刘冠男,陈 明,李悟庆,等. 土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2629-2638. LIU Guan-nan, CHEN Ming, LI Wu-qing, et al. A critical review on the speciation and development of sequential extraction procedures for arsenic in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(12): 2629-2638.

# 土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展

## 刘冠男1,陈 明1\*,李悟庆2, 巩文雯3\*

(1.中国地质科学院矿产资源研究所,自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室,北京 100037;2.湖南省地调院测试中心,长 沙 410116;3.北京农业质量标准与检测技术研究中心,北京 100097)

摘 要:连续提取法(Sequential extraction procedure, SEP)是研究土壤中重金属等元素赋存状态的重要手段,对土壤环境风险的评估具有重要意义。砷在土壤中的迁移转化规律与其他重金属明显不同,因此针对不同形态土壤重金属的连续提取法并不完全适用于土壤中不同形态砷的提取。本文综述了土壤砷的化学提取形态、土壤砷形态连续提取方法中的提取剂、土壤砷形态连续提取方法及发展过程,并分析和总结了Wenzel法、Shiowatana法、Keon法和Drahota法等多种常用提取方法的优缺点,最后对土壤中

关键词:砷;形态;连续提取;土壤;Wenzel法

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)12-2629-10 doi:10.11654/jaes.2018-0544

## A critical review on the speciation and development of sequential extraction procedures for arsenic in soils

LIU Guan-nan<sup>1</sup>, CHEN Ming<sup>1\*</sup>, LI Wu-qing<sup>2</sup>, GONG Wen-wen<sup>3\*</sup>

(1. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China; 2. Test Center, Hunan Institute of Geological Survey, Changsha 410116, China; 3. Beijing Research Center for Agriculture Standards and Testing, Beijing 100097, China)

Abstract: Sequential extraction procedure (SEP) is as an important method for the study of the speciation of trace elements in soils. It is of great significance in the assessment of environmental risk. The migration and transformation behaviors of arsenic in soils are significantly different from those of other heavy metals. Therefore, the SEPs for most heavy metals are not suitable for quantifying arsenic speciation in soils, and a specific SEP for arsenic in soils is required. This paper critically reviewed the geochemical fractions of arsenic in soils as well as the extractants, procedure, and development of SEPs for arsenic in soils. The advantages and disadvantages of some prevalent SEPs, such as the Wenzel method, Shiowatana method, Keon method, and Drahota method, were proposed to provide a reference for the extraction of arsenic speciation in soils. Finally, an overview of the combination of various instrumental analytical techniques and SEPs for arsenic speciation in soils was provided.

Keywords: arsenic; speciation; sequential extraction procedure; soil; Wenzel method

砷(As)位于元素周期表的VA族第四周期,性质 介于典型金属和典型非金属之间,归为类金属;在环 境污染中也常将其归为重金属。砷可对消化系统、神 经系统和血液系统等产生危害,易被人体消化道吸收 进入血液,造成皮肤坏死等皮肤病,也可使染色体畸 变、染色体互换错位,进而导致癌症<sup>111</sup>。除了一些富 砷的地区外,土壤中砷背景含量一般不会超过15 mg· kg<sup>-1</sup>。污染土壤中的砷主要来源于人为活动,如:矿山

收稿日期:2018-04-25 录用日期:2018-07-09

作者简介:刘冠男(1984—),男,河北保定人,助理研究员,主要从事土壤重金属等元素环境行为研究。E-mail:liu.guannan@126.com

<sup>\*</sup>通信作者:陈 明 E-mail:58598025@qq.com;巩文雯 E-mail:gongww@brcast.org.cn

基金项目:中国地质科学院基本科研业务费项目(YYWF201610, JYYWF20181502)

Project supported : The Fundamental Research Funds for the Chinese Academy of Geological Sciences (YYWF201610, JYYWF20181502)

开采<sup>[2]</sup>、有色金属冶炼<sup>[3]</sup>、化石燃料的燃烧<sup>[4]</sup>和含砷农 药的使用<sup>[5]</sup>等。土壤中过量的砷一方面可以被农作 物吸收,通过食物链进入人体;另一方面,可以在一定 条件下向深层土壤迁移,污染地下水,进而对人体健 康产生威胁。国内外均有土壤砷污染的相关报道,由 此导致的砷中毒事件屡见不鲜<sup>[6-8]</sup>。2014年环境保护 部和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公 报》表明我国土壤砷污染点位超标率为2.7%;在国家 土壤质量标准规定的八种重金属中仅次于镉和镍,排 在第三位。可见我国土壤砷污染状况不容乐观。土 壤砷所产生的环境风险与其存在形态密切相关<sup>[9-10]</sup>, 土壤砷的总量不足以评估其所产生的环境风险评估具 有重要的意义。

