

# 土壤中重金属形态的化学分析综述

李非里<sup>1,2,3</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 宋照亮<sup>1,3</sup>

(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. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 土壤中重金属的赋存形态决定其在土壤中的迁移性、生物可利用性以及毒性。土壤中重金属形态的化学分析方法是依据不同浸取能力的提取剂分别提取出与土壤颗粒有着不同结合力的化学形态并测定其浓度而建立起来的。文章对土壤重金属形态分析中选用的提取试剂以及分析流程进行了综述, 比较了各种试剂和方法的优缺点。同时对形态分析的土壤样品的前处理方式进行了简要概述。

**关键词:** 土壤; 重金属; 形态; 形态分析

**中图分类号:** 131.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1002-6002(2005)04-0021-07

## A review of fractionation of heavy metals in soils

LI Fei-li<sup>1,2,3</sup>, et al (1. Institute of Geochemistry, the Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The mobility, the bioavailability and the toxicity of heavy metals in the soil depend on their specific chemical forms and on their binding state. The fractionation of definition is based on the application of various selective chemical extractions to solubilise different fractions. The reagents used in the various schemes and the methods of separation of different species from soil matrix are discussed with their advantages and disadvantages. The pretreatment method of soil required for carrying out speciation studies have also been mentioned.

**Key words:** soil; heavy metals; species; fractionation

土壤作为生物可利用重金属的一个重要蓄积库, 其所含的重金属可以通过食物链被植物、动物数十倍的富集<sup>[1]</sup>, 因此成为国际环境界不衰的研究主题。在二十世纪的七八十年代一些基于操作性定义的重金属形态提取技术所提供的分析与土壤中重金属的生物可利用性、毒性和迁移性等之间存在着良好的相关性, 这极大地推动了土壤中元素的生物地球化学循环的研究<sup>[2,3]</sup>。本文主要对土壤中重金属元素形态化学分析中的提取剂、提取方法进行综述, 对提取方法存在的缺点进行了探讨, 并就土壤样品前处理方法对元素形态分布的影响作了简单的叙述。

## 1 金属元素形态提取方法

土壤中重金属形态的提取或分离主要依赖于化学试剂对不同结合态的金属元素溶解能力, 这

些化学试剂也就称之为提取剂。在选择提取剂时, 研究者都试图模拟自然环境中的或一些人为因素引起改变的环境条件<sup>[4]</sup>。常用的提取剂有中性的电解质, 如  $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ ; 弱酸的缓冲溶液, 如醋酸或草酸; 螯合试剂, 如 EDTA、DTPA; 还原性试剂; 如  $NH_2OH \cdot HCl$ ; 氧化性试剂,  $H_2O_2$ ; 以及强酸, 如  $HCl$ 、 $HNO_3$ 、 $HClO_4$ 、 $HF$ 。电解质、弱酸以及螯合试剂主要以离子交换的方式将金属元素释放出来, 而强酸和氧化剂则以破坏土壤基质的方式释放出金属元素<sup>[5]</sup>。自二十世纪的七八十年代以来, 许多学者针对沉积物和土壤中重金属形态的提取和分离, 建立了大量的方法。根据其操作的过程, 可将其分为单一形态的单独提取法和多种形态的连续提取法。在连续提取法中以 Tessier 和 BCR 法最为权威, 下面将详细介绍这三种方法。

收稿日期: 2004-05-04; 修订日期: 2005-03-29

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KZCX3-SW-140, KZCX2-105)

作者简介: 李非里(1973-), 女, 重庆万州人, 博士研究生, 讲师。

### 1.1 单独提取法

对单一形态的单独提取法适用于当痕量金属大大超过地球背景值时的污染调查。其特点是利用某一提取剂直接溶解某一特定形态,如水溶态

或可迁移态、生物可利用态等。该法操作简便,提取时间短,便于直观地了解土壤的受污染程度,并判断其对农作物的潜在危害性。表1中列举了一些常用的单独提取方案以及操作条件<sup>[9]</sup>。

