

土壤/沉积物中微量重金属的化学萃取方法研究进展

尚爱安¹, 党志^{2,1}, 梁重山¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 华南理工大学应用化学系, 广东 广州 510640)

摘要: 用化学萃取法, 包括连续萃取法和单一萃取法, 研究土壤/沉积物中的微量重金属的活动性和生物可利用性是环境土壤化学领域内的热点问题之一。这里我们将对近年来该方法所取得的一些进展、存在的问题进行详细评述。

关键词: 土壤/沉积物; 化学萃取法; 重金属化学形态; 生物可利用性

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 0267(2001)04 - 0266 - 04

Proceedings of Chemical Extraction of Heavy Metals in Soils and Sediments

SHANG Ai-an¹, DANG Zhi^{2,1}, LIANG Chong-shan¹

(1. State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002 China; 2. Department of Applied Chemistry, South China University of science and Engineering, Guangzhou 510640 China)

Abstract: The mobility and bioavailability of heavy metals in soils and sediments were evaluated by the procedure with chemical extraction, including sequential extraction and single extraction, respectively. It is emphasized that the procedure is a hot spot in the research area of environmental soil chemistry. Furthermore, the proceedings of chemical extraction are reviewed in the present paper.

Keywords: soil/sediment; chemical extraction; speciation and bioavailability of heavy metals

研究表明, 重金属在土壤/沉积物中的总量不能直接用于环境效应的评估^[1,2]。因此, 对重金属在环境样品中化学相的研究就成为一个热点问题^[3,4]。通过这样的研究, 不仅可以了解土壤/沉积物中重金属的活动性、生物可利用性以及通过食物链进入人体后可能引起的健康问题, 而且还可以研究土壤/沉积物中不同化学形态的重金属与生物可利用性之间的相关关系。

从目前的情况来看, 由于环境样品的复杂性造成萃取试剂和萃取方法的多样性, 使得萃取实验结果之间的可比性变得非常困难。另外, 即使相同的萃取方法, 实验样品的改变也可能导致实验结果的不同。针对性质相似的样品选用适当的和有效的化学萃取方法不仅是合理评估土壤/沉积物受重金属污染程度的必要手段, 而且也是萃取实验结果具备可比性的前提。对性质相差很大的样品, 对其进行重金属环境影响评价时, 首先应该考虑的事情是选用合适的萃取方法。

本文将对化学萃取法在近十几年来所取得的研

收稿日期: 2000 - 06 - 22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49873033)

作者简介: 尚爱安(1976—)男, 山东莱芜人, 中国科学院地化所环境地球化学国家重点实验室硕士研究生。

究成果和存在的问题进行回顾, 以期推动这一研究领域的发展。

1 连续萃取法

连续萃取法是用化学性质不同的萃取剂逐步提取环境样品中不同相态的重金属元素的方法。此方法的最大特点是用几种典型的萃取剂替代自然界中数目繁多的化合物, 模拟自然条件下重金属与周围环境发生的各种反应, 将非常复杂的问题得以简化。

由于对土壤中重金属化学相态划分的不同, 连续萃取法主要分为 5 步萃取法和 3 步萃取法。5 步萃取法是在 Tessier (1979) 方法的基础上发展起来的连续萃取方法的总称。此法将样品中重金属元素按照活性的大小分为 5 种不同的化学形态: 水溶及可交换态、碳酸盐结合态、有机结合态、Fe - Mn 氧化物结合态和残留态。

1.1 水溶及可交换态

用水作萃取剂从土壤中萃取出来的重金属元素的存在形式同水 - 土壤天然体系中的结果应是完全相同的(Spevackova & Kucera 1989)。由于水溶态的重金属的浓度常在仪器检出限以下, 通常的做法是

