

文章编号: 0254-5357(2009)02-0108-05

土壤和沉积物中重金属生物可利用性的评估

王 畅¹, 郭鹏然^{1,2}, 陈杭亭³, 舒永红¹

(1. 中国广州分析测试中心, 广东 广州 510070; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275;
3. 中国科学院长春应用化学研究所国家电化学和光谱研究分析中心, 吉林 长春 130022)

摘要: 土壤和沉积物中重金属被植物吸收利用可通过单一化学萃取方法评估。几种重金属生物可利用态的萃取方法被用于土壤和沉积物中重金属的提取。根据实验萃取结果和文献报道, 对中性盐、弱酸、螯合剂和联合萃取法进行评价, 对影响生物可利用态萃取方法的因素进行讨论, 并对土壤和沉积物中重金属生物可利用性评价方法的建立和有效统一使用提出建议。

关键词: 土壤; 沉积物; 重金属; 生物可利用性; 单一萃取

中图分类号: O655.6; O652.62

文献标识码: A

Evaluation of Bioavailability of Heavy Metals in Soils and Sediments

WANG Chang¹, GUO Peng-ran^{1,2}, CHEN Hang-ting³, SHU Yong-hong¹

(1. Guangzhou National Analytical Center, Guangzhou 510070, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;

3. National Analytical Research Center of Electrochemistry & Spectroscopy, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The bioavailability of heavy metals (HM) in soils and sediments could be evaluated by single chemical extraction methods. Several single extraction methods were applied to estimate the bioavailable fractions of HM in soil and sediment samples. According to the results from single extraction experiments and reports in references, the extraction performances of single extraction methods for neutral salts, weak acids, chelated reagents and combinable reagents were evaluated respectively. The factors affecting the single extraction methods for bioavailable fraction extraction were also discussed. Some suggestions on establishing and effectively unifying the single extraction methods for bioavailability evaluation of HM were put forward.

Key words: soil; sediment; heavy metal; bioavailability; single extraction

重金属污染物一方面对包括土壤和沉积物环境在内的陆地生态系统具有一定的蓄积毒性;另一方面,通过植物吸收、生物积累和生物放大对人和动物的健康造成危害^[1]。重金属在环境中生理毒性和迁移性与金属特殊的化学形态和结合形式密切相关。通常土壤和沉积物中重金属的形态可分为水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、有机质结合态、铁锰氧

化物结合态和残渣态^[2-3],其中水溶态、离子交换态和部分强代换剂提取态是可被植物吸收利用的,为重金属的生物可利用态或有效形态^[4]。

重金属的生物有效性是指重金属能被生物吸收或对生物产生毒性性状。生物有效性研究比较复杂,一般考虑到以下3步:金属在外部环境中的形态;金属与生物膜的反应;金属在生物体内的积

收稿日期: 2008-08-18; 修订日期: 2008-10-23

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(20677057)

作者简介: 王畅(1979-),女,湖北黄冈人,硕士,研究方向为重金属环境化学形态分析。E-mail: chwang.1979@gmail.com。

累和相应的毒性^[5-6]。目前金属生物有效性的研究多从化学的角度来研究环境污染物在外部环境中的生物可利用性,也就是进行的第一步研究,所用的评价方法有生物试验法和化学萃取法等。

土壤和沉积物中重金属生物可利用态的萃取方法已有很多研究^[7-9],所用的萃取剂大致有 3 类:①以无机盐为主的提取剂,使用浓度较大,在性质上代表了金属元素的阳离子可代换部分;②弱酸类,在性质上模拟了植物根系有机酸分泌所造成的微酸性环境;③有机络合物,使用浓度较低,在性质上模拟了植物根系有机酸分泌物对金属元素吸附的部分^[4,10]。然而由于所用的萃取程序缺少一致性,萃取方法和萃取结果不能被广泛利用。在欧洲,不同国家对重金属的生物可利用态或生物有效性研究分别提出了不同的标准化方法^[11];我国也在开展这方面的工作^[12]。本文采用单一萃取法,根据实验结果和文献报道,对常用的重金属生物可利用态萃取的萃取剂及萃取程序进行分析评估,并对影响重金属生物有效性评价方法标准化的因素进行分析。

