

## 铬渣堆场污染土壤中重金属铬的存在形态

杨志辉, 王 兵, 黄顺红, 柴立元, 彭 兵, 苏长青

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 采用 Tessier 连续提取 ICP-AES 法对湖南某厂铬渣堆场土壤中重金属铬的存在形态(水溶性铬、交换态铬、碳酸盐结合态铬、有机结合态铬、铁锰结合态铬和残渣态铬)进行分析。研究表明, 铬渣堆场土壤铬污染严重; 铬渣堆场下土壤中大部分铬以铁锰结合态形式存在, 在铬渣堆场周围和离铬渣堆场 5 km 处未污染土壤中铬大部分以残渣态的形式存在; 交换态铬和碳酸盐结合态铬在土壤各剖面层次的含量相差不大, 而可溶性铬和残渣态铬在 0~40 cm 土层富集, 有机结合态铬和铁锰结合态铬在 40~60 cm 土层富集。

**关键词:** 铬渣堆场; 铬污染; Tessier 连续提取法

中图分类号: X 131.3

文献标识码: A

## Chromium fractions in soils contaminated by chromium-containing slag

YANG Zhi-hui, WANG Bing, HUANG Shun-hong, CHAI Li-yuan, PENG Bing, SU Chang-qing

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The selective sequential extraction procedure developed by Tessier was used to investigate the contents of various chromium fractions including water soluble chromium, exchangeable chromium, carbonate bonded chromium, organics bonded chromium, Fe-Mn bonded chromium and residual chromium, and their distribution in soils contaminated by chromium-containing slag in a chromate manufactory in Hunan Province. The contents of chromium in the suspensions were determined with ICP-AES. Results show that chromium-containing slag results in a serious soil contamination. And in the contaminated soils underneath the chromium slag Fe-Mn-bound chromium is the predominant fraction, while in the soils in the vicinity of slag and the uncontaminated soils, residual chromium is the main fraction. There is no obvious difference of exchangeable chromium and carbonate-bound chromium in soil profiles, but relatively high amounts of soluble chromium and residual chromium are found in 0–40 cm of soil depth and relatively high amounts of organics bonded chromium and Fe-Mn bonded chromium in 40–60 cm of profile layer.

**Key words:** chromium slag; chromium contamination; Tessier sequential extraction

自然界中的铬主要以三价或六价化合物的形式存在<sup>[1-3]</sup>。土壤中重金属铬的价态不同, 对土壤的动植物以及其他生物都有着迥然不同的影响。三价铬是一种人体必需的微量元素, 而水溶性六价铬则被列为对人体危害最大的 8 种化学物质之一, 是国际公认的 3 种致癌金属物之一, 同时也是美国 EPA 公认的 129 种重点污染物之一<sup>[4]</sup>。土壤中铬污染的主要来源: 铬的成土母

岩分化成土壤, 是土壤中铬元素的最直接来源; 从铬工业区, 如制革、纺织品生产、印染及镀铬等吹来的大气中的含铬颗粒的沉降或被雨水冲刷到土壤中; 灌溉用水和河水中铬的沉淀或被土壤吸附等等<sup>[5-7]</sup>。重金属铬进入土壤后, 会以不同的形态存在于土壤中, 不同的铬形态, 对土壤中重金属铬的含量、铬的迁移转化、地下水的污染以及生物对它的吸附都有很大的

影响。

Tessier将土壤中的重金属铬分成交换态铬、碳酸盐结合态铬、铁锰结合态铬、有机结合态铬和残渣态铬<sup>[8]</sup>。水溶态和交换态铬容易被植物吸收, 而其他形态的铬具有较低的生物有效性<sup>[9-10]</sup>, 对环境的影响相对较小。现在的研究很多都集中在对污染土壤中的总铬含量的报道。我国土壤环境质量标准也只是对总铬的含量有明确的规定, 事实上总铬的含量并不能真正体现铬对环境的威胁程度。尽管国内外对污染土壤中的铬的形式进行了报道, 但这些研究局限于污染程度比较轻的铬面源污染的土壤, 而对铬渣堆场铬的形态报道很少, 尤其是铬在土壤剖面的空间变异性研究未见报道。