表1 一些常用的单独提取方案以及操作条件

形态	提取剂	土壤/溶液(V/V)	提取时间(h)	参考文献
迁移态	H <sub>2</sub> O	1:10	24	7, 8
	1 mol/L NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1:2.5	2	8, 9, 10
	0.1 mol/L CaCl <sub>2</sub>	1:10	2	9, 11
植物可利用态	0.05 mol/L EDTA, pH 7.0	1:10	1	3, 9, 12
	0.43 mol/L HOAc	1:40	16	9, 12
	0.005 mol/L DTPA, 0.01 mol/L CaCl <sub>2</sub> , 0.01 mol/L TEA, pH 7.3	1:2	2	9, 13
	0.05 mol/L DTPA, 0.01 mol/L CaCl <sub>2</sub> , 0.1 mol/L TEA, pH 7.3	1:10	2	7
	1.0 mol/L EDTA 1.0 mol/L NH <sub>4</sub> OAc, pH 7.0	1:10	2	14

以H<sub>2</sub>O作提取剂可测定土壤溶液中的迁移态金属元素,但是该提取剂有两个缺点:一是由于H<sub>2</sub>O本身不具备pH缓冲能力,因此提取过程中的pH无法得到控制;第二,被溶解的金属离子会产生较严重的再吸附现象<sup>[4]</sup>。

电解质溶液可以较好地释放出以静电吸引方式被吸附的金属阳离子。NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>是一种强酸弱碱盐,因此会降低提取液的pH值。CaCl<sub>2</sub>则不会改变土壤pH值,并且二价的阳离子在悬浮液中有较好的凝聚作用,Ca本身还是土壤中的主要金属元素,是比较理想的提取剂<sup>[4]</sup>。

EDTA试剂的络合能力强,可以释放那些非硅酸盐结合态的金属,并与植物中的金属元素的含量有较好的相关性,常用来表示植物可利用态<sup>[15]</sup>。

HOAc可提取态虽然与植物中金属元素的含量也有较好的相关性,但是该方法不适合用于含碳酸盐高的土壤,并且其分析结果的重现性不如EDTA好<sup>[3]</sup>。

DTPA提取法与植物吸收的金属元素也有很好相关性,用来表示植物可利用态,其络合能力较EDTA弱,提取的选择性较EDTA高,但可能会导致提取不完全。

### 1.2 Tessier 五步连续提取法

连续提取方法通过模拟不同的环境条件,比如酸性或碱性环境、氧化性或还原性环境、以及螯合剂存在的环境等,系统性地研究土壤中的金属

元素的迁移性或可释放性,能提供更全面的元素信息。该法有以下优点:(1)提取的过程类似于自然界状况下土壤遭受的天然的和人为的原因引起的电解质溶液的淋滤过程;(2)连续提取法得到的各种形态之和应该等于元素的总量,因此分析结果可以很好的自检;(3)通过连续提取的方法可以得到在不同的环境条件下土壤中重金属的迁移性,用以分别地判断其危害性、潜在危害性,并为土壤的合理使用提供科学依据<sup>[5]</sup>。

1979年由Tessier等提出的基于沉积物中重金属形态分析的五步连续提取法<sup>[2]</sup>已广泛应用于土壤样品的重金属形态分析<sup>[16]</sup>及其毒性、生物可利用性等研究<sup>[17-21]</sup>。该法将金属元素分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态以及残余态,分析过程见图1。

事实上,由于不同的土壤基质、污染状况,土壤会有不同的CEC(可交换阳离子容量)、有机质含量以及土壤的pH值等,元素的提取率也就不一样,所得到的结果难以真实地描述土壤中的实际情况。于是许多学者在Tessier的方法基础上进行了修正,衍生出许多“准Tessier”方法,其中对提取剂的讨论尤为普遍,下面分别就各形态的提取剂进行简要介绍:

(1)可交换态:MgCl<sub>2</sub>提取剂由于具有很强的离子交换能力同时又不破坏有机质和硅酸盐、金属硫化物而被Tessier采用,但是它会过量的提取,尤其对Cd元素<sup>[22]</sup>。在修正的Tessier法中常

采用醋酸/醋酸盐, 金属离子与醋酸根离子形成的化合物较其氯化物稍微稳定。同时由于该试剂具有缓冲作用, 还可减少 pH 的变化。一般二价金

属的醋酸盐较一价金属的醋酸盐的交换活性大。但是,  $\text{NH}_4^+$  离子例外, 它能破坏碳酸盐<sup>[2]</sup>。

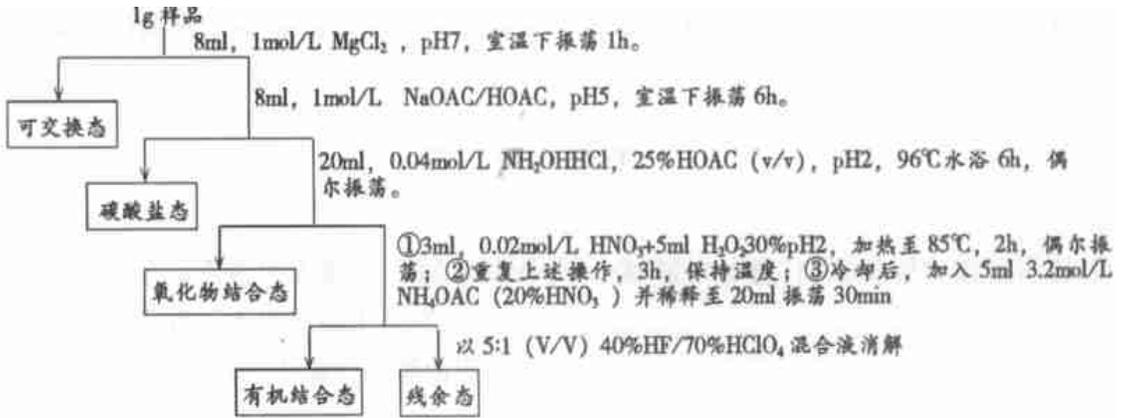


图 1: Tessier 等提出的五步连续提取法操作顺序

(2)碳酸盐态: Tessier 选用的 NaOAc/HOAc 的缓冲溶液, 不能完全溶解白云岩, 仅适用于低碳酸盐的土壤, 否则就会导致碳酸盐的溶解不完全; 但是通过降低土壤/溶液(m/v)比, 或降低醋酸盐的浓度可以得到改善。在污染的土壤中有人选用 EDTA 以便更完全地提取重金属元素, 如前所述, 由于其过强的络合能力, 甚至可以提取有机物结合态的金属元素, 而不被推荐。

(3)铁锰氧化物结合态: 该形态的提取剂要求具有适当还原能力同时又能与被释放的金属元素生成可溶性化合物的试剂, 常用的替代试剂有草酸、低亚硫酸钠等。

许多研究者根据锰氧化物的溶解不受搅拌时间和提取剂浓度的影响, 而铁氧化物却需要足够的时间和浓度, 以及较低的酸度, 分别提取锰氧化物结合态和铁氧化物结合态, 甚至还可以区分铁的不定形氧化物和晶型氧化物<sup>[23, 24]</sup>。

低亚硫酸钠是一个强还原剂, 可以将铁氧化物在 pH 7~8 下全部溶解, 常用于测定土壤中全部的铁氧化物形态。加入柠檬酸盐可以避免 FeS 沉淀。但是低亚硫酸钠中含有较多的杂质, 而且在用火焰原子吸收分光光度计分析时, 还会由于高的盐分而堵塞燃烧器, 而不被推荐<sup>[4]</sup>。

