武 斌,廖晓勇,陈同斌,等. 2006.石灰性土壤中砷形态分级方法的比较及其最佳方案[J].环境科学学报,26(9):1467-1473

WuB, Liao XY, Chen TB, *et al* 2006. Comparison of five methods for fractionation of calcareous soil contaminated with arsenic [J]. Acta Scientiae Circum stantiae, 26(9): 1467 - 1473

[免审稿件]责任编辑提示:本刊欢迎广大读者针对免审稿件提出各种意见

石灰性土壤中砷形态分级方法的比较及其最佳方案

武 斌^{1,2},廖晓勇¹,陈同斌^{1,*},阎秀兰^{1,2}

中国科学院地理科学与资源研究所环境修复中心,北京 100101
 中国科学院研究生院,北京 100049
 收稿日期: 2005-02-14
 录用日期: 2005-05-17

摘要:通过对修改自 Chang和 Jackson及 Manful的 5种 SEPs方法进行对比研究,确定适合于石灰性土壤砷分级的 SEPs方法,即: Imol·L⁻¹ NH₄Cl 0. 5mol·L⁻¹ NH₄F, 0. Imol·L⁻¹ NaOH、0. 5mol·L⁻¹ H₂SO₄分别提取松散结合态、Al结合态、Fe结合态和 Ca结合态的 As,以 HNO₃ - H₂O₂消煮法测定残渣态 As含量. 同时发现,前人常采用的"可还原态 提取步骤不适合用于石灰性土壤的砷分级. 该分级方法的确立对于石灰性土壤砷污染的风险评价具有一定科学意义和实用价值.

关键词:砷; SEPs;形态分级;湖南;石灰性土壤

文章编号: 0253-2468 (2006) 09-1467-07 中图分类号: X131. 3 文献标识码: A

Comparison of five methods for fractionation of calcareous soil contaminated with arsenic

WU B in^{1,2}, L AO Xiaoyong¹, CHEN Tongb in^{1, \star}, YAN Xiu lan^{1,2}

1. Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Received 14 Feburary 2006; accepted 17 May 2006

Abstract: A rsenic (A s) fractionation is an important indicator for assessing its risk and bioavailability in soil The sequential extraction procedure (SEP) is a commonly utilized fractionation method for assessing soil As distributions Various SEP procedures are compared (modified from the original methods developed by Chang and Jackson (1957) and SEP method by Manful (1992)), and identifies the most reliable SEP for assessing specific calcareous paddy field soils contaminated by As The final strategy includes the following five extraction steps: (1) $\text{Imol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4 \text{ Cl}$, 20 /0. 5h; (2) 0. 5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4 \text{ F}$ 20 /1h; (3) 0. $\text{Imol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 20 /17h; (4) 0. $\text{5mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2 \text{ SO}_4$ 20 /1h and (5) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ digestion. These As fractions are: (1) non-specifically absorbed (2) bound to aluminum (3) bound to iron (4) bound to calcium and (5) in residual phases. Moreover, the research indicates that the "reducible phases" extracted with dithionite - citrate - bicarbonate (DCB) are not suitable for specific calcareous paddy field soils. It is conclude that the establishment of the As fractionation procedure is important and practical for assessing the risk of As-contaminated calcareous soil **Keywords:** arsenic; SEPs; fractionation; Hunan Provence; calcareous soil

1 引言 (Introduction)

土壤砷污染及其危害已引起广泛的关注.采 矿、冶炼、污灌、施肥、杀虫剂和木材防腐剂使用等 人类活动均会引起土壤砷含量的升高(廖晓勇等, 2003). 土壤中的砷可以通过食物链进入人体,最终 危害人体健康. 在美国国家环保局超级基金计划的 污染场地中,有 41%的污染场地存在砷污染问题 (USEPA, 1997). 在澳大利亚,共有超过 1.0 ×10⁴ 个 土壤砷污染场地 (Fitz *et al*, 2002). 研究表明,按

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (Na 40325003)

Supported by the National Science Foundation for Distinguished Young Scholar (No 40325003) 作者简介:武 斌 (1981—),男,博士研究生; * 通讯作者 (责任作者), Ernail: chentb@igsnrr ac cn Biography: WU Bin (1981—), male, Ph D. candidate; * Corresponding author, Ernail: chentb@igsnrr ac cn

1995年的 GDP和人均收入计算,我国砷污染区的 国家经济损失为 181元 人¹·a¹.个人经济损失为 164元 人¹·a⁻¹ (尚琪等, 2003). 因此,对我国的砷 污染问题及其健康影响必须予以高度重视.

