

熊英, 王亚平, 韩张雄, 等. 全国土壤污染状况详查重金属元素可提取态提取试剂的选择[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 384 - 393.

XIONG Ying, WANG Yaping, HAN Zhangxiong, et al. Screening of Extractable Reagents for Heavy Metal Elements in the Detailed Survey of Soil Pollution in China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(3): 384 - 393.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202004130045】

全国土壤污染状况详查重金属元素可提取态提取试剂的选择

熊英¹, 王亚平², 韩张雄¹, 董亚妮¹, 蒋俊平¹

(1. 国土资源部西安矿产资源监督检测中心, 陕西 西安 710054;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 土壤重金属元素可提取态是衡量其生物有效性的重要指标,但其含量随着土壤酸碱性等环境条件的变化而改变,在提取土壤重金属元素可提取态时,不可避免地面面临着提取剂与提取方法的选择。中国有关土壤重金属元素可提取态的标准分析方法或技术规范涉及的提取剂多达7种(pH=5.8 盐酸溶液、0.1mol/L 盐酸溶液、0.43±0.02mol/L 硝酸溶液、0.11mol/L 乙酸溶液、1mol/L 硝酸铵溶液、0.005mol/L DTPA 浸提剂、0.01mol/L 氯化钙溶液),不同学者对不同提取剂有不同的研究结论,对于通用提取剂的系统研究未见报道。本文选择代表性农耕土壤样品,采用以上7种提取剂提取其中8种重金属元素(镉镍铜锌铬铅砷汞),电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定镉铬铜铅锌镍含量,原子荧光光谱法(AFS)测定砷和汞含量,对比了7种提取剂对各重金属元素的提取率,并研究了土壤酸碱性质对重金属元素提取率的影响。结果表明:①稀酸溶液对土壤重金属元素的提取率较高,且与土壤的酸碱性无关;②1mol/L 硝酸铵溶液虽然对镉的提取能力表征了镉在酸性土壤中的活性远大于碱性土壤的特点,但其对碱性土壤中铅的提取率大于镉;③DTPA 提取剂对各重金属元素(尤其是铅、铜、锌)的提取率均显著高于0.01mol/L 氯化钙溶液,且提取率随土壤酸碱性质的变化不显著;④0.01mol/L 氯化钙溶液对镉的提取率最高,且与土壤酸碱性质密切相关,是土壤重金属元素可提取态较为理想的通用提取剂。

关键词: 土壤; 重金属元素可提取态; 提取剂; 电感耦合等离子体质谱法; 原子荧光光谱法; 生物有效性系数; 氯化钙提取法

要点:

- (1) 稀酸溶液对土壤重金属元素的提取率较高,且与土壤的酸碱性无关。
- (2) 硝酸铵溶液虽然对镉的提取能力表征了镉在酸性土壤中的活性远大于碱性土壤,但对碱性土壤中铅的提取率大于镉。
- (3) DTPA 提取剂对土壤重金属元素的提取率随土壤酸碱性质的变化不显著。
- (4) 氯化钙溶液对土壤中重金属元素镉的提取率最高,且与土壤酸碱性质密切相关。

中图分类号: O657.63; S151.93

文献标识码: B

土壤重金属有效态是指土壤中易被植物吸收的这部分重金属,在土壤重金属污染研究中常被称为

“可提取态”^[1]。土壤重金属元素可提取态能更好地反映土壤中重金属的环境效应和生态风险,在土壤污

收稿日期: 2021-04-13; 修回日期: 2021-09-10; 接受日期: 2022-03-06

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“全国土壤污染详查贵州福建等10省质量监控样制备及质量监督抽查”(121201105000168509); 陕西省地矿集团有限公司地质科研专项基金项目“陕西省质量监控样品制备——全国土壤污染详查”(KY201904)

作者简介: 熊英, 工程硕士, 教授级高级工程师, 主要从事岩矿分析及标准化研究。E-mail: 1747041308@qq.com。

染调查和研究工作中受到广泛关注^[2]。土壤重金属元素可提取态含量随着土壤 pH 等环境条件的变化而改变,在开展土壤重金属元素可提取态检测评价工作中,不可避免地面临提取剂或分析方法的选择问题^[3]。

目前国内外有关土壤重金属有效态分析方法有:稀硝酸法(ISO 17586—2016)、乙酸法(GB/T 25282—2010)、溶出量和含有量法^[4]、DTPA 法(HJ 804—2016, NY/T 890—2004)、硝酸铵法(ISO 17930—2008)以及“全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定”中推荐的“氯化钙法”。上述分析方法涉及的提取剂包括:①pH = 5.8 的盐酸溶液;②0.1mol/L 盐酸溶液;③0.43 ± 0.02mol/L 硝酸溶液;④0.11mol/L 乙酸溶液;⑤1mol/L 硝酸铵溶液;⑥0.005 mol/L 的 DTPA 溶液;⑦0.01mol/L 氯化钙溶液。如此众多的提取剂,何种提取剂更能有效地表征相关重金属元素的生物有效性,并具有稳定和通用性质,前人通过对比不同提取试剂对污染土壤重金属元素的提取量与植物吸收量的相关性,来判断化学提取试剂的适宜性。刘玉荣等^[5]对比研究了 6 种提取剂(0.01mol/L 氯化钙溶液、0.1mol/L 硝酸钠溶液、0.43mol/L 乙酸溶液、0.05mol/L EDTA 溶液、0.005 mol/L DTPA + 0.1mol/L 三乙醇胺溶液 + 0.01mol/L 氯化钙溶液、0.5mol/L 乙酸铵溶液 + 0.02mol/L EDTA 溶液)对煤矿周边重金属污染土壤的提取量与植物吸收量之间的关系,得出植物体内的重金属 Cd 和 Zn 的提取率与提取剂氯化钙溶液、DTPA 溶液、EDTA 溶液、乙酸溶液和硝酸钠溶液有较好的相关性;对于 Cd,氯化钙溶液的相关系数(0.748)最大。贺静等^[6]选用 6 种提取剂(0.1mol/L 盐酸溶液、0.5mol/L 乙酸溶液、0.1mol/L 乙酸铵溶液、1mol/L 乙酸钠溶液、0.1mol/L 硝酸钠溶液、0.01mol/L 氯化钙溶液)提取酸性土壤中的可提取态 Cu 和 Cd 量,并与水稻籽粒中的 Cu 和 Cd 量进行比较,结果表明:1mol/L 乙酸铵和 0.01mol/L 氯化钙溶液的提取结果相对稳定,且与水稻籽粒中的 Cu 和 Cd 量有较好的相关性。尹君等^[7]分析了浸提剂(DTPA、氯化钙、乙酸铵和盐酸)提取土壤中 Cd 和 Hg 量与水稻籽粒中 Cd 和 Hg 量的相关性,认为乙酸铵溶液提取的重金属量与水稻籽粒相应重金属量的相关系数最大。李亮亮等^[8]试验了 5 种重金属提取剂(0.1mol/L 盐酸溶液、0.05mol/L EDTA-2a 溶液、0.1mol/L 氯化钙溶液、0.1mol/L 乙酸-乙酸铵溶液、0.05mol/L DTPA 提取剂),研究土壤可提取态重金属含量与玉米中重金属含量的关系,

