

几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果

刘玉荣¹, 党志², 尚爱安³, 文震²

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: 华南理工大学化工学院, 广东 广州 510641; 3: 华东理工大学环境工程系, 上海 200237

摘要: 采用6种萃取剂: pH=7的0.01 mol/L CaCl₂、pH=7.3的0.005 mol/L DTPA+0.1 mol/L TEA(三乙醇胺)+0.01 mol/L CaCl₂、0.1 mol/L NaNO₃、0.43 mol/L HOAc、pH=7的0.05 mol/L EDTA和pH=4.65的0.5 mol/L NH₄OAc+0.02 mol/L EDTA浸取液, 对污染土壤中的重金属Cu、Zn、Cd、Pb、的进行了萃取, 并比较了萃取剂的萃取能力。实验结果表明, HOAc、EDTA以及NH₄OAc-EDTA萃取各种重金属的能力远远大于其它几种萃取剂的萃取能力, 是比较理想的萃取剂。

关键词: 重金属; 化学萃取法; 生物有效性

中图分类号: X132

文献标识码: A

文章编号: 1008-181X(2002)03-0245-03

近年来, 重金属元素的形态研究日益受到科研工作者的重视。越来越多的研究发现, 某一重金属在土壤中的总量并不能决定它的环境行为和生态效应, 而在土壤中存在的形态和各种形态的比例才是决定其对环境及周围生态系统造成影响的关键因素。目前, 对重金属形态研究的工作主要倾向于研究重金属的有效态^[1-6], 尤其是研究重金属的生物有效态, 即通常被认为植物实际吸收的部分。土壤中元素的有效态, 从土壤化学的观点, 一般分为水溶态、酸溶态、螯合态和吸附态。对于土壤中重金属有效态的测定, 目前应用较广的方法是化学萃取法^[7-11]。在本项研究中, 我们选择6种萃取剂, 试验贵州水城矿务局汪家寨煤矿煤矸石山自然风化后形成的耕地和附近木冲沟铅锌土法冶炼废弃物土壤中重金属的可萃取能力, 比较这几种萃取剂的萃取效率, 以寻找适合萃取这几种土壤重金属的萃取剂。

1 材料与方法

1.1 供试土壤的采集与处理

土壤采自贵州水城矿务局木冲沟煤矿附近。在过去的30多年里, 贵州水城矿务局的汪家寨煤矿一直是我国南方最大的煤矿。所产煤和煤矸石中重金属的含量普遍偏高。临近的木冲沟和红花岭地区, 从80年代后期以来, 农民利用土法炼Pb和Zn, 大量的土地受到重金属严重污染。

分别于1999年7月和11月对贵州水城汪家寨地区系统采集了土壤样品和植物样品, 土壤样品在室

温风干后, 磨碎过140目筛, 在60℃的烘箱中干燥12 h后保存在干燥皿中备分析用。植物样品经分类处理后(根、茎、叶和果实), 叶、茎和果实分别用自来水、蒸馏水洗涤两次, 根部则采用超声波清洗器清洗。洗净的植物样品然后清洗干净的植物样品在室温下, 用60 cm × 60 cm的大滤纸覆盖, 风干后在60℃烘箱中脱水。用植物样本粉碎机粉碎至20目。

1.2 土壤样品中重金属总量的测定

用电子分析天平准确称取50 mg土壤样品, 放在具有Teflon内衬的小刚瓶(pressure bomb)中。加入HF和浓HNO₃各1 ml, 然后拧紧瓶盖, 放在200℃的烘箱中反应12 h以上。然后取出小刚瓶, 冷却, 拿出Teflon内衬, 将其置于电热板上加热蒸干。再分别加入1 ml浓HNO₃蒸干两次后, 加入2 ml浓HNO₃和去离子水4~5 ml以达到加压的目的。将Teflon内衬放回小刚瓶中, 拧紧, 放回烘箱中在130℃加热3 h以上。取出, 冷却, 转移到50 ml塑料瓶中, 加入Rh内标, 稀释至50 ml。然后在ICP-MS上测定。

植物样品采用HClO₄+HNO₃的湿式灰化法。具体步骤如下: 粉碎好的植物样品在60℃的烘箱中干燥12 h以上, 然后在电子天平上称取1 g植物样品于100 ml锥形瓶中。在锥形瓶中加入8 ml浓HNO₃, 置于电热板上加热。当溶液剩下2~3 ml时, 从电热板上取下, 冷却后, 再在锥形瓶中加入5 ml HNO₃和5 ml HClO₄。加热至白烟冒尽。从电热板上取下,

基金项目: 国家自然科学基金项目(49873033); 广东省环保局项目(2001-27)