(4)有机物结合态: 在氧化性的条件下, 有机物由于被降解从而释放它所吸附的金属离子, 由于氧化作用还会将部分硫化物氧化, 因此这一部分除有机物外还含有硫化物。Tessier 采用的双氧水以及常用的其它试剂如 NaOH、次氯酸钠, 都不是很理想的提取剂。

$\text{H}_2\text{O}_2$  氧化分解有机物, 会产生氧化副产物草酸并与金属元素生成溶解性较低的盐类, 故需两次  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化。同时, 该试剂存在显著再吸附现象, 故在氧化后, 需以  $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{HNO}_3$  溶液提取<sup>[2]</sup>。

NaOH 溶液也能较好地破坏有机物, 同时还会破坏硅铝酸盐和粘土, 并产生氢氧化物沉淀<sup>[9]</sup>。

次氯酸钠在碱性条件下可以破坏有机物, 而不破坏那些不定形组分以及粘土矿物。但是它会与氧化锰的氧化物生成  $\text{MnO}_4^-$ 。它在水相中不稳定, 一次提取时间约 15~30min, 因此要完全溶解有机物需要 2~3 次反应<sup>[4]</sup>。

### 1.3 BCR 三步连续提取法

单独提取法和 Tessier 等提出的五步连续提取法被环境学家和土壤学家等广泛地用来分析土壤、水体沉积物中重金属的污染及其迁移、生物颗粒性等方面的研究并取得了大量的研究成果。但是这些利用不同的提取剂、不同的分析流程往往得到的是“操作性定义”的重金属元素形态, 因此结果很难进行相互比较, 也没有一种提取方法能被国际土壤环境学者普遍接受。为此有必要对重金属形态分析的提取流程进行协调、统一, 以利于世界范围的比较和学术研究的开展。

欧共体参比司于 1987 年提出并建立了一套三步连续提取法, 用于评估和协调元素形态分析方法, 通过了国际实验室的验证工作, 最终得到了一份正式的分析流程标准和用于质量控制的参考标准样。方法流程见表 2, 该方法随即被许多研究者所采用<sup>[25-27]</sup>。

Ure 等在 1993 年提出了四步提取的 BCR 法,

即增加了残余态金属形态的提取<sup>[12]</sup>,用以检验各步骤的提取效率<sup>[28,29]</sup>。G. Rauret 在 1999 对四步提取 BCR 再次提出了改进,在第二步提取中,以 0.5 mol/L 的  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  代替了 0.1 mol/L 的  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ,并把酸度调节到 pH 1.5。该法被称为修正的 BCR 法<sup>[30]</sup>,修正后的 BCR 方法被许多学者所采用<sup>[28,31,32]</sup>。

该方法中酸可提取态相当于 Tessier 五步提

取法中的可交换态和碳酸盐态之和。

BCR 方法在第一步的酸提取中,采用了 0.11 mol/L 的 HOAc 以及大的土壤/提取液 (m/V) 比,较之 Tessier 以及准 Tessier 法的高浓度的 HOAc 或 Ca、Mg 型提取剂,更适宜于高灵敏度的 ICP-MS 等分析仪器。因为大量 Ca、Mg 存在会抑制等离子体的离子化作用,而且提取液中金属离子含量高时还需要大量的稀释<sup>[17,33]</sup>。

表 2 修正 BCR 三步提取法分析流程<sup>[30]</sup>

步骤	提取剂	土壤/溶液 (V/V)	提取时间	形态
1	0.11 mol/L HOAc	1:40	振荡 16h	酸可提取态
2	0.50 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , pH 1.5	1:40	振荡 16h	可还原态
3	8.8 mol/L $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH2 ~ 3 85 °C 水浴	1:10	1h, 偶尔振荡	可氧化态态
	8.8 mol/L $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH2 ~ 3 85 °C 水浴	1:10	1h, 偶尔振荡	
4	1.0 mol/L $\text{NH}_4\text{Ac}$ , pH2	1:50	振荡 16h	残余态
	王水	1:10		

