

文章编号 :1001-5914(2010)04-0354-03

三峡库区消落区土壤沉积物中重金属的形态及其环境影响分析

付川^{1,2}, 郭劲松², 方芳²

摘要 : 为了解不同的库岸生产活动对土壤重金属形态分布情况的影响, 从而为三峡库区消落区的环境规划和保护提供科学依据, 于 2009 年 1—3 月期间, 从小江开县段消落区选取临江、竹溪、镇安、桃花溪、丰乐、开县调节坝 6 个断面进行土壤沉积物的采集。采用原子吸收光谱法测定土样中的 Pb、Cu、Cd、Zn 4 种重金属的含量。采用 Tessier 形态分类法分析消落区土壤沉积物中痕量重金属元素 Cu、Pb、Zn、Cr 的存在形态。结果表明, 三峡库区消落区土壤沉积物中 Cd、Cu、Pb、Zn 的含量分别为 1.02、21.62、126.98、76.23 mg/kg, 三峡库区消落区 6 个采样点土壤中重金属主要以残渣晶格结合态为主, 但 Cd 和 Cu 的金属可交换态构成比较高, 很容易进入植物生态系统和水环境威胁库区环境。

关键词 : 金属; 重; 消落区; 土壤; Tessier 形态分类法

中图分类号 : R124

文献标识码 : C

由于工农业生产的发展, 水体富营养化、重金属污染已引起广泛关注。目前, 有关消落区沉积物受重金属污染的报道多局限于对重金属总量的分析^[1]。总量分析虽然可以提供沉积物受污染的状况, 但是不同赋存形态的重金属有不同的物理化学行为, 对生物也会产生不同程度的危害。因此, 研究重金属在消落区沉积物中的形态分布对于了解重金属的来源、变化形式、迁移规律和对生物的毒害等作用十分重要。笔者于 2009 年 1—3 月期间, 采用 Tessier 5 步连续提取法^[2]对开县消落区不同功能区土壤进行重金属形态分析, 以期了解不同的库岸生产活动对土壤重金属形态分布情况的影响, 从而为三峡库区消落区的环境规划和保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 采样点的选取与样品的采集

开县位于重庆市的东北地区, 属于三峡库区腹地。由于该县位于三峡水库小江支流尾端, 河谷河床平坦、地势开阔, 致使开县成为三峡库区受淹面积最大的县, 其消落带的土地面积将达 42.78 km²。本研究以开县消落区作为研究对象(图 1)。

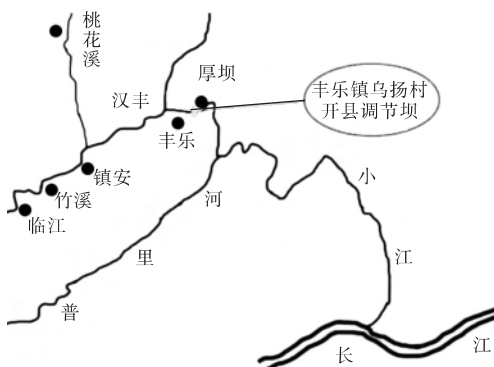


图 1 研究范围的选取以及采样点的分布情况

本研究按照小江河床形态、水文条件、排污口分布、支流状况等特点从小江开县段消落区选取临江、竹溪、镇安、桃花溪、丰乐、开县调节坝 6 个断面进行采样。在选定的断面上以 S 形选择 9 个采样点, 在各点上用铁铲取 0~20 cm 的土壤, 在塑料薄膜上将各点土壤均匀混合, 用四分法逐次弃去多余部分, 最后将剩余的 1 kg 左右的样品装入袋中, 带回实验室。土壤样品经风干、磨细, 过 1 mm、0.25 mm 土壤筛后, 用于土壤中重金属元素总量分析和形态分析^[3]。

1.2 重金属总量的分析

沉积物样品经 HF-HNO₃-HClO₄ 消解后, 采用 TAS-986 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测定 Cd、Cu、Pb、Zn 元素的总量。根据 Hakanson 的生态风险指数法, 采用单因子指数法对 6 个断面的沉积物样品中重金属污染总量进行分析和评价。

1.3 Tessier 形态分类提取法

准确称取 1.000 g 底泥样品, 平行 2 份, 小心装入具塞三角瓶中。形态分析按 Tessier 5 步连续提取法进行。

1.3.1 金属金属可交换态的提取 取 MgCl₂ 溶液(1 mol/L) 15 ml (pH=7) 加入样品中, 室温下振荡提取 2 h, 离心分离, 取其上清液作为原子吸收测定液。洗涤残渣, 离心分离, 弃去上清液, 残渣备下步提取用。

