

# 连续提取法对电镀废水污染土壤重金属形态研究\* Morphology of Heavy Metals in Soil Contaminated by Electroplating Wastewater

钟雪梅, 刘 杰, 朱义年, 宋 波, 梁延鹏

ZHONG Xue-mei, LIU Jie, ZHU Yi-nian, SONG Bo, LIANG Yan-peng

(桂林工学院资源与环境工程系, 广西桂林 541004)

(Department of Resource and Environmental Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

**摘要:**采用五级化学连续提取法测定电镀废水污染的土壤中 Cu、Cr、Ni、Pb 及 Mn 等重金属的五种形态(可交换态, 碳酸盐结合态, Fe-Mn 氧化物结合态, 有机结合态, 残留态), 分析金属元素和土壤固相组分的结合形态。结果显示, 电镀废水污染的土壤中 Cu、Cr 和 Mn 的有效态含量较高, 而 Ni 和 Pb 则主要以残留态为主; 在有效态中, Cu、Cr 和 Ni 主要以有机结合态存在, 分别占有有效态含量的 54.1%、73.5% 和 39.1%, 而 Mn 和 Pb 则以可交换态含量最高, 分别占有有效态含量的 38.9% 和 39.6%; 大部分 Cr 来源于电镀废水污染; 电镀废水污染的土壤中 Mn 对植物的影响最为直接。

**关键词:**土壤 重金属形态 电镀废水 连续提取

中图法分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2006)02-0067-03

**Abstract:** Five-stage sequential chemical extraction procedure was used to determine the heavy metal morphology (exchangeable morphology, carbonate morphology, iron-manganese oxides, organic matter morphology and residue morphology of Cu, Cr, Ni, Pb and Mn) in soil contaminated by electroplating wastewater. It showed that effective morphology contents of Cu, Cr and Mn was at a rather high level, while most of Ni and Pb was found in the residue morphology. The Cu, Cr and Ni mainly was found in organic matter in 54.1%, 73.5% and 39.1% respectively. As to Mn and Pb was found in exchangeable morphology in 38.9% and 39.6% respectively. Most of Cr Comes from contamination of the electroplating wastewater. Mn has a most directly effect at plant at the soil contaminated by the electroplating wastewater.

**Key words:** soil, heavy metal morphology, electroplating wastewater, sequential extraction

土壤中的重金属元素通常以不同的化学形态存在, 如可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机结合态和残留晶格态等<sup>[1]</sup>。不同化学形态的重金属元素的活动性和生物有效性都不同, 所以常规的重金属元素总量分析不能提供详实的信息。连续提取法能用化学选择溶解技术将土壤中的重金属

元素按结合形态分别提取出来, 因而在土壤化学、植物营养和环境科学领域均有重大意义<sup>[2]</sup>。

本研究采用五级化学连续提取法对电镀废水污染土壤中 Cu、Cr、Ni、Pb 及 Mn 等重金属的五种形态(可交换态, 碳酸盐结合态, Fe-Mn 氧化物结合态, 有机结合态, 残留态)进行测定, 分析金属元素和土壤固相组分的结合形态, 为进一步研究重金属元素在土壤中的吸持、富集、迁移和转化过程提供科学资料。

收稿日期: 2005-10-28

修回日期: 2005-12-09

作者简介: 钟雪梅(1968-), 女, 湖南汝城人, 讲师, 主要从事环境科学研究和教学工作。

\* 广西青年基金(桂科青 0542006)、广西自然科学基金(桂科自 00342001-4)和广西教育厅科研项目(桂教科研[2003]22 号-6)联合资助。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

实验所用土壤样品均采自广西某电镀厂附近的水稻田中,采样深度为0~30cm(耕作层)。样品在室温下自然风干后,过100目筛,供实验分析。实验之前,首先对供试土壤的部分理化性质进行了分析,供试土壤的有机质含量3.2%,阳离子交换量(CEC)6.7cmol/kg, pH值6.13、氧化还原电位(Eh)236mV、总铜68.88mg/kg、总铬38.12mg/kg、总镍86.20mg/kg、总铅92.17mg/kg、总锰619.99mg/kg。