我国每年新排放铬渣约60万t, 历年累积堆存铬渣近600万t。长期以来, 我国铬盐生产企业对堆放铬渣的场地没有采取防渗措施, Cr(VI)进入周围土壤和地下水, 对环境造成严重的污染, 对人类健康带来威胁。因此, 对铬渣堆场重污染土壤修复新技术的研究, 已成为保护地下水资源和人类健康的当务之急。为此, 本文作者针对湖南某厂铬渣堆场处的土壤中总铬以及其他形态铬的含量进行研究, 旨在为湖南铬渣污染场地的修复提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集和处理

以湖南某铬盐生产企业渣场为中心, 分别在铬渣堆场下和堆场周围分别取 3 个土壤剖面, 并在离铬渣堆场大约 5 km 的耕地取 3 个剖面作为没有铬污染的对照土壤, 分别采集 0~20 cm, 20~40 cm, 40~60 cm, 60~100 cm, 100~150 cm 土层的土壤样品。土样经风干、去除土壤侵入物, 过 0.1 mm 尼龙筛, 分析土壤水溶性铬含量。取 20 g 过 0.1 mm 筛的土壤进一步研磨, 至全部过 0.25 mm 尼龙筛, 用于土壤铬形态分析。

### 1.2 样品的测定方法

#### 1.2.1 总铬的测定

称取土壤样品 2.000 0 g 置于聚四氟乙烯坩埚中, 加入 10 mL 浓硝酸, 5 mL 1:1 的硫酸和 5 mL 氢氟酸, 在沙浴上消化, 控制温度不超过 240 °C。消解液中的铬含量用 ICP-AES 测定。

#### 1.2.2 铬的形态分析

采用连续顺序提取法来测定各形态铬的含量<sup>[11]</sup>。其提取过程如下: 称取土样 1.000 0 g, 加入 5 mL 超

纯水, 在振荡机上振动 30 min, 然后将上清液离心, 残渣用于提取交换态铬; 交换态铬采用 1 mol/L 氯化镁提取, 液(体积)土(质量)比为 5:1, 振动 1 h, 离心, 残渣用于碳酸盐结合态铬提取; 碳酸盐结合态铬采用 1 mol/L 的乙酸钠(pH 为 5.0)提取, 振动 6 h, 然后将上清液离心, 残渣用于铁锰结合态铬提取; 铁锰结合态铬采用氯化羟胺(0.04 mol/L)与乙酸混合液(体积比为 1:4)来提取, 在 96 °C 下振动 6 h, 离心, 残渣用于有机态铬提取; 有机态铬采用 0.02 mol/L 硝酸和 30% 过氧化氢提取, 于 85 °C 下振动 3 h, 继续用 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(pH 为 2.0)于 85 °C 下振动 3 h, 取出冷却, 上清液再用 3.2 mol/L 醋酸与铵硝酸的混合液(体积比为 1:5)于室温下振动 30 min, 离心。各提取步骤中上清液的铬含量用 ICP-AES 测定。总铬与水溶性铬、交换态铬、碳酸结合态铬、铁锰结合态铬和有机态铬的差值即为残渣态铬。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铬渣堆场土壤全铬含量

从图 1 可以看出, 铬渣堆场下和铬渣堆场周围的土壤中总铬的含量明显高于对照无污染土壤总铬的含量。其中, 铬渣堆场下、铬渣堆场周围和离铬渣堆场大约 5 km 处未污染土壤中总铬的平均含量分别为 1 258.1, 903.4, 86.6 mg/kg, 铬渣堆场下和渣堆场周围土壤中总铬含量的变化范围分别是 188.0~3 203.0, 212.1~3 500.1 mg/kg。根据土壤环境质量标准 GB15618—1995 可知, 铬渣堆场下和渣堆场周围土壤中总铬的含量分别超出国家二级标准的 5.03、3.61 倍, 其最大值分别超出国家标准的 12.81、14.00 倍。在 40