## 2 化学提取法分析元素形态存在的问题

### 2.1 提取剂的选择性

不管是单独提取还是连续提取法都存在一个很大的问题即提取剂缺乏选择性,以致各形态之间存在一定程度上的重叠。这一点已经被许多研究者在理论上和实验中所证实。如 Bermond 在每一步提取之后再以  $\text{BaClO}_4$  提取,也溶解出被再吸附的元素形态<sup>[34]</sup>。Kim 和 Fergusson 对 Tessier 所采用的“碳酸盐结合态”、“锰氧化物结合态”以及“有机结合态”等定义提出了质疑, J. Arunachalam 则认为根据试剂提取的部分来命名金属的形态似乎更合理,如醋酸铵可提取态或双氧水可提取态等<sup>[17]</sup>。

Tessier 认为由于不同金属元素的碳酸盐的溶度积常数差别很大,所以也不可避免地存在不完全溶解。由于受氧化剂能力的限制,对于有机结合态的提取,一些难氧化的有机质并不能被分解而释放出金属离子。而且一些溶解性好的硫化物在第一步至第三步中均有部分的溶解。

### 2.2 提取过程金属元素的再吸附

连续提取法的另一个缺点是无法避免金属离子的再次吸附现象<sup>[35]</sup>即金属离子被提取液溶解以后又被土壤颗粒吸附。其吸附的程度与金属元素的特性,土壤的性质以及土壤的有机质含量有

关<sup>[36]</sup>。

Jeffrey L. 等研究了利用在提取剂中添加螯合剂消除再吸附现象,当提取剂中含有 200 mg/L 的次氨基三乙酸 (NTA) 时可以得到更高的回收率,同时对样品中的非目标成分没有影响<sup>[37]</sup>。

J. Shiwatana 和 R. Chomchoei 设计了一套流动提取的方法,利用流动的提取液很快地将溶解的金属离子带走,避免了再吸附,加标回收中有很好的回收率。在他们的研究中还发现,在前两步提取阶段,有机质的存在会促进再吸附现象,降低提取液的流速和浓度则可以减少再吸附<sup>[38]</sup>。

Bermond 在对连续提取法中  $\text{H}^+$  的作用做了深入研究,其结果可以用来解释选择性和再吸附问题。Bermond 发现,各提取剂的  $\text{H}^+$  浓度对提取效率有很大的影响,在提取过程中存在明显的  $\text{H}^+$  的消耗以及反应终点 pH 的变化。 $\text{H}^+$  的消耗量取决于提取剂的酸度,即提取剂的酸度越大,则  $\text{H}^+$  消耗得越多,直到达到一个最大的提取剂的酸度限值。 $\text{H}^+$  的消耗可归结为以下原因:一是土壤颗粒中的可交换性阳离子由于被取代而消耗  $\text{H}^+$ ;再就是土壤中的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{FeOOH}$  的存在也会消耗  $\text{H}^+$ 。而  $\text{H}^+$  消耗的结果就是反应终点的 pH 的改变,进而影响到金属离子的提取率。Bermond 用以下的公式来解释提取剂的选择性:

$$Q_M = Q_{M, \text{reagent}} + Q_{M, \text{H}^+}$$

提高提取液 pH 值, 可明显减少  $Q_{M, H^+}$ , 提高选择性, 但金属离子的再吸附也会更加严重。由此看来, 只能在提取剂的高选择性和低再吸附性之间选择一个平衡点<sup>[34]</sup>。

### 2.3 连续提取法的时间消耗

连续提取法的再一个缺点就是比较费时, Tessier 方法需要五个昼夜, 而 BCR 方法需要 50h。

相比之下单独提取法就要省时得多。Filip 等人采用五等分的土壤样品, 采用 Tessier 法的条件, 分别进行单独提取(除第一步提取外, 其余各相邻两步的结果之差在理论上就应该是各形态的含量), 得到的结果除可氧化态部分存在较大的差异外, 其余与 Tessier 方法有良好的一致性<sup>[35]</sup>。

