

外源砷、铅在三类紫色土中形态分配与其化学、生物有效性研究

何峰, 苗金燕, 魏世强

(西南农业大学资源环境学院, 重庆 400716)

摘要: 对比研究了酸、中、石灰性紫色土添加砷、铅后其形态分配变化及化学、生物有效性特征。试验表明: 砷、铅在三种紫色土中形态分配不同, 外源砷、铅分配与原始土样本底值有较大差异。从提取能力、生物效应方面比较了几种浸提剂效果, 认为: 用0.5N NaHCO₃提取As, 2.5% HAc提取Pb可以较好地表征3种紫色土砷、铅的有效量。植物吸收砷、铅与土壤有效量有较好的相关性, 但吸收形态却因土而异。试验还证明, As的形态分级中H₂BO₃可以很好地掩蔽F-对比色的干扰。

关键词: 土壤; 砷; 铅; 形态; 有效性

中图分类号: S152.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2005)ZK-0044-04

0 引言

富集于土壤的毒性元素以活性态进入植物、水体或大气, 随着迁移传递进入人体, 产生系列危害。因此, 人们越来越重视该“活性态”的研究。土壤重金属含量是一个很宽的范围, 许多研究证明, 土壤重金属全量不能很好地反映其生物效应, 起决定作用的是金属的生物有效量^[1,2]。但如何确定该有效值, 一直难有定论。Woolson等提出按土壤pH值使用不同土壤浸提剂^[3,4], 这固然能够反映提取量与植物反应间的相关性, 但不同浸提剂难以统一比较, 缺乏标准, 造成目前研究和评价中的许多矛盾: 用土壤重金属全量评价土壤环境质量, 又以有效量确定其生物毒性, 这表明各土壤类型金属的有效态研究还很不充分, 不同土壤间能不能用统一的浸提剂尚

缺乏依据。

砷、铅是性质差别较大的毒性元素, 半金属性的砷在土壤中主要以阴离子状态存在, 而铅以典型的阳离子状态存在, 它们在土壤中的活性常常相反, 对其进行比较研究, 可以更好地认识两种元素的形态分配规律以及产生的有效性差异, 为土壤重金属污染评价和毒性控制提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤为酸性紫色土、中性紫色土、石灰性紫色土, 其基本性质见表1。供试作物为莴苣(Lactuca Sativa L.)。

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the experimental soil

土壤类型	pH 值	有机质 /g · kg ⁻¹	CEC cmol(+)/kg	黏粒 /g · kg ⁻¹	CaCO ₃ /g · kg ⁻¹	活性Fe /μg · g ⁻¹	活性Mn /μg · g ⁻¹	全As /μg · g ⁻¹	全Pb /μg · g ⁻¹
酸性紫色(红紫泥)	4.75	7.50	10.12	150.60	nd	824.01	220.00	9.21	19.05
中性紫色土(灰棕紫泥)	7.52	11.10	12.86	151.80	28.20	520.10	364.60	6.81	26.77
石灰性紫色土(红棕紫泥)	8.18	10.60	31.82	190.40	70.20	384.02	229.60	14.70	24.74

1.2 试验方法

实验以化学处理和生物盆栽试验相结合。用20 cm × 20 cm 塑料钵盛3 mm 筛风干土5 kg, 外源砷、铅分别加入分析纯Na₂HA sO₄ · 7H₂O 和Pb(Ac)₂ · 3H₂O, 设6个处理浓度: CK、5、10、50、100、200 mg As/kg 土; CK、200、400、800、1400、2000 mg Pb/kg 土。每钵施N 1.0g, P、K 各0.5g 作肥底。随机排列, 重复3次。各处理陈化10 d 后, 直播莴苣种子, 出苗一周后匀苗, 每盆留3株, 60 d 后收获测定植株产量及砷、铅含量。

分析方法

1) 土壤基本性质分析: 采用常规法分析。

2) 土壤全As、植株含As量均以HNO₃-H₂SO₄消化, AgDDC 比色法测定。土壤全Pb、植株含Pb量以HNO₃-HClO₄ 消化, 原子吸收测定。

3) 有效砷、铅提取与测定: 在参考已有浸提方法的基础上^[5,6], 土壤有效As选择0.5 mol/L NaHCO₃、1 mol/L HCl 和1 mol/L NH₄Cl 作为提取剂进行比较研究, 土水比分别为1:5, 1:5, 1:50, 分别振荡1.5, 1.5, 0.5 h, AgDDC 比色法测定。土壤有效Pb用0.05 mol/L HCl, 2.5% HAc, 1 mol/L NH₄Cl, 0.005 mol/L DTPA 提取, 土水比均为1:5, 振荡1 h, 离心, 原子吸收测定。