1 样品制备和萃取方法

1.1 供试土壤和沉积物样品

土壤采自某稀土矿冶炼工业区。土壤样品采集后装入塑料袋中运回,经自然风干后研磨至粒度小于 0.147 mm(100 目),混匀,制成供试土壤样品 HMS。

沉积物样品为水系沉积物标样 GBW 07306。

1.2 萃取剂和萃取方法

分别选取中性盐、螯合剂和弱酸萃取剂的代表性试剂 CaCl_2 、 NaNO_3 、EDTA、EDTA - NH_4Ac 、二乙撑三胺五醋酸(DTPA)、HAc 进行土壤和沉积物样品中重金属生物可利用态的萃取。萃取程序采用的萃取剂和具体操作条件^[8,13-14]见表 1。

各萃取操作完成后,进行离心分离(3000 r/min 下离心 15 min),上清液过滤后分别用等离子体发射光谱法(ICP - AES)和等离子体质谱法(ICP - MS)测定提取液中重金属元素的含量。

2 测量方法结果与讨论

2.1 重金属生物可利用态萃取结果分析

土壤和沉积物中重金属生物有效形态的萃取结果见表 2。萃取剂的萃取能力通常以萃取剂提取出来的重金属量和萃取率(萃取量占总量百分率)的不同进行比较。

表 1 重金属生物可利用态萃取程序^①

Table 1 The extraction procedures of bioavailable speciation of heavy metals

萃取剂	操作条件
CaCl_2	0.01 mol/L CaCl_2 溶液(pH=7.0); 样/液=1:10 (m/V); 室温往复振荡 2 h(频率 300 r/min)
NaNO_3	0.1 mol/L NaNO_3 溶液(pH=7.0); 样/液=1:5 (m/V); 室温往复振荡 1 h(频率 300 r/min)
EDTA ¹	0.05 mol/L EDTA 溶液(pH=6.5); 样/液=1:5 (m/V); 室温往复振荡 1 h(频率 300 r/min)
EDTA ²	0.05 mol/L EDTA 溶液(pH=4.6); 样/液=1:5 (m/V); 室温往复振荡 1 h(频率 300 r/min)
EDTA - NH_4Ac	0.5 mol/L NH_4Ac - 0.02 mol/L EDTA 溶液(pH=4.6, HAc 调节); 样/液=1:5 (m/V); 室温往复振荡 1 h(频率 300 r/min)
DTPA	0.005 mol/L DTPA - 0.1 mol/L TEA(三乙醇胺) + 0.01 mol/L CaCl_2 溶液(pH=7.3, HCl 调节); 样/液=1:5 (m/V); 室温往复振荡 2 h(频率 300 r/min)
HAc	0.11 mol/L HAc; 样/液=1:20 (m/V); 室温往复振荡 16 h(频率 300 r/min)

① EDTA¹ 和 EDTA² 萃取法除萃取剂 pH 外,其他萃取条件相同。

螯合剂对土壤和沉积物中重金属的萃取量相对较高,其次为弱酸萃取剂,中性盐的萃取量相对较低,这表明样品中重金属元素的离子交换态(包括水溶态)的量很低。样品中重金属元素 Cd 和 Zn 的生物可利用态含量很高, Cd 的萃取率可达到 57%; Cu、Co、Mn 和 Ni 的生物可利用态含量也较高;而 Cr、Fe、V 和 Pb 的生物可利用态含量很低,萃取率大多在 8% 以下(除 Pb 为 25% 外)。比较螯合萃取剂对样品中元素生物可利用态的提取,沉积物中重金属元素的萃取量和萃取率大多比土壤中的要高,表明样品的性质影响着萃取剂对重金属元素的萃取量。

萃取剂的 pH 对其萃取效果有影响,且对不同的重金属元素影响不同, pH=6 可以保证溶液对矿物的最小影响和不存在 H^+ 的竞争萃取^[13]。由于萃取剂溶液对矿物的溶解作用,较低 pH 的 EDTA² 溶液对土壤中 Cr、Fe、Mn 和 Pb 较 EDTA¹ 的萃取能力高;而对生物可利用态较高的 Cd、Zn、Co、Cu 和 Ni,由于 H^+ 的竞争萃取, EDTA² 的萃取率较 EDTA¹ 的低。土壤和沉积物样品中 Cd 和 Zn 高的萃取率表明,元素多以水溶态或离子交换态存在;而 Cr 的可利用形态含量很低,表明 Cr 在样品中大部分以稳定的次生矿物结合态和原生矿物结合态存在。