连续提取法(SEP)是根据重金属等元素与土壤 组分的结合方式及所形成化合物的化学性质将土壤 中的重金属等元素划分为不同形态的样品前处理方 法。连续提取法被广泛用于土壤重金属的形态分级, 是研究土壤重金属毒性、迁移能力等环境行为的重要 手段。Tessier法和BCR法是土壤重金属形态分级提 取中最常用的方法,并得到了大多数科研工作者的认 可<sup>[9,11-14]</sup>。砷的性质与大多数重金属不同,其在土壤 中多以含氧阴离子形式存在,因此针对土壤中不同形 态重金属的连续提取方法并不完全适用于土壤砷的 提取<sup>[15]</sup>。尽管当前有一些针对土壤中不同形态砷的 连续提取方法,但提取方法并未统一,这给土壤中砷 毒性和迁移能力相关研究间的对比造成了一定的困 扰。本文综述了土壤中砷的形态及其连续提取方法, 为今后土壤砷形态的分级提取提供一定参考。

### 1 土壤中的砷

自然环境中砷是很多矿物的重要组成部分,比如 雄 黄 (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)、雌 黄 (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)、毒 砂 (FeAsS)、砷 华 (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、臭葱石(FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)等<sup>[16]</sup>。这些含砷矿物 在人为活动中会发生一系列的氧化还原反应,最终导 致砷以次生矿物等形式进入土壤。自然条件下土壤 中砷为-III、O、+III和+V价,并以各种含砷化合物的 形式存在。无机砷为土壤中砷的主要存在形态,其 中,无机砷又以As(V)为主,只有在氧化还原电位 较低的地下环境中As(III)才会大量存在<sup>[17]</sup>;As(0)和 As(-III)在自然环境中一般存在较少。在土壤微生 物的作用下,土壤中的无机砷可以转化成有机砷,比 如:一甲基砷[MMA(V)]、二甲基亚砷[DMA(V)]、三

#### 农业环境科学学报 第37卷第12期

甲基亚砷[TMA(Ⅲ)]及三甲基次胂酸(TMAO)等甲基 砷化合物<sup>[18]</sup>。一般来说无机砷的毒性较有机砷高,且 砷(Ⅲ)的毒性较砷(V)高60倍<sup>[19-20]</sup>;也有研究表 明,在有机砷代谢过程中产生的中间体一甲基砷 [MMA(Ⅲ)]、二甲基亚砷[DMA(Ⅲ)]可以破坏生物 DNA,也表现出极高的毒性<sup>[21]</sup>。

土壤中亚砷酸的解离常数较高,因此H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>[As (OH)<sub>3</sub>]和H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>为土壤中As(Ⅲ)的主要存在形态<sup>[22-23]</sup>:

$H_3AsO_3 = H_2AsO_3 + H^+$	p <i>K</i> a1=9.2	(1)
$H_2AsO_3^-=HAsO_3^2+H^+$	р <i>К</i> а2=12.7	(2)
$HAsO_{3}^{2-}=AsO_{3}^{3-}+H^{+}$	р <i>К</i> а3=13.4	(3)
		/

而砷酸的酸性较亚砷酸强,土壤中As(V)主要以 H<sub>2</sub>AsO<sup>4</sup>和HAsO<sup>2</sup>分主。

$H_3AsO_4=H_2AsO_4^-+H^+$	pKa1=2.3	(4)
---------------------------	----------	-----

$H_2AsO_4^-=HAsO_4^2+H^+$	pKa2=6.8	(5)
---------------------------	----------	-----

 $HAsO_{4}^{2-}=AsO_{4}^{3-}+H^{+}$  pKa3=11.6 (6)