Maiz 等人针对金属元素的可利用性研究提出的快速连续提取法, 将土壤中的金属元素的形态分为三种: 以 0.01mol/L CaCl<sub>2</sub>、0.005mol/L 的 DTPA+0.01mol/L CaCl<sub>2</sub>+0.1mol/L TEA 混合液以及王水和 HF 混合酸提取液分别提取的流动态(可交换态的)、可流动化态(包括络合态的、吸附态的以及碳酸盐结合态的)和残余态, 并得到很好的利用<sup>[39, 40]</sup>。

利用聚四氟乙烯反应器和微波辅助消解的方法在高温高压条件下可以显著加快提取速度, 从而节省反应时间, 如 E. Campos 提出的微波连续提取方法(Microwave Sequential Extraction)在保持与传统方法结果基本一致的前提下, 对碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物结合态的提取仅用了 2h<sup>[41]</sup>。

J. Shioatana 提出的在线连续提取-火焰原子吸收法为快速、简便、高精度的土壤重金属形态分析提供一种新的思想<sup>[38]</sup>。

### 2.4 样品前处理方法的选取

样品前处理会改变元素的化学形态, 这取决于样品的处理方法和处理时间。张淑贞等人对水库沉积物进行了不同前处理(85℃下烘干、20℃下风干和冷冻干燥), 并与新鲜的沉积物样品的元素形态分析进行比较。实验结果表明, 三种方法均不能保持金属元素原始化学形态, 尤其是对可交换态和碳酸盐态的变化甚为明显。风干处理的样品, 其 Zn 离子的形态分布会有显著改变<sup>[42]</sup>。Brewad 等人的研究表明, 锰和铁的溶解性在风干处理后将急剧减小, 而烘干处理反而会使锰的溶

解性增加几倍<sup>[43]</sup>。

相比于处于还原环境中的沉积物而言, 土壤的氧化性环境会使土壤样品在前处理过程中表现得相对稳定。但是很少见到这方面的文献报道, 对于前处理是否会对土壤金属元素的形态分布产生影响, 以及哪种前处理方式是最佳的, 还有待于进一步研究。

## 3 小结

综上所述, 经典的 Tessier 的五步连续提取法和 BCR 的三步连续提取法, 及其改进的方法, 为土壤中重金属元素的生物地球化学循环和土壤污染程度等研究做出了很大的贡献。

但是, 化学形态分析中提取剂存在着不可避免的选择性差和再吸收或再分配的现象, 而且要获得高的选择性就会导致更严重的再吸附现象, 反之亦然。因此这二者之间只能通过协调寻找一个平衡点。同时由于上述原因, 对于得到的化学形态的解释就应该更加地谨慎, 对元素形态不应以存在的矿物形态去定义, 而根据其提取的试剂来定义会更贴近实际情况。

BCR 方法能较好反映土壤中重金属元素的形态分布情况, 且由于其对提取剂选择的多方面均衡考虑和土壤标准样的制备, 更加适于广泛使用, 以便国际土壤重金属形态研究的结果具有可比性, 促进该领域的研究和学术交流。同时 BCR 方法中选用低浓度以及无 Ca、Mg 元素的提取剂也更有利于高灵敏度分析仪器如 ICP-MS 的测定。

随着一些新技术不断开发, 如连续流动提取、微波辅助提取等, 以及更先进的分析手段的介入, 金属元素的化学形态分析将为复杂的土壤环境中的重金属研究及其环境危险评价提供更精确的元素信息。

### 参考文献:

- [1] A. Mireles, C. Sols, E. Andrade, et al. Heavy metal accumulation in plants and soil irrigated with wastewater from Mexico city[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2004, 219-220(6): 187-190.
- [2] A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry. 1979, 51(7): 844-851.