结果表明:氯化钙溶液和 DTPA 溶液提取的有效 Cu 与玉米中重金属 Cu 的含量呈显著相关或极显著相关,且相关系数大于其他提取剂。尽管这些研究结果表明从土壤中提取重金属的量与植物中重金属含量之间有很好的相关性,但研究结论都是在特定土壤-作物条件下获得的,其结果不仅与提取剂有关,还与土壤性质和植物的种类密切相关^[9-11],难以应用于不同性质土壤重金属有效性的比较。

探索适应于不同酸碱性质土壤重金属元素可提取态通用提取剂,满足开展全国土壤污染状况详查评价工作的需要,成为土壤重金属元素可提取态分析方法研究工作的重点课题,也是建立以“有效态”为评价标准的基础^[3-4,11]。本文采用具有代表性的耕地土壤样品,用单级提取法^[12]分类对比研究了 7 种提取剂(pH = 5.8 盐酸、0.1mol/L 盐酸、0.43 ± 0.02mol/L 硝酸、0.11mol/L 乙酸、mol/L 硝酸铵溶液、0.005mol/L DTPA 浸提剂、0.01mol/L 氯化钙溶液)对 8 种重金属元素(Cd、Ni、Cu、Zn、Cr、Pb、As、Hg)的提取率-生物有效性系数,系统分析讨论了各类提取剂对不同土壤类型不同重金属元素提取的适用性与局限性,并通过与前人研究结论的对比、印证,明确各类提取剂适合应用于提取土壤中哪些重金属,以及适宜的土壤酸碱条件,为最终确定全国土壤污染详查重金属可提取态分析方法奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器设备及工作条件

200mL 带瓶盖塑料瓶。HZ-9310KB 落地冷冻摇床,温度控制 20 ± 2℃,振幅 180r/min。

高速离心机:转速 3000r/min。

膜过滤器:滤膜孔径为 0.45μm,与一次性塑料器连接。

容量为 10mL 的一次性塑料过滤器。

X-Series II 型电感耦合等离子体质谱仪:配置六极杆碰撞池(美国 ThermoFisher 公司)。主要工作条件为:功率 1200W;冷却气(Ar)流速 12L/min;辅助气(Ar)流速 0.8L/min;雾化气(Ar)流速 0.8L/min;采样锥(Ni)孔径 1.0nm;截取锥孔径 0.7nm。

AFS-2000 型原子荧光光谱仪(北京海光仪器股份有限公司)。主要工作条件为:负高压 280V;灯电流 60mA;观测高度 8mm;原子化器温度 200℃;载气流速 0.4L/min;屏蔽气流速 1L/min。

XGY-1011A 型原子荧光光度计(廊坊开元高技术开发公司)。主要工作条件为:负高压 240V;灯

电流 30mA;原子化器高度 7mm;原子化器温度 200℃;载气流速 0.4L/min;干燥气流速 0.4L/min。

1.2 标准溶液和主要试剂

标准溶液:各元素标准储备溶液均采用国家标准物质溶液。根据各元素间没有干扰和化学反应的原则,将各待测元素逐级稀释后配成单标(As、Hg)和混合标准(Cd、Cr、Cu、Pb、Zn、Ni)系列溶液,溶液介质与提取剂保持一致。

内标溶液:10μg/L 铊溶液,测试时由微型三通在线加入。

7种提取液:①pH=5.8 盐酸溶液;②0.1 mol/L 盐酸溶液;③0.43 ± 0.02mol/L 硝酸溶液;④0.11mol/L 乙酸溶液;⑤1mol/L 硝酸铵溶液;⑥0.005mol/L DTPA 浸提剂(在 1000mL 烧杯中依次加入 1.9670g 二乙烯三胺五乙酸、1.4700g 二水合氯化钙、14.9200g 三乙醇胺,用适量水使其完全溶解,继续加水稀释至 800mL,用 50% 的盐酸调整 pH 为 7.30 ± 0.20);⑦0.01mol/L 氯化钙溶液。

配制提取剂的试剂均为优级纯,实验室用水为符合 GB/T 6682—2008 的二级水。

1.3 实验样品

(1)不同类型的稀强酸溶液提取剂(提取液①、②、③)对比试验实验样品,以及中性盐硝酸铵溶液与 DTPA 浸提剂(提取液⑤、⑥)对比实验样品,从土壤有效态成分分析标准物质中选择。包括:①碱性土壤 6 个:GBW07493 陕西塬土、GBW07494 洛川黑垆土、GBW07495 宁夏灌淤土、GBW07496 甘肃灌漠土、GBW07497 青海栗钙土、GBW07461 安徽潮土;②酸性土壤 4 个:GBW07412a 辽宁棕壤、GBW07458 黑龙江黑土、湖北水稻土 GBW07415a、GBW07416a 江西红壤。这些实验样品基本代表了中国耕地的不同土壤类型和不同酸碱性质。

