

珠三角地区电镀厂土壤重金属形态分析

李红艳, 黄雷*, 张时伟, 任重 (深圳市铁汉生态环境股份有限公司, 广东深圳 510840)

摘要 [目的] 评估珠三角地区电镀厂土壤重金属的生物有效性及风险情况。[方法] 采集珠三角地区不同电镀厂的土壤样品, 采用BCR提取法测定土壤样品中Pb、Zn、Cu、Cr、Ni等重金属元素4种形态的含量, 评估珠三角地区电镀厂重金属的浸出风险。[结果] 珠三角地区电镀厂土壤污染的主要重金属类型为Cr、Zn、Cu、Pb和Ni的污染较小。珠三角地区电镀厂土壤中Zn、Cu、Cr的风险非常高, 土壤条件若有改变就会带来重金属的浸出。场地1土壤样品中Zn、Cu、Cr严重超标; 场地2土壤样品中Cu和Cr严重超标; 场地4土壤样品中Zn严重超标; 场地5土壤样品中Zn、Cu、Cr属于重污染; 场地6土壤样品中Zn、Cu、Cr、Ni严重超标。[结论] 该研究可为珠三角地区重金属污染治理提供依据。

关键词 珠三角; 电镀厂; 土壤; 重金属; BCR提取法

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)36-0095-05

Speciation Analysis of Heavy Metals in the Soil of Electroplating Factories of the Pearl River Delta

LI Hong-yan, HUANG Lei*, ZHANG Shi-wei et al (Shenzhen Tiehan Ecology & Environment Co., Ltd, Shenzhen, Guangdong 518040)

Abstract [Objective] To evaluate the bioavailability and risk of heavy metals in soil of electroplating factory in the Pearl River Delta. [Method] The soil samples were collected from different electroplating factories in the Pearl River Delta. The contents of Pb, Zn, Cu, Cr, Ni and other metal metals in four forms in soil samples were determined by using BCR extraction method. And the leaching risk of heavy metals in electroplating factory in the Pearl River Delta was assessed. [Result] Main heavy metals in polluted soil in electroplating factory in the Pearl River Delta were Cr, Zn, Cu, but the pollution of Pb and Ni was lower. The risks of Zn, Cu, Cr in soil of electroplating factory in the Pearl River Delta were very high. If the soil conditions were changed, heavy metals would be leached. The contents of Zn, Cu, Cr in soil samples from plot 1 exceeded the standard limits greatly; The contents of Cu and Cr in soil from plot 2 exceeded the standard limits greatly; Zn content in soil samples from plot 4 exceeded the standard limits greatly; The pollution of Zn, Cu, Cr in soil samples from plot 5 were serious; The contents of Zn, Cu, Cr, Ni in soil samples from plot 6 exceeded the standard limits greatly. [Conclusion] The research can provide basis for the treatment of heavy metals pollution in Pearl River Delta regions.

Key words Pearl River Delta; Electroplating factory; Soil; Heavy metals; BCR extraction method

随着社会的不断发展, 人们对环境污染意识的增强, 土壤重金属环境的调查与修复已逐渐成为热门话题。人们对土壤重金属的研究不仅局限于土壤重金属总量的研究, 在20世纪70年代环境科学家就已经认识到土壤中重金属的有效性不仅与其总量有关, 而且与其存在的形态和各形态的比例有关。这主要是因为生物主要利用离子形态的重金属, 如果重金属活性低, 即使总量很高, 也不能被生物直接利用^[1-3]。因此, 研究土壤中重金属的形态分布很有必要。形态分析是指表征与测定重金属元素在环境中存在的各种物理和化学形态的过程^[4]。BCR (European Communities Bureau of Reference)^[5]形态分析方法将重金属分为酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态。不同形态的重金属被释放的难易程度不同, 生物可利用性也不同。弱酸可提取态的重金属在中性条件下最为活跃, 容易发生迁移、转化, 最易被生物吸收所利用; 残渣态的重金属与土壤结合最为牢固。王海等^[6]采用BCR形态分析方法对太湖表层沉积物的重金属形态进行分析, 分析了太湖沉积物中重金属带来的风险程度; 徐圣友等^[7]采用BCR形态分析方法对巢湖沉积物中重金属进行形态分析, 分析了巢湖沉积物中重金属带来的潜在风险。笔者