准确评价和识别污染程度及其环境风险,是土 壤环境保护与污染土壤修复的基础和前提条件.土 壤中砷的危害不仅与其含量有关,而且与其在土壤 中的有效性和结合形态 (分级)有关 (青长乐等, 1992). 土壤中的砷元素主要以无机态存在 (王春旭 等,1993),其结合形态主要有:(1)溶解在土壤溶液 中的砷 (水溶态 As); (2)吸附在土壤粘粒和其它金 属难溶盐表面的砷 (交换态 As); (3)形成难溶性的 砷酸盐 (Fe-As Ca-As Al-As等); (4) 固定于土壤颗 粒的晶体结构或包蔽于其它金属难溶盐沉淀中的 砷 (包蔽态 As) (张国祥等, 1996). 一般而言,水溶 态 As、交换态 As等松散结合的 As有效性较高,易 被生物吸收,因而危害性较大; Fe-As 包蔽态 As不 易被生物吸收和进入水体,其危害性相对较低 (张 国祥等, 1996); Fe-As, Al-As与土壤结合紧密(傅 平,1999),对生物的毒性小于 Ca-As(常思敏等, 2005).

研究者通常采用连续提取法 (SEPs)进行土壤 砷分级以确定各结合形态砷含量,并以此为依据判 别土壤砷污染的风险 (Ma et al, 1998; Wenzel et al, 2001). 20世纪 50年代, Chang和 Jackson (1957)提出了磷分级方法.由于砷和磷的化学性质 比较接近 (Woolson et al, 1971; ONeill, 1990),有人 推荐将该方法用于砷的分级(Chlopecka et al, 1996). 目前使用的砷分级方法大部分都是根据 Chang和 Jackson的磷分级方法加以改进而成的 (Onken et al, 1997). 其余较常用的砷分级方法(连 续提取法, SEPs)还包括:根据 Manful(1992)分级方 法 (NH₄ CL NH₄ F, NaOH, DCB, H₂ SO₄) 改进的方法 (增加了 H₂O、AEM 等提取步骤) (Samuel et al,

19

58

参比土壤1)

2003),Wenzel(2001)提出的分级方法(NH₄ NO₃、 $NaAc, NH_2 OH-HC1, NH_4 EDTA, NH_4 F, KOH) 以及$ Mclaren (1998)提出的分级方法 (AEM、NaHCO₃、 NaOH、HCI)等.但上述砷形态分级方法主要是针对 酸性和中性土壤以及沉积物等建立起来的 ,所采用 的土壤类型是红壤、棕壤或者褐土等, pH 范围在 3.5 ~ 7.5 (Onken et al, 1997; McLaren et al, 1998; 魏显有等, 1999; Wenzel et al, 2001; 张广莉 等. 2002: Samuel et al. 2003).

目前,国内外对土壤砷的分级方法仍缺乏系统 的比较和研究,这些方法是否适宜于石灰性土壤的 砷分级尚不得而知.大量研究证明,石灰性土壤的 CaCO3、CEC比酸性和中性土壤高,但 Fe、A1含量要 远低于后两者 (苗金燕等, 2005). 有人发现,由于 Ca 含量存在差异的缘故,基于酸性土壤所开发出来的 磷分级方法不适用于石灰性土壤(蒋柏藩等,1989; 沈仁芳等, 1992). 由此可见, 酸性土壤的砷形态分 级方法也并不一定适用于石灰性土壤.有鉴于此, 本研究对国内外普遍采用的几种土壤砷分级方法 进行比较和分析,探讨连续提取过程中各步骤的分 级效果及结果可信度,并提出最适合于石灰性土壤 的砷分级方法.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 供试土壤

供试土壤取自湖南省郴州市砷污染土壤植物 修复基地 (廖晓勇等, 2004),为石灰性土壤发育的 水稻土 (0~20 cm),即普通简育水耕人为土 (Typ-Hap-Stagnic Anthrosols),其基本性质如表 1. 当地属 亚热带季风湿润气候,年平均气温为 19.0 ,月平 均最高气温为 32.7 (7月),月平均最低气温为 5.1 (12月),年平均累积降雨量 1696 mm (1996 年~2002年).该地因砷矿冶炼而造成严重的土壤 砷污染 (蔡保松等,2004).