4) 土壤砷、铅形态分级: 各土样处理陈化10 d 后取样进行分析。As的形态分级采用改进的Jackson 磷形态分级法^[3], 见表2。

Pb的形态分级见表3。

收稿日期: 2003-08-21

基金项目: 重庆市科委攻关课题(20016655)

作者简介: 何峰(1966-), 男, 副研究员, 博士, 重庆市北碚西南农业大学资源环境学院, 400716



表2 土壤As的形态分级

Table 2 As speciation classification in soil

交换态(Ex-A s)	1 mol/L NH ₄ Cl, pH 7.0 1 10 振荡 2 h AgDDC 比色法测定
铝砷(A l-A s)	0.5 mol/L NH ₄ F, pH 7.0 1 10 振荡 2 h AgDDC 比色法测定
铁砷(Fe-A s)	0.1 mol/L NaOH 1 10 振荡 2 h AgDDC 比色法测定
钙砷(Ca-A s)	0.5 mol/L H ₂ SO ₄ 1 10 振荡 2 h AgDDC 比色法测定
残留态(Res-A s)	差减法计算

表3 土壤Pb的形态分级

Table 3 Pb speciation classification in soil

交换态(Ex-Pb)	1 mol/L MgCl ₂ , pH 7.0 1 10 振荡 2 h 离心
碳酸盐态(CaRb-Pb)	1 mol/L NaOAc-HAc, pH 5.0 1 10 振荡 6 h 离心
铁锰氧化态(OFe, OMn-Pb)	0.04 mol/L NH ₄ OH-HCl-25% HAc 1 20, 96 水浴 6 h 离心
有机态(OM-Pb)	H ₂ O ₂ -HNO ₃ , 85 水浴 2 h 离心
残留态(Res-Pb)	差减法计算

1.3 数据处理方法

测定数据经异常值检验后, 输入DPS程序进行统计或多元相关分析。

2 结果与讨论

2.1 A l-A s 测试中干扰离子的掩蔽

试验发现, A s 的形态分级中, 若按原来直接用 0.5 mol/L NH₄F 提取 A l-A s (Jackson 磷形态分级法), 比色

测定时在 3 种土壤上都出现包括空白在内的深红色干扰(以前未见报道)。用 NH₄Cl、NH₄OH、NH₄F 的空白试验证明, NH₄⁺ 不产生影响, F⁻ 是干扰因子。多次试验证明, 用 Ca(NO₃)₂、CaCl₂ 等均不能达到掩蔽效果, 而 H₃BO₃ 可以很好地掩蔽 F⁻ 的干扰, 且 0.5 mol/L NH₄F 与 1 mol/L H₃BO₃ 体积比为 2:1 时掩蔽效果最佳, 回收率达 100%。

2.2 土壤本底砷、铅赋存状态及添加外源砷、铅后土壤中的形态分配

从表 4 可以看出, 土壤本底 A s 主要以残留态的形式存在, 占总 A s 量约 68% ~ 86%。活性态 A s 的分配比例在酸性紫色土中: 铝砷 > 铁砷 > 钙砷 > 交换态砷, 铝砷和铁砷所占比例较高; 中性紫色土中: 钙砷 > 铝砷 > 铁砷 > 交换态砷, 钙砷、铝砷和铁砷均有较高存量; 石灰性紫色土中: 钙砷 > 铝砷 > 铁砷 > 交换态砷, 钙砷明显较多, 说明这与土壤基本组成有密切关系。外源 A s 加入土壤后, 其形态分配与本底值有较大改变。虽然土壤 A s 仍有较高比例以残留态形式存在, 但所占总 A s 量比例明显降为 50% ~ 61%, 且随添加 A s 浓度的增高这一比例下降得更多。而交换态砷含量从 nd (未能检出) 增加到 19% ~ 27%, 表明在高浓度下土壤的固定能力十分有限。外源 A s 加入土壤陈化 10 d 后, 酸性紫色土 A s 的活性分配为: 交换态砷 > 铝砷 > 铁砷 > 钙砷。中性紫色土: 交换态砷 > 铝砷 > 钙砷 > 铁砷。石灰性紫色土为: 交换态砷 > 钙砷 > 铝砷 > 铁砷。此间铝砷、铁砷和钙砷的赋存仍与土壤基本组成有关。