以珠三角地区6个电镀厂的11个土壤样品为例, 采用BCR提取法^[8]测定土壤样品中Pb、Zn、Cu、Cr、Ni等重金属元素4种形态的含量, 评估珠三角电镀厂重金属的浸出风险, 分析土壤重金属形态分布特征及影响土壤重金属形态分布的因素, 旨在为珠三角地区重金属污染治理提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集 样品采集时间为2016年2—3月, 从深圳、东莞、广州6个污染场地采集11个土壤样品, 现场定位使用GPS, 现场快速检测使用Thermo Scientific NitonXL 2 500。

1.2 样品处理

1.2.1 土壤pH测定 称取风干土样10.00 g (精确至0.01 g) 置于50 mL高型烧杯中, 加入25 mL无二氧化碳蒸馏水。用不加热磁力搅拌器搅拌1~2 min, 静置30 min后, 采用酸度计测定土样浸提液的pH^[9]。

1.2.2 重金属形态分析

1.2.2.1 水溶态 称1.00 g土壤样品置于50 mL离心管中, 加入25 mL蒸馏水(煮沸后冷却, pH 7.0), 在(22±5)℃条件下振荡2 h, 3 000 r/min下离心20 min, 取上清液, 加二次去离子水16 mL, 搅拌并振荡15 min, 3 000 r/min下离心20 min, 取上清液, 将所有上清液过滤, 定容至50 mL。

1.2.2.2 弱酸可溶态 称1.00 g土壤样品, 加入0.11 mol/L HOAC 40 mL, 在(22±5)℃条件下振荡16 h, 3 000 r/min下离心20 min, 取上清液, 加去离子水16 mL, 洗涤残余物, 搅拌15 min, 3 000 r/min下离心20 min, 取上清液, 将所有上清液过滤, 定容至100 mL。

1.2.2.3 可还原态 在残渣中加入0.50 mol/L NH₂OH·

基金项目 广东省软科学研究计划项目铁汉生态研究院建设项目(2014B090903015); 深圳市科技计划项目(CXZZ20140418105252027)。

作者简介 李红艳(1987-), 女, 河北唐山人, 助理工程师, 硕士, 从事污染场地调查与修复研究。*通讯作者, 中级工程师, 从事污染场地修复与土壤药剂研发。

收稿日期 2016-10-28

HCl [pH = 2.0, 用含 25 mL 2.00 mol/L HNO₃ (pH = 1.5) 调节 pH] 40 mL, 在 (22 ± 5) °C 条件下振荡 16 h, 3 000 r/min 下离心 20 min, 取上清液, 加去离子水 18 mL, 洗涤残余物搅拌 15 min, 3 000 r/min 下离心 20 min, 取上清液, 将所有上清液过滤, 定容至 100 mL。

1.2.2.4 可氧化态。残渣中加入 30% H₂O₂ (pH 为 2.0 ~ 3.0) 10 mL, 加盖, 室温下放置 1 h (每隔 15 min 振荡 1 次), 拿去盖子, 放入 (85 ± 2) °C 浴锅中温浴 1 h, 待溶液蒸至近干, 冷却后再加 H₂O₂ 10 mL, 重复上述操作, 加 1.00 mol/L NH₄OAC (pH = 2) 50 mL, 在 (22 ± 5) °C 条件下振荡 16 h, 3 000 r/min 下离心 20 min, 取上清液, 加去离子水 16 mL, 洗涤残余

物搅拌 15 min, 3 000 r/min 下离心 20 min, 取上清液, 将所有上清液过滤, 定容至 100 mL。

1.2.2.5 残渣态。残渣中加 3.0 mL 蒸馏水、7.5 mL 6.00 mol/L HCl 和 2.5 mL 14.00 mol/L HNO₃; 20 °C 下静置过夜, 逆流下煮沸 2 h, 冷却并过滤。