表2 各萃取程序萃取的重金属元素含量^①

Table 2 Analytical results of heavy metals by different extraction procedures

萃取剂	样品	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$									
		Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
CaCl ₂	HMS	0.11	0.028		0.028	0.956	0.094	-	-	-	-
NaNO ₃	HMS	0.16	0.012	0.142	0.399	5.59	0.168	-	-	-	-
HAc	HMS	0.48 (57%)	0.495 (6.2%)	0.492 (1.3%)	0.613 (2.9%)	8.37	78.2 (17%)	2.89 (15%)	0.167 (1.2%)	0.025 (0.1%)	20.6 (28%)
DTPA	HMS	0.10 (12%)	0.085 (1.1%)		1.20 (5.6%)	18.0 (0.1%)	4.18 (0.9%)	0.253 (1.4%)	0.256 (1.9%)	-	25.5 (34%)
EDTA ¹	HMS	0.38 (45%)	1.05 (13%)	0.334 (0.8%)	2.42 (11%)	69.4 (0.3%)	72.6 (16%)	1.80 (9.6%)	0.903 (6.6%)	0.641 (1.2%)	35.5 (47%)
EDTA ¹	GBW 07306	0.149 (43%)	2.63 (11%)	0.894 (0.5%)	53.1 (14%)			4.22 (5.4%)	2.18 (8.1%)		
EDTA ²	HMS	0.31	0.782	0.356	1.48	71.3	78.3	1.50	1.88	0.694	32.1
EDTA-NH ₄ Ac	HMS	0.33 (39%)	0.851 (11%)	0.728 (1.8%)	2.21 (12%)	72.0 (0.3%)	76.8 (16%)	2.21 (12%)	0.942 (6.9%)	0.852 (1.6%)	24.6 (32%)
EDTA-NH ₄ Ac	GBW 07306	0.201 (47%)	8.30 (34%)	6.34 (3.3%)	125 (33%)			9.96 (13%)	6.91 (25%)		

① 表中数据为3次平行萃取的平均值;()内数据为萃取率。“-”表示未检出。

2.2 萃取剂对重金属生物可利用态提取的选择性评价

由表2中土壤和沉积物中重金属生物可利用态提取结果可知,单一萃取法的不同性质萃取剂对同一重金属元素的萃取能力不同,这反映出萃取剂萃取机理或萃取方式的不同;同一萃取剂对不同的重金属萃取效果也有较大差别,这是由于金属的赋存状态的差异引起的。本研究中不同性质的萃取剂对土壤和沉积物中重金属萃取能力与刘玉荣等^[9]对土壤重金属和王学峰等^[15]对沉积物中重金属萃取能力分析结果一致。

中性盐 CaCl₂、NaNO₃ 是以静电吸引和离子交换的方式对土壤和沉积物中重金属离子进行提取,为此需要较高的浓度体现这种较弱的提取作用,它们提取量和提取率都较低,对土壤和沉积物中 Cd、Cu、Zn 等有一定的萃取能力,其萃取量反映了重金属离子的溶解性差异。不同中性盐对同一土壤样品中重金属萃取率不同^[9],中性盐阳离子的离子半径对其萃取能力有影响。由于中性盐的萃取量较低,且萃取结果的变异系数较大^[9],用于重金属生物有效形态评估的萃取是不适当的^[16]。金属元素的可交换态提取受阳离子交换量(CEC)影响,土壤 CEC 越高,金属可交换态越高^[17]。

弱有机酸 HAc 对土壤和沉积物中大多数重金属元素的提取能力较中性盐强,对 Cd、Mn、Ni 的萃取甚至高于单一螯合剂。这一方面是由于 HAc 造成的微酸性环境所致,另一方面是因为 HAc 与这些重金属

离子配位结合(配位数 1~4)所致。HAc 不适合萃取含碳酸盐较高的土壤和沉积物样品,另外 HAc 对重金属的萃取结果受操作条件(如振荡方式)的影响与 EDTA 相比明显较大^[8],其分析结果的重现性不如 EDTA 好,特别是对萃取效率较低的 Pb 变异系数较大^[9]。由于 HAc 萃取的是重金属可交换态和碳酸盐结合态^[8],对于以较少量存在于这两个形态的重金属,会使生物可利用性过低评估。

DTPA 对土壤和沉积物中 Cd、Co、Fe、Mn 和 Ni 等重金属元素,特别是对 Cu 和 Zn 都有较强的萃取能力。由于 DTPA 提取的选择性较 EDTA 强,DTPA 萃取法被用于 Cu、Fe、Mn 和 Zn 等元素的生物可利用态评估^[18],但 DTPA 络合性较 EDTA 弱,萃取能力较 EDTA 低,可能会导致提取不完全^[19]。