(2)由于标准物质存量有限,弱酸提取液和氯化钙溶液(提取液④、⑦)的对比实验样品,则从国家土壤库中挑选具有代表性的 12 个土壤样品。包含:强酸性土(pH 为 4.15);酸性土(pH 为 6.05、6.35);中性土(pH 为 6.53、6.53、6.65、7.41、7.48);碱性土(pH 为 7.68、7.75、7.95、8.02)。

(3)土壤酸碱性质对 DTPA 提取液和氯化钙溶液提取重金属能力的影响试验,其实验样品为 9 省区(安徽、江苏、福建、贵州、黑龙江、辽宁、山东、山西、陕西)农用地重金属元素可提取态质量控制样品。该套样品中 Cd、Pb、Zn 等重金属元素受到不同程度的污染,对土壤重金属元素可提取态提取剂

的研究具有代表性。

1.4 实验方法

称取 10 g 样品于 200mL 塑料瓶中,加入 100mL 提取剂,置于恒温振荡器,20 ± 2℃ 条件下振荡提取。采用 0.43 ± 0.02mol/L 稀硝酸提取时,如发现有气泡产生,应逐滴补加 0.5mol/L 硝酸,控制振荡时浸提液的 pH < 1,提取时间为 240 ± 10min;其余提取剂的振荡提取时间为 120 ± 5min。提取液经离心分离,并对上清液进行过滤处理,再选择适宜的分析方法测定重金属含量。

2 结果与讨论

为了便于分类研究,将 7 种提取剂按化学试剂类别分组进行对比试验。

2.1 稀酸溶液提取剂对土壤重金属元素的提取率

稀酸溶液是较强的代换剂,其对土壤重金属具有较强的溶解能力,因此常被作为土壤重金属有效态的提取剂。硝酸和盐酸是常用的 2 种酸性提取剂^[1]。选用 10 个土壤有效态成分分析标准物质采用提取液①、②和③,按照实验方法要求制备样品溶液,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn、Ni 含量,原子荧光光谱法(AFS)测定 As 和 Hg 含量,依据相关重金属元素全量计算重金属元素的提取率,考察 3 种稀酸溶液提取剂对不同土壤中不同元素的提取能力。

对比实验结果(表 1)表明:3 种稀酸溶液提取剂中,提取液②的平均提取率最高,且对元素 As 和 Hg 的提取率远大于提取液③;提取液①的提取率最低,表明提取剂酸性越强,提取率越高;提取液②和③对于土壤中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的平均提取率分别为 67.8%/70.4%、51.9%/38.8%、29.2%/28.1% 和 32.5%/16.4%,个别样品 Cd、Hg 的提取率接近 100%;且重金属提取率与土壤酸碱性质没有相关性。土壤中虽然 Cd 的提取率最高,但前人的研究结论也没有超过 65%^[13],过高的提取能力,能够提取土壤中非交换态或吸附态重金属,对碱性土壤中重金属的提取量高于植物有效态^[14],且有效态 Cd 与土壤 pH 呈极显著负相关^[15-17];由于 Hg 的生物有效性主要与水溶交换态有关^[18],该元素的生物有效性系数不应接近 100%。提取液②和③对不同类型土壤中的重金属元素提取能力的研究结果与前人的研究结论不符,因此 0.1 mol/L 盐酸溶液和 0.43 ± 0.02mol/L 硝酸溶液不宜作为土壤重金属

表1 不同稀酸溶液对土壤重金属元素的提取率

Table 1 Extraction rate of heavy metal elements in soil by different dilute acid solutions

样品编号	pH	Cr 提取率(%)			Ni 提取率(%)			Cu 提取率(%)			Zn 提取率数(%)		
		提取液①	提取液②	提取液③	提取液①	提取液②	提取液③	提取液①	提取液②	提取液③	提取液①	提取液②	提取液③
GBW07943	8.37	0.48	5.37	3.85	1.09	27.0	18.2	4.46	29.3	29.3	1.37	35.6	21.4
GBW07944	8.18	0.37	6.41	5.34	0.27	25.0	16.7	2.56	29.8	29.8	0.39	31.8	15.3
GBW07945	8.34	0.17	6.56	4.87	2.25	29.4	19.1	9.93	30.3	30.3	1.61	39.6	18.0
GBW07946	8.50	0.20	5.91	4.42	0.58	26.8	19.5	5.20	40.8	40.8	0.61	34.5	16.9
GBW07947	8.24	0.39	7.75	5.64	1.16	30.2	22.1	3.89	29.6	29.6	1.91	38.6	21.2
GBW07412a	6.80	0.20	7.64	5.48	0.68	27.4	20.1	1.52	37.5	33.9	2.27	40.2	20.9
GBW07461	8.18	0.10	3.76	2.51	0.16	14.6	9.74	2.15	25.7	21.3	0.93	30.3	14.1
GBW07458	6.14	0.18	5.05	3.39	1.26	28.7	24.1	2.27	37.4	31.5	3.47	34.3	17.4
GBW07415a	6.18	0.11	3.19	2.71	0.40	9.03	5.25	1.52	32.0	31.9	1.87	23.1	11.8
GBW07416a	4.71	0.00	0.77	0.42	0.06	3.73	0.50	0.08	0.08	2.6	0.93	17.3	6.91
平均生物有效系数(%)	-	0.22	5.24	3.86	0.79	22.18	15.52	3.36	29.2	28.1	1.54	32.5	16.4