1.2.3 重金属含量测定。经过 BCR 形态分析方法提取后, 再使用 ICP - AES 测定土壤样品中 Pb、Zn、Cu、Cr、Ni 重金属的含量。

2 结果与分析

2.1 重金属总量特征 从表 1 可以看出, 珠三角地区电镀厂土壤污染的主要重金属类型为 Cr、Zn、Cu、Pb 和 Ni 的污染较小。

表 1 珠三角电镀厂土壤重金属总量分析

Table 1 The total content analysis of heavy metals in soil samples in electroplating factory in the Pearl River Delta

场地 Plot	样品编号 No. of samples	pH	有机质 Organic matter // g/kg	重金属含量 Content of heavy metals // mg/kg				
				Pb	Zn	Cu	Cr	Ni
1	CD20160001	8.19	55.10	236.20	2 784.30	1 171.50	2 591.75	790.45
	CD20160002	8.08	47.20	133.53	295.84	161.00	129.39	187.15
2	CD20160003	8.55	4.80	25.74	25.44	27.20	41.07	14.39
	CD20160004	8.75	13.20	63.10	605.80	2 428.60	4 459.10	1 531.10
	CD20160005	6.52	22.70	58.56	324.00	214.44	111.32	115.87
3	CD20160006	7.76	49.80	90.86	108.90	21.09	41.93	12.71
4	CD20160007	8.25	54.30	102.00	65 133.00	109.00	246.00	58.00
5	CD20160008	8.46	66.80	405.20	3 816.90	3 654.20	5 657.30	2 011.20
	CD20160009	7.87	65.10	35.00	141.10	217.00	7 054.90	69.90
	CD20160010	13.00	45.50	—	—	85.00	51 097.00	42.00
6	CD20160011	8.47	61.90	51.50	2 742.50	12 376.50	2 725.00	2 421.50
《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》B 标准 Standard of Soil Quality Assessment for Exhibition Sites				600	1 500	600	610	2 400

2.2 重金属形态分析

2.2.1 不同重金属元素在土壤样品中的形态分析。通过对土壤中重金属的形态分析可以确定其生物有效性和给环境带来的风险的大小。从图 1 可以看出, 同一场地不同土壤样品 Pb 的形态分布具有相似性, 场地 2 中土壤样品 CD20160003、CD20160004、CD20160005 中 Pb 的残渣态和可还原态所占比例最高, 表明该场地中 Pb 的稳定性较高, 部分在还原条件下部分容易浸出; 不同场地不同土壤样品的形态分布差异较大; 珠三角地区电镀厂 Pb 的酸提取态所占比例较低, 在酸性条件下的风险较低, 可氧化态和可还原态之和所占比例较高 (40% ~ 100%)。综合来看, 珠三角电镀厂 Pb 的浸出风险较高, 在土壤环境发生变化时可能给土壤带来潜在的危害, 应予以重视。

从图 2 可以看出, 只有样品 CD20160003 的 Zn 残渣态所占比例达到 50%, 其余态所占比例为 0 ~ 20%, 酸提取态、可氧化态和可还原态达 90%, 样品 CD20160006 Zn 的酸提取态高达 98%。综上所述, 珠三角电镀厂土壤中 Zn 的风险非常高, 土壤条件若有改变, 就会带来 Zn 的浸出, 应引起高度重视。

从图 3 可以看出, 只有样品 CD20160010 中 Cu 的残渣态所占比例达 50%, 其余态所占比例均较低。总而言之, 珠三角地区电镀厂 Cu 的浸出风险较高, 在土壤条件改变的情况

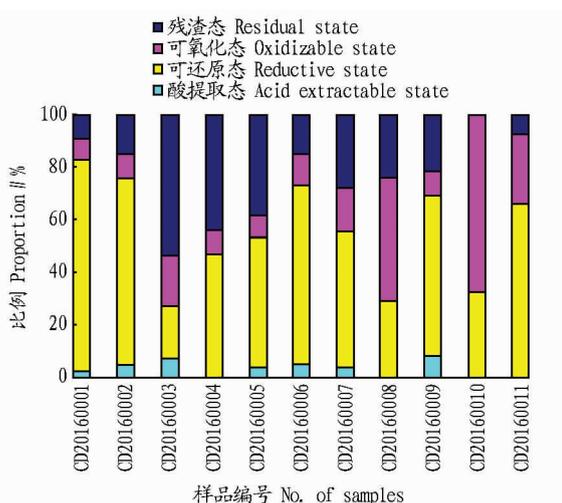


图 1 珠三角电镀厂土壤中 Pb 形态分析

Fig. 1 Speciation analysis of Pb in soil of electroplating factory in the Pearl River Delta