粘粒

121. 6

217. 2

Table 1 Important properties of the soils studied										
土壤 样品	总砷 /(mg·kg ⁻¹)	рН	Ca / (g·kg ⁻¹)	有机碳 _ /(g·kg ⁻¹)	机械组成 / (g·kg ⁻¹)					
					粗砂粒	细砂粒	粗粉粒	细粉粒	粗粘粒	
供试土壤	98.6	8.1	38.8	18. 1	33. 3	107. 0	385.7	150. 2	217. 2	

表 1 供试土壤样品和标准参比物质土壤的基本理化性质

注:1)参比土壤为购自地球物理地球化学勘查研究所的石灰岩风化形成的土壤标准参比物质(GBW07404).

6 2

2.2 土壤样品处理、砷形态分级与测定方法

从田间采集土壤样品,于室内风干,过 1 mm 筛,用玛瑙球磨机粉碎,过 0.15 mm筛.研究中总共 进行了 5种分级提取方法的比较(表 2),以对比不 同提取时间、不同提取步骤的提取效果.每种方法 称取土样 0.8 g左右,置于 50 mL离心管中.同时用 含砷量很高的土壤标准参比物质(GBW07404)(表 1)作为对照,并设置 1个空白对照.每种方法设 3个 重复.

Table 2 Fractionation procedures of arsenic in soil								
砷的形态	方法 ²⁾	方法 ²⁾	方法 ³⁾	方法 ²⁾	方法 ²⁾			
A. 水溶态		20mL 蒸馏水,振 荡 1h		20mL 蒸馏水,振 荡 3h	20mL蒸馏水,振荡 1h			
B. 交换态	15mL 1mol・L ⁻¹ 的 NH₄Cl,振荡 30min	15mL 1mol・L ⁻¹ 的 NH ₄ Cl,振荡 30m in	25mL 1mol・L ⁻¹ 的 NH ₄ Cl,振荡 3h	15mL 1mol・L ⁻¹ 的 NH₄Cl,振荡 1h	25mL 1mol・L ⁻¹ 的 NH ₄ Cl,振荡 30m in			
C Al结合态	15mL 0. 5mol·L ^{- 1} 的 NH ₄ F,振荡 1h	15mL 0. 5mol·L ⁻¹ 的 NH ₄ F,振荡 1h	25mL 0. 5mol·L ⁻¹ 的 NH ₄ F (pH = 8 2), 振荡 15h	25mL 0. 5mol·L ⁻¹ 的 NH ₄ F(pH = 8 2), 振荡 5h	25mL 0. 5mol·L ⁻¹ 的 NH₄F (pH = & 2),振 荡 1h			
D. Fe结合态	15mL 0. 1mol·L ⁻¹ 的 NaOH,振荡 17h	15mL 0. 1mol·L ⁻¹ 的 NaOH,振荡 11h	15mL 0. 1mol·L ⁻¹ 的 NaOH,振荡 17h	15mL 0. 1mol·L ⁻¹ 的 NaOH,振荡 11h	25mL 0. 1mol·L ⁻¹ 的 NaOH,振荡 17h			
E 可还原态		DCB ¹⁾ (25mL + 2mL + 0.4g),85 下加 热 15m in	DCB ¹⁾ (25mL + 2mL +0.4g),85 下加 热 15m in	DCB ¹⁾ (15mL + 2mL +0.3g),85 下加 热 15m in	DCB ¹⁾ (25mL + 2mL + 0.4g),85 下加 热 15m in			
F Ca结合态	15mL 0. 5mol·L ⁻¹ 的 H ₂ SO ₄ ,振荡 1h	15mL 0. 25mol・L ⁻¹ 的 H ₂ SO ₄ ,振荡 1h	25mL 0. 25mol·L ⁻¹ 的 H ₂ SO ₄ ,振荡 12h	15mL 0. 25mol·L ⁻¹ 的 H ₂ SO ₄ ,振荡 4h	25mL 0. 25mol·L ⁻¹ 的 H ₂ SO ₄ ,振荡 1h			
G残渣态	同总砷的测定方法	同总砷的测定方法	同总砷的测定方法	同总砷的测定方法	同总砷的测定方法			