样品编号	pH	Cd 提取率(%)			Pb 提取率(%)			As 提取率(%)			Hg 提取率数(%)		
		提取液①	提取液②	提取液③	提取液①	提取液②	提取液③	提取液①	提取液②	提取液③	提取液①	提取液②	提取液③
HTSB-1	8.37	1.46	98.3	88.3	0.22	52.3	44.7	0.81	24.9	9.41	0.21	20.0	3.75
HTSB-2	8.18	2.47	50.0	60.0	0.05	41.4	28.3	0.37	17.2	11.6	0.26	28.2	0.95
HTSB-3	8.34	2.47	80.0	82.6	0.11	47.3	38.8	1.48	46.5	18.7	0.20	26.6	3.48
HTSB-4	8.50	2.11	85.9	78.9	0.12	47.3	35.4	0.67	29.4	9.26	0.33	19.5	2.09
HTSB-5	8.24	1.14	78.2	77.3	0.13	42.6	27.4	0.81	29.5	4.63	0.23	10.5	1.30
GBW07412a	6.80	4.82	46.4	52.7	0.42	55.7	35.4	0.26	21.0	10.6	0.72	100	1.50
GBW07461	8.18	3.40	66.0	73.1	0.11	65.5	52.6	0.16	20.7	6.38	0.42	26.8	0.79
GBW07458	6.14	21.18	54.6	63.6	0.33	55.2	32.8	0.10	14.4	2.83	0.48	41.0	1.43
GBW07415a	6.18	7.96	76.0	77.6	0.20	71.3	57.4	0.07	22.8	5.51	0.31	22.6	3.08
GBW07416a	4.71	16.36	42.4	49.4	0.02	40.8	35.6	0.01	1.39	0.24	0.08	40.5	27.3
平均生物有效系数(%)	-	6.34	67.8	70.4	0.17	51.9	38.8	0.48	22.8	7.92	0.32	33.6	4.56

元素可提取态分析的提取剂。提取液①对 Cd 元素的平均提取率仅为 6.34%。这一结论与郝汉舟等^[13]研究结论不符: Cd 以离子交换态为主, 平均值占总量的 27.3%; 也不符合冯精兰等^[17]的研究结论: Cd 较其他元素检出了可交换态, 平均值占总量的 20.2%。因此, pH 5.8 的盐酸也不适宜作土壤重金属可提取态分析的通用提取剂。

2.2 硝酸铵溶液与 DTPA 提取液对土壤重金属元素的提取率

与 2.1 节相同, 选用 7 个不同土壤类型和酸碱性质的土壤有效态成分分析标准物质(GBW07493、GBW07494、GBW07495、GBW07496、GBW07497、GBW07458、GBW07416a), 分别用提取液⑤和⑥, 与 2.1 节相同的样品溶液制备、测量和计算方法, 统计分析重金属元素的提取率。

对比实验结果(表 2)表明: 提取液⑥, 其提取土壤中重金属元素的平均能力均大于提取液⑤, 即使

对于碱性土壤, 其对 Cd 的提取率达到 20% 左右, 接近酸性土壤的提取率水平, 与李亮亮等^[8]的研究结论相同; 提取 Pb 的能力与提取 Cd 相当, 提取 Cu 的能力大于 Zn, 不符合碱性土壤重金属生物有效性较为稳定, 以及杨少斌等^[19]有关土壤重金属生物活性(Cd > Zn > Ni > Pb > Cu > Cr)的研究结果。提取液⑥属于螯合剂, 对重金属离子的螯合能力较强, 虽然对土壤的 pH 值改变不大, 但由于其较强螯合能力使得一些不能为植物利用的重金属离子也被提取出来。提取液⑤虽然对 Cd 的提取能力表现出酸性土壤远远大于碱性土壤的特点, 但其对碱性土壤中 Pb 的提取率远远大于 Cd, 与前人^[17, 19-20]的研究结论不符。前人的研究结论为: Cd 元素活性最强, 易被植物吸收利用, Cu、Pb、Zn 稳定态含量比例较高, 其生物有效性较低。因此, 硝酸铵溶液和 DTPA 提取液也不宜作为土壤重金属元素可提取态的通用提取剂。

表2 硝酸铵溶液和DTPA提取液对土壤重金属元素的提取率

Table 2 Extraction rate of heavy metal elements in soil by ammonium nitrate solution and DTPA

样品编号	pH	Cr 提取率 (%)		Ni 提取率 (%)		Cu 提取率 (%)		Zn 提取率 (%)	
		提取液 ⑤	提取液 ⑥	提取液 ⑤	提取液 ⑥	提取液 ⑤	提取液 ⑥	提取液 ⑤	提取液 ⑥
GBW07493	8.37	0.015	0.059	0.064	2.33	0.17	6.84	0.21	3.11
GBW07494	8.18	0.014	0.042	0.060	1.23	0.13	8.14	0.14	1.44
GBW07495	8.34	0.017	0.050	0.337	2.81	1.09	12.5	0.60	2.92
GBW07496	8.50	0.014	0.043	0.086	2.33	0.46	12.1	0.28	2.13
GBW07497	8.24	0.014	0.042	0.123	2.67	0.24	6.87	0.38	2.95
GBW07458	6.14	0.016	0.016	0.633	8.80	0.14	12.7	0.35	3.45
GBW07416a	4.71	0.028	0.009	0.334	0.28	0.13	0.85	1.43	0.77
平均生物 有效系数 (%)	-	0.017	0.037	0.234	2.92	0.34	8.57	0.49	2.40

样品编号	pH	Cd 提取率 (%)		Pb 提取率 (%)		As 提取率 (%)		Hg 提取率 (%)	
		提取液 ⑤	提取液 ⑥	提取液 ⑤	提取液 ⑥	提取液 ⑤	提取液 ⑥	提取液 ⑤	提取液 ⑥
GBW07493	8.37	0.42	27.9	26.7	17.9	0.370	0.30	0.025	0.013
GBW07494	8.18	0.27	16.0	23.9	36.1	0.216	0.14	0.048	0.024
GBW07495	8.34	0.53	21.1	22.2	32.4	1.204	1.30	0.065	0.065
GBW07496	8.50	0.56	19.4	23.7	19.9	0.432	0.37	0.047	0.023
GBW07497	8.24	0.45	27.3	29.4	17.3	0.441	0.37	0.029	0.014
GBW07458	6.14	70.9	41.8	20.6	8.98	0.088	5.13	0.714	2.38
GBW07416a	4.71	46.9	21.0	17.9	11.5	0.773	1.06	1.455	0.91
平均生物 有效系数 (%)	-	17.2	24.9	23.5	20.6	0.50	1.24	0.34	0.49

2.3 乙酸和氯化钙溶液对土壤重金属元素的提取率

从国家土壤库中挑选具有代表性的12个土壤样品,分别采用提取液④和⑦,与2.1节相同的样品溶液制备、测量和计算方法,统计分析重金属元素的提取率,了解2种提取剂对不同土壤类型重金属元素的提取能力,实验结果见表3。