下 Cu 容易浸出, 应予以重视。

从图 4 可以看出, 样品 CD20160010 中 Cr 的残渣态超过 90%, 比较稳定, 虽然该土壤样品中 Cr 的总量很高, 但其中 97% 均属于残渣态, 在土壤环境改变的情况下不易浸出, 浸出风险较低; 其余土壤样品中 Cr 均存在较高的浸出风险, 应

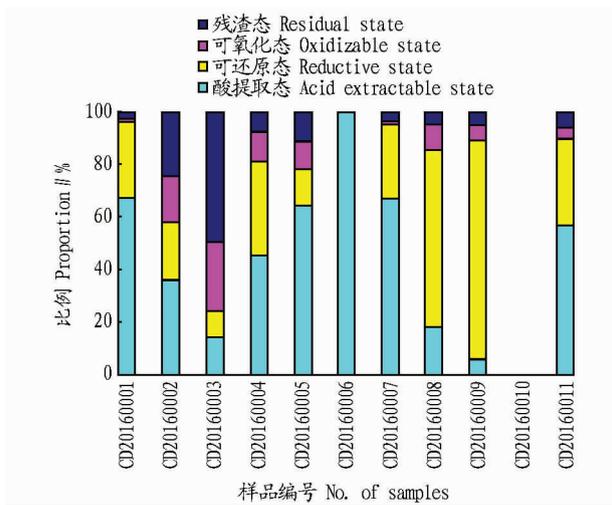


图2 珠三角电镀厂土壤中 Zn 形态分析

Fig.2 Speciation analysis of Zn in soil of electroplating factory in the Pearl River Delta

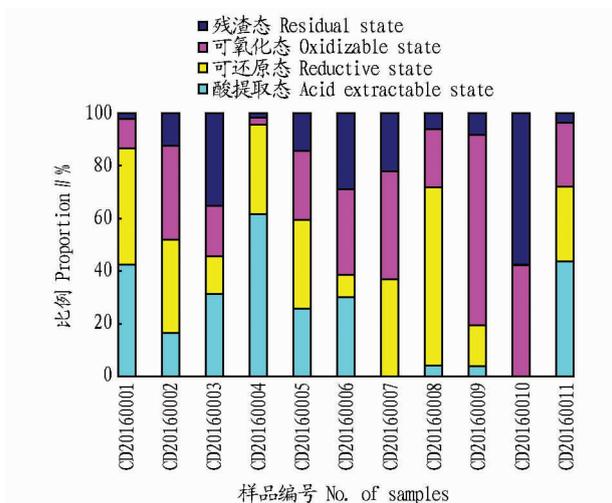


图3 珠三角电镀厂土壤中 Cu 的形态分析

Fig.3 Speciation analysis of Cu in soil of electroplating factory in the Pearl River Delta

予以重视。

从图5可以看出,不同土壤样品中 Ni 的4种形态所占比例各不相同,但残渣态 Ni 均未达到90%,浸出风险较高,在土壤性质或环境发生变化时 Ni 易浸出,给环境带来危害。

2.2.2 不同土壤样品的重金属形态分布。对存在重金属污染的土壤样品进行形态分析,主要分析 Pb、Zn、Cu、Cr、Ni、Mn 等重金属的形态。从图6可以看出,样品 CD20160001 中6种重金属的残渣态所占比例均不超过10%,重金属稳定性差,浸出风险高。Zn 的酸提取态超过60%,土壤在酸性条件下 Zn 更容易浸出,在土壤处于氧化性强的条件下 Cr 容易浸出,酸性条件和还原性条件下 Cu、Ni 和 Mn 容易浸出。

从图7可以看出,各种重金属中残渣态均低于50%,重金属在环境改变的情况下易浸出,给环境带来风险。尤其是总量超标的 Cu、Cr,残渣态所占比例不高于5%,Cu 在酸性条件下和还原条件下极易浸出,Cr 在酸性条件、还原性条件、氧化性条件下均易浸出,环境风险极高。

