

影响钴在新疆荒漠区土壤中的形态分布因素研究

任丽娟, 周立伟, 朱丽娜, 王金霞, 李玲* (新疆大学化学化工学院, 新疆乌鲁木齐 830046)

摘要 [目的]考察不同 pH、重金属钴初始浓度、陈化时间和离子强度对土壤中钴化学形态分布和生物有效性的影响。[方法]采取经典 Tessier 连续提取技术。[结果]随着处理土壤 pH 的升高, 有机物结合态含量呈下降趋势, 两者间有极显著的负相关(相关系数 = 0.800^* , $P < 0.01$), 残渣态随 pH 升高呈上升趋势, 生物有效性在 pH 5 时达到最大值。在研究初始钴浓度范围内, 随着外源钴浓度的增加, 土壤中钴的碳酸盐结合态和可交换态所占总钴的比例减小, 生物有效性系数(K)呈明显的递减趋势, 当钴浓度大于 250 mg/L 时, K 递减趋势较大; 土壤环境离子强度在 0.01 mol/L 附近时, 除残渣态外各形态钴在土壤中分布的比例达到最大值, 当离子强度大于 0.01 mol/L 时, 生物有效性系数降低, 限制了土壤中钴的迁移性。在考察陈化时间内, 土壤陈化 10 d 时, 钴的生物有效性系数最大。[结论]各形态含量均随土壤介质 pH、重金属钴初始浓度、陈化时间和离子强度有所变化, 不同程度地影响着重金属钴在土壤中的富集状况。

关键词 土壤; 钴; 形态分析; 生物有效性

中图分类号 S153.6; X131 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)17-05433-04

Influencing Factors of Cobalt Form Distribution in Desert Region, Xinjiang

REN Li-juan, LI Ling et al (College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046)

Abstract [Objective] The research aimed to study the effects of different pH, concentration of initial cobalt, aging time and ionic strength on the form distributions and bioavailability rate of cobalt. [Method] The sequential fraction-Tessier technique and static adsorption method were adopted. [Result] When pH was 5, bioavailability rate was increased obviously. At the range of research cobalt concentration (100–400 mg/L), with the higher concentration of cobalt in soils, the less cobalt carbonate combined and exchangeable form proportion was less, and the bioavailability rate K showed an obvious decreasing trend. When ionic strength of soils was close to 0.01 mol/L, except for residual fraction, 6 forms of metal distribution ration reached the top value, when the ionic strength was greater than 0.01 mol/L, bioavailability rate decreased and limit the migration of cobalt in soil. In the study time of ageing under a certain concentration of cobalt, the bioavailability rate of cobalt was going to the largest when the sample aged for 10 days. [Conclusion] Difference factors have different impacts on chemical forms analysis with pH, concentration of initial cobalt, aging time and ionic strength in soils.

Key words Soils; Cobalt; Chemical forms analysis; Bioavailability

土壤中的重金属移动性差, 滞留性强, 难以被微生物降解, 通过地下水循环和植物传递而影响生物圈环境的健康发展^[1-2]。一种或几种不同金属的形态对环境的毒性也有所不同^[3]。因此, 金属形态的存在、分布所产生的毒性程度也影响着重金属在环境中的迁移^[4]。重金属在进入土壤后会发​​生复杂反应。化学作用包括络合、吸附以及淋溶等^[5-6]。重金属在土壤中的吸附不仅与土壤类型、基本理化性质有关, 还与重金属本身的离子特性相关^[7]。重金属离子间的相互作用可由土壤的酸碱度、离子强度的影响而改变。其中, 酸碱度对金属形态的影响很大^[8-9]。通过室内静态吸附方法和 Tessier^[10]连续提取法, 对新疆荒漠区某石化污水库周边的农田土壤 pH、外源钴浓度、离子强度进行考察, 研究土壤中重金属钴的存在形态和生物有效性变化, 从而得出钴在供试土壤中的形态再分配及生物活性变化, 得出该区域的环境行为, 为新疆荒漠区钴污水影响下农田重金属修复提供试验基础与依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集 土壤采自新疆荒漠区域某石化污水库附近的油葵种植田。将采来的土壤样品在室内风干, 过 100 目筛, 待用。对照土的基本理化性质为: 土壤碱化度 41.63%, pH 8.86, 阳离子交换量 7.68 cmol/kg, 钴 9.00