对比实验结果(表3)表明:除个别样品元素(Hg)以外,提取液④对不同土壤类型重金属元素的提取率均高于提取液⑦,检测结果也能较好地表征Cd相对其他重金属元素的较强活性(Cd的提取率最高),但其对土壤重金属元素的提取能力与土壤的酸碱性质无关,不能正确地表征重金属元素在碱性土壤中较为稳定的特性;提取液⑦除了对元素Cd有较高的提取率,对其他元素的提取率均较低,表明在重金属元素中Cd具有最高的活性,符合土壤重金属元素生物有效性研究结论^[13,19-20]:Cd的生物有效性远远大于Cu、Zn、Pb等重金属生物有效性;其对Cd的提取率受土壤酸碱性质的影响较大,符合Cd元素在酸性土壤中具有较强活性的特点。

2.4 土壤酸碱性质对DTPA和氯化钙提取剂提取重金属能力的影响

DTPA提取溶液和氯化钙提取液在土壤重金属元素可提取态提取剂的筛选中,得到高度关注^[14,20-23]。为了进一步考察、验证这2种提取剂对不同酸碱性质土壤重金属元素可提取态的适宜性,选用21种采自10省区制备重金属可提取态外部质量控制样品的候选物作为实验样品(pH在5.27~8.57之间变化)。分别用提取液⑥和⑦,与2.1节相同的样品溶液制备、测量和计算方法,统计分析Cd、Pb、Zn和Cu的提取率,按pH值从低至高排序,建立不同提取剂条件下重金属元素提取率与土壤pH之间的关系,了解土壤酸碱性质对重金属提取率的影响。

由实验结果(图1、图2)可以看出:pH=7.3的DTPA溶液和0.01mol/L氯化钙溶液提取土壤中Cd、Cu、Pb、Zn的能力随pH的增加呈总体下降趋势,但前者的下降趋势弱于后者,即对于碱性土壤,DTPA提取剂也有较高的提取量。图2表明:Cd、Zn元素的提取率随pH的增加显著降低,其表现出土

表 3 乙酸和氯化钙溶液对土壤重金属元素的提取率

Table 3 Extraction rate of heavy metal elements in soil by acetic acid and calcium chloride solution

样品编号	pH	Cd 生物有效系数 (%)		Cd 生物有效系数 (%)		Ni 生物有效系数 (%)		Pb 生物有效系数 (%)	
		提取液 ④	提取液 ⑦	提取液 ④	提取液 ⑦	提取液 ④	提取液 ⑦	提取液 ④	提取液 ⑦
GXLZ-003	4.15	32.1	24.2	0.14	0.01	3.44	1.91	2.24	0.22
GXNN-020	6.05	33.1	29.3	0.14	0.01	2.84	1.4	0.45	0.035
GDSG-023	6.36	39.0	0.32	0.24	0.003	6.44	0.16	1.66	0.009
GZGY-002	6.53	20.5	0.20	0.04	0.02	1.14	0.54	1.05	0.014
SCMZ-004	6.53	28.9	8.25	0.05	0.01	2.74	0.76	0.2	0.034
SCSF-013	6.65	32.4	0.29	0.05	0.01	2.74	0.22	1.71	0.01
GZDF-024	7.41	28.9	0.60	0.06	0.02	1.28	0.44	2.15	0.017
SCMZ-002	7.48	51.7	37.0	0.06	0.02	2.52	7.94	4.23	0.36
SCSF-008	7.68	48.6	0.27	0.13	0.01	3.09	0.25	3.42	0.009
HNAY-003	7.75	50.6	0.21	0.15	0.00	3.68	0.83	3.35	0.018
HBBD-019	7.95	46.5	0.74	0.14	0.01	4.42	0.33	3.33	0.011
HBSJZ-002	8.02	24.8	3.37	0.11	0.003	2.06	0.63	9.22	0.007
平均生物有效系数 (%)	-	36.4	8.70	0.11	0.01	3.03	1.28	2.75	0.06

样品编号	pH	Cu 生物有效系数 (%)		Zn 生物有效系数 (%)		As 生物有效系数 (%)		Hg 生物有效系数 (%)	
		提取液 ④	提取液 ⑦	提取液 ④	提取液 ⑦	提取液 ④	提取液 ⑦	提取液 ④	提取液 ⑦
GXLZ-003	4.15	6.46	0.48	5.4	0.06	1.27	0.06	0.38	0.02
GXNN-020	6.05	4.10	0.41	6.6	0.02	1.17	0.05	0.43	0.18
GDSG-023	6.36	4.89	0.69	20.4	0.04	1.15	0.07	0.29	0.07
GZGY-002	6.53	0.22	0.23	5.4	0.10	0.73	0.32	0.27	2.52
SCMZ-004	6.53	1.35	0.11	14.9	0.05	4.19	0.04	0.93	5.87
SCSF-013	6.65	2.35	0.14	24.1	0.02	2.57	0.11	0.16	0.003
GZDF-024	7.41	0.51	0.14	5.3	0.11	0.37	0.0006	0.66	0.02
SCMZ-002	7.48	1.38	0.28	15.6	0.16	2.24	0.74	0.1	0.02
SCSF-008	7.68	3.32	0.23	38.4	0.13	1.42	0.04	0.05	0.002
HNAY-003	7.75	2.40	0.2	9.4	0.18	13.3	0.6	0.59	0.06
HBBD-019	7.95	4.92	0.03	20.5	0.18	17.3	0.54	0.35	0.1
HBSJZ-002	8.02	7.11	0.02	5.3	0.04	3.27	0.11	1.82	0.34
平均生物有效系数 (%)	-	3.25	0.25	14.3	0.09	4.09	0.22	0.5	0.77