- [ 3 ] Constantine D. Stalikas, George A. Pilidis, Stella M. Tzouvara—Karayanni U. Use of a sequential extraction scheme with data normalisation to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water [ J ]. *The Science of the Total Environment*. 1999, 236(1—3): 7—18.
- [ 4 ] Christine Gleyzes, Sylvaine Tellier, Michel Astuc. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments; a review of sequential extraction procedures [ J ]. *Trends in Analytical Chemistry*. 2002, 21(6+7): 451—468.
- [ 5 ] Arabinda K. Das, Ruma Chakraborty, M. Luisa Cervera, et al. Metal speciation in solid matrices [ J ]. *Talanta*. 1995, 42(8): 1007—1030.
- [ 6 ] O. Schramel, U. B. Michalke, A. Kettner. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures [ J ]. *The Science of the Total Environment*. 2000, 263(1—3): 11—22.
- [ 7 ] Ana Fuentes, Mercedes Horéns, José Sáez, et al. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges [ J ]. *Chemosphere*. 2004, 54(8): 1039—1047.
- [ 8 ] Deutsches Institut fuer Normung. Schlamm und Sedimente. Gruppe S; Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. S4. DIN 38414 1984; Teil 4. 1—10.
- [ 9 ] Ph. Quevauviller. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis i. Standardization. *Trends in Analytical Chemistry* [ J ]. 1998, 17(5): 289—299.
- [ 10 ] Ph. Quevauviller. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis ii. Certified reference materials [ J ]. *Trends in Analytical Chemistry*. 1998, 17(10): 632—643.
- [ 11 ] V. J. G. Houba, Th. M. Lexmond, I. Novozamsky, et al. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment [ J ]. *Science of Total Environment*. 1996, 178(1—3): 21—28.
- [ 12 ] Ure AM, Quevauviller P, Muntau H, et al. 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. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1993, 51(1—4): 135—151.
- [ 13 ] J. Vidal, C. Pérez—Sirvent, M. J. Martínez—Sánchez, et al. Origin and behaviour of heavy metals in agricultural Calcaric Fluvisols in semiarid conditions. *Geoderma*. 2004. In Press.
- [ 14 ] S. K. Shivastava, D. K. Banerjee. Operationally determined speciation of copper and zinc in sewage sludge [ J ]. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 1998, 10(4): 137—143.
- [ 15 ] J. R. Sanders, S. P. McGrath and T. McM. Adams. Zinc, copper and nickel concentrations in soil extracts and crops grown on four soil treated metal loaded sewage sludges [ J ]. *Environ Pollut* 1987, 44(3): 193—210.
- [ 16 ] Manika Kaasalainen, Markku Yli—Halla. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils [ J ]. *Environmental Pollution*. 2003, 126(2): 225—233.
- [ 17 ] J. Arunachalam, H. Emons, B. Krasnodebska, et al. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples [ J ]. *The Science of the Total Environment*. 1996, 181(2): 147—159.
- [ 18 ] M. T. Morera, J. C. Echeverría, C. Mazkarian, et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils [ J ]. *Environmental Pollution*. 2001, 113(2): 135—144.
- [ 19 ] 黄艺, 陈有键, 陶澍. 菌根植物根际环境对污染土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 形态的影响 [ J ]. *应用生态学报*. 2000, 11(3): 431—434.
- [ 20 ] 彭刚华. 水稻土中重金属 Cd 的形态含量变化 [ J ]. *福建环境*. 2002, 9(1): 34—35.
- [ 21 ] 王亚平, 鲍征宇, 侯书恩. 尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究 [ J ]. *岩矿测试*. 2000, 19(1): 7—13.
- [ 22 ] Krishnamurti GSR, Huang PM, Vanrees KCJ, et al. Speciation of Particulate-Bound Cadmium Of Soils And Its Bioavailability [ J ]. *Analyst*. 1995, 120(3): 659—665.
- [ 23 ] 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷. 湖北省几种土壤的重金属镉、铜形态 [ J ]. *华中农业大学学报*. 2001, 20(2): 143—147.
- [ 24 ] 孙继敏, 文启忠. 黄土与古土壤中重金属的存在状态及风化成土作用对其影响 [ J ]. *土壤学报*. 1994, 31(3): 305—311.
- [ 25 ] Paola Adamo, Laurence Denaix, Fabio Terribile, et al. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (Southern Italy) [ J ]. *Geoderma*. 2003, 117(3—4): 347—366.

