文章编号：1006－544X（2006）01－0093－05

桂林市郊土壤中铅的形态及含量

侯 明[1,2]

（1. 成都理工大学 核技术与自动化工程学院，成都 610059；2. 桂林工学院 材料与化学工程系，广西 桂林 541004）

摘 要：采用连续浸取法和火焰原子吸收分光光度法，研究了桂林市郊5个不同区域的菜地土壤、蔬菜铅污染，以及土壤铅的7种存在形态，讨论了各种形态铅对环境的影响. 在铅形态的分布中以残渣态铅含量最高（20.986×10^{-6}），占7种形态铅总量的44.36 %，其次为无定形氧化铁结合态和晶形氧化铁结合态，分别占总铅量的17.07 %、12.42 %，而交换态、碳酸盐结合态、无定形氧化锰结合态和有机态铅的含量较低，各自占总铅量均小于10 %.

关键词：土壤；铅；化学形态；火焰原子吸收分光光度法

中图分类号：X53；0657.32 **文献标识码：**A

研究表明，重金属在土壤中的总量不能直接用于环境效应的评估，元素的毒性、生物可利用性和迁移性与元素的化学形态息息相关，对重金属在环境样品中化学相的研究已成为一个热点[1－3]. 铅是对动、植物危害较大的重金属元素之一. 进入土壤中的铅通过一系列物理、化学和生物变化可转化成不同形态的铅，从而表现出不同的生物活性和毒性，影响土壤的正常功能，导致农作物体内铅的积累，进而通过食物链造成对人类健康的危害，目前，国内外对土壤中铅污染研究有不少报道[4－7]，但多为土壤铅含量分布、污染来源及形态分析方法研究，有关铅形态与植物有效性关系方面研究较少. 加强土壤铅存在形态与其活性的关系研究十分必要.

笔者采集了桂林市郊5个不同区域的菜地土壤，以及菜地中种植广泛、生长期较长的四九黄菜心样品进行了铅含量分析，采用修正的Tessier法[8]结合火焰原子吸收分光光度法，对土壤中7种形态铅进行了分析，探讨了各种形态铅与其活性的关系，造成土壤、蔬菜铅污染的主要原因，了解土壤中不同化学形态的铅与生物可利用性之间的相关关系，为铅污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品的采集和处理

取样范围以桂林市郊成片分布的5片主要菜地为主：七星公园以东、穿山以南、彭家岭、三联小村和穿山公园以西. 土壤混合样品采自耕作层，采样深度为0～20 cm，组成混合样品的采样点数根据采样方法、采样面积以及地形条件和土壤差异大小而定. 采用多点取样混合成一个代表样的方法，每个混合土壤样采集1 kg；蔬菜采样点与土壤同地布点，并与土壤样同步采集. 此次工作共取土样35个、菜样30个.

土样经自然风干后，去掉土壤侵入物，缩分为8等份，任取其中一份在玛瑙钵中细磨，直至全部通过0.098 mm筛，用于总铅的测定. 每个菜地选取具有代表性的高、中、低含量铅的3个土壤样（共15个），过0.154 mm筛，用于形态分析. 蔬菜样品洗净，置于烘箱中100℃杀青20 min，60～70℃烘干后，粉碎过0.9 mm筛.

1.2 实验方法

1.2.1 连续化学浸取实验方法 本文参考文献[9]，采用连续化学浸取方法分离土壤中以不同形式存

收稿日期：2005－03－01
基金项目：广西教育厅科研项目（桂教科研［2003］22）
作者简介：侯 明（1957－），女，博士研究生，副教授，研究方向：环境分析化学.

在的铅（表1）. 表内（1）～（7）各操作步骤顺序说明如下.