1.3.2 碳酸盐结合态的提取 取 1.3.1 节残渣, 加入 CH₃COONa 溶液(1 mol/L) 15 ml (用 CH₃COOH 调节 pH=5.0), 室温下振荡提取 2 h, 分离处理, 其余步骤同 1.3.1 节。

1.3.3 铁(锰)氧化物结合态的提取 取 1.3.2 节残渣, 加入 NH₂OH·HCl 溶液(0.04 mol/L) 20 ml, 在(96±3)℃下浸提 5 h, 偶尔搅动, 补加 NH₂OH·HCl 溶液(0.04 mol/L) 10 ml, 冷却后离心分离, 将其上清液定容至 10 ml 作原子吸收测定液, 其余步骤同 1.3.1 节。

1.3.4 有机质及硫化物结合态的提取 取 1.3.3 节残渣, 加入 HNO₃ 溶液(0.02 mol/L) 3 ml 及 H₂O₂ 溶液(30%) 5 ml, 摇匀并用 HNO₃ 调 pH=2, 室温放置 1 h 后, 加热到(85±2)℃保持 2 h, 间歇搅动; 补加 3 ml H₂O₂ 溶液(用 HNO₃ 调节 pH=2.0), 继续恒温[(85±2)℃]加热 3 h, 冷却后加入 NH₄Ac 溶液(3.2 mol/L) 5 ml, 使 HNO₃ 介质体积分数为 20%。用去离子水稀释至 20 ml, 振荡 1 h, 离心分离取其上清液, 定容于 25.0 ml。其余步骤同 1.3.1 节。

基金项目: 国家水体污染控制与治理重大专项子课题(2009ZX07104-003-02); 国家科技支撑计划重点项目子课题(2008BAD98B04); 重庆市委基金资助项目(CSTC2008BB7363)

作者单位: 1.重庆三峡学院化学与环境工程学院(重庆 404000) 2.重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室(重庆 400045)

作者简介: 付川(1974—), 男, 副教授, 博士研究生, 从事环境科学研究。

1.3.5 残渣晶格结合态的提取 取 1.3.4 节残渣于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚内,加入 10 ml HF 2 ml HClO₄,电热板低温加热 1 h,消解近干,重复 3 次后,再加 1 ml 的 HClO₄ 加热蒸发至冒白烟,蒸发除去多余的 HF,加少量浓 HCl 溶解。用去离子水稀释定容于 25 ml,作原子吸收待测液(与重金属总量提取步骤相同)。

1.4 质量控制

1.4.1 全程空白控制 在各步提取过程中,同时做分析空白,以控制样品在处理测试过程中可能带来的污染。

1.4.2 精密度控制 采用平行样控制样品测试的精密度,每批样品分析平行样数量占总样量的 20%。

1.4.3 准确度控制 采用中国土壤标准控制样品(重庆捷伦科技有限公司)保证分析质量。

2 结果

2.1 消落区沉积物中重金属的含量

表 1 可见,三峡库区消落区主要的重金属污染因子为 Pb,生态风险指数由高至低的顺序为 Pb>Cd>Zn>Cu。

2.2 土壤样品中重金属的形态分析结果

表 2 可见 Zn 的形态分布趋势为金属可交换态<碳酸盐结合态<有机质及硫化物结合态<铁(锰)氧化物结合态<残渣晶格结合态。表 3 可见 Cd 的形态分布总的趋势为金属可交换态<碳酸盐结合态<铁(锰)氧化物结合态<有机质及硫化物结合态<残渣晶格结合态。表 4 可见 Cu 的形态分布总的趋势为碳酸盐结合态<金属可交换态<有机质及硫化物结合态<铁(锰)氧化物结合态<残渣晶格结合态。

表 1 三峡库区消落区土壤沉积物中重金属含量及其生态风险指数结果

(n=2)

断面	Cd		Cu		Pb		Zn	
	含量(mg/kg)	生态风险指数	含量(mg/kg)	生态风险指数	含量(mg/kg)	生态风险指数	含量(mg/kg)	生态风险指数
镇安	0.83	0.83	9.68	0.11	79.88	1.14	85.82	0.49
竹溪	0.87	0.87	13.23	0.15	106.56	1.52	39.05	0.22
丰乐	1.75	1.75	58.76	0.65	266.46	3.81	83.01	0.47
桃花溪	0.88	0.88	17.83	0.20	90.58	1.29	100.74	0.58
临江	0.75	0.75	20.54	0.23	1 590.63	1.29	77.41	0.44
开县调节坝	1.06	1.06	9.68	0.11	127.78	1.83	71.37	0.41
均值	1.02	1.02	21.62	0.24	126.98	1.81	76.23	0.44