表 2 不同的土壤砷形态分级方法的操作过程

注:1) DCB表示:0.5 mol·L⁻¹柠檬酸钠 + 1mol·L⁻¹ NaHCO₃ + Na₂S₂O₄ · 2H₂O;2)A ~ F各步骤洗涤时以 10mL饱和 NaCl溶液洗涤 2 次;3)A ~ F各步骤洗涤时以 10mL蒸馏水洗涤 2次.

实验过程中,采用恒温水浴振荡器于 25 下进 行恒温振荡(150 r·m in⁻¹),各处理的振荡时间见表 2 固、液分离采用冷冻离心机离心 15m in (3000 r·m in⁻¹).各步骤过滤后以清洗液(NaCl溶液或蒸 馏水)清洗滤渣 2次,每次用量为 10mL.

土壤总砷、残渣态砷含量采用 EPA 3050B 方法 (1996)消煮后待测,其它各种形态砷的含量则将提 取液用定量滤纸过滤后待测.用氢化物 原子荧光光 谱仪(海光 AFS-2202)测定待测液的砷浓度(廖晓勇 等,2003).分析过程采用国家标准参比物质(GBW-07404和 GBW-07402)进行分析质量控制,测定结果 均在允许误差范围内.

3 结果 (Results)

3.1 不同分级方法测定的各形态砷浓度

3.1.1 松散结合态 As (水溶态 As和交换态 As) 如表 3及图 1所示,采用不同分级方法测定的 水溶态 As和交换态 As之和占总 As比例都很少,均 小于 1%.其中,方法 和方法 均未设水溶态 As 提取步骤.方法 的振荡时间 (3h)较方法 (0.5h) 长,其所得的交换态 As显著高于方法 .在方法 、

、中,水溶态 As无显著差异,交换态 As以方法 最高,可能与该方法的提取液/土比 (质量比)较 高有关.

水溶态 A s和交换态 A s是土壤中可溶性砷或吸 附在土壤颗粒表面的砷,其占总砷量的比例一般小 于 3% (Onken *et al*, 1997; 王援高等, 1999; 魏显有 等, 1999; Samuel *et al*, 2003). 本研究采用的 5种 提取方法中交换态 A s测定值虽然略有差异,但考虑 到其本身所占总砷比例很小(<0.5%),从整体上 来讲,可以认为在各种方法中水溶态 A s和交换态 A s提取步骤对后续各步骤所提取出的砷含量造成 的差异并不明显. 二者的植物有效性类似,在土壤 中含量较少,建议在石灰性土壤砷分级过程中将其 合并为一项,即仅用交换态 A s的提取剂提取,所得 为松散结合态 A s

26卷

表 3 土壤样品和参比标准的各结合形态砷含量

Table 3 As concentration obtained by sequential extractions in contaminated soil & reference material

	砷含量 -标准差 / (mg·kg ⁻¹)									
砷分级	方法		方法		方法		方法		方法	
	土壤样品	参比物质	土壤样品	参比物质	土壤样品	参比物质	土壤样品	参比物质	土壤样品	参比物质
水溶态	-	-	0 62 ±0 06 ^a	0.13	-	-	0.59 ±0.05 ^a	0	0 54 ±0 02 ^a	0
交换态	0.29 ±0.02 ^a	0.12	0 28 ±0 03 ^a	0	0.34 ±0.03 ^b	0	0. 29 ±0. 03 ^a	0	0 46 ±0 01°	0
Al结合态	9.47 ±1.99 ^a	2 74	9.89 ±0.56 ^a	2 99	14.98 ±0.15 ^b	9.5	8 7 ±2.08 ^a	6.19	7. 21 ±2. 47 ^a	3. 26
Fe结合态	17.56 ±0.08 ^a	7.06	14. 9 ±1. 40 ^{ab}	6 17	12 95 ±1.78 ^b	6 88	13.99 ±2.07 ^b	5.75	9. 79 ±1. 30°	5. 58
可还原态	-	-	1. 81 ±1. 12 ^a	0 32	13 61 ±1.65 ^b	1. 49	13. 31 ±1. 20 ^b	2 19	3 18 ±2 19 ^a	1. 57
Ca结合态	26 28 ±1. 50 ^a	2 02	27. 21 ±0. 90 ^a	2 36	14.09 ±0.22°	3. 93	14.57 ±0.66°	3. 56	20. 93 ±0. 18 ^b	5. 2
残渣态	29. 79 ±1. 26 ^a	36.0	13.32 ±0.12 ^b	37. 0	9.41 ±0.69 ^b	25. 9	14. 13 ±1. 43 ^b	32.4	24.41 ±7.14 ^a	30.9
合计	83. 39	47.93	68 03	49.01	65. 39	47.69	65. 58	50.08	66 51	46.48