表1 铅形态分析的连续萃取步骤

Table 1 Sequential extraction procedure of Pb speciation analysis

步骤	铅形态	萃取剂	土液比	操作条件
(1)	交换态(X_1)	1 mol/L $Mg(NO_3)_2$ (pH 7.0)	1g/15mL	25℃下振荡2 h,离心分离
(2)	碳酸盐结合态(X_2)	1 mol/L NH_4OAc (pH 5.0)	1g/15mL	25℃下振荡2 h,离心分离
(3)	无定形氧化锰结合态(X_3)	1 mol/L $NH_2OH \cdot HCl$ (pH 2.0)	1g/15mL	25℃下振荡1 h,离心分离
(4)	有机态(X_4)	30 % H_2O_2 + 1mol/L NH_4OAc (pH 5.0)	1g/15mL	加入15 mL 30 % H_2O_2(分两次加入),85℃水浴蒸干,冷却后,加入15 mL 1mol/L NH_4OAc (pH5.0),25℃下振荡2 h,离心分离
(5)	无定形氧化铁结合态(X_5)	0.2mol/L $H_2C_2O_4$ + 0.2 mol $(NH_4)_2C_2O_4$ (pH 3.0)	1g/20mL	25℃下振荡4 h,离心分离
(6)	晶形氧化铁结合态(X_6)	0.2 mol/L $H_2C_2O_4$ + 0.2 mol/L $(NH_4)_2C_2O_4$ + 0.1 mol/L 抗坏血酸 (pH 3.0)	1g/20mL	96℃恒温水浴加热1 h ,离心分离
(7)	残渣态(X_7)	HNO_3 – HF – $HClO_4$		上述残渣用 HNO_3 – HF – $HClO_4$加热分解

(1) 用 $Mg(NO_3)_2$代替 $MgCl_2$，避免了 Cl^-对金属的络合.

(2) 常用来提取碳酸盐结合态金属的提取剂有两种：一种是 0.1 mol/L EDTA，另一种是 1 mol/L NaOAc – HOAc. 在 pH 5.0 的酸度条件下，NaOAc – HOAc 不破坏样品中的铁锰氧化物、硅酸盐和硫化物矿物，对有机质的影响有限，目前应用较广. 本文用 1 mol/L NH_4OAc (pH 5.0) 代替 NaOAc – HOAc 作为测定碳酸盐结合态金属的提取剂，同样获得满意结果. 这与文献[9]结论相符.

(3) 此种相态重金属的最大特点是在还原条件下的稳定性较差，而 $NH_2OH \cdot HCl$ (pH 2.0) 对锰氧化物提取专一性极强，故该提取剂用来提取无定形氧化锰结合态铅，但低 pH、高 $NH_2OH \cdot HCl$ 浓度、较长的平衡时间将导致铁氧化物的溶解，所以，须控制好 $NH_2OH \cdot HCl$ 的加入量和振荡时间.

(4) 主要指被土壤中有机质络合或螯合的那部分重金属，萃取剂的作用一方面是将样品中的有机物氧化，另一方面是将有机物从样品中萃取出来. H_2O_2是一种普遍使用的氧化萃取剂，本文采用两次加入 30% 的 H_2O_2水浴加热氧化有机质，再用 NH_4OAc (pH 5.0) 提取有机物结合态铅.

(5)、(6) 中不同晶形铁氧化物中的重金属分离常用 $(NH_4)_2C_2O_4$作为萃取剂. 本文在 pH 3.0 的酸度中,用 $H_2C_2O_4$ – $(NH_4)_2C_2O_4$溶液在避光下提取无定形铁氧化物中的铅;而晶形氧化铁中的重金属需在强还原条件下才能释放,所以,在 $H_2C_2O_4$ – $(NH_4)_2C_2O_4$溶液中加入 0.1 mol/L 抗坏血酸(pH 3.0)作为萃取剂,可萃取出晶形氧化铁结合态铅.

(7) 的残渣态指赋存在样品中的原生、次生矿物和其他一些稳定矿物中的重金属，它不能为以上浸提剂所提取. HF 同其它强酸 HNO_3、$HClO_4$、HCl 的混合液可作为残渣态及全量的提取剂，本文采用 HNO_3 – HF – $HClO_4$为萃取剂.

1.2.2 样品的消解 土壤样品采用 HF – $HClO_4$ – HNO_3加热消解法制备试液,蔬菜样品采用 HNO_3 – H_2O_2微波消解法制备试液,同时进行空白试验.

1.2.3 铅的测定 上述经过预处理的试液用火焰原子吸收分光光度法测定. 首先测定标准系列铅溶液，标准曲线的回归方程为 $A = 0.003\,781 + 0.012\,61\,c(Pb^{2+}, mg/L)$,相关系数 $r = 0.999\,4$,铅浓度的线性范围是 0.0 ~ 20.0 mg/L,根据试液的吸收值在标准曲线上用内插法求得试样中铅的含量. 测定过程抽取 20% 的样品进行平行双样测定. 为了确保分析结果的准确可靠，分析中采用国家标准参考土壤样品 GSS – 1、GSS – 4 进行对照试验.