- [ 26] Pavel Jano, Lucie Herzogov, Janslav Rejnek, et al. Assessment of heavy metals leachability from metallo-organic sorbent-iron humate-with the aid of sequential extraction test[ J]. *Talanta*. 2004, 62 (3): 497–501.
- [ 27] Ph. Quevauviller. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: new cms for trace-element extractable contents[ J]. *Trends in Analytical Chemistry*. 2002, 21(11): 774–786
- [ 28] Petit MD, Rucandio MI. Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment samples[ J]. *Analytica Chimica Acta* 1999, 401 (1–2): 283–291.
- [ 29] Davidson CM, Hursthouse AS, Tognarelli DM, et al. Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment[ J]. *Analytica Chimica Acta*. 2004, 508 (2) : 193–199.
- [ 30] G. Rauret, J. F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1999, 1, 57–61.
- [ 31] 王美青, 章明奎. 杭州市城郊土壤重金属含量和形态的研究[ J]. *环境科学学报*, 2002, 22(5): 603–608
- [ 32] Davidson CM, Duncan AL, Littlejohn D et al. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land [ J]. *Analytica Chimica Acta*. 1998, 363 (1): 45–55.
- [ 33] Pueyo M, Lopez-Sanchez JF, Rauret G. Assessment of CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[ J]. *Analytica Chimica Acta*. 2004, 504(2): 217–226
- [ 34] Alain Bermond. Limits of sequential extraction procedures re-examined with emphasis on the role of H<sup>+</sup> ion reactivity [ J]. *Analytica Chimica Acta*. 2001, 445(1) : 79–88
- [ 35] Filip M. G. Tack, Marc G. Verloo. Single extractions versus sequential extraction for the estimation of heavy metal fractions in reduced and oxidised dredged sediments [ J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 1999, 11 (2): 43–51.
- [ 36] R. Chomchoei, J. Shiowatana, P. Pongsakul. Continuous-flow system for reduction of metal readsorption during sequential extraction of soil[ J]. *Analytica Chimica Acta*. 2002, 472(1–2): 147–159.
- [ 37] Jeffrey L. Howard, Jianing Shu. Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent (NTA) to counteract resorption[ J]. *Environmental Pollution*, 1996, 91(1): 89–96
- [ 38] I. Maiz, I. Arambarri, R. Garcia, et al. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis [ J]. *Environmental Pollution*. 2000, 110(1): 3–9
- [ 39] I. Maiz, M. V. Esnaola, E. Millin. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure[ J]. *The Science of the Total Environment*. 1997, 206(2–3): 107–115.
- [ 40] E. Campos, E. Barahona, M. Lachica, et al. A study of the analytical parameters important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn and Cu in calcareous soils[ J]. *Analytica Chimica Acta*. 1998, 369(3): 235–243.
- [ 41] J. Shiowatana, N. Tantidana, S. Nookabkaew, et al. A flow system for the determination of metal speciation in soil by sequential extraction[ J]. *Environment International*. 2001, 26(5–6): 381–387.
- [ 42] Shuzhen ZHANG, Songxue WANG, Xiaoquan SHAN. Effect of sample pretreatment upon the metal speciation in sediments by a sequential extraction procedure [ J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 2001, 13(3): 69–75.
- [ 43] N. Breward, D. Peachey. The development of a rapid scheme for the elucidation of the chemical speciation of elements in sediments [ J]. *The Science of The Total Environment* 1983, 29(1–2): 155–162