水溶相与可交换态合起来一起计算。

可交换态的重金属元素主要是通过扩散作用和外层络合作用非专性地吸附在土壤/沉积物的表面上^[5],通过离子交换即可将它们从样品上迅速萃取出来。

常用的萃取试剂分为中性盐和缓冲试剂两种,中性盐有: MgCl_2 、 CaCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 BaCl_2 等,缓冲试剂如 $\text{pH} = 7$ NH_4OAc 等。被萃取下来的重金属离子有被样品吸附的可能,所以选择萃取剂时必须考虑其解吸能力。就阳离子而言,实验发现 Ca^{2+} 可有效地避免 Cu 和 Zn 再吸附,而 K^+ 则不能阻止这些重金属元素重新回到土壤颗粒表面^[6]。对阴离子, Cl^- 与某些重金属离子(如 Pb) 有络和作用而有利于萃取,这样, CaCl_2 就成了一个比较理想的水溶及可交换态的重金属萃取剂。

1.2 碳酸盐结合态

此相态的重金属以沉淀或共沉淀的形式赋存在碳酸盐中。对不含碳酸盐的土壤中是否存在碳酸盐结合态的重金属是一个争议性很大的问题。一些研究者对非石灰性土壤 ($\text{pH} < 7$) 进行碳酸盐结合态萃取分析时,却萃取出相当数量的重金属。造成这种现象的原因可能是由于水溶及可交换态萃取不完全的缘故。

常用的萃取试剂有: HOAc 、 $\text{HOAc} - \text{NaOAc}$ 和 Na_2EDTA 等。含 EDTA 的试剂除萃取碳酸盐结合态的重金属元素外,随体系 pH 的不同还可萃取部分有机态和铁锰氧化物结合态中的重金属^[7]。而萃取剂 HOAc 则会破坏样品中的部分有机物^[7]。在 $\text{pH} = 5$ 的酸度条件下, $\text{HOAc} - \text{NaOAc}$ 是最常用的萃取剂。它不会破坏样品中的铁锰氧化物和硅酸盐矿物,对有机物的影响也很有限。所以,这是目前最好的萃取碳酸盐结合态重金属的试剂。

1.3 铁-锰氧化物结合态

重金属一般以较强的结合力吸附在土壤/沉积物中的铁-锰氧化物上。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。

$\text{Fe} - \text{Mn}$ 氧化物中的重金属的分离通常是根据它们在 $\text{NH}_2\text{OH} - \text{HCl}$ 中的不同溶解度来完成的。不同晶性的铁的氧化物中的重金属的分离则常用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 萃取出无定形铁的氧化物中的重金属,然后再用 CBD (sodium citrate bicarbonate dithionite) 萃取出晶形铁氧化物中的重金属^[8]。蒋廷惠等人(1989)则认为 CBD 会与重金属形成硫化物沉淀,不利于萃取。她们建议先萃取出无定形铁氧化物中的重金属,然后,再在 0.2

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中加入抗坏血酸则可以萃取出晶形铁氧化物中的重金属。

1.4 有机物结合态

这种相态中,重金属主要是以配合作用存在于土壤/沉积物中。萃取剂的作用一方面是将样品中的有机物氧化,另一方面则是将有机物从样品中萃取出来。

在用氧化剂,如 H_2O_2 、 NaClO 等萃取还原性土壤/沉积物中的有机物时,这些氧化剂不仅可氧化样品中的有机物,而且还可氧化其中的硫化物,因此这一部分又被称为有机物和硫化物结合态(Chao, 1984)。当萃取剂,如 NaClO ,为碱性时,氧化过程中释放出的重金属离子容易形成氢氧化物沉淀。这些新的沉淀相不仅会在土壤颗粒表面形成保护膜阻止有机质的进一步氧化,而且会强烈地吸附释放出的重金属元素(蒋廷惠, 1989)。这表明一些碱性的化合物,如: NaOH 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 等,不适合作萃取剂。 H_2O_2 是一种普遍使用的氧化萃取剂,但是它不能完全氧化样品中的有机物。并且 H_2O_2 能大量溶解样品中锰的氧化物,使它的氧化能力减弱^[9]。因此,进行化学形态分析时, H_2O_2 的使用一定要放在铁-锰氧化物结合态的萃取之后进行。

1.5 残留态

残留态的重金属是土壤/沉积物中重金属最重要的组成部分,它们一般赋存在样品的原生、次生硅酸盐和其它一些稳定矿物中。一般情况下,残留态重金属的含量可以代表重金属元素在土壤或沉积物中的背景值。因为残留态的重金属元素稳定,所以残留态中的微量重金属含量对土壤/沉积物中重金属的迁移和生物可利用性贡献不大。

