

环境监测

湘江(长沙段)沿岸土壤中铬的
形态分布及其在水草中的积累

铬在土壤中主要以 Cr(III)和 Cr(VI)两种形态存在,而 Cr(VI)主要以 CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr(III)主要以 Cr^{3+} 和 CrO_2^- 等形式存在.上述存在形式在土壤中的迁移转化主要受土壤 pH 值和氧化还原电位(E_h)的制约.另外,也受土壤有机质含量、无机胶体组成、土壤质地及其化合物种类的影响.不同形态的铬在一定条件下可以相互转化.但是单从价态来区分并不能完全反映土壤中铬的真实存在形态,当前较为公认的是 Tesseler 的形态划分法.

本文研究了湘江(长沙段)沿岸土壤中铬的形态分布、转化及其在水草中的吸收.

1 样品的采集和测定

于 2005 年 11 月 10 日,从某铬盐厂排污口开始沿湘江往下游方向每隔约 500m 取一个样,共取十个土样和十个草样.其中土样取离水边约 2m 处的河滩表层土;草样取对应土样附近的同一种水草,依次编为 1—10 号.

土样于 105℃ 下烘 24h,粉碎,过 80 目尼龙筛.草样洗净,晾干表面水分后于 80℃ 下烘 24h,粉碎.

取适量处理好的样液置于 25ml 比色管中,加入 1% 乙二胺 2.5ml, $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_2 溶液 3ml, 0.05% 明胶溶液 0.8ml, $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液 1.5ml,定容,摇匀.以 -1000mV 为起始电位, -2000mV 为终止电位,进行二阶导数示波极谱测定.读取 -1730mV 处的峰高.用标准曲线法测定样品中的铬.

2 草样中总铬的提取

准确称取 1g 经 80℃ 烘干磨细的水草样品置于 50ml 烧杯中,加入 4:1(V/V)混酸(HNO_3 : HClO_4) (先加 10ml 溶解至不溶解时,再每次增加 5ml 直至溶解完全),置电炉上加热,黄烟大量冒出时暂停加热,待散尽后继续加热至白烟冒尽,溶液近干,有白色晶体析出时停止加热,冷却后用二次蒸馏水溶解,再用 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调溶液 pH 值约为 7,定容为 50.0ml.

3 土壤中铬形态的提取

可交换态:称取 1g 处理好的土样置于 15ml 塑料离心管中,加入 10ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液 (pH 为 7 ± 0.2),室温下用往复振荡机振荡提取 3h,离心,倒出清液待测.

碳酸盐结合态:在完成提取离子交换态后的离心管中,加入 10ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaAc (用 HAc 调 pH 约为 5) 振荡提取 4h,离心,倒出清液待测.

铁锰氧化物结合态:在完成提取碳酸盐结合态后的离心管中,加入 15ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 pH 为 3.5 的草酸铵 (用 HCl 调节) 振荡提取 6h,离心,倒出清液待测.

有机态:在完成提取铁锰氧化物结合态后的离心管中加 3ml $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 7ml 30% H_2O_2 (pH 约为 2) 于 85℃ 下提取 3h (每 10min 振荡一次),离心,倒出清液待测.

残渣态:将完成提取有机态后的沉淀再用 $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ 处理.

4 精密度和回收率

每一个样品平行测定六次,计算测定的精密度,同时对样品做加标回收率实验,结果见表 1.从表 1 可知,回收率在 90%—110% 之间,符合痕量元素的分析要求,相对标准偏差 < 10%,具有较好的精密度.

表 1 测定的精密度和回收率

铬的形态	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态
回收率 %	96.7	95.4	101.2	107.4	98.1
相对标准偏差 %	4.1	6.5	2.7	8.3	5.4

5 土壤中铬形态和水草中总铬的测定

土壤中铬形态和水草中总铬的测定结果见表 2.从表 2 可以看出: (1) 土壤中的铬主要是以有机态和残渣态的形

式存在，两者占了总铬的 90% 以上，可交换态铬不到总铬的 1%；各形态的含量顺序为残渣态 > 有机态 > 铁 锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态（1号样品例外）。

（2）各形态基本上都是离排污口愈远，含量愈低，这与江水中铬的含量一致，说明江水中的铬被土壤吸收后能转化成各种形态。但表 2 从 1 号到 10 号样品中残渣态铬的含量变化不大，说明江水中的铬被土壤吸附后较难以转化成残渣态；其余形态的含量都有明显的变化，而有机态铬的含量变化最为明显，这说明江水中的铬被土壤吸附后主要转变成了有机态。

表 2 土壤中铬形态和水草中总铬的测定结果（ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）

样品	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机结合态	残渣态	总铬	水草中的总铬
1#	1.876	8.012	15.64	78.49	73.21	177.2	45.07
2#	0.5866	3.765	9.780	53.21	70.33	137.7	28.81
3#	0.3408	1.430	8.641	48.32	71.04	129.8	20.02
4#	0.4060	1.301	8.553	41.76	69.48	121.5	19.99
5#	0.4400	1.025	9.012	47.63	66.34	124.4	20.45
6#	0.3122	0.9841	8.786	40.87	68.63	119.3	15.92
7#	0.2993	0.6413	6.440	35.44	66.74	109.6	10.54
8#	0.2750	0.7328	5.878	33.21	67.43	107.5	9.434
9#	0.3025	0.6315	5.432	29.45	65.37	101.2	6.625
10#	0.2847	0.5625	4.745	27.61	66.78	100.0	6.193

另外，从表 2 还可以看出：水草中的总铬与土壤中铬的各种形态都有一定的相关性，说明土壤中各形态的铬都可在一定程度上被水草所吸收。水草中的总铬与土壤中的有机态铬相关性最好，而与残渣态铬相关性较差，说明土壤中的有机态铬较易被水草吸收，而残渣态铬难以被水草吸收。

黄 坚 李建文 陈胜福 禹文峰 曾 涛 供稿
(中南大学化学化工学院, 长沙, 410083)