土壤中砷的形态还与pH值和Eh/pe值有关。通 过热力学数据及离子浓度,模拟砷在简单环境下的不 同形态,可知在氧化条件下,As(V)为主要的存在形 态;在中等氧化还原条件下,砷在较宽的pH值范围内 均以不带电荷的As(OH)<sub>3</sub>存在(图1)。而在真实的土 壤环境中,由于铁、铝、钙和镁等元素的存在,砷多与 土壤中的这些元素生成难溶的含砷化合物、无定型铁 铝等沉淀<sup>[10]</sup>。当土壤中Eh值较低,且硫和砷含量较 高时,还可能生成稳定的硫砷化合物,比如毒砂(Arsenopyrite)、雌黄(Orpiment)、雄黄(Realgar)等<sup>[17]</sup>。

 $\begin{aligned} & Fe^{3+} + AsO_4^{3-} = FeAsO_4 \quad Ksp = 5.7 \times 10^{-21} \\ & Al^{3+} + AsO_4^{3-} = AlAsO_4 \quad Ksp = 1.6 \times 10^{-16} \\ & 3Ca^{2+} + 2AsO_4^{3-} = Ca_3(AsO_4)_2 \quad Ksp = 6.8 \times 10^{-19} \end{aligned} \tag{8}$ 

 $3Mg^{2+} + 2AsO_4^{3-} = Mg_3(AsO_4)_2$  Ksp= $2.1 \times 10^{-2}$  (10)

## 2 基于化学提取定义的土壤砷形态

## 2.1 化学连续提取法及砷的形态

土壤中的砷主要与铁/锰/铝氧化物、有机质、硅 铝酸盐等不同土壤组分结合,以不同的化合物或矿物 存在;其生物可利用性、迁移能力等受到氧化/还原、 沉淀/溶解、吸附/解吸及甲基化等过程控制<sup>[22,24]</sup>。直 接区分土壤中化合物的类型相当困难,通常用基于化 学提取定义的土壤砷形态来研究土壤中砷的毒性和 迁移能力;此处定义的土壤砷形态为操作定义(Operational definition)上的形态<sup>[10]</sup>。

化学连续提取法是研究土壤中微量元素形态的





Figure 1 pe-pH diagram for the As-O-H system

重要手段。当前针对不同形态土壤重金属的连续提 取方法较多,也相对成熟。常用的土壤重金属连续提 取方法有 Tessier 法[25]和 BCR 法[11],并得到了广泛认 可。这些提取方法一般将土壤中的重金属分为离子 交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态和 残渣态。但是砷为类金属,在土壤中多以砷酸根  $(AsO_4^{3-})$ 和亚砷酸根 $(AsO_3^{3-})$ 等含氧阴离子形式存在, 表现出不同的环境行为。研究表明pH值对土壤吸附 砷和其他重金属的影响不同。在碱性条件下,大部分 矿物吸附砷的能力很弱,而吸附其他重金属的能力很 强<sup>[26]</sup>。另外,土壤吸附砷酸根(AsO<sup>3-</sup>)和亚砷酸根 (AsO<sup>3-</sup>)的能力也不同<sup>[27-28]</sup>。由于砷与磷同为VA族, 在自然环境中均以带电含氧负离子形态存在,因此大 多数土壤中不同形态砷的连续提取法均参考了土壤 磷的连续提取法[29-31]。也有部分研究用改进的土壤 重金属的连续提取法对土壤中的砷的形态进行分级 提取[9,32-33]。

根据当前土壤砷的连续提取法,一般将土壤中的 砷分为:水溶态砷、弱吸附态砷(可交换态砷/非专性 吸附态砷)、强吸附态砷(专性吸附态砷)、无定型铁铝 氧化物结合态砷、晶质铁铝氧化物结合态砷、钙结合 态砷和难以提取的残渣态砷等多种形态<sup>[29,34-35]</sup>。还有 提取方法将铁结合态砷、铝结合态砷、硅酸盐结合态 砷、砷氧化物中的砷、黄铁矿结合态砷和无定型As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 中的砷进行了分级提取<sup>[36-38]</sup>。

水溶态砷(Water soluble As)主要以AsO<sup>3</sup><sub>4</sub>和AsO<sup>3</sup><sub>5</sub> 形态存在,一般存在于土壤溶液中。弱吸附态砷也被 称为非专性吸附态砷(Non-specifically adsorbed As), 主要为吸附在土壤颗粒表面的砷,其可通过离子交换进入土壤溶液中。这两部分砷在土壤中所占比例一般较小(<3%),但生物可利用性和迁移能力较强<sup>[39]</sup>。研究表明污染土壤中水溶态砷与弱吸附态砷的含量与植物中砷的含量呈现很好的相关性,大部分水溶态和弱吸附态砷可以被植物吸收<sup>[9]</sup>。