2 结果与讨论

2.1 土壤中总 Pb 含量水平和污染现状

对桂林市郊 5 片主要蔬菜基地的 35 个土壤样品进行了总铅的测定，同时进行标准样品对照试验. 各片区土壤铅平均含量分布见图 1.

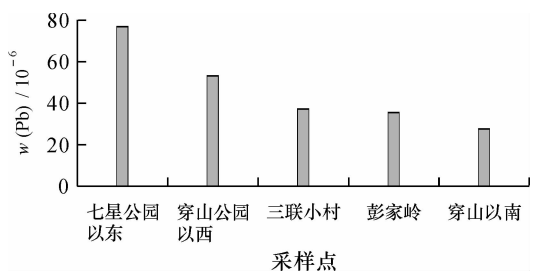

图1 土壤铅的平均含量

Fig. 1 Pb average content in soil

由分析结果可知，桂林市各片区菜地土壤中铅含量的平均值在 $27.64 \times 10^{-6} \sim 76.95 \times 10^{-6}$，是我国土壤背景值几何平均值（$23.6 \times 10^{-6}$）[10] 的 1.17 ~ 3.26 倍. 除穿山南片外，其余区域菜地土壤铅含量均达到或超过国家土壤环境质量标准的一级标准（35×10^{-6}）[11]，单项污染指数为 0.79 ~ 2.20，其中七星公园以东土壤铅平均含量最高，属中度污染，其余 4 个采样点土壤铅的平均含量较低，均属非污染或轻度污染. 此外，从变化系数来看，七星公园以东土壤铅含量变异最大，说明污染情况变化较大；而彭家岭和穿山以南两个片区土壤铅含量变异较小，说明污染情况比较均一. 总的来看，桂林市近郊菜地土壤铅污染程度由穿山以南→彭家岭→三联小村→穿山公园以西→七星公园以东逐渐增加.

2.2　土壤铅的形态含量分布及分析

按照 1.2.2 的实验方法，采用连续化学萃取分离 - 火焰原子吸收分光光度法测定，得出 7 种不同形态铅的含量（表 2）.

结果表明，7 种形态铅含量的加和值与 HF - $HClO_4$ - HNO_3 消解所得的总铅含量接近，其相对误差均在 ±10% 的范围之内. 用土壤标样与待测样品同时测定，其分析结果相对误差也在 ±10% 的范围之内，表明分析结果准确度符合要求. 土壤中 7 种形态铅的相对含量分布情况见图 2.

由图 2 可知：土壤各种形态铅的分布中，以残渣态存在的铅含量最高，达到了 20.986×10^{-6}，占总铅的 44.36%；其次为无定形氧化铁结合态和晶形氧化铁结合态，分别是 8.077×10^{-6}、5.875×10^{-6}，占总铅的 17.07% 和 12.44%；其余 4 种如交换态、碳酸盐结合态、无定型氧化锰结合态及有机态铅含量较低，各自占总铅的比例均小于 10 %.

由于交换态铅是指水溶性的和代换吸附在固体颗粒表面的铅离子，是土壤铅最活跃的部分，易为农作物吸收，因此与蔬菜生产和人类健康关系最为密切，而碳酸盐结合态对土壤酸碱度变化敏感，较易重新释放进入土壤液相，潜在危害性