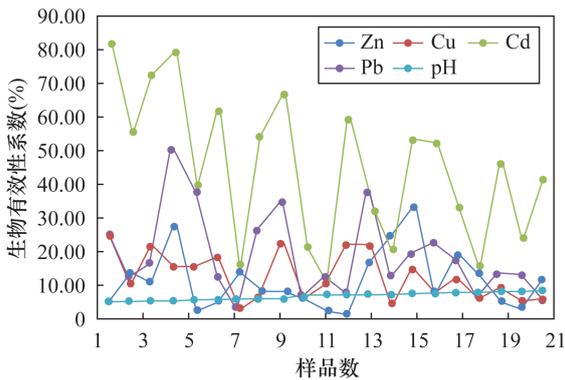


图 1 土壤 pH 对 DTPA 提取 Zn、Cu、Cd、Pb 能力的影响

Fig.1 Ability of DTPA solution to extract Zn, Cu, Cd and Pb varied with soil pH

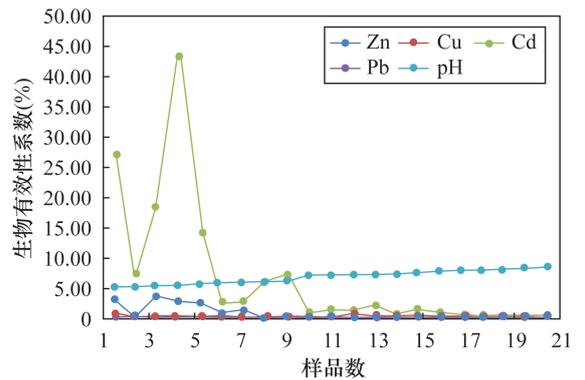


图 2 土壤 pH 对氯化钙溶液提取 Zn、Cu、Cd、Pb 能力的影响

Fig.2 Ability of calcium chloride solution to extract Zn, Cu, Cd and Pb varied with soil pH

壤 pH 对重金属提取能力的影响更接近郝汉舟等^[13]对耕地土壤 Cu、Cd、Zn 形态及生物有效性的研究结论。郝汉舟等研究认为:pH 对重金属形态转化影响的机理与 Cd、Zn 的化学形态有关,土壤 pH 值较低时,碳酸盐结合态溶解,有利于植物吸附重金属,植物根际代谢产物碳酸进一步结合重金属,增加了碳酸盐结合态在总量的占比;随着土壤 pH 值的升高,土壤中黏土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,因而对重金属离子的吸附能力加强,对于碱性土壤,这种专属吸附和氢氧化物沉淀的形成,导致土壤中水溶态、离子交换态浓度和碳酸盐结合态浓度急剧降低。而生物有效性与植物直接或较直接利用的 Cd、Zn 的化学形态有关,植物可直接吸收和利用的 Cd、Zn 化学形态主要包含水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态,这 3 种形态的转化直接影响生物有效性,这也是酸性土壤生物有效性系数较高而碱性土壤生物有效性系数较低的根本原因。

土壤酸碱性质对重金属提取率的影响,除了与土壤中重金属形态的转化直接相关外,还与浸提剂对重金属元素的提取机理有关。pH = 7.3 的 DTPA 溶液其对重金属元素的浸提机制,主要是在缓冲环境下的络合作用和浸提剂阳离子的交换作用, H^+ 的静置置换作用次之,由于其缓冲作用较大,其对重金属离子的提取率与土壤 pH 的相关性较差。这也是为什么对于碱性土壤,DTPA 提取剂对于 Cd、Pb 等重金属仍有较高的提取率。而 0.01mol/L 氯化钙溶液(pH = 6.41),属于中性提取剂,其对重金属的提取机理是首先从土壤胶体上交换出 H^+ (或 Al^{3+}), H^+ 再将土壤中离子交换态重金属置换出来,同时浸提剂中的 Ca^{2+} 也能发挥直接置换作用。浸提过程中样品溶液的 pH 与土壤样品的 pH 密切相关,基本呈现原样品的 pH 值,但由于 Ca^{2+} 的吸附能力大于 Cl^- ,提取液中 pH 略低于样品的 pH,土壤重金属离子的溶解受 pH 影响显著。酸性土壤样品溶液的 pH 为酸性,土壤重金属的提取率高;碱性土壤样品溶液的 pH 为碱性,在碱性条件下难以发生置换反应,提取剂对重金属离子的提取率较低。

综上所述,氯化钙溶液较 DTPA 溶液更适合作为不同土壤类型重金属可提取态的通用提取试剂。

3 结论

采用单级提取方法,分组系统研究了 7 种提取剂对代表性土壤样品 8 种重金属元素的提取能力,结果表明:稀酸溶液对土壤重金属元素的提取率较

高,且与土壤的酸碱性无关,不适宜作为土壤重金属元素可提取态的通用提取剂;中性盐硝酸铵溶液虽然对 Cd 的提取能力表征了 Cd 在酸性土壤的活性远大于碱性土壤,但对碱性土壤中 Pb 的提取率大于 Cd,与 Cd 在土壤重金属元素中活性最大的研究结论不符;DTPA 提取剂对土壤重金属元素的提取率随土壤酸碱性质的变化不显著;0.01mol/L 氯化钙溶液对土壤中 Cd 的提取率最高,且与土壤酸碱性质密切相关,氯化钙溶液较 DTPA 提取剂更适合于作为不同土壤类型重金属可提取态的通用提取试剂。与有关学者^[24]提出的探索氯化钙作为广谱土壤重金属元素可提取态提取剂和制定标准可能相吻合。

本文通过全国土壤污染状况详查样品重金属元素可提取态提取剂的筛选研究,为最终确定“氯化钙法”奠定了基础,后续应针对“氯化钙法”的特点,开展不同土壤类型、不同重金属可提取态“临界值”的研究,建立以“重金属元素可提取态”为指标的农用地土壤环境质量标准^[3],为正确评价土壤环境质量提供技术支撑。