土壤中强吸附态砷又称专性吸附态砷(Specifically adsorbed As),主要吸附在土壤颗粒中的铁锰氧 化物表面,形成内层吸附,且不能通过离子交换而发 生解吸<sup>[40]</sup>。通过近边X射线吸收光谱(XANES)和扩 展X射线吸收光谱(EXAFS)研究发现土壤中的该部 分砷与土壤中铁/锰/铝的氧化物和氢氧化物形成内 层单核或双核的单齿或双齿的络合物,被强烈吸 附<sup>[41]</sup>。强吸附态砷的生物可利用性和迁移能力较水 溶态砷和弱吸附态砷弱。

铁铝氧化物结合态砷是土壤中砷存在的重要形态。由于其可以被NH<sub>2</sub>OH·HCl等还原剂提取,在土壤重金属形态提取中也被称为可还原态<sup>[25,42]</sup>。铁铝氧化物结合态砷又可根据铁铝氧化物的存在形态分为无定型铁铝氧化物结合态砷和晶质铁铝氧化物结合态砷。因为铁铝氧化物能够强烈吸附砷<sup>[27,41]</sup>,所以铁铝氧化物结合态砷在很多土壤中含量较高,可占到土壤中砷总量的50%~60%<sup>[37]</sup>。但当土壤的氧化还原条件改变时,土壤中的Fe(Ⅲ)可被还原为Fe(Ⅱ),发生溶解,与之结合的砷也会随之进入土壤溶液,因此该部分砷也具有一定的生物可利用性和迁移能力<sup>[43]</sup>。该部分砷还可分为铁结合态砷和铝结合态砷。铁结合态砷较铝结合态砷更加稳定,且一般土壤中铁结合态砷较铝结合态砷含量高。

钙结合态砷只有在碱性且氧化还原电位较高的 土壤中才能稳定存在,且钙结合态砷稳定性较铁结合 态砷和铝结合态砷差<sup>[10,36]</sup>。因此,对于 pH 值较高的 石灰性土壤,钙结合态砷可能是砷的重要组成形态。 武斌等<sup>[39]</sup>针对石灰性土壤的特点,对钙结合态砷进行 了提取,结果表明该部分砷在石灰性土壤中占比较高 (14%~28%)。但是 Wenzel 等<sup>[29]</sup>在优化土壤砷提取方 法的研究中,用1 mol·L<sup>-1</sup>的 NaAc-HAc 缓冲溶液对多 种不同钙含量和 pH 值的土壤/沉积物中的钙结合态 砷进行了提取,发现土壤样品中钙结合态砷含量均较 低;其结果与 Javed 等<sup>[37]</sup>的研究结果相同。不同研究 中钙结合态砷含量的差异可能与所用提取剂和提取 条件不同有关。

此外,还有部分提取方法将土壤中的砷分为硅酸

盐结合态砷、黄铁矿结合态砷和无定型As<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>137-381</sup>。硅 铝酸盐矿物结合态砷、砷氧化物态砷和无定型As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 中的砷含量一般较低,且其生物可利用性及迁移能力 弱,大多数提取方法将它们划分到残渣态,不再进一 步提取<sup>1381</sup>。

#### 2.2 土壤砷形态连续提取法中的提取剂

不同化学试剂对土壤中砷的提取能力不同。连 续提取法中需要先选用化学性质温和的试剂提取活 性较高的砷,随后提取剂的提取能力逐步提高,最终 达到区分不同形态砷的目的。因此根据土壤中不同 形态砷的化学性质,选择合适的提取剂对土壤中目标 形态砷进行提取是连续提取法成功与否的关键。通 常,提取剂与提取顺序的选择应满足以下几个条件: ①对提取的目标土壤组分具有较高的选择性,而对其 他组分的提取干扰较小;②溶出的目标微量元素尽可 能不产生次生沉淀或强烈的再吸附;③操作简单方 便[44-45]。针对土壤中不同形态砷的提取,已有大量的 研究报道。Johnston等[46]比较研究了14种提取剂对 土壤中砷的提取能力,其提取能力大小为:水≈1 mol·  $L^{-1}$  NH<sub>4</sub>Cl≈0.5 mol ·  $L^{-1}$  NH<sub>4</sub>Ac≈0.5 mol ·  $L^{-1}$  NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>≤  $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} (NH_4)_2 SO_4 < 0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} NH_4 F \approx 0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  $NaHCO_{3} < 0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} + 1)^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3} \leq (0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} (NH_{4})_{2}CO_{3}$  $0.025 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4) \leq 0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl} < 0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><0.5 mol · L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><0.5 mol · L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>≈0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH。不同连续提取方法中常用的提取剂 如表1所示。