mg/kg, 土壤有机碳 443 mg/kg, 土壤有机质 760 mg/kg。

1.2 静态吸附试验 称量 2.500 0 g 土样于 100 ml 锥形瓶中, 按照 4 种条件进行处理, 每个处理设置 3 个平行。①对土样施加配制初始浓度为 100 mg/L 钴溶液 (pH 为 2~13); ②对土样施加配制考察浓度范围内 (100、125、150、200、250、300、400 mg/L) 的硝酸钴溶液; ③将加入 100 mg/L 硝酸钴溶液的土壤进行老化 5、10、20、40、70 d; ④对土样施加 pH 为 7, 离子强度为 0、0.001、0.01、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L, 重金属浓度为 100 mg/L 的硝酸钴溶液。将以上处理过的试样置于 25℃ 恒温振荡 2 h, 再静置 24 h, 以 3 000 r/min 转速离心 15 min, 均取上清液, 用原子吸收光谱仪测定。

1.3 钴总量及各形态分析方法 土壤残渣态采用 $H_2SO_4-HClO_4-HCl$ 电热板法消解。土壤形态分析采取 Tessier 连续提取技术提取。各形态钴溶液用火焰原子吸收仪测定。

$$K = \frac{m(F_0 + F_1 + F_2)}{m(F_0 + F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5)} \quad (1)$$

式中, K 为生物有效系数; m 为各形态质量; F_0 是水溶态, mg/kg; F_1 为可交换态, mg/kg; F_2 为碳酸盐结合态, mg/kg; F_3 为水溶态, mg/kg; F_4 为有机结合态, mg/kg; F_5 为残渣态, mg/kg。

所得数据用 SPSS 软件处理, 得出相关性分析与回归分析结果。

2 结果与分析

2.1 土壤酸度对钴形态的影响及生物有效性分析 进入土壤后的重金属可通过一系列的物理化学反应作用形成不同的金属形态分布结构^[11]。因此, 土壤中的重金属表现出

基金项目 新疆大学 2012 年院校联合项目 (XY110110)。

作者简介 任丽娟 (1988–), 女, 四川绵阳人, 硕士研究生, 研究方向: 土壤中重金属的污染与植物修复。* 通讯作者, 副教授, 从事土壤中重金属的污染与植物修复方面的研究。

收稿日期 2014-05-15

不同活性。其中,重金属有效态含量的比重往往在环境中的循环迁移起决定作用。通过对重金属的生物有效性系数的考察可以研究重金属可被植物吸收的程度。pH 通过物理、化学和微生物作用来影响土壤介质中重金属的形态分布,也间接地对重金属的生物有效性产生一定的影响^[12]。作为决定土壤重金属存在形态的关键因素^[13],均选取 100 mg/L 硝酸钴为外源钴,重金属钴各形态比例随 pH 发生变化。图 1 表明,随着 pH 的不断升高,钴的可利用形态比例在 pH 为 5 时达到最大值,pH 为 2 时可利用形态比例为 68.32%,pH 为 10 时为 45.94%。土壤酸度越强,土壤中活性固含量越大。这是因为在酸性土壤介质,土壤中负电荷减少,重金属在土壤介质上的富集平衡速率加快^[14-15]。刘峙嵘等^[15]发现,随着介质煤 pH 的增加,镍在煤介质中吸附量增大,吸附反应速率加快。土壤铁锰氧化态为两性胶体,因此重金属铁锰氧化物结合态随 pH 的变化可能产生 2 种结果。