注:采用 SPSS软件中的多重比较最小显著差数法进行比较,取 =0.05相同字符数据间无显著差异,字符不同数据间有显著差异.



图 1 不同分级方法中各结合形态砷含量的相对比例(A:供 试土壤,B:土壤参比样品)

3. 1. 2 结合态 As(Al-As Fe-As可还原态 As和 Ca-As) 除方法 的 Al-As较高外,其余 4种方法 的 Al-As含量无显著差异.这可能是由于方法 提 取时间过长 (15h)所引起的.土壤样品和标准物质 的 Fe-As以方法 最高,方法 、 和 差异不显 著,方法 最低.用不同方法所测得的土壤样品的 Fe-As的最高值 (方法)与最低值 (方法)之差 为 7. $8mg \cdot kg^{-1}$,参比物质 Fe-As的最高值 (方法) 与最低值 (方法)之差为 1.5 mg·kg⁻¹ (表 3).

除方法 外,其余 4种方法都有提取可还原态 As的步骤(表 2).不同方法的提取量差异较大:方 法 所得土壤样品和标准物质的可还原态 As最低, 方法 和 所得的可还原态 As是方法 的数倍 (图 1).方法 和 提取土壤样品的可还原态 As占 总 As的 2%左右,方法 和 所得的可还原态 As 所占比例约为 14%.根据之前步骤的提取时间来 看,后 2种方法提取量所占比例之所以较高,主要是 由于其前面步骤提取时间长的缘故.

方法 和 提取的 Ca-As相对较高,方法 和 方法 提取的 Ca-A s约为方法 和 提取的一半. 本研究中,Al-As,Fe-As,可还原态 As和 Ca-As 4种 结合态 As共占总砷的 60% 以上. 这与 Samuel (2003)、Onken(1997)等的结果基本一致.其中供试 土壤中 Ca-As所占总砷比例最大,为 14% ~ 28%, 其次是 Al-As(占总砷比例的 10% ~15%)和 Fe-As (占总砷比例的 10%~17%) (表 3). 在酸性和中性 土壤中(Onken et al, 1997; 魏显有等, 1999; Samuel et al, 2003),以 Fe-As和 Al-As为主,占总 砷的 50%左右, Ca-As占总砷的 10% ~ 20%. 综合 前人研究和本文研究结果可以发现 ,石灰性土壤中 砷以 Ca-As最高,其次是 Fe-As和 Al-As;但酸性土 壤中以 Al-As最高,其次是 Fe-As,而 Ca-As比前两 者都要低.

值得指出的是,各方法的可还原态 As和 Ca-As 之和非常接近,变化幅度为 24~28 mg·kg⁻¹ (表 3). 这说明,方法 、中 Ca-As低很可能是因为前一个 提取步骤的作用,即可还原态 As提取步骤将部分

Fig 1 Arsenic distribution in the soil sample (%) (A) and reference material (B) using different SEPs

Ca-As"提前 提取出来.可还原态 As是指以浸提剂 (DCB)形成的化学还原环境提取出与铁锰氧化物 结合的 As(Jacobs *et al*, 1970).其实,在该步骤提取 之前的 Fe-As提取步骤中就已涉及到铁的结合形 态.为准确反映土壤 Ca-As, Fe-As,同时考虑到常用 分级方法的烦琐过程,应适当简化分级步骤、增强 针对性以提高研究精度.因此,建议在进行石灰性 土壤分级方法之中剔除还原态 As的提取步骤.