表4 三种紫色土As、Pb的形态分布

Table 4 As, Pb speciation distribution in three purple soils

%

土壤种类	As 的形态/%					Pb 的形态/%				
	交换态砷	铝砷	铁砷	钙砷	残留态	交换态	碳酸盐态	铁锰氧化态	有机态	残留态
酸性 本底	nd	10.00	8.47	2.10	79.43	38.06	11.36	15.75	9.81	24.51
酸性 外源(平均)	27.1	13.8	6.70	1.40	51.00	30.83	22.12	23.34	1.57	30.00
中性 本底	nd	11.30	8.50	11.60	68.6	6.54	22.41	16.54	11.01	43.50
中性 外源(平均)	23.00	10.8	7.10	8.90	50.2	6.72	31.07	17.19	4.14	43.72
石灰性 本底	nd	3.50	1.08	9.04	86.38	5.05	20.21	1.01	0.80	73.32
石灰性 外源(平均)	19.01	3.40	2.70	13.8	61.1	8.42	45.56	10.89	2.86	40.05

注意: nd 表示未能测出。

与 A s 相比, Pb 的赋存形态在 3 种紫色土中变幅更大, 残留态在酸性紫色土和石灰性紫色土中本底值分别为 24.51% 和 73.32%, 说明不同土壤 Pb 的容量值差别很大, 这也正好解释为什么按全量标准测定有些土壤 Pb 污染超标, 但植株有效含量却不高, 而低于全量污染标准的某些土壤产品却可能含量更多。Pb 本底值和外源加入并陈化 10 d 后, 其活性分配比例酸性紫色土均为: 交换态 > 铁锰氧化态 > 碳酸盐态 > 有机态。中性紫色土前后略有变化, 本底值为: 碳酸盐态 > 铁锰氧化态 > 有机态 > 交换态, 外源处理后为: 碳酸盐态 > 铁锰氧化态 > 交换态 > 有机态。石灰性紫色土的本底值为: 碳酸盐态 > 交换态 > 铁锰氧化态 > 有机态, 外源处理后为: 碳酸盐态 > 铁锰氧化态 > 交换态 > 有机态。可以看

出, 碳酸盐态、铁锰氧化态和有机态的赋存多少与土壤组成、性质关系密切。

2.3 不同化学提取能力及与生物有效性关系

选择适当的浸提剂是准确评价土壤重金属化学和生物有效性的关键。适宜的浸提剂应该有较好的浸提能力, 同时提取量与植物吸收累积量应具有良好的相关性。根据已广泛应用的试剂浓度, 并借鉴前人某些方法^[5,6], 这里选用了强酸、弱酸、中性盐或络合剂分别提取土壤各处理化学有效态 A s、Pb, 其均值可以从图 1、图 2 所示看出: A s 的提取, NaHCO₃、HCl、NH₄Cl 在 3 种紫色土上顺序一致, 提取能力: HCl > NaHCO₃ > NH₄Cl。Pb 的提取中 HCl、DPTA 提取能力较强, 但不同土性对其影响很大, HCl 在石灰性紫色土中提取量最低。

NH₄c 在 3 种土壤上浸提能力都很弱, HA c 居中。

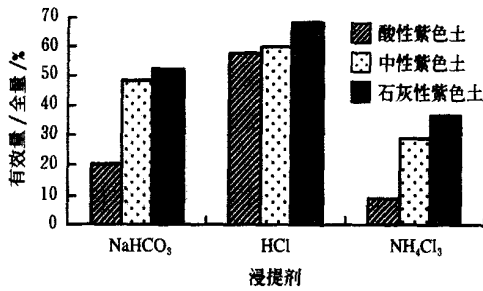


图 1 A s 的不同浸提在 3 种土壤中化学有效量比较

Fig 1 Comparison of A s available value detem ined by different reagent in three soils