表 2 三峡库区消落区土壤中 Zn 的形态分析结果及其构成情况

断面	金属可交换态		碳酸盐结合态		铁(锰)氧化物结合态		有机质及硫化物结合态		残渣晶格结合态	
	含量	构成比	含量	构成比	含量	构成比	含量	构成比	含量	构成比
	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
镇安	1.29	1.5	2.66	3.1	18.37	21.4	19.31	22.5	44.20	51.5
竹溪	0.82	2.1	2.50	6.4	10.58	27.1	3.59	9.2	21.56	55.2
丰乐	3.40	4.1	8.97	10.8	48.89	58.9	6.23	7.5	15.52	18.7
桃花溪	4.53	4.5	3.12	3.1	13.50	13.4	5.94	5.9	73.64	73.1
临江	4.48	5.79	6.05	7.81	11.61	15.0	3.02	3.9	52.25	67.5
开县调节坝	2.21	3.1	4.35	6.1	27.55	38.6	4.35	6.1	32.90	46.1

表 3 三峡库区消落区土壤中 Cd 的形态分析结果及其构成情况

断面	金属可交换态		碳酸盐结合态		铁(锰)氧化物结合态		有机质及硫化物结合态		残渣晶格结合态	
	含量	构成比	含量	构成比	含量	构成比	含量	构成比	含量	构成比
	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
镇安	0.83	0.16	19.4	0.16	18.9	0.20	23.8	0.24	29.1	0.07
竹溪	0.873	0.05	5.8	0.06	6.7	0.07	7.5	0.06	6.9	0.64
丰乐	1.75	0.08	4.5	0.05	2.8	0.09	5.1	0.08	4.7	1.45
桃花溪	0.875	0.12	13.8	0.11	12.2	0.09	10.8	0.08	9.7	0.47
临江	0.75	0.09	12.1	0.10	13.9	0.10	12.8	0.10	13.5	0.36
开县调节坝	1.06	0.04	3.9	0.04	3.8	0.04	4.1	0.04	3.4	0.90

表 4 三峡库区消落区土壤中 Cu 的形态分析结果及其构成情况

断面	金属可交换态		碳酸盐结合态		铁(锰)氧化物结合态		有机质及硫化物结合态		残渣晶格结合态	
	含量	构成比	含量	构成比	含量	构成比	含量	构成比	含量	构成比
	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
镇安	2.08	21.5	1.58	16.3	1.91	19.7	1.06	10.9	3.06	2.08
竹溪	2.17	16.4	1.97	14.9	1.38	10.4	1.08	8.2	6.63	2.17
丰乐	3.82	6.5	4.94	8.4	15.63	26.6	16.34	27.8	18.04	3.82
桃花溪	2.44	13.7	1.75	9.8	2.91	16.3	2.60	14.6	8.13	2.44
临江	2.53	12.3	3.10	15.1	2.83	13.8	4.35	21.2	7.72	2.53
开县调节坝	0.62	6.4	0.95	9.8	1.44	14.9	1.09	11.3	5.58	0.62

三峡库区消落区土壤中 Pb 的形态分析结果及其构成情况见表 5。表 5 可见, Pb 的形态分布总的趋势为碳酸盐结合态<金

属可交换态<铁(锰)氧化物结合态<有机质及硫化物结合态<残渣晶格结合态。

表 5 三峡库区消落区土壤中 Pb 的形态分析结果及其构成情况

断面	金属可交换态		碳酸盐结合态		铁(锰)氧化物结合态		有机质及硫化物结合态		残渣晶格结合态	
	含量 (mg/kg)	构成比 (%)	含量 (mg/kg)	构成比 (%)	含量 (mg/kg)	构成比 (%)	含量 (mg/kg)	构成比 (%)	含量 (mg/kg)	构成比 (%)
镇安	1.84	2.3	1.92	2.4	15.82	19.8	3.12	3.9	57.19	71.6
竹溪	5.54	5.2	10.55	9.9	9.16	8.6	0.75	0.7	80.56	75.6
丰乐	5.86	2.2	15.72	5.9	46.63	17.5	16.25	6.1	181.99	68.3
桃花溪	5.25	5.8	7.79	8.6	16.39	18.1	6.52	7.2	54.62	60.3
临江	2.27	2.5	8.25	9.1	22.93	25.3	21.39	23.6	35.80	39.5
开县调节坝	2.43	1.9	10.86	8.5	13.80	10.8	19.81	15.5	80.88	63.3