NH<sub>4</sub>Cl、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCl、MgCl<sub>2</sub>、NaAc 和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液等是提取土壤中弱吸附态砷的常用提取剂。提 取剂中的 Cl<sup>-</sup>、SO<sup>2</sup><sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub>等阴离子可与吸附 在土壤颗粒表面的砷发生离子交换,进而使弱吸附态 砷解吸。研究表明当提取剂中有 Cl<sup>-</sup>存在,且用电感 耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对提取剂中的砷进行 测定时,Cl<sup>-</sup>可以和 Ar 原子反应,形成与<sup>75</sup>As 质荷比相 同的多原子离子(<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl),对 ICP-MS 测定砷造成一 定的干扰<sup>[37]</sup>。在相同离子强度下,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>提取弱 吸附态砷的能力较 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>强<sup>[46]</sup>。

磷酸盐溶液常用来提取土壤中强吸附态砷, NH4H2PO4和NaH2PO4溶液是常用的提取剂。磷与砷 的电子排布相似,且均形成三元酸,但磷酸根半径较 砷酸根和亚砷酸根小,具有更强的电荷密度,因此磷 酸根易将吸附在土壤颗粒表面的砷进行替换<sup>[29]</sup>。但 是有研究表明1 mol·L<sup>-1</sup> NaH2PO4(pH=5)溶液还可以 溶解约50%的白云石[CaMg(CO3)2],造成强吸附态砷

### 农业环境科学学报 第37卷第12期

过量提取<sup>[37]</sup>;因此用低浓度的NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液提取强吸 附态砷更为合适。Wenzel法<sup>[29]</sup>和Drahota法<sup>[35]</sup>中用低 浓度的NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液替换了NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液来提取强 吸附态砷,取得了良好的效果。NaHCO<sub>3</sub>溶液也是常 用的强吸附态砷提取剂。NaHCO<sub>3</sub>溶液最早被Hedley 等<sup>[47]</sup>用来提取土壤中不同形态的磷,后来McLaren 等<sup>[30]</sup>用其提取土壤强吸附态砷。而Shiowatana等<sup>[34]</sup>改 进McLaren法后,NaHCO<sub>3</sub>溶液被用来提取吸附态砷 (弱吸附态砷+强吸附态砷)。但有研究表明用提取 土壤中磷的提取剂直接提取土壤中的砷可能使目标 形态砷提取不充分,且易导致提取的砷再吸附<sup>[15,48]</sup>。

McLaren 等<sup>[30]</sup>用提取土壤中不同形态磷的方法 (Hedley法)来提取土壤中的砷,该方法用NaOH溶液 提取强烈吸附在铁铝氧化物表面的砷;NaOH溶液超 声 30 min 来提取土壤颗粒内部铁铝氧化物结合态砷。 Shiowatana法和Manful法等提取方法也用NaOH溶液 提取土壤中铁/铝结合杰砷<sup>[34,36,39-50]</sup>。由 McLaren 法可 知,NaOH溶液一般振荡条件下所提取的砷为铁氧化 物/氢氧化物表面吸附态砷。而土壤中部分砷易与铁 共沉淀生成臭葱石等次生矿物<sup>[53]</sup>,因此,在简单振荡 条件下NaOH溶液不能将土壤中铁铝氧化物结合态 砷提取完全[49]。除此之外, NaOH 溶液还可将部分有 机质提取态砷溶解,造成目标砷形态过量提取[36.49]。 Tessier法和BCR法中用NH<sub>2</sub>OH·HCl溶液(还原剂)来 提取土壤中铁锰氧化物结合态重金属,其效果得到了 普遍认可,因此NH<sub>2</sub>OH·HCl溶液也被用于土壤中铁 铝氧化物结合态砷的提取<sup>[42]</sup>。但有研究表明NH<sub>2</sub>OH· HCl溶液仅能溶解水铁矿和纤铁矿,不能将土壤中铁 铝氧化物结合态砷提取完全[54]。Gruebel等[15]研究也 发现用NH<sub>2</sub>OH·HCl溶液可以将土壤中无定型铁氢氧 化物结合态砷或硒提取完全,而对于吸附在晶质铁氧 化物中的砷和硒并不能完全提取。这就表明,无定型 铁溶解而释放的砷或硒,可能再次吸附到晶质铁氧化 物表面,进而降低NH<sub>2</sub>OH·HCl溶液的提取效率<sup>[5]</sup>。 其他一些研究也发现了类似结果<sup>[9,49]</sup>。Wenzel法根据 土壤中铁铝氧化物的形态,进一步将铁铝氧化物结 合态砷划分成无定形态铁铝氧化物结合态和晶质铁 铝氧化物结合态<sup>[29]</sup>。草酸铵缓冲溶液(Tamm试剂) 与铁有很强的络和能力,且具有较低的还原能力(E<sub>0</sub>= -0.38 V),可溶解土壤中铁氧化物,并形成Fe-C2O4的 络合物[44]。因此,草酸铵缓冲溶液常用来提取土壤中 的无定型铁铝氧化物<sup>[50]</sup>,并被用于提取无定型铁铝氧 化物结合态砷<sup>[29,35,37-38]</sup>。在无定型铁铝氧化物结合 2018年12月