有机螯合剂 EDTA 的使用浓度较低,且对大多数重金属元素的萃取能力都较其他类型的萃取剂能力强(特别是对 Pb 和 Cd),应用范围较广。EDTA 通过络合吸附作用与重金属元素结合,使重金属由土壤和沉积物转移到溶液中。重金属离子 Cd²⁺、Co²⁺/Co³⁺、Cr³⁺、Cu²⁺、Fe²⁺/Fe³⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、V²⁺/V³⁺ 和 Zn²⁺ 与 EDTA 的螯合常数分别为 16.4、16.3/36.0、23.0、18.7、14.8/24.2、13.8、18.6、17.9、12.7/26.0 和 16.5,EDTA 对它们的萃取能力大小顺序与螯合常数大小顺序并不完全一致,这可能是由于对目标重金属的提取受其他重金属螯合竞争(螯合常数相近时)影响;另外土壤

性质影响金属在土壤中的存在形态^[20]。

由于 NH_4Ac 对一些金属元素和稀土元素生物可利用态有较高的萃取能力^[21],因而它和 EDTA 被用来对重金属进行联合萃取^[9,22]。在 EDTA - NH_4Ac 联合萃取法中,EDTA 的使用浓度较低,但较 EDTA 萃取法对 Cd、Cu、Co、Fe、Mn、V 和 Pb 表现出相当的萃取能力,且对 Cr、Ni 和 V 有较高的萃取能力。由于在 $\text{pH} > 4$ 时 H^+ 对重金属没有萃取能力^[13],因此在 EDTA 萃取法和 EDTA - NH_4Ac 萃取法中,酸溶解作用可以不予考虑。

2.3 重金属生物可利用态评估的影响因素

重金属生物可利用性评估萃取方法的选择受样品性质(如样品湿度、有机质、CEC、pH 和 Eh 等)的影响^[17,20]。对于不同的土壤和沉积物样品,同一萃取方法对重金属元素萃取能力大小顺序并不一定一致。选择适合目标重金属元素的萃取方法,需要针对实际土壤或沉积物样品,对可行萃取方法进行比较和分析。

萃取操作条件对萃取结果有影响。振荡方式影响悬浮液的扰动强度,金属离子从土壤或沉积物向溶液的物质迁移受悬浮溶液扰动强度影响,进而萃取平衡时间、振荡方式对 HAc 萃取的影响尤为明显^[8]。萃取期间溶液的 pH 变化影响萃取方法适用性,萃取前后溶液的 pH 基本恒定是萃取方法应用到不同样品的前提。对于 0.05 mol/L 的 EDTA 萃取剂,在 pH 为 5.5 ~ 7.5,可消除萃取期间 pH 的变化^[13]。样/液比影响萃取悬浮液中胶体的浓度、固体颗粒之间的相互作用以及对金属离子的吸附力。土壤和沉积物与萃取剂溶液的样/液比增加,会使土壤颗粒之间的物理和化学相互作用增加,使颗粒对金属的吸附作用降低,从而会降低分配系数^[23],较高的样/液比会使萃取剂的提取量增加^[24],但样/液比太高($< 1:5$)在萃取时会产生重金属再吸附现象,且难以达到固液平衡^[25]。样/液比为 1/5 ~ 1/20 时,对萃取结果影响可以不予考虑;但要考虑过滤时间,样品太多过滤时间延长。另外,萃取操作时最好保持恒定温度。

3 结语

对土壤和沉积物中重金属的生物可利用态萃取时,中性盐、弱酸、有机螯合剂萃取和联合萃取法分别对一些重金属元素有较好的萃取能力;一些重金属元素几种萃取方法的萃取效果皆较好且能力相当。选择何种萃取方法可根据样品性质和操作条件来确定。目前,单一萃取法尚不能确切定量重

金属可被植物吸收的部分,但利用萃取剂提取的可利用态与植物吸收的相关性,能提供一个评估土壤或沉积物中重金属生物可利用性的相对经验方法。对重金属生物可利用态有较高提取能力的萃取方法是否适合于评价土壤和沉积物中重金属可利用性,这需要与植物吸收进行相关性分析确定。

目前,土壤和沉积物中重金属有效性的分析方法缺乏有效的统一,最根本的问题是所用的实验室方法与植物在土壤中生长的实际情况不完全一致。因此,在探索普遍性适用的预测生物可利用性方法时,应模拟植物在土壤中的生长实际情况与多种因素对形态的综合影响,分别建立适合不同性质土壤和沉积物、适合不同种类植物的生物可利用态评估的萃取方法。