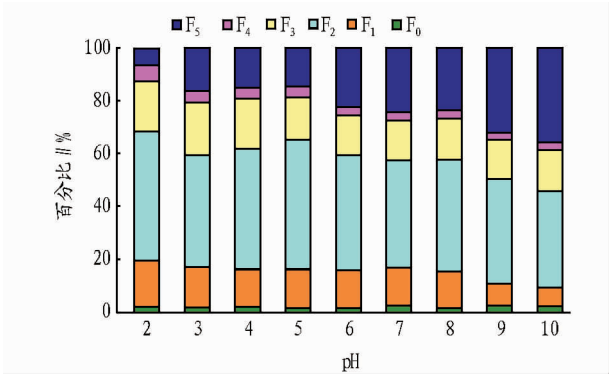


图 1 不同 pH 土壤中钴形态分布

表 1 表明,有机物结合态含量随 pH 的升高呈上升趋势,两者兼有显著的负相关性(相关系数=0.800 **, $P<0.01$),残渣态随 pH 的升高而增加。这主要是因为 pH 的上升,金属离子会形成氢氧化物而发生沉淀或共沉淀反应,使得残渣态固含量急剧增加。这也表明酸性土壤中的钴更易从土壤中解析出来。残渣态钴随 pH 的升高而显著增加,降低了活性重金属的含量^[16]。

表 1 不同 pH 条件与钴各形态的回归分析

回归方程	相关系数	<i>F</i>	<i>P</i>	样本数
$Y_{\text{水}}=6.182X_{\text{pH}}+28.44$	0.800 **	12.410	<0.01	9
$Y_{\text{交}} \text{ 与 } X_{\text{pH}} \text{ 无回归方程}$				
$Y_{\text{碳}}=43.58X_{\text{pH}}+940.1$	0.697 *	6.604	<0.05	9
$Y_{\text{铁}} \text{ 与 } X_{\text{pH}} \text{ 无回归方程}$				
$Y_{\text{有}}=-1.781X_{\text{pH}}+111.74$	0.614 *	4.239	<0.05	9
$Y_{\text{残}}=126.0X_{\text{pH}}-113.4$	0.958 **	77.250	<0.01	9

注: *、** 分别表示在 0.05、0.01 水平(双侧)上显著相关。

图 2 表明,随着土壤环境 pH 的升高,重金属钴的生物有效性先增大后减小,当 pH 为 5 时钴生物有效系数最大,当 pH 为 8 时生物有效系数开始急剧下降。这是因为 pH 对重金属在土壤中的吸附可能与重金属的表面电荷有关。在酸性土壤中, H^+ 会与金属阳离子发生竞争反应,在中等 pH 时离子半径会影响金属的吸附和离子交换,碱性土壤会促使金

属发生沉淀反应^[17]。

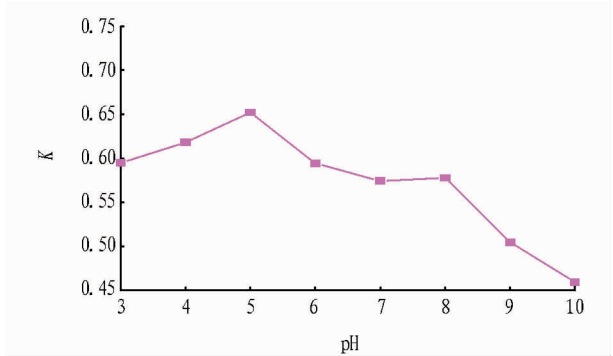


图 2 不同 pH 对生物有效系数的影响

2.2 Co 离子初始浓度对 Co 形态的影响及生物有效性分析 重金属各形态含量分配比重能消除土壤中金属各形态含量随总量增加而增加所带来的影响。它比总量更清楚地指示出重金属污染程度对环境的影响^[18]。

为了考察不同外源钴浓度对土壤形态分布的影响,选取 100、125、150、200、250、300、400 mg/L 浓度梯度的硝酸钴。图 3 表明,外源钴浓度明显影响土壤中各形态钴的分态比例。其中,可交换态和碳酸盐结合态所占比例分别从 16.90% 和 61.08% 下降至 7.33% 和 46.46%,而残渣态比例随着浓度的增加,从 4.45% 增至 36.26%。