萃取残留态的试剂同土壤/沉积物中重金属总量的萃取方法一样,一般为强酸或强碱。但是,碱熔会造成一些易挥发组分的损失。常用的萃取剂有: HNO_3 、王水、 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 、 $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 、 $\text{HClO}_4 + \text{HF}$ 等,其中 HNO_3 不能完全溶解残留态。但由于 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶解的土壤/沉积物中的微量重金属的量是自然条件下所能释放的最大量,所以用 HNO_3 萃取的结果来评估土壤/沉积物中微量重金属的迁移性和生物可利用性(Spevackova V, Kucera, 1989)。

针对连续萃取法实验周期长、萃取过程中元素在未溶解各相间的重新吸附,以及萃取试剂的萃取选择性不好的问题,人们做了进一步的研究工作。

利用微波热溶技术可将萃取周期大大缩短^[10,11]。但是利用微波热溶技术溶解土壤/沉积物时会引起样

品表面的改变,某些含量较高的元素会发生强烈的重吸附^[12]。因此,用微波热溶技术萃取土壤/沉积物时需要注意:①此法不适合萃取主量元素;②萃取相对含量较高的微量元素时应考虑加入更为有效的解吸剂。

重复萃取可以解决萃取下来的重金属在未溶解固相上的重新吸附问题。将影响萃取结果的一些重要因素,如萃取液的酸度、萃取体系的 Eh 等都进行严格的控制可有效地防止萃取过程中释放出来的重金属的再吸附(Rauret, 1989)。Ramos 等人^[13]以及 Urasa 和 Macha^[14]都认为有必要对重金属污染严重的土壤/沉积物样品每一步萃取二次。但是,这样做同样意味着将大大增加萃取的时间。

因为土壤/沉积物中重金属的化学相是由萃取剂定义的,所以某种萃取剂的选择性总是相对的。这表示在用连续萃取法对环境样品进行分析之前,应对选用的萃取剂进行整体评估,而不是进行简单的模仿。必须指出:①一种萃取剂选择性的好坏是同萃取方法相联系的。如 HOAc,在以上介绍的五步连续萃取法中不是合适的萃取剂,但在 BCR 连续萃取法中则是标准的试剂。②萃取剂的用量要同土壤/沉积物样品中的组成特点相联系。如 Tessier 等人(1989)在萃取富含 Fe 的沉积物时提高了萃取剂 NH₂OH-HCl 的浓度。

此外,还有一种比较重要的连续萃取法。此方法是由 the Community Bureau of Reference 在 90 年代中期建立起来的,它将土壤/沉积物中的重金属分为 3 种形态:HOAc 酸溶态、H₂O₂ 可氧化态、NH₂OH-HCl 可还原态。后来,一些研究人员也对此进行了改进^[15,16]。但是,此方法在国内还没被广泛采用。

2 单一萃取法

单一萃取法通常指的就是生物可利用萃取法。这种方法评估的是土壤/沉积物中重金属能被生物(包括动物、植物和微生物)吸收利用的部分,或者能对生物的活性产生影响的那一部分,国内通常将这部分重金属称为有效态。

依据样品的组成、性质、萃取重金属元素种类以及萃取目的的不同,所用的试剂也会不同。常用的萃取剂可以分为酸、螯合剂、中性盐和缓冲剂 4 类。

2.1 酸试剂

酸试剂常用来评估酸性土壤中植物对重金属元素的吸收情况。常用的酸试剂有 HNO₃、HCl、HOAc 等。

当 Singh 和 Narwal(1984)用 HNO₃ 和 HCl 作为单一萃取剂对淤泥污染的土壤进行分析时,他们发现土壤中元素 Cd 和 Pb 的含量与此土壤上生长的饲料油菜中 Cd 和 Pb 的含量之间存在明显的正相关关系;Haq 等人(1980)也发现,用 HOAc 萃取污染土壤中 Cd 和 Ni 的量与植物(Swiss Chard)中这两种元素的量相吻合。

另外,酸试剂有时也可以用来萃取碱性土壤中生物可利用性部分的重金属。如 Singh 等人^[17]用 HCl 萃取被沉积物污染的碱性表层土壤中 Cd 和 Zn,发现意大利黑麦草中这两种元素的含量与土壤中测得的结果相对应。