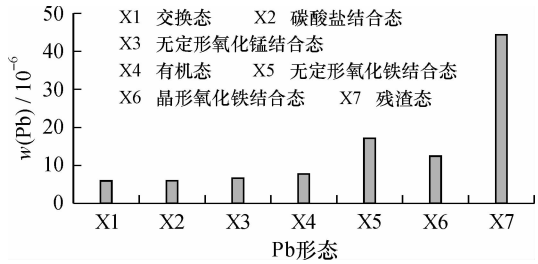

图 2　土壤中不同形态铅占总铅的相对含量分布

Fig. 2　Distribution of relative contents of various Pb species in soil

表 2　土壤铅赋存形态含量

Table 2　Contents of various Pb species in soil　　$w/10^{-6}$

采样点	样品号	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	形态 Pb 总和	实测总 Pb	误差①/%
七星公园以东	LC - 1	8.709	4.482	4.894	6.732	19.275	9.169	41.238	94.499	92.050	2.7
	LC -	9.469	5.700	6.207	2.157	9.619	7.051	14.775	54.978	55.400	-0.8
	LC - 5	9.151	4.688	4.969	3.788	13.463	8.101	46.763	90.923	85.400	6.5
穿山以南	LC - 6	1.126	1.857	2.269	3.169	6.826	2.344	12.838	30.429	28.325	7.4
	LC - 10	0.901	1.613	1.950	3.057	6.657	1.744	12.650	28.572	25.800	10.7
	LC - 14	0.994	1.913	2.456	3.188	7.032	2.363	13.000	30.946	28.800	7.4
穿山公园以西	LC - 15	1.037	1.725	2.625	3.487	5.487	5.962	22.575	42.898	46.575	-7.9
	LC - 19	1.612	2.500	3.375	3.900	7.350	6.725	36.820	62.285	65.475	-4.8
	LC - 20	1.337	1.762	2.950	3.776	5.737	6.575	27.887	50.024	47.650	4.9
三联小村	LC - 23	1.223	0.759	2.714	3.076	4.725	5.527	25.381	43.405	42.900	1.2
	LC - 24	1.604	2.240	2.201	4.156	7.081	6.377	16.706	40.365	37.650	7.2
	LC - 28	0.662	3.060	2.238	3.608	4.602	4.729	12.118	31.017	31.550	-1.7
彭家岭	LC - 29	0.969	5.263	3.486	4.195	8.845	6.857	9.075	38.690	37.025	4.5
	LC - 31	1.500	2.098	1.920	3.247	6.116	6.928	9.081	30.890	32.350	-4.5
	LC - 34	1.499	2.343	2.512	3.431	8.343	7.668	13.887	39.683	36.675	8.3
平均值②		2.787	2.800	3.118	3.664	8.077	5.875	20.986	47.307		
百分比③		5.89	5.92	6.59	7.75	17.07	12.42	44.36	100		
标准样④	GSS - 1	9.000	5.926	5.757	4.913	21.676	15.788	42.813	105.873	104.10	1.7
	GSS - 4	3.394	5.513	2.757	2.213	13.088	7.144	30.250	64.359	64.000	0.6

注：①误差 = [（形态总 Pb - 实测总 Pb）/实测总 Pb] ×100%；②平均值 = 样品中某种形态 Pb 量的均值（mg/kg）；③百分比 =（样品中某种形态 Pb 量的均值/各形态 Pb 量总和的均值）×100%；④标准样参考值（ Pb）：GSS - 1，98 ±3 mg/kg；GSS - 4，58.5 ±2.1 mg/kg

大[12]，但在桂林市郊主要菜地土壤中这两部分铅含量很少，二者之和仅为 5.587×10^{-6}，占形态总铅的 11.81 %，所以土壤中能直接被植物吸收利用的铅量是很少的. 在所分析的不同形态铅中，以铁、锰氧化物结合态（X_3、X_5、X_6）存在的铅含量比较高，达到了 17.07×10^{-6}，占形态总铅量的 36.08 %，说明此类形态铅是一种主要的存在形式. 虽然这些形态铅的含量较高，但它们均以较强的结合力吸附在土壤中的铁锰氧化物上形成配位化合物，或同晶置换铁锰氧化物中的 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 而存在于它们的晶格中，不容易被植物直接吸收，只有当土壤酸碱度和氧化还原电位变低时，这类铅才逐渐释放出来[8]. 而有机态铅含量较低，为 3.664×10^{-6}，占总铅量的 7.75%，这种形态的铅主要是以配合或螯合形式存在于土壤中，相对稳定，但螯合物受氧化还原电位变化的影响较大，如果环境条件改变，有机物也有可能被氧化释放出铅. 残渣态的铅存在于固体颗粒矿物晶格中，它是非常稳定的，一般情况下不会迁移转化，所以对生物是无效的，这种形态的重金属所占比例越高，对农作物的危害性越小[8]. 由于在所研究土壤的 7 种形态铅中，以残渣态的铅含量最高，占总铅量的 44.37%，所以，可以认为桂林市郊菜地土壤铅的生物有效性较小.