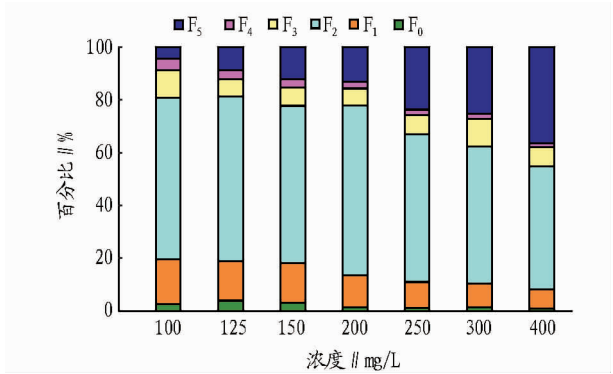


图 3 不同外加浓度下土壤中 Co 的形态分布

表 2 表明,只有水溶态与钴总量间无显著的正相关性,说明除水溶态外,各形态随土壤中全钴含量的增加都有所增加,但增加幅度不同。这可能是因为较大比例溶解性钴进入土壤后与土壤胶体发生非专性吸附^[19],且浓度越大,土壤胶体对重金属的非专性吸附越明显。

表 2 不同形态钴与吸附总量的回归分析结果

回归方程	相关系数	<i>F</i>	<i>P</i>	样本数
$Y_{\text{水}} \text{ 与 } X_{\text{TOTAL}} \text{ 无回归方程}$				
$Y_{\text{交}}=0.722X_{\text{TOTAL}}+293.8$	0.940 **	37.91	<0.01	7
$Y_{\text{碳}}=7.862X_{\text{TOTAL}}+605.2$	0.977 **	103.2	<0.01	7
$Y_{\text{铁}}=1.567X_{\text{TOTAL}}-5.213$	0.914 **	25.25	<0.01	7
$Y_{\text{有}}=0.093X_{\text{TOTAL}}+74.64$	0.831 **	11.24	<0.01	7
$Y_{\text{残}}=8.723X_{\text{TOTAL}}-970.3$	0.979 **	117.9	<0.01	7

注: *、** 分别表示在 0.05、0.01 水平(双侧)上显著相关。

图 4 表明,随着外源重金属离子浓度的增加,生物有效系数呈递减趋势,当浓度大于 250 mg/L 时,递减趋势很明

显。经计算,生物有效性系数与初始浓度的相关系数为-0.975,说明在高浓度范围内两者之间存在0.01水平显著负相关性。

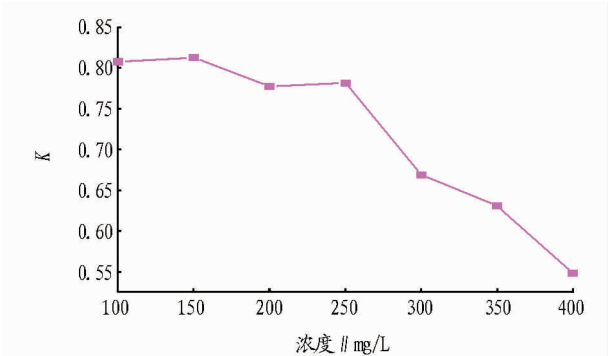


图4 初始浓度对生物有效性系数的影响

2.3 时间对Co形态的影响及生物有效性分析 图5表明,钴在土壤介质中老化20 d后的铁锰氧化物结合态和有机质结合态比例达到最大,而残渣态的含量和比例达到最小。莫争等^[20-21]研究表明,土壤中重金属交换态先增大后减小。该研究表明随着时间的推移,重金属在土壤中的形态不断地发生变化。