3.1.3 残渣态 As 残渣态是与土壤结合非常紧密 的形态.结合表 3和图 1,本研究中残渣态 As所占 比重均小于 30%,其中方法 和 的残渣态较其余 3种方法略高,而方法 的残渣态最少(占总砷的比 例 <10%).这可能是由于方法 的前面步骤中提 取时间较长(47h),导致部分残渣态 As被浸提剂提 前提取出所致. 王援高等(1999)的研究表明,土壤 中 As大部分以残渣态 As存在,占总砷的 71.5% ~ 84.6%.而在魏显有(1999)、Samuel(2003)、Onken (1997)等研究中均显示,土壤中残渣态 As仅占总 砷的 6% ~18%.这与本研究的结果类似. 3.2 不同分级方法的回收率

由图 2可知,土壤标准参比物质经过 SEPs后的 回收率在 80.1% ~ 86.3%之间.用不同方法对供试 土壤进行提取时,其砷回收率有一定的差异,其中 以方法 的砷回收率最高(84.5%),并显著高于其 它几种方法(66.3% ~ 69.0%).本试验中监测了部 分方法(方法、、)提取某种形态 As之后的清 洗(饱和 NaCl溶液或蒸馏水)过程中 As的损失(数 据略),清洗过程中砷损失量占总砷量的 2.5% ~ 14%.这在一定程度上揭示了砷回收率低的原因.方 法 提取过程中的清洗液砷量达到总砷的 14.0%, 对各个结合形态砷提取过程中,又以提取可还原态 As之后的清洗液 As含量最高,占总砷比例的



图 2 不同土壤砷形态分级方法的回收率

Fig 2 Arsenic recovery using different procedures of extraction

2.69%.方法 的 Ca-As, Fe-As提取时间均为 5种 方法中最长,但是提取出的 As却最少.清洗液中如 此高的砷含量与其操作时间普遍较长有关,在实际 操作中提取时间应该适当.

对比前人的数据, Samuel (2003)等采用 GBW 07311、GBW 07411作为对照,其提取回收率为 85%、88%,而 Onken (1997)采用来自南卡罗莱纳州 的土样,提取回收率为 70.6% ~118.8%, Mclaren (1998)对澳大利亚土壤样品的提取回收率为 60% ~114%.

本文采用的 5种方法对标准物质 GBW 07404的 提取回收率在 80.1% ~86.4%之间,与前人结果相 符,且方法间的差异并不明显.但对于供试的石灰 性土壤样品,除方法 之外,其它各种方法提取砷 的回收率都低于标准物质的回收率,5种方法之间 差异明显.各方法间回收率变化对于供试土壤和标 准物质存在差异,可能与供试土壤为石灰性农田土 壤而标准物质为石灰岩发育的土壤,二者的基本理 化性质如 Ca含量、有机质含量等(表 1)不尽相同有 关;其次,标准物质的粒径比供试土壤小,这可能也 会使得二者回收率差异较大.

方法 没有采用"可还原态 这一提取步骤,而 其它方法均采用了此步骤.从各方法回收率差异的 比较来看,"可还原态 提取步骤是导致供试土壤的 提取回收率下降的重要原因.因此,从回收率的结 果来看,该步骤也不适宜用于石灰性土壤.

通过各种方法不同形态砷浓度之间以及与前 人结果的比较,结合整个提取过程的回收率进行分 析,合适的土壤As分级方法应该首先保证回收率达 到一定程度(例如 80%以上).其次,操作步骤中应 尽量避免造成后续形态的损失.结合表2表3和图 2来看,5种方法的回收率只有方法的高于80%, 与本实验中标准物质的回收率相当,而其它4种方 法均在66%~69%之间,远小于标准物质的回收 率,同时也与大部分前人的结果相差较大.前面的 分析表明,方法、、、中采用的可还原态提 取步骤会造成后续形态损失.

因此,从 5种备选方法中推荐回收率较高且避 免后续形态损失的方法 作为石灰性土壤的砷形 态分级方法.推荐的提取步骤和操作过程如图 3 所示.