综合上述分析可知，尽管桂林市郊的主要菜地土壤铅含量普遍高于我国土壤铅背景值的几何平均值和国家土壤环境质量标准一级标准，但铅主要以不被植物吸收的残渣态和难以吸收的铁、锰氧化态形式存在，可以认为，土壤铅污染在短时间内对植物铅积累直接影响较小. 但应注意到，在一定的环境条件下，土壤中各种形态铅可能通过复杂的物理变化和化学变化逐渐释放出来，并向植物迁移、转化，导致植物富集铅，造成植物铅污染，因此不能忽视土壤铅污染的潜在危害.

2.3 蔬菜中 Pb 含量水平

四九黄菜心是桂林市民长期食用的蔬菜，所以，在本研究中采用四九黄菜心作为指示植物. 按照实验方法，对桂林市 5 个采样点的 30 个四九黄菜心样品进行总 Pb 的测定.

由结果(图 3)可知,各片区菜地四九黄菜心 Pb 含量平均值为 $5.61\times10^{-6}\sim8.77\times10^{-6}$,是植物正常含量($3\times10^{-6}$)[13]的 1.87 ~2.92 倍,表明 5 个采样点四九黄菜心均有不同程度的 Pb 污染. 桂林市四九黄菜心中铅平均含量为 7.76×10^{-6}，标准差为 0.76，说明四九黄菜心中铅含量的变异不大.

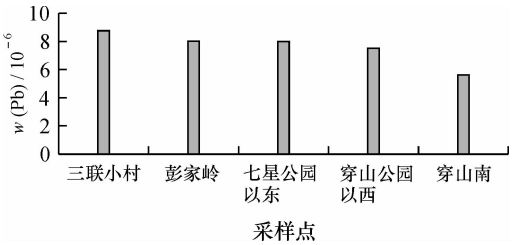

图 3 桂林市郊四九黄菜心中铅的平均含量

Fig. 3 Average contents of Pb in vegetables at Guilin suburbs

2.4 铅污染原因探讨

从桂林市郊主要菜地土壤铅、蔬菜铅的含量分布可以看出，由远离市区至靠近市区铅污染逐渐加重. 一般认为，机动车是土壤中 Pb 的主要来源，城市区域机动车数量多，汽油中的 Pb 随机动车尾气的排放，以及机动车轮胎磨损后其中的 Pb 进入菜园土壤，Pb 是菜园土壤中最普遍的污染元素. 另外，土壤中混有一定量的城市和工业的废弃物. 这也导致土壤中 Pb 的含量升高，从而造成污染，且在不同区域表现出污染程度的差异. 靠近市区土壤中铅含量明显偏高，说明人为因素排放到环境中 Pb 通过各种途径沉降到土壤，而土壤一旦受到重金属污染则难以彻底消除. 再者，农业生产过程也可以使土壤－植物体系中铅的污染加剧. 人们为了从土壤中索取更多的生物量并提高农作物的产量，向土壤施入某些含有重金属的农药、化肥，从而把污染带入土壤，再通过土壤－植物系统的迁移转化被蔬菜吸收和积累.

研究发现，桂林市四九黄菜心铅含量分布与土壤铅的含量分布有一定的相关性. 在临近公路和靠近市区的地块采集的蔬菜中铅含量（如三联小村片和彭家岭片）高于其它菜地的蔬菜中铅含量，说明对于生物量大的叶菜类蔬菜，其可食部分 Pb 含量并不完全来自于土壤，还可能来自于其它途径. 有研究表明[14]，植物中的 Pb 不仅由根系从土壤中吸收、富集，植物叶片也能通过其气孔吸收环境中的 Pb，气态或液态 Pb 也可以成为植物体系中铅的重要污染源. 可见，蔬菜中 Pb 污染，不仅是植物从土壤中吸收积累，还与灌溉（特别是污灌）、固体废弃物（污泥、垃圾等）、汽

车尾气排放以及大气沉降物等有重要关系. 空气降尘和城市街道灰尘中 Pb 含量高，对环境的危险性大[15]. 随着人们生活水平的提高，各种汽车进入家庭，大气污染日益严峻，靠近交通繁忙的公路菜园经常处于汽车尾气的污染之中，从而对土壤、植物铅的长期累积产生不可忽视的影响. 另一方面，靠近市区的菜农长期以来习惯于施用未经任何处理的垃圾肥和污水灌溉蔬菜，有可能使植物叶片直接吸收液态铅，这些都能导致植物铅污染程度超过土壤铅污染.