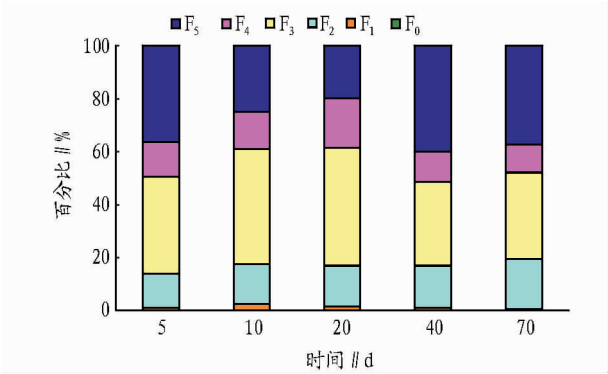


图5 不同老化时间下土壤中Co的形态分布

表3表明,只有碳酸盐结合态随老化时间的推移呈现增大趋势,其形态变化因为不属于单调变化趋势,与时间无显著相关性。

表3 不同形态钴与老化时间的回归分析结果					
回归方程	相关系数	F	P	样本数	
Y水与X时间无回归方程					
Y交与X时间无回归方程					
Y碳=0.068X时间+12.70	0.917*	15.83	<0.05	5	
Y铁与X时间无回归方程					
Y有与X时间无回归方程					
Y残与X时间无回归方程					

注: *、* * 分别表示在0.05、0.01水平(双侧)上显著相关。

图6表明,随着老化时间的延长,重金属的生物有效性系数下降明显,说明随着时间的推移,钴离子在土壤中有向不易被吸附的形态转化的趋势,也说明在5、10、20、40、70 d的老化时间中,钴离子在土壤中的存在形态也有较大差异,并不固定。

2.4 离子强度对Co形态的影响及生物有效性分析 图7

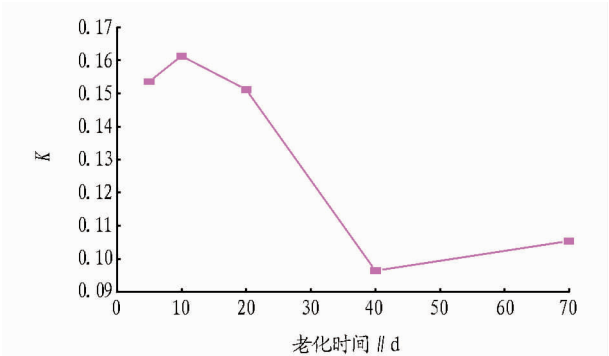


图6 老化时间对Co生物有效性系数的影响

为考察不同离子强度条件下土壤中钴的存在形态分布图。调节初始浓度100 mg/L钴离子溶液为中性,调节离子强度分别为0、0.001、0.01、0.1、0.2、0.5、1.0 mol/L,随着土壤环境离子强度的增加,各形态含量比例有明显的变化规律,但在离子强度为0.01 mol/L左右时,残渣态钴除外的土壤中各形态分布占全钴的比例达到最大值,说明离子强度为0.01 mol/L是钴离子最适合从供试土壤中释放出的离子浓度,即不利于钴在土壤中的稳定存在。原因可能是土壤性质、重金属离子类型、使用的支持电解质、离子交换、沉淀和表面络合等机制。这些机制可能是因为重金属离子类型、土壤性质等不同而表现出的复杂现象。这需作进一步研究。