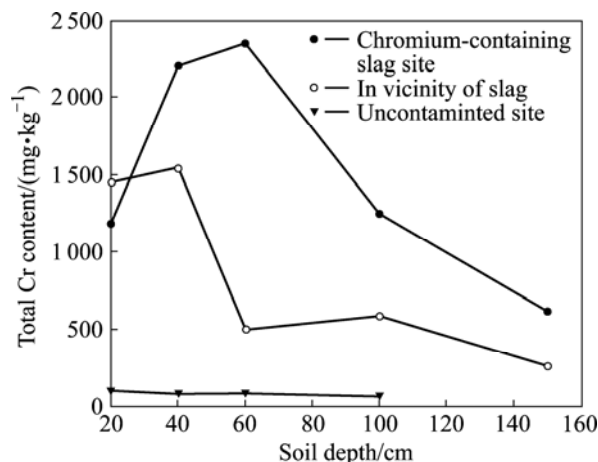


图 1 不同土壤剖面层次中总铬的含量变化

Fig.1 Changes of total Cr content in different soil depths

cm 土层范围内, 铬渣堆场下和铬渣堆场周围土壤中的重金属铬随土壤深度的增加而增大, 随后又减少, 在深度为 40~60 cm 的时候达最大值, 这与周启星和宋玉芳<sup>[12]</sup>提到的重金属铬的主要吸附在 60 cm 以上部分基本相吻合。

## 2.2 铬渣堆场不同形态铬在土壤剖面中的空间变异

土壤中水溶性铬和交换性铬都很容易被植物根部直接吸收, 而土壤中的碳酸盐结合态铬的含量受土壤 pH 的影响很大。在低 pH 条件下, 土壤中的碳酸盐结合态铬很容易转化为水溶性铬, 从而被植物所吸收<sup>[13]</sup>, 但是, 研究表明, 铬渣堆场的 pH 为 10.02 左右, 因而, 土壤中碳酸盐结合态铬的含量比较高, 这由表 1 可以看出。同时, 铬渣堆场下土壤中可溶性铬、交换性铬和碳酸盐结合态铬的平均含量分别为 76.8、19.9 和 16.3 mg/kg(表 1), 分别占总铬含量的 0.061%、0.022%和 0.013%(表 2); 铬渣堆场周围土壤

中可溶性铬和交换性铬的平均含量分别为 2.97、11.43 和 5.67 mg/kg, 分别占总铬含量的 0.002 4%、0.013%和 0.006 3%; 离铬渣堆场大约 5 km 处未污染土壤中可溶性铬和交换性铬的平均含量分别为 1.77、1.47 和 2.50 mg/kg, 分别占总铬含量的 0.020%、0.017%和 0.029%。由此可知, 铬渣堆场处土壤中可溶性铬、交换性铬和碳酸盐结合态铬的含量极微, 土壤中可溶性铬含量的最大值出现在土壤表层, 而交换性铬和碳酸盐结合态铬在各层的含量相差不大。

由表 1 可以看出, 各土壤中有有机结合态铬、铁锰结合态铬和残渣态铬的含量明显高于土壤中水溶性铬、交换态铬和碳酸盐结合态铬的含量; 土壤中有有机结合态铬和铁锰结合态铬在各深度的最大值一般出现在 40~60 cm 处, 而土壤中残渣态铬在各深度的最大值一般出现在 0~40 cm 处; 而且, 在铬渣堆场下、铬渣堆场周围和离铬渣堆场 5 km 未污染土壤中, 有机结合态铬的最大值分别为 736.4、1116.3 和 34.0 mg/kg; 铁

表 1 不同形态铬在土壤剖面中的含量变化

Table 1 Changes of different Cr fractions in soil profiles

Site	Water soluble Cr/(mg·kg <sup>-1</sup> )					Exchangeable Cr/(mg·kg <sup>-1</sup> )				
	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm
Chromium-containing slag site	88.90	145.05	83.27	98.85	63.7	3.93	2.97	2.87	3.13	1.90
In vicinity of slag	41.00	32.13	17.53	6.03	1.20	18.60	16.20	11.87	6.33	4.60
Uncontaminated site	2.37	1.70	1.40	1.53	-	1.57	1.37	1.50	1.40	-
Site	Carbonate bonded Cr/(mg·kg <sup>-1</sup> )					Organics bonded Cr/(mg·kg <sup>-1</sup> )				
	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm
Chromium-containing slag site	12.13	20.70	21.80	16.03	10.77	291.60	390.57	453.50	172.2	58.17
In vicinity of slag	7.67	10.37	4.10	3.80	2.30	403.60	374.87	83.73	124.27	28.90
Uncontaminated site	2.40	2.53	2.50	2.57	-	20.27	17.67	15.10	11.70	-
Site	Fe-Mn bonded Cr/(mg·kg <sup>-1</sup> )					Residual Cr/(mg·kg <sup>-1</sup> )				
	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm
Chromium-containing slag site	471.40	1 459.20	1 679.40	792.33	269.40	326.67	240.70	110.97	208.73	276.63
In vicinity of slag	301.43	439.90	139.03	227.97	59.80	683.83	677.47	249.90	224.17	169.85
Uncontaminated site	20.80	17.17	10.87	9.87	-	57.43	44.37	57.60	40.37	-