### 1.2 提取方法

重金属化学形态的连续提取方法参照 Tessier 等<sup>[3]</sup>的过程,具体程序和条件如下:

(1)取1.00g样品,加1mol/L MgCl<sub>2</sub> 8ml,振荡1h,离心分离,上清液为可交换态;

(2)取(1)中离心分离后残渣加1mol/L NaOAc 8ml持续搅动,1.5h后偶尔搅动,共17.5h,离心分离,上清液为碳酸盐结合态;

(3)取(2)中离心分离后残渣加入用2.5%HAc(V/V)配制的0.04mol/L NH<sub>4</sub>Cl溶液20ml, pH值≈2.0(HOAc调),96±2℃下偶尔搅动,反应3h后离心分离,上清液为Fe-Mn氧化物结合态;

(4)取(3)中离心分离后残渣加0.02mol/L HNO<sub>3</sub> 3ml,再加30%(V/V)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5ml(HNO<sub>3</sub>调pH值=2)偶尔搅动反应1.5h;然后加3ml30%(V/V)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,83±3℃下偶尔搅动反应1.1h,冷却后再加入用20%HNO<sub>3</sub>(V/V)配置的3.2mol/L NH<sub>4</sub>Ac溶液5ml,并将样品稀释为20ml,室温下搅动反应0.5h后离心分离,上清液为有机结合态,残渣为残留态。

每步分离后,用4ml去离子水洗涤离心管和残渣,再离心分离,将上清液合并定容后用原子吸收光谱(PE-AA700)分别测定Cu、Cr、Ni、Pb和Mn的含量。

表1 5种形态的重金属元素在污染土壤中的含量

元素形态	重金属元素含量(mg/kg)*				
	Cu	Cr	Ni	Pb	Mn
可交换态	2.11±0.07	0.014±0.003	8.33±0.27	17.71±0.64	189.56±2.13
碳酸盐结合态	4.10±0.02	0.239±0.021	4.29±0.19	4.76±0.81	54.45±0.91
Fe-Mn氧化物结合态	7.80±0.83	6.918±0.525	10.23±0.74	11.78±0.59	135.59±6.99
有机结合态	16.51±0.53	19.841±0.697	14.68±0.39	10.42±0.81	107.47±14.85
残留态	28.35±2.53	7.110±1.461	46.66±1.32	47.73±7.58	132.92±17.57

\* 平均值±标准偏差(n=4)。

## 2 结果与分析

由表1可知,除Mn的交换态含量较高,Cu、Cr、Ni和Pb含量均较低。这表明该土壤中Mn的移动性较强,生物有效性较高。在碳酸盐结合态中,Pb、Mn和Ni含量均低于可交换态浓度。而通常土壤中重金属的碳酸盐结合态浓度会高于可交换态,这可能是由于碳酸盐结合态对pH值变化极敏感<sup>[4]</sup>,而电镀废水通常呈酸性会使污染土壤的pH值下降,导致部分碳酸盐结合态的Pb、Mn和Ni溶解出来,进入可交换态,从而增加了土壤Pb、Mn和Ni的活性和生物毒性。大部分Pb都出现在残留态中,这表明土壤受到Pb的污染影响较少,而Cr的残留态浓度较低,表明土壤受Cr的污染严重。

由表2可知,土壤的Cu、Cr和Ni、Pb和Mn的Fe-Mn氧化物结合态含量都不高,分别占总量的13.3%,20.3%,12.2%,12.8%,21.9%。这可能是由于电镀废水中含有部分耗氧物质,降低了土壤的氧化还原电位,使Fe-Mn氧化物被还原成低价化合物,部分金属离子从Fe-Mn结核表面溶出所造成的。占总量28.0%的Cu,58.2%的Cr和17.4%的Ni都呈有机结合态出现。这与张辉等<sup>[5]</sup>的研究结果相似,即在以水为介质传播的重金属中有机结合态相对占优势。在本研究中,土壤中Cu、Cr和Ni都直接来源于电镀废水,而Pb和Mn的有机结合态并不高,这和Pb和Mn主要是通过气介质传播有关。