3　结　论

（1）桂林市郊菜地土壤、四九黄菜心中铅含量明显高于我国土壤背景值几何平均值和植物正常铅含量，表明已存在不同程度的铅污染.

（2）菜地土壤中的铅虽然多以惰性的残渣态形式存在，但以铁、锰氧化物结合态存在的铅也是一种主要存在形式，当环境条件改变，这类形态有可能逐渐释放出铅，从而可能通过食物链对人体造成危害. 因此，不能忽视它们对生物体内富集铅的长期影响.

（3）桂林市区菜地铅污染程度明显高于郊区，主要是多数菜地靠近交通繁忙的公路，经常处于大量排放的汽车尾气铅污染之中，从而使土壤铅污染加剧.

致谢：在样品测试过程中，本院环境工程中心的梁延鹏老师给予了大力支持，韦隆秀、刘军同学参与了一些实验工作，在此表示衷心感谢！

参考文献：

[1] 沈晓南，谢经良，阚薇莉，等. 厌氧消化后污泥中的重金属形态分布[J]. 中国给水排水，2002，18(11)：51－52.

[2] 乔庆霞，黄小凤. 沘江表层底泥中重金属化学形态的研究[J]. 昆明理工大学学报，1999，24(2)：195－198.

[3] Chris Sladek, Mae Sexauer Gustin. Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste[J]. Applied Geochemistry，2003，18：567－576.

[4] Song Y，Wilson M J，Moon H S，*et al*. Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes，sediments and soils in Korea[J]. Applied Geochemistry，1999，14：621±633.

[5] Gemma Rauret. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. Talanta，1998，46：449－455.

[6] 刘霞，刘树庆，王胜爱. 河北主要土壤中 Cd 和 Pb 的形态分布及其影响因素[J]. 土壤学报，2003，40(3)：393－400.

[7] 王新，周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响[J]. 农业环境科学学报，2003，22(5)：541－545.

[8] 尚爱安，党志，梁重山. 土壤/沉积物中微量重金属的化学萃取方法研究进展[J]. 农业环境保护，2001，20(4)：266－269.

[9] 刘云惠，魏显有，王秀敏，等. 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)：44－47.

[10] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京：中国环境科学出版社，1990，87.

[11] GB 15618－1995，土壤环境质量标准[S].

[12] 王学锋，杨艳琴. 土壤－植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展[J]. 化工环保，2004，24(1)：24－28.

[13] 何振立，周启星，谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京：中国环境科学出版社，1998：276.

[14] 李湘洲，祝浩. 长株潭公路系统土壤铅累积分布格局及其植物对铅累积状况的研究[J]. 环境保护，2003，(9)：48.

[15] Wang W H，Wong M H，Leharme S，*et al*. Fractionation and biotoxicity of heavy metals in urban dusts collected from Hong Kong and London[J]. Environmental Geochemistry and Health，1998，20：185－198.

Lead species and content of soil at Guilin suburbs

HOU Ming[1,2]

(1. *College of Applied Nuclear Technology & Automation*, *Chengdu University of Technology*, *Chengdu* 610059, *China*; 2. *Department of Materials and Chemistry*, *Guilin Universit of Technology*, *Guilin* 541004, *China*)

Abstract: Seven species of lead in soil samples, gathered from five areas at Guilin suburbs, are determined by the method of subsequent leaching－species analysis and flame atomic absorption spectrophotometry. Among the seven species Pb content (20.986×10^{-6}) is found containing high Pb residue , which makes up 44.36 % of the total lead of the 7 species. The second is the compound bounded with amorphous ferric oxide and crystalline ferric oxide, about 17.07% and 12.42% of the total Pb . Each of the four species, or exchangeable, carbonate, manganic oxide and organic, is less than 10% of the total Pb.

Key words: soil; lead; chemical species; atomic absorption spectrophotometry