表 2 不同形态铬在土壤中的分配比例

Table 2 Distribution percentage of different Cr fractions in soil profiles

Site	Water soluble Cr/%					Exchangeable Cr/%				
	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm
Chromium-containing slag site	7.44	6.56	3.54	7.86	10.22	0.33	0.13	0.12	0.25	0.30
In vicinity of slag	2.82	2.07	3.46	1.02	0.45	1.28	1.04	2.34	1.07	1.73
Uncontaminated site	2.26	2.01	1.57	2.27	-	1.49	1.61	1.68	2.08	-
Site	Carbonate bonded Cr/%					Organics bonded Cr/%				
	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm
Chromium-containing slag site	1.02	0.94	0.93	1.27	1.73	24.41	17.67	19.27	13.69	9.34
In vicinity of slag	0.53	0.67	0.81	0.64	0.86	27.72	24.17	16.54	20.97	10.84
Uncontaminated site	2.29	2.99	2.81	3.8	-	19.32	20.84	16.96	17.34	-
Site	Fe-Mn bonded Cr/%					Residual Cr/%				
	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm	100-150 cm
Chromium-containing slag site	39.46	66.00	71.35	62.97	43.24	27.35	10.89	4.80	16.59	44.40
In vicinity of slag	20.70	28.36	27.47	38.47	22.43	46.96	43.68	49.37	37.83	63.70
Uncontaminated site	19.83	20.25	12.21	14.62	-	54.75	52.34	64.96	59.83	-

锰结合态铬的最大值分别达到了 239.7、1076.5 和 27.7 mg/kg; 残渣态铬的最大值分别达到了 761.8、1567.2 和 79.0 mg/kg。在铬渣堆场下、铬渣堆场周围和离铬渣堆场 5 km 未污染土壤, 有机结合态铬的平均值分别为 273.2、210.5 和 16.2 mg/kg, 分别占总铬含量的 21.7%、23.3% 和 18.7%; 铁锰结合态铬的平均值分别为 874.3、248.8 和 14.7 mg/kg, 分别占总铬含量的 69.4%、27.5% 和 17.0%; 残渣态铬的平均值分别为 233.2、407.1 和 50.0 mg/kg, 分别占总铬含量的 18.53%、45.06% 和 57.72%。

试验结果表明: 铬渣浸出液中的 Cr(VI) 进入土壤以后, 大部分以铁锰结合态和有机结合态为主, 这一结果在铬渣堆场下的土壤尤为突出。Cr(VI) 在土壤中除一部分被植物吸收、向地下水迁移以外, 大部分被土壤中的铁氧化物和锰氧化物还原, 减少了铬的迁移, 并且还原产物 Cr(III) 在铁氧化物和锰氧化物表面被吸附。有许多资料报道, 土壤中的有机物以及土著微生物都能将 Cr(VI) 还原, 减少其移动性<sup>[14-15]</sup>。因此, 铁锰结合态铬和有机结合态铬是土壤中铬的主要形态。

本研究结果还进一步表明, 铬渣堆场污染土壤中交换态铬含量很少, 在土壤全铬中所占的比例低于 2.5%。据 McBride 研究, 铬在土壤胶体表面几乎不占据吸附位点<sup>[16]</sup>。渣场污染土壤剖面中, Cr(VI) 可以迁移到 150 cm 的土层。可见, 土壤对铬的弱的吸附特性, 有利于 Cr(VI) 向土壤剖面的迁移。