4 参考文献

- [1] 陈飞霞,魏世强.土壤中有有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J].干旱环境监测,2006,20(3):153-158.
Chen F X, Wei S Q. Study of chemical extraction of heavy metals in soil[J]. Arid Environmental Monitoring, 2006,20(3):153-158.
- [2] 陈宗定,许春雪,刘贵磊,等.6种南方酸性土壤重金属元素氯化钙可提取态标准物质研制[J].冶金分析,2021,41(10):12-22.
Chen Z D, Xu C X, Liu G L, et al. Development of six extractable certified reference materials of calcium chloride for analysis of heavy metals in southern acid soil[J]. Metallurgical Analysis, 2021,41(10):12-22.
- [3] 高琳琳,鲍广灵,张宁,等.土壤重金属有效态纳入农田环境质量标准探讨[J].安徽农学通报,2021,27(10):105-109,114.
Gao L L, Bao G L, Zhang N, et al. Study on the availability of heavy metals in soil as a risk assessment index for heavy metal pollution of soil and agricultural products[J]. Anhui Agriculture Science Bulletin, 2021,27(10):105-109,114.
- [4] 许建华编译.日本《土壤污染对策》与土壤环境检测[J].环境检测管理与技术,2006,18(4):49-51.
Xu J H (Translator). Japan "soil pollution counter -

- measures” and soil environmental testing [J]. Management and Technology of Environmental Testing, 2006, 18 (4): 49 – 51.
- [5] 刘玉荣,党志,尚爱安,等.几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J].土壤与环境,2002, 11 (3): 245 – 247.
- Liu Y R, Dang Z, Shang A A, et al. Comparing several extractants for extracting bioavailable part of heavy metals in soils [J]. Soil and Environment, 2002, 11 (3): 245 – 247.
- [6] 贺静,林玉锁,刘鹏,等.不同提取剂提取酸性土壤有效态 Cu 和 Cd 的方法研究[J].环境监测管理技术, 2009, 21 (5): 25 – 29.
- He J, Lin Y S, Liu P, et al. The study of extraction method for available copper and cadmium in acidity soil with different extractants [J]. China Academic Journal Electronic Publishing House, 2009, 21 (5): 25 – 29.
- [7] 尹君,刘文菊,谢建治,等.土壤中有有效态镉、汞浸提剂和浸提条件研究[J].河北农业大学学报,2000, 23 (2): 25 – 28.
- Yin J, Liu W J, Xie J Z, et al. The study on extraction conditions and extractants of soil available Cd, Hg [J]. Journal of Hebei Agricultural University, 2000, 23 (2): 25 – 28.
- [8] 李亮亮,张大庚,李天来,等.土壤有效态重金属提取剂选择的研究[J].土壤,2008, 40 (5): 819 – 823.
- Li L L, Zhang D G, Li T L, et al. On relation between heavy metal available contents of soil determined by different extractants and of maize organs [J]. Soils, 2008, 40 (5): 819 – 823.
- [9] 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.
- Shang A A, Dang Z, Liang C S, et al. Proceedings of chemical extraction of heavy metals in soils and sediments [J]. Agro – Environmental Protection, 2001, 20 (4): 266 – 269.
- [10] 周启星,滕涌,展思辉,等.土壤环境基准/标准研究需要解决的基础性问题[J].农业环境科学学报 2014, 33 (1): 1 – 14.
- Zhou Q X, Teng Y, Zhan S H. Fundamental problems to be solved in research on soil – environmental criteria/ standards [J]. Journal of Agro – Environment Science, 2014, 33 (1): 1 – 14.
- [11] Wang W S, Shan X Q, Wen B, et al. Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots [J]. Chemosphere, 2003, 53 (5): 523 – 530.
- [12] 李利梅,成永霞,袁远,等.土壤重金属有效态单级提取方法研究[J].安徽农业科学,2020, 48 (12): 13 – 15, 19.
- Li L M, Cheng Y X, Yuan Y, et al. Study on single – stage extraction method to heavy metals effective state in soil [J]. Anhui Agricultural Sciences, 2020, 48 (12): 13 – 15, 19.
- [13] 郝汉舟,靳孟贵,李瑞敏,等.耕地土壤铜、镉、锌形态及生物有效性研究[J].生态环境学报,2010, 19 (1): 92 – 96.
- Hao H Z, Jin M G, Li R M, et al. Fractionations and bioavailability of Cu, Cd and Zn in cultivated [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19 (1): 92 – 96.
- [14] 郑绍建,胡霁堂,蒋廷惠,等.污染土壤中镉活性提取剂的选择[J].农业环境保护,1995, 14 (2): 49 – 53.
- Zheng S J, Hu A T, Jiang Y H, et al. The selection of available cadmium extractants in contaminated soils [J]. Agro – Environmental Protection, 1995, 14 (2): 49 – 53.
- [15] 袁波,傅瓦利,蓝家程,等.菜地土壤铅、镉有效态与生物有效性研究[J].水土保持学报,2011, 25 (5): 130 – 134.
- Yuan B, Fu W L, Lan J C, et al. Study on the available and bioavailability of lead and cadmium in soil of vegetable plantation [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25 (5): 130 – 134.
- [16] 利锋,张学先,戴睿志.重金属有效态与土壤环境质量标准制订[J].广东微量元素科学 2008, 15 (1): 7 – 10.
- Li F, Zhang X X, Dai R Z. The bioavailability of heavy metal and environmental quality standard for soil [J]. Guangdong Trace Elements Science, 2008, 15 (1): 7 – 10.
- [17] 冯精兰,胡鹏转,刘群,等.黄河中下游干流沉积物中重金属的赋存形态及其生态风险[J].环境化学, 2015, 34 (1): 178 – 185.
- Feng J L, Hu P T, Liu Q, et al. Chemical speciation and risk assessment of heavy metals in the sediments from the mainstream of middle and lower reaches of yellow river [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34 (1): 178 – 185.
- [18] 张大元,熊强.土壤 – 植物系统中汞的生物有效性及其调控[J].安徽农业科学,2009, 37 (31): 15593 – 15594, 15604.
- Zhang D Y, Xiong Q. Control and bioavailability of mercury in soil plant system [J]. Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37 (31): 15593 – 15594, 15604.
- [19] 杨少斌,孙向阳,张骏达,等.北京市五环内绿地土壤