作者简介: 刘玉荣(1976-), 女, 硕士研究生, 从事环境地球化学与环境生物地球化学研究。E-mail: yrliu2000@163.net

收稿日期: 2001-10-16

冷却后加入1 ml浓HNO₃和5 ml去离子水。加热溶解后,冷却,定容在25 ml的容量瓶中。然后用AAS分析其中重金属的含量。

1.3 重金属的可萃取性分析

重金属元素在土壤中的赋存状态主要有: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^[7]。不同萃取剂的萃取能力对于不同赋存状态的重金属是不同的,而且在很大程度上还决定了可萃取出重金属的量。本试验中分别选取酸、螯合剂和中性盐中的代表试剂HOAc、DTPA、EDTA、NH₄OAc-EDTA、CaCl₂、NaNO₃,进行污染土壤中重金属可萃取性的实验研究。具体实验条件的选择如表1所示。

表1 重金属萃取剂及实验条件的选择

萃取剂	实验条件
CaCl ₂ 萃取法 ^[12]	用pH=7的0.01 mol/L CaCl ₂ 做萃取液,土壤:萃取液为1:10;20℃水平震荡2h
NaNO ₃ 萃取法 ^[13]	0.1 mol/L NaNO ₃ ,土壤:萃取液为1:2;20℃水平震荡30min
HOAc 萃取法 ^[9]	0.43 mol/L HOAc 溶液,土壤:萃取液为1:40;20℃震荡16h
EDTA 萃取法 ^[14]	用pH=7的0.05 mol/L EDTA 做萃取液,土壤:萃取液为1:5;20℃水平震荡1h
DTPA 浸取法 ^[10]	用pH=7.3(用HCl调节)的0.005 M DTPA+0.1 M TEA(三乙醇胺)+0.01 M CaCl ₂ 浸取液,在土壤与浸取液比为1:2情况下,水平振荡下反应2h
NH ₄ OAc-EDTA 浸取法 ^[10]	用pH=4.65(用HOAc调节)的0.5 M NH ₄ OAc+0.02 M EDTA 浸取液,土壤:浸取液为1:5;水平振荡30min

2 结果与讨论

2.1 土壤中重金属总量

土壤中重金属总量见表2所示。

表2 土壤中重金属总量

		mg/kg			
		Cd	Pb	Zn	Cu
汪家寨	平均值	0.89	39.85	139.46	167.20
	范围值	0.4~1.4	19.1~53.6	95.9~172.5	133.7~186.7
红花岭	平均值	12.75	233.22	566.05	207.75
	范围值	7.0~20.0	99.3~571.8	369.9~876.1	173.2~227.8
木冲沟	平均值	13.02	559.45	1739.30	231.52
	范围值	4.1~19.6	93.9~834.6	536.5~3195.6	192.9~263.0
土壤背景值		22.6	74.2	0.097	26

2.2 有效态重金属的萃取率

以萃取剂萃取出来的重金属的量占土壤中该元素的百分率表示萃取剂的萃取能力,结果如表3

表3 各种萃取剂萃取出的重金属的量

萃取剂	样品编号	质量分数%			
		Zn	Cd	Cu	Pb
HOAc	汪家寨	16.9	21.5	6.5	0.6
	红花岭	25.6	40.5	0.9	7.6
	木冲沟	21.0	60.8	1.70	15.7
CaCl ₂	汪家寨	3.1	13.7	0.9	3.2
	红花岭	6.6	22.1	0.09	0.9
	木冲沟	0.1	1.6	0.01	0.0
NaNO ₃	汪家寨	3.4	25.6	1.0	1.1
	红花岭	7.3	15.0	0.08	0.3
	木冲沟	0	1.3	0.05	0
DTPA	汪家寨	2.0	11.4	1.6	4.9
	红花岭	2.4	5.7	0.5	3.9
	木冲沟	4.2	26.5	2.17	13.9
EDTA	汪家寨	3.1	19.3	5.8	10.2
	红花岭	8.3	22.0	2.8	22.4
	木冲沟	5.9	22.4	2.93	22.0
NH ₄ OAc-EDTA	汪家寨	9.2	63.8	7.7	12.8
	红花岭	7.6	18.7	2.2	16.0
	木冲沟	14.0	27.6	3.21	30.8

*质量分数=(萃取液中重金属浓度×稀释倍数/土壤中重金属总量浓度)×100%

所示。从表中数据可以看出,同一萃取剂对土壤中不同重金属的萃取效果差别很大,这反映出萃取机理的不同和重金属赋存状态的差异。对重金属Zn来说,除了红花岭的土壤样品外,萃取效率最高的是酸试剂HOAc,其次是络合剂NH₄NO₃-EDTA和EDTA,中性盐CaCl₂和NaNO₃的萃取效果最差;对于Cd来说,NH₄NO₃-EDTA和HOAc的萃取能力依然很强,中性盐的萃取能力也不弱;络和剂对重金属的作用能力强,因此萃取出来的Cu和Pb的百分含量比较高。综合考虑污染土壤中存在的各种重金属,这几种萃取剂中DTA、HOAc和EDTA为较理想的萃取剂。不管对哪一种重金属元素来说,以NH₄NO₃-EDTA的萃取效果都很不理想。