2633

#### 表1 土壤中不同形态砷连续提取所用的提取剂

Table 1 Extractants of SEPs for the geochemical fractions of arsenic in soils

砷的提取形态 Geochemical fractions of arsenic	提取剂Extractants	参考文献References
水溶态	水	[34-35,37,49]
弱吸附态	$\rm NH_4Cl(1\ mol \cdot L^{-1})$	[38-39,50]
	$(NH_4)_2SO_4(0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1})$	[29]
	$\mathrm{KCl}(0.25 \mathrm{\ mol}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	[51]
	$NaAc(1 mol \cdot L^{-1})$	[37]
	$\mathrm{NH}_4\mathrm{NO}_3(1 \ \mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1})$	[52]
	$MgCl_2(1 mol \cdot L^{-1})$	[38]
强吸附态	$\rm NH_4H_2PO_4(0.05\ mol \cdot L^{-1}/0.01\ mol \cdot L^{-1})$	[29,35,38]
	$NaH_2PO_4(1 mol \cdot L^{-1}, pH=5)$	[37-38]
	NaHCO <sub>3</sub> (0.5 mol·L <sup>-1</sup> , pH=8.5)	[30,34]
	$\mathrm{Na_2HPO_4}(0.5 \ \mathrm{mol} \boldsymbol{\cdot} \mathrm{L^{-1}}, \mathrm{pH=8})$	[49]
铁铝氧化物结合态	$NaOH(0.1 mol \cdot L^{-1})$	[30,34,36,50]
	$NH_2OH \cdot HCl(0.4 \text{ mol} \cdot L^{-1}, pH 3.2)$	[42]
	柠檬酸钠(0.5 mol·L <sup>-1</sup> ) +NaHCO <sub>3</sub> (1 mol·L <sup>-1</sup> )+Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (15.6 g·L <sup>-1</sup> )	[36,50]
铝结合态	$\rm NH_4F(0.5 \ mol \cdot L^{-1})$	[36,39,49-50]
无定形态铁铝氧化物结合态	草酸铵缓冲液(0.2 mol·L <sup>-1</sup> , pH=3)	[29,35,38,49]
晶质铁铝氧化物结合态	草酸铵缓冲液(0.2 mol·L <sup>-1</sup> )+硼酸(0.1 mol·L <sup>-1</sup> ),pH=3.25,96 ℃	[29]
	Ti(Ⅲ)-柠檬酸钠-EDTA-碳酸氢钠缓冲液(0.05 mol·L <sup>-1</sup> ,pH=7)	[37-38]
	草酸铵缓冲液(0.2 mol·L <sup>-1</sup> , pH=3), 80 ℃	[35]
	CBA 缓冲液(0.2 mol·L <sup>-1</sup> 柠檬酸钠 + 0.6 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub> + 0.4 mol·L <sup>-1</sup> 抗坏血酸)	[49]
钙结合态	NaAc-HAc缓冲液(1 mol·L⁻¹,pH=5)	[25,37-38]
	$\operatorname{HCl}(0.1/1 \operatorname{mol} \cdot L^{-1})$	[30,34]
	$H_2SO_4(0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1})$	[39]
硅酸盐结合态砷	$HF(10 \text{ mol} \cdot L^{-1})$	[37-38]
黄铁矿和无定型雌黄(As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )结合态砷	$HNO_3(16 \text{ mol} \cdot L^{-1})$	[37-38]
有机态和次生硫化物结合态砷	$H_2O_2(30\%) + NH_4Ac(1 \text{ mol} \cdot L^{-1})(\textit{V/V=1:2,pH=2})$	[37]