3 讨论

3.1 重金属形态的分布特征与活性

根据欧共体标准司对土壤重金属形态的分级标准, 可将土壤重金属划分为酸可提取态、氧化物结合态、有机结合态和残余态, 其中, 酸可提取态相当于交换态和碳酸盐结合态的总和, 这些组分与土壤结合较弱, 最易被释放, 具有最大的可移动性和生物有效性, 在强酸性条件下易释放; 氧化物结合态主要为与易还原性铁锰氧化物结合的重金属, 在还原条件下较易释放; 有机结合态为与有机质结合的重金属, 当有机质分解时也会逐渐释放^[4]。

本研究结果显示, 各个采样点土壤沉积物中 Zn 的形态分布差异很大, 这可能是由于土壤受到外源污染的程度不同所致。镇安采样点土壤沉积物中 Cd 的金属可交换态构成比较高, 这说明镇安采样点 Cd 的形态较为活跃。同时, 各个采样点 Cd 金属可交换态构成比高于 Zn, 这说明 Cd 在消落区的释放风险较大。Cu 的残渣晶格结合态构成比低于 Zn、Cd, 同时, 各个采样点 Cd 的各种形态分布较为规律, 这说明 Cd 在消落区的存在形态较为固定。Pb 主要以残渣晶格结合态为主, 占 60% 以上, Pb 的金属可交换态构成比较低, 平均不超过 2%。

3.2 重金属形态的环境影响

金属可交换态及碳酸盐结合态是指重金属元素被吸附在粘土等颗粒表面或被束缚在碳酸盐中的部分, 以金属可交换态形式存在的重金属专性吸附并且可进行离子交换, 含有过量阳离子的溶液就可将这部分重金属释放出来, 因而金属可交换态重金属是生物可直接吸收和利用的。这部分形态对于消落区的风

险在于很容易通过植物系统得到富集而进入食物链。

Fe-Mn 氧化物结合态指重金属元素被 Fe-Mn 氧化物包裹或本身就成为氢氧化物沉淀的一部分, 属于较强的离子键结合的化学形态, 在还原条件下可重新释放进入水体。有机结合态指重金属元素与有机质活性基团或硫离子结合的部分, 在氧化条件下可由于有机质或硫离子的氧化而重新释放进入水体。这部分形态对于库区水质的威胁最大。

残渣晶格结合态的重金属被包含在矿物晶格中, 性质非常稳定, 对沉积物中重金属的迁移和生物可利用性贡献不大, 因此, 一般认为对环境是安全的。

从总体上看, 消落区 6 个采样点土壤中重金属主要以残渣晶格结合态为主, 但 Cd 和 Cu 的金属可交换态构成比较高, 很容易进入植物生态系统和水环境威胁库区环境。

参考文献:

- [1] 黎莉莉, 张晟, 刘景红, 等. 三峡库区消落区土壤重金属污染调查与评价[J]. 水土保持学报, 2005, 19(4): 127-130.
- [2] Gomez-Airza JL, Giraldez I, Sanchez-Rodas D, et al. Metal readsorption and redistribution during the analytical fractionation of trace elements in oxic estuarine sediments[J]. Anal Chim Acta, 1999, 399: 295-307.
- [3] 刘恩峰, 沈吉, 朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 57-60.
- [4] Manceau A, Marcus MA, Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques[J]. Rev Mineral Geoch, 2002, 49: 341-428.

(收稿日期 2009-11-24 修回日期 2010-03-10)

(本文编辑 韩威)

中国疾病预防控制中心发布《干旱地区生活饮用水卫生监测技术指南》 和《干旱地区生活饮用水处理与消毒技术指南》

近期, 西南五省市(云南、广西、贵州、四川省和重庆市)遭遇历史罕见的特大旱灾, 给群众生产生活造成严重影响, 健康受到严重威胁, 为控制急性肠道传染病的发生和传播、保护群众身体健康, 中国疾病预防控制中心于 2010 年 3 月 29 日发布了《干旱地区生活饮用水卫生监测技术指南》和《干旱地区生活饮用水处理与消毒技术指南》可在该中心网站下载(<http://www.chinacdc.net.cn/n272442/n272530/n3479265/n3483867/36484.html>), 以加强饮用水卫生监测、健康教育及饮用水处理消毒技术的指导工作, 保障旱区饮用水卫生。

本刊讯