬浮固体中重金属元素的形态研究. *上海环境科学*, 1994, 13 (11): 7-9, 35
- [10] 郑海龙, 陈杰, 邓文靖. 六合蒋家湾蔬菜基地重金属污染现状与评价. *土壤*, 2004, 36 (5): 557-560
- [11] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖. 南京城市土壤中重金属的化学形态分布. *环境化学*, 2003, 22 (2): 131-136

Forms of Heavy Metals in the Typical Soils of Zoumadai of Quanzhou

HE Yuan, WANG Xian, CHEN Li-dan, ZHENG Sheng-hua, CAI Zhen-zhen

(College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: The modified Tessier sequential extraction method was adopted to study chemical speciation of heavy metal elements (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) in the typical soil of Zoumadai, a state agricultural base in Quanzhou, and comparison was made between the heavy metals in biological availability. Results showed that Cr and Ni were dominated by residual form, and rarely existed in other forms; Cu and Zn were also mostly in the residual form, while the least in the exchangeable fraction for Zn, and in the carbonate fraction for Cu; Pb existed mainly in residual and Fe-Mn oxides forms, while Cd in exchangeable and carbonate forms. All the heavy metals, except for Cd, were comparatively stable under normal natural conditions.

Key words: Heavy metal, Forms, Soil, Quanzhou