2.3 重金属萃取量与植物吸收量之间的关系

土壤中微量重金属元素的生物有效性是土壤、元素、以及植物性质的多方面体现。一种元素的生物有效性不仅和土壤的组成及性质有关,而且和元素在植物体内的迁移过程和机理有关。利用萃取剂提取出来的有效态可以评估土壤中重金属的有效性,表示元素的有效态同植物对重金属的吸收相关,而不是表示萃取剂所萃取的有效态就是植物所吸收的那一部分。表4所示为植物吸收的重金属的量与各种萃取形态之间的关系。

可以看出,植物体内的重金属元素Cd与萃取

表4 植物体内的元素含量与各萃取形态之间的相关系数 (n=10)

萃取剂	Cd	Pb	Zn	Cu
DTPA	0.682*	-0.081	0.954*	-0.411
EDTA	0.661*	-0.093	0.820*	-0.176
HOAc	0.569*	-0.044	0.705*	-0.213
NH ₄ OAc-EDTA	-0.096	-0.244	-0.168	-0.390
CaCl ₂	0.748*	0.069	0.428	-0.262
NaNO ₃	0.549	-0.049	0.427	-0.008

剂 DTPA、EDTA、HOAc、CaCl₂、NaNO₃ 萃取的土壤有效态 Cd 之间有比较好的相关性；植物体内的元素 Zn 与萃取剂 DTPA、EDTA、HOAc 萃取的土壤有效态 Zn 有比较好的相关性；但是，元素 Pb 及元素 Cu 却没能发现这样好的相关关系。

3 结论

在重金属复合污染条件下，酸类和络和剂 HOAc、NH₄NO₃-EDTA 和 EDTA 是较为理想的萃取剂；DTPA 不适合作为萃取试剂，尤其是在土壤受到严重污染得情况下；中性盐类萃取的通常是水溶态及可交换态，这部分重金属含量比较小，因此萃取结果对分析不利；同时，这些盐类萃取试剂的各类重金属含量也比较高，背景值比较大，对分析结果也有不利影响。

参考文献：

- [1] 尹君, 刘文菊, 谢建治, 等. 土壤中有效态镉、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.
- [2] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有效态 Cd、Cu、Zn、Pb 浸提剂的选择[J]. 农业环境保护, 1994, 13(6): 246-251.
- [3] SLOGAN J J, DOWDY R H, DOLAN M S, *et al.* Long-term effects of biosolids applications on heavy metal bioavailability in

- agricultural soils[J]. *J Environ Qual*, 1997, 26: 966-974.
- [4] 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.
- [5] HE Q B, SINGH B R. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils[J]. *J Soil Sci*, 1993, 44: 641-650.
- [6] 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.
- [7] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BLASSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of articulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51: 844-851.
- [8] SINGH B R, NARWAL R P. Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil: II. Metal extractability compared with plant metal uptake[J]. *J Environ Qual*, 1984, 13: 344-349.
- [9] HAQ A U, BATES T E, SOON Y K. Comparison of extractants for plant-available Zinc, Cadmium, Nickel, and Copper in contaminated soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1980, 44: 772-777.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] NOVOZAMSKY I, LEXMOND T M, HOUBA V J G. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants[J]. *Intern J Environ Anal Chem*, 1993, 51: 47-58.
- [13] GUPTA S K, 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[J]. *Intern J Environ Anal Chem*, 1993, 51, 26-47.
- [14] SOON Y K, ABOUD S. Cadmium, chromium, lead, and nickel[A]. In: CARTER M R, ed. *Soil Sampling and Methods of Analysis*[C]. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993: 101-109.

Comparing several extractants for extracting bioavailable part of heavy metals in soils

LIU Yu-rong, DANG Zhi, SHANG Ai-an, WEN Zhen

1: State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Guiyang 550002, China;

2: Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3: Department of Environmental Engineering, East China University of Technology, Shanghai 200237, China

Abstract: Heavy metals were extracted with six selected solutions and the extraction results were compared. The six solutions were: 0.01 mol/L CaCl₂ (pH=7), 0.005 mol/L DTPA+0.1 mol/L TEA+0.01 mol/L CaCl₂ (pH=7.3), 0.1 mol/L NaNO₃, 0.43 mol/L HOAc, pH=7, 0.05 mol/L EDTA (pH=7) and 0.5 mol/L NH₄OAc+0.02 mol/L EDTA (pH=4.65). It was showed that the extraction results of HOAc, EDTA and NH₄OAc-EDTA were much better than other extractants, and they were suitable to extract the bio-effective parts of heavy metals in soils.

Key words: heavy metal; bioavailability; chemical extraction solution