态砷提取完毕后,草酸铵缓冲液(水浴 80~95℃)或 Ti(Ⅲ)-柠檬酸钠-EDTA-碳酸氢钠混合溶液可用来 提取晶质铁铝氧化物结合态砷<sup>[29,37-38]</sup>。此外,还有一 些提取方法对铝结合态砷进行了单独提取,所用的提 取剂主要是 NH4F 溶液(0.5 mol·L<sup>-1</sup>)<sup>[36,39,50]</sup>。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HCl等稀酸溶液能够溶解土壤中的碳酸 盐矿物,是提取土壤中钙结合态砷最常用的试 剂<sup>[30,34,39]</sup>。但也有研究表明,HCl溶液提取钙结合态 砷时,提取液中也检测出与砷同样数量级浓度的铁和 铝,说明在钙结合态砷的提取过程中部分铁铝氧化物 结合态砷也发生了溶解<sup>[34]</sup>。这可能是因为Cl<sup>-</sup>与部分 铁形成络合物,使部分无定形态铁结合态砷发生了溶 解<sup>[38]</sup>。还有研究表明,HCl溶液在提取钙结合态砷过 程中可溶解部分含砷硫化物<sup>[38]</sup>。NaAc-HAc缓冲溶 液(pH=5)也常用于提取土壤中钙结合态砷<sup>[25,37]</sup>。Javed等<sup>[37]</sup>研究表明NaAc-HAc缓冲液(pH=5)可溶解土 壤中约94%的方解石,是选择性较好的提取剂。

硅酸盐结合态砷、黄铁矿结合态砷、有机结合态 砷和无定型雌黄中的砷可以分别用 HF、浓 HNO<sub>3</sub>和 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>OAc(*V*/*V*=1:2)等溶液来提 取<sup>[37-38]</sup>。由于它们在土壤中的活性和迁移能力较弱, 针对它们的分级提取较少。

除此之外,KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaOH、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等溶液也常用 来提取土壤中不同形态的砷<sup>[57-59]</sup>,并与相关仪器分析 方法如原子荧光光谱法(AFS)、高效液相色谱-电感 耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)、高效液相色 谱-原子荧光联用(HPLC-AFS)、毛细管电泳(CE) 等进行联用,进而测定提取剂中不同形态砷[As(II)、 As(V)、MMA、DMA等]<sup>[60]</sup>。这就需要所选的提取剂 能够将土壤中的砷提取出来,且在提取过程中不引起

#### 农业环境科学学报 第37卷第12期

砷的形态变化。

## 3 土壤砷形态连续提取方法

土壤中不同形态砷的连续提取法大多是根据土 壤中磷或者重金属的连续提取方法改进而来,也有部 分方法参考了矿山废弃物中微量元素的连续提取方 法(图2)<sup>[35,61]</sup>。当前一些重要的土壤砷的连续提取方 法有Wenzel法<sup>[29]</sup>、Shiowatanan法<sup>[34]</sup>、Keon法<sup>[38]</sup>、Drahota 法<sup>[35]</sup>等,还有一些在此基础上改进的土壤砷连续提取 方法。几种常用的土壤砷连续提取方法具体操作如 表2所示。

Wenzel法是当前土壤中砷形态提取最常用的方法之一。其主要是通过将土壤重金属形态提取方法 (Zenien – Brummer法<sup>[52]</sup>)和土壤磷形态提取方法 (Change–Jascon法<sup>[62]</sup>)进行联合和优化得到。Wenzel 等<sup>[29]</sup>比较了不同提取剂对目标形态砷的选择性和提 取效率。最终确定用(NH4)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.05 mol·L<sup>-1</sup>)、 NH₄H₂PO₄(0.05 mol・L<sup>-1</sup>)、草酸铵缓冲液(0.2 mol・L<sup>-1</sup>, pH=3)、草酸铵缓冲液(0.2 mol・L<sup>-1</sup>)+抗坏血酸(0.2 mol・L<sup>-1</sup>)(pH=3,96 ℃)几种溶液分别提取土壤中的弱 吸附态砷、强吸附态砷、无定型铁铝氧化物结合态砷、 晶质铁铝氧化物结合态砷。结果表明,该方法回收率 和重复性均较好。但是该方法未将钙结合态砷进行 分级,是否适用于pH值较高的石灰性土壤有待进一 步验证。