值得注意的是,由于 pH 过低,酸试剂萃取的重金属形态并不代表着植物能吸收的重金属形态。也就是说,酸试剂萃取的重金属量和植物体内的重金属含量之间只是统计上的关系。

2.2 螯合剂

螯合剂能同大多数的金属离子形成稳定的水溶性螯合物,所以它常用作萃取剂来萃取土壤/沉积物中可被植物直接吸收和利用部分的重金属元素。常用的螯合剂有 EDTA 和 DTPA 两种。

与酸试剂不同的是,螯合剂一般用于碱性土壤中重金属的生物可利用性的分析。有些情况下,螯合剂也可用于酸性土壤,如 van de Watt 等人^[18]用 AB-DTPA(NH₄HCO₃-DTPA)对施农家肥引起污染的酸性土壤所做的研究工作。需要指出的是用螯合剂萃取重金属含量较高的酸性、还原性或污染严重的土壤/沉积物样品时,应加大螯合剂的用量。

2.3 中性的盐试剂和缓冲试剂

与其他试剂相比,中性盐对重金属的萃取结果能较好地反映重金属在土壤/沉积物中的生物可利用性。常用的中性盐试剂有 CaCl₂、Ca(NO₃)₂、NaNO₃、NH₄OAc 和 NH₄NO₃;常用的缓冲试剂有:1 mol·L⁻¹ NH₄OAc + HOAc, pH = 4.8 或 pH = 5.0、0.1 mol·L⁻¹ NH₄OAc + HOAc, pH = 5.0、H₂C₂O₄ + (NH₄)₂C₂O₄。

Gupta 和 Aten^[19]用强酸、螯合剂和中性盐 3 类试剂来评估污染土壤中重金属的生物可利用性,并与植物莴苣和黑麦草的重金属含量作了比较,发现 NaNO₃ 是最好的试剂,并且成功地建立了一个简单的数学模型。中性盐的缺点是萃取出来的重金属浓度低,易造成测定时的困难。

由于考虑了土壤体系的酸度,缓冲试剂的萃取结果提高了测定的可靠性。翟海等人^[20]通过对土壤中

稀土元素的生物可利用部分的研究,发现 $\text{pH} = 7.0$ NH_4NO_3 是评价土壤中稀土元素的生物可利用性的最佳试剂。

同连续萃取法一样,单一萃取法同样存在着试剂的萃取效率问题。Sholkovitz (1989) 利用 ^{152}Eu 来研究沉积物的化学淋滤过程时发现,即使在淋滤 $\text{pH} = 2-4$ 情况下,稀土元素仍有很大部分被重新吸附在沉积物的表面上。如 $\text{pH} = 1.9$ HOAc , 其萃取效率只有 29%。因为对生物可利用性萃取的萃取效率问题研究的较少,如何才能很好的解决这个问题,还需要进一步研究。

尽管许多研究结果表明,从土壤中萃取的重金属的量与植物中重金属的含量之间有很好的可比性,但是必须注意到,这种可比性不仅和萃取剂有关,与土壤的性质有关,更与植物的种类有关。按照 Kovalevdkh 和 Kovalevskaia (1989) 对 194 种植物吸收 Au 的研究结果,植物可以分为 4 类:定量植物(nonbarrier)、半定量植物(practically nonbarrier)、近背景植物(close-to-background)、背景植物(background)。而超积累植物(hyperaccumulator)对土壤中重金属元素的吸收能力是普通植物的 100 倍以上。

土壤作为金属赋存的母体,它的性质和一些参数如:土壤 pH , 含沙量,粘土含量,有机质含量,碳酸盐含量等都会对重金属的化学形态产生影响。因此在对生物可利用部分的重金属进行萃取时,必须注意以下几个方面:① 选用合适的萃取试剂;② 选用适当的植物种类;③ 建立合适的回归方程,方程中应包含土壤的一些参数,如有机物含量、粘土百分数等。

为了实现重金属污染土壤/沉积物的修复,必须对其中所含重金属元素的化学形态、活性、生物可利用性有比较深入地了解。尽管存在很多有待解决的问题,诸如萃取时间、再吸附以及萃取剂的选择性等,但化学萃取法仍不失为一种认识重金属环境行为的有效方法。为了解决存在的这些问题,我们认为有必要对土壤/沉积物样品中重金属的性质进行深入研究。

参考文献:

[1] Pistrowska M, Dudka S, Ponce - Hernandez R, et al. The spatial distribution of lead concentrations in the agricultural soils and main crop plants in Poland[J]. *Sci Tot Environ*, 1994, 158: 147 - 155.