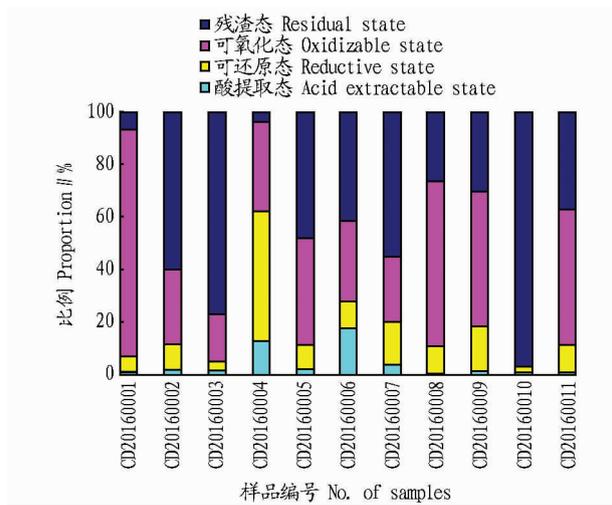


图4 珠三角电镀厂土壤中 Cr 形态分析

Fig.4 Speciation analysis of Cr in soil of electroplating factory in the Pearl River Delta

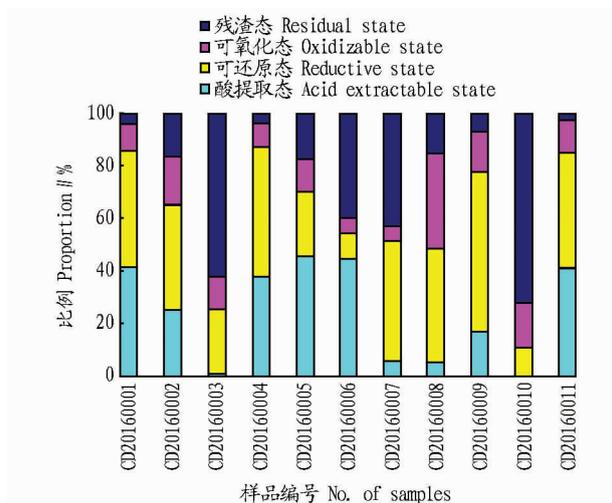


图5 珠三角电镀厂土壤中 Ni 形态分析

Fig.5 Speciation analysis of Ni in soil of electroplating factory in the Pearl River Delta

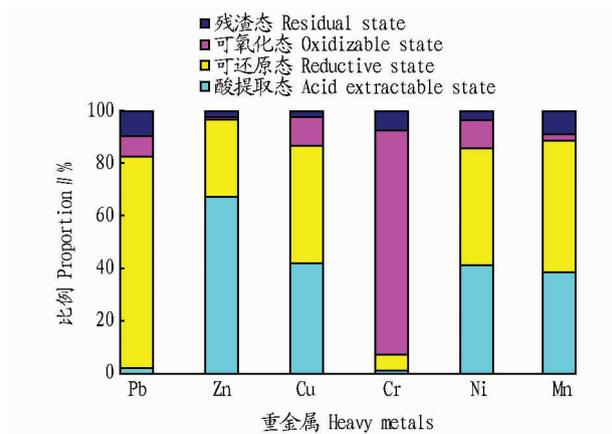


图6 样品 CD20160001 的重金属形态分析

Fig.6 Speciation analysis of heavy metals in sample CD20-160001

从图8可以看出,样品 CD20160007 中只有重金属 Zn 超

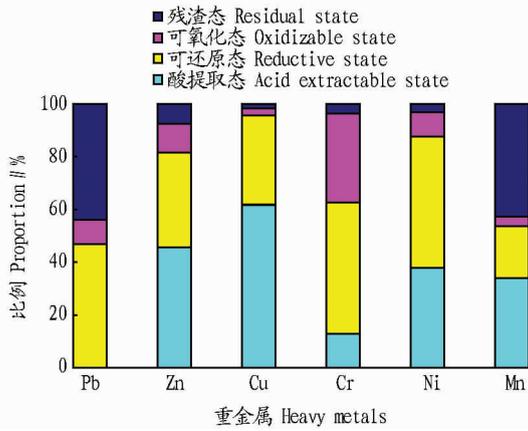


图7 样品 CD20160004 的重金属形态分析

Fig. 7 Speciation analysis of heavy metals in sample CD20-160004

标,Zn 的残渣态所占比例较低,酸提取态和可还原态所占比例较高。在土壤环境改变为酸性条件和还原性条件下重金属 Zn 容易浸出,给土壤、地下水、地表水等带来极大的风险。