表 5 给出了不同浸提剂提取的土壤 A s、Pb 有效量与植株含量的相关系数。可以看出, 植物吸收砷、铅除了一个大部分与土壤化学有效量有显著或极显著的相关

表 5 不同化学提取与植物有效性关系

Table 5 Correlation coefficient of the different chemical extraction values and the plant usefulness

土 壤	A s 化学有效量			Pb 化学有效量			
	HCl	NaHCO ₃	NH ₄ Cl	HCl	DPTA	HA c	NH ₄ c
酸性紫色土	0.9958**	0.9947**	0.9893**	0.7311	0.9973**	0.9876**	0.9243**
中性紫色土	0.9112*	0.9985**	0.9793**	0.9819**	0.8684*	0.9840**	0.8355*
石灰性紫色土	0.8099*	0.9996**	0.9993**	0.9523**	0.9216**	0.9978**	0.9377**

显著水平: P_{0.05} = 0.8114, P_{0.01} = 0.9172

2.3 植物砷、铅含量与吸收形态分析

从植株含 A s 量与形态的多元回归分析(表 6)可以看出, 酸性紫色土植株吸收 A s 的形态为铝砷和铁砷, 中性紫色土为交换态砷、钙砷, 石灰性紫色土为钙砷、铁砷和交换态砷。结合表 4 A s 在土壤中的化学形态分配, 能够发现植物吸收的 A s 与土壤中 A s 活性态分配比例基本是一致的, 这进一步说明用土壤有效量才能较准确地反映该元素的植物效应。

表 6 植株含 A s 量与形态的多元回归分析

Table 6 Pluralistic regressive analyses of plant A s content and every A s speciation value

土 壤	多元回归方程	A s 相关形态
酸性紫色土	$y = -0.039 - 0.20x_1 + 0.85x_2 + 0.083x_3 - 0.122x_4$ $r = 0.9919$	铝砷 铁砷
中性紫色土	$y = 12.9 + 3.16x_1 - 2.63x_2 - 77.7x_3 + 0.66x_4$ $r = 0.9999$	交换态砷 钙砷
石灰性紫色土	$y = -2.74 + 0.30x_1 - 0.84x_2 + 1.12x_3 + 2.10x_4$ $r = 0.9735$	钙砷 铁砷 交换态砷

注: x₁, x₂, x₃, x₄ 分别代表交换态砷、铝砷、铁砷、钙砷。

表 7 植株含 Pb 量与形态的多元回归分析

Table 6 Pluralistic regressive analyses of plant Pb content and every A s speciation value

土 壤	多元回归方程	Pb 相关形态
酸性紫色土	$y = 12.5121 + 3.3320x_1 - 2.2003x_2 + 1.5008x_3 - 5.078x_4$ $r = 0.9394$	交换态 铁锰氧化态
中性紫色土	$y = 8.7733 + 0.2998x_1 - 0.1007x_2 - 0.1174x_3 + 0.0729x_4$ $r = 0.9353$	交换态 有机态
石灰性紫色土	$y = -82.3814 + 4.7211x_1 + 1.5107x_2 - 1.6318x_3 - 0.2677x_4$ $r = 0.9013$	交换态 碳酸盐态

注: x₁, x₂, x₃, x₄ 分别代表交换态、碳酸盐态、铁锰氧化态、有机态 Pb。

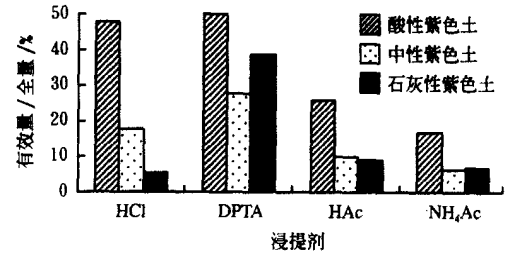


图 2 Pb 的不同浸提化学有效量比较

Fig 2 Comparison of Pb available value detem ined by different reagent in three soils

性。从上面试剂提取能力结合它们与植物的相关性及其变异性, 比较发现, 作为 3 种紫色土通用浸提剂, NaHCO₃ 和 HA c 是较适合的选择。NH₄Cl、NH₄c 提取能力较弱, 不利于分析和反映土性差异。而 HCl、DPTA 提取能力虽强, 在部分土上也表现极相关, 但不同土壤上与植物相关稳定性不足, 因而不具备通用性。