Fig 3 Sequential extraction scheme recommended for calcareous soil

4 结论 (Conclusions)

1)研究表明,石灰性砷污染土壤的砷形态分级 应采用下述方法: $lmol \cdot L^{-1}$ NH₄ CL 0. $5mol \cdot L^{-1}$ NH₄ F, 0. $lmol \cdot L^{-1}$ NaOH、0. $5mol \cdot L^{-1}$ H₂ SO₄分别提 取松散结合态、A1结合态、Fe结合态和 Ca结合态 的 As,以硝酸 双氧水消煮法测定残渣态 As含量, 同时每 2个形态提取过程间以饱和 NaC1溶液洗涤 2次. 该方法具有耗时短和回收率高等优点.

2) "可还原态 As 提取步骤是导致石灰性土壤 的提取回收率下降的重要原因,该提取步骤对石灰 性土壤并不适用.弃用该步骤既可简化分级方法的 操作步骤,又能够保证较高的回收率.

References:

- Cai B S, Chen T B, Liao X Y, et al 2004. Arsenic concentrations in soils and vegetables and their risk assessments in highly contaminated area in Hu'han Province [J]. Acta Ecologica Sinica, 24 (4): 711— 717 (in Chinese)
- Chang S C, Jackson M L. 1957. Fractionation of soil phosphorus [J]. Soil Science, 84: 133—144

Chang SM, Ma XM, Jiang YY, et al 2005. Research progress on

arsenic contamination in soils and arsenic toxicity in crop [J]. Journal of Henan Agricultural University, 39 (2): 161-166 (in Chinese)

- Chlopecka A, Adriano D C. 1996. Mimicked in situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc [J]. Environmental Science & Technology, 30: 3294–3303
- Fitz W J, Wenzel W W. 2002 Arsenic transformations in the soilrhizosphere plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation [J]. Journal of Biotechnology, 99(3): 259-278
- Fu P. 1999. Approach on effect of arsenic geochemical block [J]. Chongqing Environmental Science, 21 (6): 48–49 (in Chinese)
- Jacobs L W, Syers J K, Keeney D R. 1970. Arsenic sorption by soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 34: 750-754
- Jiang B F, Gu Y C 1989. A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils [J]. Scientia Agricultura Sinica, 22 (3): 58-66 (in Chinese)
- Liao X Y, Chen T B, Xiao X Y, et al 2003. Spatial distributions of arsenic in contaminated paddy soil [J]. Geographical Research, 22 (5): 635-643 (in Chinese)
- Liao X Y, Chen T B, Xie H, et al 2004. Effect of application of P fertilizer on efficiency of As removal from As contaminated soil using phytoremediation : Field study [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 24 (3): 455–462 (in Chinese)
- Ma Y B, Uren N C. 1998. Transformations of heavy metals added to soil
 application of a new sequential extraction procedure [J].
 Geoderma, 84: 157-168
- Manful G A. 1992. Occurrence and ecochemical behaviour of arsenic in a goldsmelter impacted area in Ghana [D]. Gent Universiteit Gent, 39—42
- McLaren R G, Naidu R, Smith J, et al 1998. Fractionation and distribution of arsenic in soils contaminated by cattle dip [J]. Journal of Environmental Quality, 27 (2): 348–354
- Miao J Y, He F, Wei S Q, et al 2005. Forms and bioavailabilities of exogenous arsenic in purple soils [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 16 (5): 899–902 (in Chinese)
- ONeill P. 1990. Heavy metals in soils [M]. New York: John Wiley and Sons, 90—92
- Onken B M, Adriano D C 1997. Arsenic availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions [J]. Soil Science Society of America Journal, 61: 746-752
- Qing C L, Meng S S, Pu F Y, et al 1992 Discussion on critical index of heavy metal toxicity in soil [J]. Agro-environmental Protection, 11 (2): 51-56 (in Chinese)
- Samuel V H, Rudy S, Carlo V, et al 2003. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples [J]. Environmental Pollution, 122: 323–342
- Shang Q, Ren X Q, Li J R. 2003. Estimation of economic loss of pollution - attributable health impact in an arsenic contantinative area [J]. Journal of Environmental Health, 20 (2): 72–74 (in Chinese)
- Shen R F, Jiang B F. 1992. Distribution and availability of various forms