在本实验中,Cu、Cr和Mn的有效态含量较高,而Pb和Ni主要以残留态为主。在有效态中,Cu、Cr和Ni都以有机结合态占优势,分别占有有效态的54.1%,73.5%和39.1%,而Mn和Pb则以可交换态含量最高,占有有效态含量的38.9%和39.6%。这表明该土壤中,对植物影响较大的金属离子是Cu、Cr和Mn,其中Mn的直接影响最大,而Pb和Ni的影响较小。

表 2 5 种形态的重金属元素占土壤中金属总量的百分比

元素形态	占总含量百分比(%) <sup>*</sup>				
	Cu	Cr	Ni	Pb	Mn
可交换态	3.6±0.1	0.04±0.0	9.9±0.3	19.3±0.7	30.6±0.3
碳酸盐结合态	7.0±0.0	0.7±0.0	5.1±0.2	5.2±0.9	8.8±0.1
Fe-Mn 氧化物结合态	13.3±1.4	20.3±1.5	12.2±0.8	12.8±0.6	21.9±1.1
有机结合态	28.0±0.9	58.2±2.0	17.4±0.5	11.3±0.9	17.3±0.9
残留态	48.2±4.3	20.8±5.7	55.4±1.6	51.8±8.2	21.4±2.8

\* 平均值±标准偏差( $n=4$ )。

### 3 结论

本实验结果表明,电镀废水污染的土壤中 Cu、Cr 和 Mn 的有效态含量较高,而 Ni 和 Pb 则主要以残留态为主;在有效态中,Cu、Cr 和 Ni 主要以有机结合态为主要存在形态,而 Pb 和 Mn 以可交换态为主。受电镀废水的影响,Pb 和 Mn 的碳酸盐结合态和 Fe-Mn 氧化物结合态含量降低,而可交换态含量增加,使得它们的生物有效性和毒性都有所增加。土壤中 Cr 的残留态含量占的比例最低,表明土壤 Cr 的本底值较小,而大部分 Cr 来源于电镀废水污染。Mn 的可交换态浓度最高,表明该土壤中 Mn 对植物的影响最为直接。

#### 参考文献:

[1] 邵孝候,邢光熹.连续提取法区分土壤重金属元素形态

的研究及其应用[J].土壤学进展,1994,22(3):40-46.

- [2] ARUNACHALAM J,EMONS H,KRASNODEBSKA B. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples[J]. Sequential Total Environ,1996,181:147-159.
- [3] TESSIER A,CAMPBELL P G C,BLOSSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal Chem,1979,51(7):844-850.
- [4] MARTIN R,SANCHEZ D M,GUTIERREZ A M. Sequential extraction of U,Th,Ce,La and some heavy metals in sediments from Ortigas River, Spain [J]. Talanta,1998,46:1115-1121.

(责任编辑:韦廷宗)

### 雌激素不会引发乳腺癌

雌激素缺乏是危害妇女、特别是中老年妇女健康的无形杀手之一,有多种原因都可导致雌激素缺乏,其中包括接受子宫切除术的妇女。雌激素缺乏被认为与妇女绝经后骨密度加速流失有关,有研究发现,补充雌激素能增强骨骼强度,治疗绝经期妇女的骨质疏松,减少髌关节骨折发生。但也有研究怀疑,用雌激素代替疗法 10~20 年,发生乳腺癌的风险可能会增加。乳腺癌为西方女性最常见的恶性肿瘤,且高居十大死因之首。全世界每年新确诊的乳腺癌病例超过 100 万例,将近 40 万人死于这种疾病。美国加州斯坦福预防研究中心的研究人员对 10739 名年龄在 50~79 岁,曾实施过子宫切除术的妇女进行了超过 7 年的跟踪随访观察,参试者被分为雌激素使用组和安慰剂组,她们都要定期接受乳腺 X 线检查和临床检查。结果两组子宫切除术的妇女的乳腺癌发病率并没有差异,说明实施子宫切除术的绝经期妇女,在单纯使用雌激素治疗 7 年以后,并未发现有乳腺癌增加的危险。但是研究者认为,尽管单纯使用雌激素不增加乳腺癌危险,但也需要增加乳腺 X 线的检查频率;对于是否使用雌激素治疗,应该视个人情况而定。

(据《科学时报》)