- 4种重金属的形态特征及其生物有效性[J]. 水土保持通报, 2018, 38(3): 79-85.
- Yang S B, Sun X Y, Zhang J D, et al. Speciation and bioavailability of four heavy metals in greenbelt soil within 5th ring road of Beijing City [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2018, 38(3): 79-85.
- [20] 王建乐, 谢仕斌, 王冠, 等. 不同提取剂提取土壤中重金属能力的对比研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2020, 52(1): 55-62.
- Wang J L, Xie S B, Wang G, et al. A comparative study of the capacity of different extractants to extract heavy metals in soil [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2020, 52(1): 55-62.
- [21] 李永涛, 刘科学, 张池, 等. 广东大宝山地区重金属污染水田土壤的 Cu、Pb、Zn、Cd 含量与 DTPA 浸提态含量的相互关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1110-1114.
- Li Y T, Liu K X, Zhang C, et al. Relationships between total and DTPA extractable contents of Cu, Pb, Zn, Cd in trace metal-contaminated paddy soils of Dabaoshan, Guangdong [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(6): 1110-1114.
- [22] 熊礼明, 鲁如坤. 土壤有效 Cd 浸提剂对 Cd 的浸提机制[J]. 环境化学, 1992, 11(3): 41-47.
- Xiong L M, Lu R K. Extracting mechanism of chemical extractants for available cadmium in soils [J]. Environmental Chemistry, 1992, 11(3): 41-47.
- [23] 颜世红, 吴春发, 胡友彪, 等. 典型土壤中有效态镉 CaCl₂ 提取条件优化研究[J]. 中国农学通报, 2013, 29(9): 99-104.
- Yan S H, Wu C F, Hu Y B, et al. Optimization of CaCl₂ extraction of available cadmium in typical soils [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013, 29(9): 99-104.
- [24] 张海强, 赵钟兴, 王晓飞, 等. 不同提取剂对蔗田土壤中重金属有效态提取效率的研究[J]. 江西农业学报, 2015, 27(8): 96-98.
- Zhang H Q, Zhao Z X, Wang X F, et al. Study on efficiency of different extractants in extraction of available heavy metals from soil of sugarcane field [J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2015, 27(8): 96-98.

Screening of Extractable Reagents for Heavy Metal Elements in the Detailed Survey of Soil Pollution in China

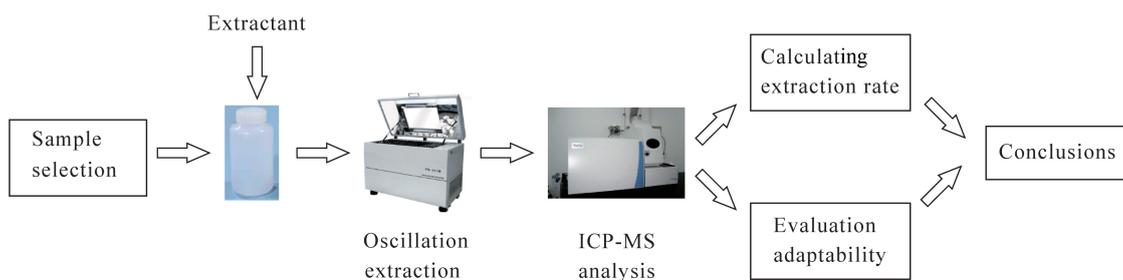
XIONG Ying¹, WANG Yaping², HAN Zhangxiong¹, DONG Yani¹, JIANG Junping¹

(1. Xi'an Mineral Resources Supervision and Testing Center, Ministry of Land and Resources, Xi'an 710054, China;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Dilute acid solution has the strong ability to leach heavy metals from soil, and is not related to the acidity and alkalinity of soil.
- (2) Although the extraction ability of ammonium nitrate solution for cadmium indicates that the activity of cadmium in acidic soil is much higher than that in alkaline soil, the extraction rate of lead in alkaline soil is higher than that of cadmium.
- (3) The extraction rate of heavy metals by DTPA extractant does not change significantly with the variations in acidity and alkalinity of soil.
- (4) Calcium chloride solution has the highest extraction rate of the heavy metal element cadmium in soil. At the same time, it is closely related to soil acidity and alkalinity.



ABSTRACT

BACKGROUND: The extractable state of soil heavy metal elements is an important index to measure their bioavailability, but its content changes with soil acid – base properties and other environmental conditions. When determining which method to use for the extractable state of soil heavy metal elements, there are more than 7 kinds of extraction reagents involved in relevant standard methods or technical specifications. These include hydrochloric acid of pH = 5.8, 0.1 mol/L hydrochloric acid, 0.43 ± 0.02 mol/L nitric acid, 0.11 mol/L acetic acid, 1 mol/L ammonium nitrate solution, 0.005 mol/L DTPA leaching agent, 0.01 mol/L calcium chloride solution. Different scholars have different research conclusions on different extractants. There is no systematic research report on extractants suitable for different soil types.

OBJECTIVES: To select and determine the general extractant suitable for the extractable state of heavy metal elements in soil with different acid – base properties.

METHODS: Using typical farming soil samples as the research objective, 7 kinds of extracting agent were used to extract 8 heavy metals (Cd, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, As and Hg). Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) was used to determine Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni, whereas atomic fluorescence spectrometry (AFS) was used to determine As and Hg. The extraction rates of 7 kinds of extractants were compared, and the effects of soil acid and alkali properties on the extraction rate of heavy metal elements were studied.

RESULTS: Dilute acid solution had a strong ability of leaching heavy metals from soil, and it was not related to the acidity and alkalinity of the soil. Although the extraction ability of 1 mol/L ammonium nitrate solution for cadmium indicated that the activity of cadmium in acidic soil was much higher than that in alkaline soil, its extraction rate of lead in alkaline soil was higher than that of cadmium. The extraction rate of DTPA extractant for soil heavy metal elements was significantly higher than that of 0.01 mol/L calcium chloride solution, especially for lead, copper and zinc. Moreover, the extraction rate of DTPA extractant for soil heavy metal elements did not change significantly with soil acid – base properties. 0.01 mol/L calcium chloride solution had the highest extraction rate of cadmium in soil, which was closely related to the acid – base properties of soil.

CONCLUSIONS: 0.01 mol/L calcium chloride solution is an ideal general extractant for the extractable state of soil heavy metal elements.

KEY WORDS: soil; extractable state of heavy metal elements; extractant; inductively coupled plasma – mass spectrometry; atomic fluorescence spectrometry; bioavailability coefficient; calcium chloride extraction