1472

of inorganic-P in calcareous soils [J]. Acta Pedologica Sinica, 29 (1): 80-86 (in Chinese)

- US EPA. 1996. Test methods SW 846: Acid digestion of sediments, sludges, and soils [OL]. December, http://www.epa.gov/ epaoswer/hazwaste/est/pdfs/3050h pdf
- US EPA. 1997. Recent development for in situ treatment of metal contaminated soils [R]. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1—12
- Wang C X, Li S Z, Xu R Y. 1993. From s of arsenic in environment [J]. Environmental Science, 14 (4): 53-57 (in Chinese)
- Wang Y G, Lu J J, Pan H H. 1999. Forms of arsenic in tea garden soils [J] Journal of Zhejiang Agricultural University, 25 (1): 10— 12 (in Chinese)
- Wei X Y, Wang X M, Liu Y H, et al 1999. The study of the adsorptive behaviour of arsenic in soil and its form distribution [J]. Journal of Agricultural University of Hebei, 22 (3): 28–30 (in Chinese)
- Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure [J]. Analytical Chemical Acta, 436: 309-323
- Woolson E A, Axley J H, Keamey P C 1971. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils: I Contaminated field - soils [J]. Soil Science Society of America Proceedings, 35: 938–943
- Zhang G L, Song G Y, Zhao H X 2002 Effect of phosphorus on distribution of inorganic arsenic fractions in thizosphere and growth of rice [J]. Acta Pedologica Sinica, 39 (1): 23-27 (in Chinese)
- Zhang G X, Yang J R, Hua L. 1996. Ecological effect of arsenic in soils [J]. Soils, 2: 64—68 (in Chinese)

中文参考文献:

蔡保松,陈同斌,廖晓勇,等. 2004. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食

用安全性的影响 [J]. 生态学报, 24 (4): 711-717

- 常思敏,马新明,蒋媛媛,等. 2005. 土壤砷污染及其对作物的毒害 研究进展 [J]. 河南农业大学学报,39 (2):161—166
- 傅 平. 1999. 砷的地球化学屏障作用初探 [J]. 重庆环境科学, 21(6): 48—49
- 蒋柏藩, 顾益初. 1989. 石灰性土壤无机磷分级体系的研究 [J]. 中 国农业科学, 22(3): 58—66
- 廖晓勇,陈同斌,肖细元,等. 2003. 污染水稻田中土壤含砷量的空 间变异特征 [J]. 地理研究, 22(5): 635—643
- 廖晓勇,陈同斌,谢 华,等. 2004. 磷肥对砷污染土壤的植物修复 效率的影响:田间实例研究 [J]. 环境科学学报,24 (3):455— 462
- 苗金燕,何 峰,魏世强,等. 2005. 紫色土外源砷的形态分配与化 学、生物有效性 [J]. 应用生态学报,16 (5): 899—902
- 青长乐,牟树森,蒲富永,等. 1992 论土壤重金属毒性临界值 [J]. 农业环境保护,11 (2):51—56
- 尚 琪,任修勤,李晋蓉. 2003. 环境砷污染区人群健康危害经济
 损失分析 [J]. 环境与健康杂志, 20 (2): 72—74
- 沈仁芳, 蒋柏藩. 1992 石灰性土壤无机磷的形态分布及其有效性 [J]. 土壤学报, 29 (1): 80—86
- 王春旭, 李生志, 许荣玉. 1993. 环境中砷的存在形态研究 [J]. 环境科学, 14(4): 53—57
- 王援高,陆景冈,潘洪明. 1999. 茶园土壤砷的形态研究 [J]. 浙江 农业大学学报,25 (1):10—12
- 魏显有,王秀敏,刘云惠,等. 1999. 土壤中砷的吸附行为及其形态 分布研究 [J]. 河北农业大学学报,22 (3): 28—30
- 张广莉,宋光煜,赵红霞. 2002 磷影响下根际无机砷的形态分布 及其对水稻生长的影响 [J]. 土壤学报,39(1):23-27
- 张国祥,杨居荣,华 珞. 1996. 土壤环境中的砷及其生态效应 [J]. 土壤, 2: 64—68