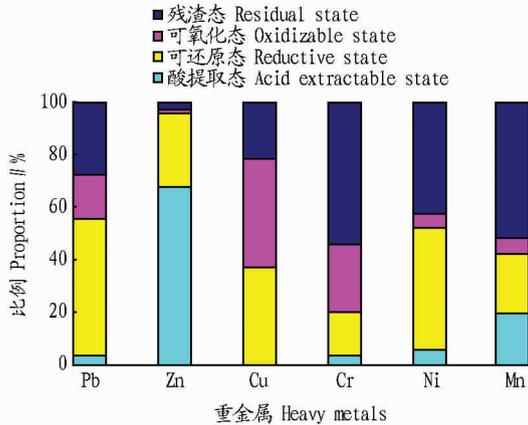


图8 样品 CD20160007 的重金属形态分析

Fig. 8 Speciation analysis of heavy metals in sample CD20-160007

从图9可以看出,样品 CD20160008 中各种类型重金属的残渣态所占比例均较低,对环境风险较大。重金属Zn和

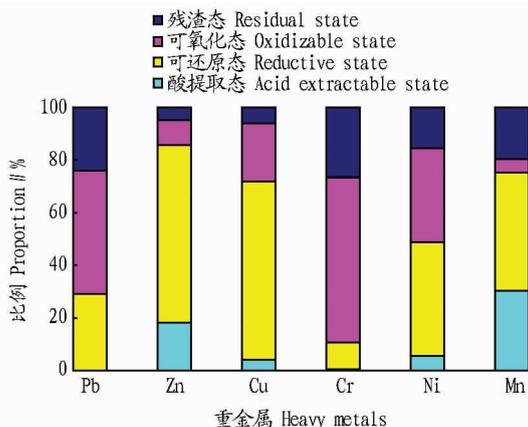


图9 样品 CD20160008 的重金属形态分析

Fig. 9 Speciation analysis of heavy metals in sample CD20-160008

Cu 在可还原的环境下易被浸出,重金属 Cr 在氧化的环境下易被浸出,从而对环境产生危害。

从图10可以看出,样品 CD20160009 中各重金属残渣态所占比例较少,重金属稳定性差,在土壤所处环境发生改变时重金属容易浸出,给环境带来危害,尤其是重金属超标元素 Cr。

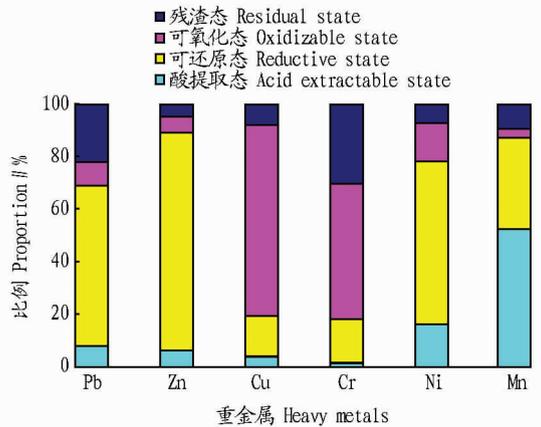


图10 样品 CD20160009 的重金属形态分析

Fig. 10 Speciation analysis of heavy metals in sample CD20-160009

从图11可以看出,样品 CD201600010 中只有 Cr 重金属超标,残渣态 Cr 所占比例超过 95%,稳定性较强,环境风险较低。残渣态所占比例高的主要原因为该样品的性质为煤灰渣。