4 参考文献

- [1] 李书鼎. 污染生态物理化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 3-7, 98-107.
- [2] 刘文长, 马玲, 刘洪青, 潘同应, 徐厚玲. 生态地球化学土壤样品元素形态分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2005, 24(5): 181-188.
- [3] 王亚平, 黄毅, 王苏明, 许春雪, 刘妹. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. 地质通报, 2005, 24(8): 728-734.
- [4] 钱进, 王子健, 单孝全. 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): 73-78.
- [5] Alexander M. Aging, bioavailability and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 4259-4265.
- [6] Peijnenburg W, Baerselman R, Groot A, Jager T, Leenders D, Posthuma L, Van Veen R. Quantification of metal bioavailability for lettuce in field soils[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, 39: 420-430.
- [7] Ure A, Quevauviller Ph, Muntau H, Griepink B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51: 135-151.
- [8] Quevauviller Ph. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. i. Standardization[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 1998, 17(5): 289-297.
- [9] 刘玉荣, 党志, 尚爱安, 文震. 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.
- [10] 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.

- [11] Rauret G. Extraction procedure for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment [J]. *Talanta*, 1998, 46: 449–455.
- [12] Feng M H, Shan X Q, Zhang S Z, Wen B. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl_2 and NaNO_3 extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137: 231–240.
- [13] Fanguero D, Bermond A, Santos E, Carapuca H, Duarte A. Heavy metal mobility assessment based on a kinetic approach of the EDTA extraction: Search for optimal experimental conditions [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 459: 245–256.
- [14] Pueyo M, Lopez-Sanchez, Rauret G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedure for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504: 217–226.
- [15] 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): 24–27.
- [16] Quevauviller Ph, Rauret G, Rubio R, López-Sánchez J F, Ure A, Bacon J, Muntau H. Certified reference materials for the quality control of EDTA- and acetic acid-extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484) [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 357: 611–618.
- [17] 郭鹏然, 段太成, 刘欣丽, 陈杭亭. 粘粒和阳离子交换量对包头土壤中钍的形态分布的影响[J]. 环境化学, 2009, 28(1): 76–79.
- [18] Sterckeman T, Gomez A, Ciesielski H. Soil and waste analysis for environmental risk assessment in France [J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 178 (1–3): 63–69.
- [19] 李非里, 刘丛强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述 [J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 21–27.
- [20] Guo P R, Duan T C, Song X J, Xu J W, Chen H T. Effects of soil pH and soil organic matter on distribution of thorium fractions in soil contaminated by rare earth industries [J/OL]. *Talanta*, 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2008.06.002.
- [21] Takeda A, Tsukada H, Takaku Y, Hisamatsu S, Inaba J, Nanzyo M. Extractability of major and trace elements from agricultural soils using chemical extraction methods: Application for phytoavailability assessment [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2005, 52(4): 406–417.
- [22] Sauerbeck D R, Styperek P. Evaluation of chemical methods for assessing the cadmium and zinc availability from different soils and sources. Comm. Eur. Communities, EUR, (EUR 9538, Chemical Methods Assess. Bio-Available Met. Sludges Soils), 1985: 49–66.
- [23] Yin Y, Impellitteri C A, You S J, Allen H E. The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 287: 107–119.
- [24] Usero J, Gamero M, Morillo J, Gracia I. Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments [J]. *Environment International*, 1998, 24(4): 487–496.
- [25] Kennedy V H, Sanchez A L, Oughton D H, Rowland A P. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake [J]. *The Analyst*, 1997, 122: 89R–100R.

第六届全国地质与地球化学分析学术报告会(第一轮通知)

为推动全国地质与地球化学分析技术的发展,促进国内与国际学术交流,中国地质学会岩矿测试技术专业委员会定于2009年8月或9月举办第六届全国地质与地球化学分析学术报告会。

本届学术报告涵盖地质与地球化学分析技术各领域,主要包括:

- (1) 岩石与矿物分析技术;
- (2) 生态环境与生物地球化学分析技术;
- (3) 有机地球化学分析;
- (4) 形态分析技术;
- (5) 材料、建材、核工业、煤等分析技术;
- (6) 分析仪器研制及软件研发应用;
- (7) 各种相关应用分析技术等。

大会将邀请国内外著名学者作特邀报告,欢迎踊跃参加。请作者将1500字论文摘要于2009年6月30日前用电子邮件发给联系人。

稿件将择优全文发表在《岩矿测试》。

联系人: 吴晓军

电话: 010-68999770 传真: 010-68998605

电子邮件: wuxiaojun@cags.net.cn

地址: 北京西城区百万庄大街26号(100037)

国家地质实验测试中心
中国地质学会岩矿测试技术专业委员会