表 7 的多元回归结果亦证明, 植物吸收 Pb 与表 4 中它的化学形态分配也相一致, 酸、中、石灰性 3 种紫色土中交换态 Pb 分别是 30.83%~38.06%, 6.54%~6.72% 和 5.05%~8.42%, 反映在多元回归方程都易被植物吸收。其次则表现出土性的差异, 酸性紫色土可以吸收铁锰氧化态 Pb, 石灰性紫色土可以吸收碳酸盐态 Pb, 中性紫色土中有机态 Pb 有很少量的贡献。

3 结 论

1) A_s 的形态分级中, 直接用 $0.5 \text{ mol/L NH}_4\text{F}$ 提取 A_s 比色测定会出现 F^- 离子干扰, 用 H_3BO_3 可以很好地掩蔽 F^- , 当 $0.5 \text{ mol/L NH}_4\text{F}$ 与 $1 \text{ mol/L H}_3\text{BO}_3$ 体积比为 2:1 时掩蔽效果最佳, 回收率达 100%。

2) 土壤有效 A_s 、 Pb 的提取, 从试剂浸提能力和生物效应比较来看, $NaHCO_3$ 和 HAc 可作为 3 种紫色土通用浸提剂。 NH_4Cl 、 NH_4Ac 提取能力较弱, 不利于分析和反映土性差异。而 HCl 、 $DTPA$ 提取能力虽强, 在部分土上也表现极相关, 但不同土壤上与植物相关稳定性较低。

3) 3 种紫色土中植株吸收 A_s 、 Pb 的形态为: 酸性紫色土吸收铝砷和铁砷, 中性紫色土吸收交换态砷、钙砷, 石灰性紫色土吸收钙砷、铁砷和交换态砷。植物吸收 Pb 的主要形态为交换态 Pb 、碳酸盐态和铁锰氧化态 Pb 在一定条件下可被植物吸收, 有机态 Pb 不易吸收。

[参 考 文 献]

[1] 牟树森, 青长乐. 论土壤重金属毒性临界值[J]. 农业环境

保护, 1992, 11(2): 51- 56

- [2] 刘云惠. 土壤中铅镉的化学形态和有效态的提取与分离研究[J]. 河北农业大学学报, 1998, 21(4): 44- 48
- [3] Woolson E A, et al. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn[J]. Soil Sci Soc Amer Proc, 1971, 35(1): 101- 105
- [4] 杨居荣. 土壤中砷的存在形态及其测定方法[M]. 北京: 环境地球化学进展. 海洋出版社, 1986, 118- 122
- [5] 邵孝侯. 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): 41- 45
- [6] 李勋官. 土壤砷的化学形态及其含量[J]. 土壤学报, 1982, 19(4): 361- 365
- [7] 张普敦. 砷形态分析方法进展[J]. 分析化学评述与进展, 2001, 29(8): 971- 977
- [8] 魏显有. 土壤中砷的吸附行为及其形态分布研究[J]. 河北农业大学学报, 1999, 22(3): 28- 30
- [9] Johston S E, et al. Comparative Effectiveness of Fourteen solutions for Extracting Arsenic from Four Western New York Soils[J]. Soil Sci Soc Amer Proc, 1979, 43(2): 304 - 308
- [10] 王孝堂. 土壤酸度对重金属形态分配的影响[J]. 土壤学报, 1991, 28(1): 103- 107

Speciation distribution and its chemical, biological availability of arsenic, lead added in acid, neutral and alkali purple soil

He Feng, Miao Jinyan, Wei Shiqiang

(College of Resources and Environment Science, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716, China)

Abstract A_s , Pb were added to study the speciation distributions and the characteristic of chemical, biological availability in acid, neutral and alkali purple soil. The results showed that the speciation distribution varied from three purple soils and the differences also existed in the soil between treatments of the primitive samples and the A_s , Pb added samples. The experiments were conducted to compare the effects of some extraction-reagents in terms of the extraction ability and the living-culture usefulness. The results indicate that the extraction methods by $0.5 \text{ mol/L NaHCO}_3$ for A_s , 2.5% HAc for Pb should be adopted in three purple soils. The A_s , Pb contents absorbed in plants were well related to its chemical availability in the soil but the absorbed speciation varied from different soils. The experiment also showed that H_3BO_3 could be used to restrain the F^- -interference in the operation of A_s speciation separations.

Key words: soil; arsenic; lead; speciation; availability