- [2] 党志, Fowler M, Watts S, 等. 煤矸石自然风化过程中微量重金属元素的地球化学行为[J]. *自然科学进展*, 1998, 8(3): 314 - 318.
- [3] Zhu D, Schwab A P, Banks M K. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by plants[J]. *J Environ Qual*, 1999, 28: 1727 - 1732.
- [4] Hyun H, Chang A C, Parker D R, et al. Cadmium solubility and phytoavailability in sludge - treated soil: effects of soils organic carbon [J]. *J Environ Qual*, 1998, 27: 329 - 334.
- [5] McGrath S P, Cegarra J. Chemical extractability of heavy metals during and after long - term applications of sewage sludge to soil [J]. *J Soil Sci*, 1992, 43: 313 - 323.
- [6] Zhu B, Alva A K. Distribution of trace metals in some sandy soils under citrus production[J]. *Soils Sci Soc Am J*, 1993, 57: 350 - 355.
- [7] Tack F M G, Verloo M G. Estimated solid phase distribution of the metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction. Intern[J]. *J Environ Anal Chem*, 1996, 64: 171 - 177.
- [8] Gasser U G, Dahlgren R A. Solid - phase speciation and surface association of metals in serpentinitic soils[J]. *Soil Sci*, 1994, 158: 409 - 421.
- [9] Keller C, Vedy J C. Distribution of Copper and Cadmium fractions in two forest soils[J]. *J Environ Qual*, 1994, 23: 987 - 999.
- [10] Gulmini M, Ostacoli G, Zelano V, et al. Comparison between microwave and conventional heating procedures in Tessier's extraction of calcium, copper, iron and manganese in a lagoon sediment[J]. *Analyst*, 1994, 119: 2975 - 2980.
- [11] Mahan Kent I, Foderaro Tom A, Garza Tressa L, et al. Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead and zinc in sediments[J]. *Anal Chem*, 1987, 59: 938 - 945.
- [12] Ginepro M, Gulmini G, Ostacoli G, et al. Microwave desorption treatment after the oxidation step in Tessier's sequential extraction scheme. Intern [J]. *J Environ Anal Chem*, 1996, 63: 147 - 153.
- [13] Ramos L, Hermandez L M, Gonzalez J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near donana national park[J]. *J Environ Qual*, 1994, 23: 50 - 57.
- [14] Urasa I T, Macha S F. Speciation of heavy metals in soils, sediments, and sludges using D. C. plasma atomic emission spectrometry coupled with ion chromatograph. Intern[J]. *J Environ Anal Chem*, 1996, 64 (2): 83 - 95.
- [15] Bodog I, Polyak K, Hlavay J. Determination of heavy metals in lake and river sediments by selective leaching. Intern [J]. *J Environ Anal Chem*, 1997, 66: 79 - 94.
- [16] Luo Y M, Christie P. Choice of extraction technique for soil reducible trace metals determines the subsequent oxidisable fraction in sequential extraction schemes. Intern[J]. *J Environ Anal Chem*, 1998, 72: 59 - 67.
- [17] Singh S P, Tack M G, Verloo M G. Extractability and bioavailability of heavy metals in surface soils derived from dredged sediments [J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 1996, 8(3/4): 105 - 110.
- [18] van der Watt H v H, Sumner M E, Carbrera, M L. Bioavailability of copper, manganese and zinc in poultry litter[J]. *J Environ Qual*, 1994, 23: 43 - 49.
- [19] Gupta S K and Aten C. Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. Intern [J]. *J Environ Anal Chem*, 1993, 51: 25 - 46.
- [20] 翟海, 杨永岗, 等. 土壤中有效态稀土元素提取剂的选择[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(1): 67 - 71.