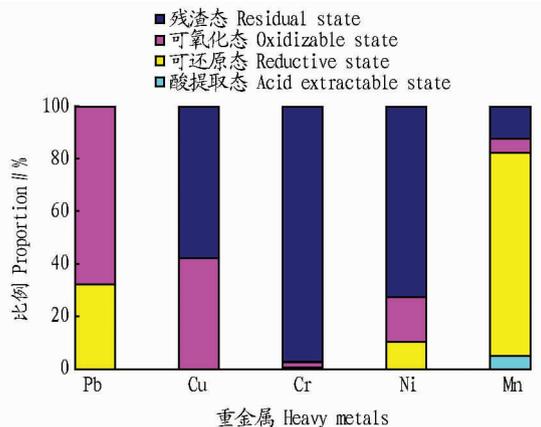


图11 样品 CD201600010 的重金属形态分析

Fig. 11 Speciation analysis of heavy metals in sample CD20-160010

从图12可以看出,样品 CD201600011 超标的重金属元素有 Cu、Cr、Ni、Mn,样品 CD201600011 中 Cu 和 Ni 残渣态所占比例极低,重金属活性较高,在土壤环境改变时均易浸出,对环境产生风险;Mn 的残渣态所占比例较高,比较稳定,风险较低。

3 结论

(1) 珠三角地区电镀厂土壤污染的主要重金属类型为 Cr、Zn、Cu、Pb 和 Ni 的污染较小。

(2) 珠三角电镀厂土壤中 Zn、Cu、Cr 的风险非常高,土壤条件若有改变就会带来重金属的浸出。

(3) 样品 CD20160001 在土壤处于酸性条件下 Zn 更容

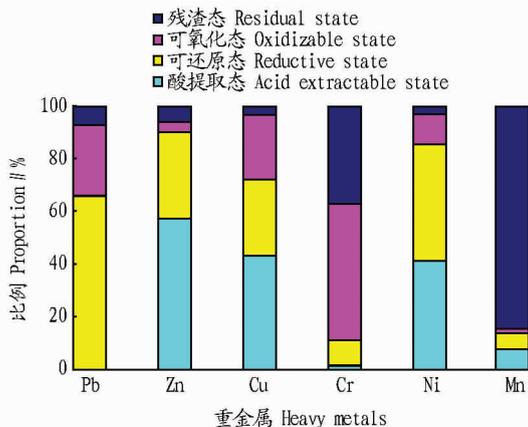


图 12 样品 CD20160011 的重金属形态分析

Fig. 12 Speciation analysis of heavy metals in sample CD20160011

易浸出,处于氧化性强的条件下 Cr 容易浸出,酸性条件和还原性条件下 Cu 容易浸出;样品 CD20160004 土壤中重金属 Cu 在酸性条件下和还原条件下极易浸出,Cr 在酸性条件下、还原性条件下、氧化性条件下均易浸出;样品 CD20160007 在土壤环境改变为酸性条件和还原性条件下重金属 Zn 容易浸出;样品 CD20160008 重金属 Zn 和 Cu 在土壤处于还原条件下易被浸出,重金属 Cr 在氧化的环境下易被浸出;样品 CD20160009 中重金属 Cr 在土壤处于氧化的环境下易被浸出;样品 CD20160011 中重金属活性较高,在土壤环境改变时