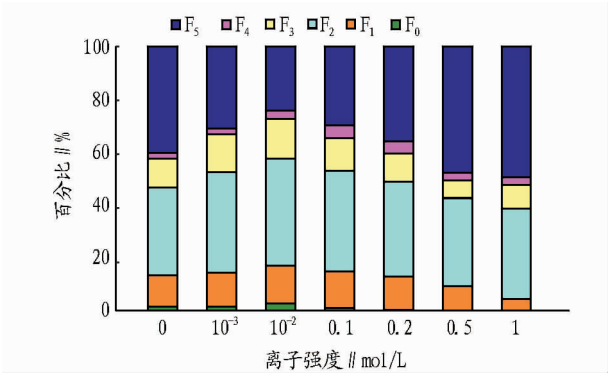


图7 不同离子强度下土壤中Co的形态分布

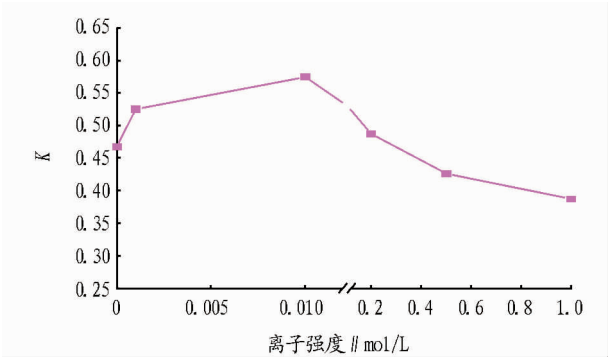


图8 离子强度对生物有效性系数的影响

图8表明,当离子强度小于0.01 mol/L时,生物有效性系数有增加的趋势,说明当离子强度小于0.01 mol/L时,重金属钴离子的生物有效性系数为-0.847,说明离子强度对生物有效性系数一定存在影响。随着离子强度的增加,钴向

易被植物吸收的形态转变。但是,当离子强度大于 0.01 mol/L 时,生物有效性系数有明显的降低趋势。

3 结论

(1)随着土壤 pH 的升高,全钴与钴水溶态、残渣态和碳酸盐结合态呈现 0.05 水平显著正相关,而与有机结合态呈 0.05 水平显著负相关。随着土壤 pH 的增加,钴的生物有效性系数先增后减,表明高 pH 时,土壤中钴的迁移能力更低,不利于钴的迁移和转化。

(2)通过对考察范围内外源钴在土壤中的分布情况进行分析,发现土壤中钴的各形态含量均与重金属总量呈显著正相关,当外源钴含量逐渐升高时,外源钴主要以碳酸盐结合态存在,残渣态比例逐渐增加并转化为主要的存在形态,生物有效性降低,表明高浓度外源钴潜在的生态风险低。

(3)在外源钴老化 20 d 后,铁锰氧化物结合态和有机结合态的比例达到最大值,而残渣态的含量和比例达到最小值。随着时间的不断推移,重金属钴的生物有效性系数总体呈现降低趋势,说明钴离子有向不易被植物吸收的形态转化的趋势。

(4)离子强度对钴各形态含量变化整体无明显的影响,但是在考察离子强度范围内,离子强度为 0.01 mol/L 时残渣态含量出现最小值,而其他形态出现最大值,即此时有效态钴所占比例较大,钴的生物有效性系数也达到最大值。

参考文献

- [1] 刘清,王子健,汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及其生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学,1996,17(1):89-92.
- [2] 崔德杰,张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报,2004,35(3):366-370.
- [3] 韩春梅,王林山,巩宗强. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志,2005,24(12):1499-1502.
- [4] 钱进,王子健,单孝全,等. 土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学,1995,16(6):73-75.

(上接第 5407 页)

果枝节位 5.9 节,单铃重 6.37 g,大样衣分 41.35%,小样衣分 41.59%,子指 11.5 g。

4 栽培技术要点

4.1 适时播种,培育壮苗 冬闲田、麦套棉田一般 3 月底~4 月上旬冷尾暖头抢晴播种;油、麦后田 4 月 15 日左右播种。

4.2 适时移栽,合理密植 3 叶 1 心移栽。油沙田种植密度为 2.4 万~2.7 万株/hm²,黏土田或丘陵岗地种植密度为 2.7 万~3.0 万株/hm²。

4.3 科学施肥 底肥:碳铵 450 kg,磷肥 525 kg/hm²,饼肥 750 kg/hm²,氯化钾 150~180 kg/hm²,硼肥 30 kg/hm²,拌匀开沟深施。蕾肥:盛蕾期用 375~450 kg/hm² 高效复合肥,结合培兜开沟深施。棉株坐 1~2 个硬桃时,重施花铃肥,施尿素 195 kg/hm² 左右、高效复合肥 150 kg/hm²、氯化钾 195 kg/hm² 左右。盖顶肥:打顶前后看苗补施尿素 90~120 kg/hm²,同时注意中后期叶面喷施氮化磷酸二氢钾保叶。