在未被铬污染的土壤中, 铬大部分以残渣态的形态存在, 这与陈怀满<sup>[13]</sup>提到的土壤中的重金属铬大部分以残渣态的形式存在, 在正常情况下难以释放且不容易被植物吸收相一致。一般情况, 未受污染的土壤, 总铬含量较低, 铬主要来自成土母质, 这部分铬比较稳定, 可能是残余态铬的主要来源。

### 3 结论

1) 以湖南某厂铬渣堆厂为例, 铬渣堆场下和铬渣堆场周围土壤中总铬的平均含量分别为 1258.1、903.4 mg/kg, 分别超出土壤环境质量 GB15618—1995 标准

的 5.03 和 3.61 倍。

2) 在铬渣堆场下土壤中重金属铬以铁锰结合态为主, 在铬渣堆场周围和离铬渣堆场 5 km 未污染土壤中重金属铬以残渣态为主, 水溶性铬、交换态铬和碳酸盐结合态铬的含量都很低。

3) 交换态铬和碳酸盐结合态铬在土壤剖面中含量相差不大, 而可溶性铬和残渣态铬的最大数量出现在 0~40 cm 土层, 有机结合态铬和铁锰结合态铬的最大数量出现在 40~60 cm 土层。

## REFERENCES

- [1] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南(上册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 61-62.  
Editor committee of analysis methods for water and waste water. Guideline of analysis method for water and waste water (I)[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1990: 61-62.
- [2] PELLERIN C, BOOKER S M. Reflections on hexavalent Chromium—Health hazard of an industrial heavyweight[J]. Environment Health Perspectives, 2001, 108(9): 402-407.
- [3] 李天然. 土壤环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 126.  
LI Tian-ran. Environmental chemistry in soils[M]. Beijing: Higher Education Press, 1996: 126.
- [4] 周保学, 周定. 铬与人体健康[J]. 化学世界, 2000(2): 112.  
ZHOU Bao-xue, ZHOU Ding. Chromium and people's health[J]. The World of Chemistry, 2000(2): 112.
- [5] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 91-100.  
WANG Yun, WEI Fu-sheng. Elements chemistry in soil environment[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1993: 91-100.
- [6] NRIAGU J O, PACYNA J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals[J]. Nature, 1988, 333: 134-139.
- [7] 汤克勇. 制革铬污染的防治方法综述[J]. 中国皮革, 1998(9): 15-18.  
TANG Ke-yong. Overview of protection technology of tanning sludge[J]. China Leather, 1998(9): 15-18.
- [8] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-850.
- [9] KOLELI N. Speciation of chromium in 12 agricultural soils from turkey[J]. Chemosphere, 2004, 57(10): 1473-1478.
- [10] GOMEZ V, CALLAO M P. Chromium determination and speciation since 2000[J]. TRAC—Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(10): 1006-1015.
- [11] 李桂菊, 何迎春, 章川波, 丁绍兰, 俞从正. 制革污泥及含铬土壤中铬含量消解方法的研究及铬的形态研究及铬的存在形态测定[J]. 西部皮革(三废治理), 2003(2): 36-39.  
LI Gui-ju, HE Ying-chun, ZHANG Chuan-bo, DING Shao-lan, YU Cong-zheng. The digestion method of chromium in tanning sludge and contaminated soils and determination of chromium fractions[J]. West Leather, 2003(2): 36-39.
- [12] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 第一版. 北京: 科学出版社, 2004: 110-111.  
ZHOU Qi-xing, SONG Yu-fang. The principle and method of remediation in contaminated soils[M]. 1st ed. Beijing: Science Press, 2004: 110-111.
- [13] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 第一版. 北京: 科学出版社, 2005: 220-221.  
CHEN Huai-mang. Environmental soil science[M]. 1st ed. Beijing: Science Press, 2005: 220-221.
- [14] WITTEBRODT P R, PALMER C D. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid[J]. Environmental Science and Technology, 1996, 29: 255-263.
- [15] MA Z M, ZHU W J, LONG H Z, CHAI L Y, WANG Q W. Chromate reduction by resting cells of *Achromobacter* sp. Ch-1 under aerobic condition[J]. Process Biochem, 2007, 42: 1028-1032.
- [16] McBride M B. Environmental chemistry of soils[M]. USA: Oxford University Press, 1994.

(编辑 杨华)