均易浸出,Mn 的性质较稳定。以上样品在土壤性质改变的情况下均易浸出,对环境产生风险。

(4)样品 CD20160010 中重金属 Cr 稳定性高,对环境产生的风险小。

参考文献

- [1] GALVEZ - CLOUTIER R, DUBÉ J S. An evaluation of fresh water sediments contamination: The Lachine Canal sediments case, Montréal, Canada. Part II: Heavy metal Particulate speciation study [J]. Water, air, and soil pollution, 1998, 102(3): 281 - 302.
- [2] 邵孝侯,邢光熹,侯文华. 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.
- [3] 韩凤祥,胡鸞堂,秦怀英,等. 几种土壤组分对原有土壤中锌的富集能力的研究[J]. 土壤学报, 1991, 28(3): 327 - 333.
- [4] KOT A, NAMIES NIK J. The role of speciation in analytical chemistry [J]. Trends in analytical chemistry, 2000, 19(2/3): 69 - 79.
- [5] URE A M, QUEVAUVILLER P, MUNTAU H. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities [J]. International journal of environmental analytical chemistry, 1993, 51: 135 - 151.
- [6] 王海,王春霞,王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析[J]. 环境化学, 2002, 21(5): 430 - 435.
- [7] 徐圣友,叶琳琳,朱燕,等. 巢湖沉积物中重金属的 BCR 形态分析[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(9): 20 - 23, 28.
- [8] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of trace metals [J]. Analytical chemistry, 1979, 51(7): 44 - 851.
- [9] 中华人民共和国农业部. 土壤检测 第 2 部分: 土壤 pH 的测定: NY/T 1121.2—2006 [S/OL]. [2016 - 08 - 05]. <http://www.5ucom.com/p-208871.html>.

(上接第 76 页)

同的基础上施用氮肥,柑橘单株果数增加 44.6 ~ 66.2 个,以施氮量 0.585 kg/株处理增量最大;平均单果重增加 13.7 ~ 27.3 g,以施氮量 0.450 kg/株处理的增量最大;果实纵径长增加 1.9 ~ 3.7 mm,以施氮量 0.315 kg/株处理增量最大;果实横径长增加 2.9 ~ 4.0 mm,以施氮量 0.450 kg/株处理增量最大。

(2)氮肥对柑橘的增产效果达显著水平。施用不同用量的氮肥,柑橘增产 3 649 ~ 9 647 kg/hm²,增加差异达显著,以施氮量 0.585 kg/株处理增产幅度最大,较 CK 增产 57.99%。

(3)合理施用氮肥可提高柑橘果实的商品率。施用不同用量的氮肥,柑橘果实的商品率得到较大提高,商品性最好的特等果和一等果明显增加,其中,特等果单果重增幅为 14.93% ~ 27.62%,以施氮量 0.450 kg/株处理效果最好;一等果重量增幅为 38.91% ~ 42.58%,以施氮量 0.450 kg/株处理效果最佳。

(4)氮肥对柑橘果实品质有负面作用。氮肥对柑橘果皮厚度、可食率和含糖量等品质指标有一定的负面影响。施氮量越大,果皮厚度增大,增幅为 8.00% ~ 16.00%,可食部分减少,减幅为 0.68% ~ 10.38%,含糖量降低,减幅为 3.02%

~ 5.86%,表现出随着氮肥用量的增大柑橘品质呈下降趋势。

(5)柑橘施氮肥经济效益影响显著。柑橘施用氮肥,增产值为 7 590 ~ 19 470 元/hm²,施氮肥利润为 7 035 ~ 18 840 元/hm²,产投比为 13.6 ~ 30.9,均以施氮量 0.450 kg/株处理最高。但随着施氮量的增加,经济效益降低。

(6)柑橘氮肥施用量推荐。在试验条件下,不论是柑橘品质、商品率,还是经济效益,均以施氮量 0.450 kg/株处理为优,根据不同土壤、地理条件、柑橘品种、成片果树(600 株)建议纯氮施用量为 189 ~ 270 kg/hm²。

参考文献

- [1] 欧志宏,刘露,覃正玉,等. 张家界市永定区柑桔施肥指标体系的初步研究[J]. 中国南方果树, 2016, 45(3): 58 - 60.
- [2] 周鑫斌,石孝均,孙彭寿,等. 三峡重庆库区柑橘园土壤养分丰缺状况研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(4): 817 - 823.
- [3] 王秀英. 重庆地区柑橘园土壤养分现状及优化施肥研究[D]. 重庆:西南大学, 2011.
- [4] 张祖光,李杰,杨方云. 重庆市柑桔产区土壤肥力现状与评价[J]. 中国南方果树, 2004, 33(1): 13 - 14.
- [5] 鲍江峰. 纽荷尔脐橙和湖北省主要柑橘品种果实品质的研究与区划[D]. 武汉:华中农业大学, 2005.
- [6] 鲍江峰,夏仁学,彭抒昂,等. 湖北省纽荷尔脐橙园土壤营养状况及其对果实品质的影响[J]. 土壤, 2006, 38(1): 75 - 80.