- [5] 关天霞,何洪波,张旭东,等. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素[J]. 土壤通报,2011,42(2):503-512.
- [6] IWEGBUE C M A, EMIJHF F N, ISIRIMAH N O, et al. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in composts and compost-amended soils[J]. African Journal of Biotechnology, 2007, 6(2): 67-78.
- [7] 张磊,宋凤斌. 土壤吸附重金属的影响因素研究现状及展望[J]. 土壤学报,2005,36(47):628-631.
- [8] ALLOWYA B J. Soil Processes and the behavior of heavy metals[M]. AL-LOWAY B J. Heavy metals in soils. Second Edition. New York:Blackie Academic and Professional, 1995:11-37.
- [9] BRUMMER R S, GERTH J, TILLER G. Reaction kinetics of the adsorption of nickel, zinc, cadmium by goethite: Adsorption and diffusion of metals[J]. Journal of Soil Science, 1988, 23:134-142.
- [10] TESSIER A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate, trace metals[J]. Anal Chem, 1979, 51(7):844-851.
- [11] 魏树和,周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. 生态学杂志,2004,23(1):65-72.
- [12] ERIKSSON J E. The influence of pH, soil type and time on adsorption and by plants of Cd added to the Soil[J]. Water Air and Soil Pollution, 1989, 48:317-335.
- [13] 乔冬梅,齐学斌,庞鸿宾,等. 不同 pH 值条件下重金属 Pb²⁺ 的吸附解吸研究[J]. 土壤通报,2011,42(1):38-41.
- [14] 王永强,肖立中,李伯威,等. pH 和离子强度对多金属复合污染土壤固化稳定性的影响[C]//中国土壤学会. 土壤资源持续利用与生态环境安全——中国土壤学会第十一届二次理事扩大会议暨学术会议论文集. 广州,2009:262-266.
- [15] 刘峙嵘,韦鹏,曾凯. pH 和离子强度对泥煤吸附镍的影响[J]. 煤炭学报,2007,32(8):854-859.
- [16] 钟晓兰,周生路,黄明丽,等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报,2009,18(4):1266-1273.
- [17] ALTIN O, OZBELGE O H, DOGU T. Effect of Ph flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite I Experimental[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1999, 74:1131-1138.
- [18] 李云,曹慧,孙波. 施污泥土壤中铜的形态分布及其生物有效性[J]. 土壤,2009,41(5):836-839.
- [19] 郭平. 长春市土壤重金属污染机理与防治对策研究[D]. 长春:吉林大学,2005:9-11.
- [20] 莫争,王春霞,陈琴,等. 重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 在土壤中的形态分布和转化[J]. 2002,21(1):9-12.
- [21] FORSTNER U. Metal Pollution in Aquatic Environment (Second Edition) [M]. Berlin:Springer-Verlag, 1981.

4.4 全程化调 根据棉花长势、施肥情况、土壤墒情等,全程合理化控,塑造理想株型。用药时应“少量多次、前轻后重”。

4.5 病虫害防治 苗床注意用药防治立枯病、炭疽病等病;及时防治盲蝽蟥、蚜虫、红蜘蛛、斜纹夜蛾、烟粉虱等害虫^[3-6]。

参考文献

- [1] 靖深蓉,邢朝柱. 抗虫杂交棉的选育与利用研究[J]. 中国棉花,1997,24(7):15-17.
- [2] 周世象,郭三堆,毛爱莲,等. 转基因抗虫杂交棉湘杂棉 8 号的选育[J]. 湖南农业科学,2005(4):11-12.
- [3] 夏敬源,崔金杰. 转 Bt 基因抗虫棉在害虫综合治理中的作用研究[J]. 棉花学报,1999,11(2):57-64.
- [4] 黄东林,刘汉勤. 三种转基因抗虫棉对棉大卷叶螟的抗性[J]. 江苏农业学报,2005,21(2):98-101.
- [5] 张天真,唐灿明. 转 Bt 基因抗虫棉品种的推广利用与棉铃虫抗性的治理[J]. 科学通报,2000,45(2):119-127.
- [6] 邢朝柱,喻树迅,郭立平,等. 不同生态环境下陆地棉转基因抗虫杂交棉遗传效应及杂种优势分析[J]. 中国农业科学,2007,40(5):1056-1063.