Shiowatanan法<sup>[34]</sup>是在 McLaren法<sup>[30]</sup>基础上进行改进的提取方法。这两种提取方法均以土壤中磷形态提取法为基础(Hedley法<sup>[47]</sup>)。Shiowatanan法将土壤中的砷分为了水溶态砷、表层吸附态砷、铁铝结合态砷和钙结合态砷。Wan等<sup>[9]</sup>比较了Shiowatanan法、Tessier法和BCR法对土壤中砷的提取效率,结果表明砷的回收率在83.3%~114%,大多数土壤样品变异系数低于5%,且Shiowatanan法提取的生物可利用砷(水溶态砷+表层吸附态砷)与植物中砷的含量呈现



Zenien-Brummer法<sup>[52]</sup>; Change-Jascon法<sup>[62]</sup>; Wenzel法<sup>[29]</sup>; Hedley法<sup>[47]</sup>; McLaren法<sup>[30]</sup>; Shiowatanan法<sup>[34]</sup>; Tessier法<sup>[25]</sup>; Sondag法<sup>[65]</sup>; Dold法<sup>[64]</sup>; Kreidie法<sup>[61]</sup>; Javed法<sup>[37]</sup>; Gatehouse法<sup>[66]</sup>; Lord法<sup>[67]</sup>; Huerta-Diaz法<sup>[63]</sup>; Keon法<sup>[38]</sup>; Drahota法<sup>[35]</sup>)

Zenien-Brummer method<sup>[52]</sup>; Change-Jascon method<sup>[62]</sup>; Wenzel method<sup>[29]</sup>; Hedley method<sup>[47]</sup>; McLaren method<sup>[30]</sup>; Shiowatanan method<sup>[34]</sup>; Tessier method<sup>[25]</sup>; Sondag method<sup>[65]</sup>; Dold method<sup>[64]</sup>; Kreidie method<sup>[61]</sup>; Javed method<sup>[37]</sup>; Gatehouse method<sup>[66]</sup>; Lord method<sup>[67]</sup>;

Huerta–Diaz method  $^{\scriptscriptstyle [63]}$  ; Keon method  $^{\scriptscriptstyle [38]}$  ; Drahota method  $^{\scriptscriptstyle [35]})$ 

图2 土壤砷形态连续提取方法改进示意图

Figure 2 Diagram of SPE development of arsenic geochemical fractions in soils

#### 表2 Wenzel法、Shiowatana法、Keon法和Drahota法提取步骤

Table 2 SPEs of Wenzel, Shiowatana, Keon and Drahota methods

连续提取法 SPE	步骤 Step	土壤砷形态 Geochemical fractions of arsenic in soils	提取剂和提取条件 Extractants and extraction conditions	水土比 Reagent:soil/ mL:g	特点 Features
Wenzel法 <sup>[29]</sup>	F1	非专性吸附态砷	0.05 mol·L <sup>-1</sup> (NH₄)2SO₄, 25 ℃振荡4 h	25:1	选择性、回收率和重复性均较好。该方
	F2 专性吸附态砷	0.05 mol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄, 25 ℃振荡16 h	25:1	法适用于大多数土壤,尤其是富含铁氧	
	F3	无定型铁铝氧化物 结合态砷	0.2 mol·L <sup>-1</sup> 草酸铵缓冲液(pH=3), 25 ℃振荡4 h	25:1	化初的土壤。但未提取土壤中钙结合态砷,是否适用于pH值较高的石灰性土壤还需进一步验证。
	F4	晶质铁铝氧化物 结合态砷	草酸铵(0.2 mol·L <sup>-1</sup> ) +抗坏血酸(0.1 mol· L <sup>-1</sup> ),pH=3, 96 ℃振荡 30 min	25:1	
	F5	残渣态砷	消解后测定		
Shiowatana法 <sup>[34]</sup>	F1	水溶态砷	去离子水, 25 ℃振荡 16 h	30:1	水溶态砷+表层吸附态砷与植物中砷含
	F2	表层吸附态砷	0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃, 25 ℃振荡 16 h	30:1	量相关性很好,但NaOH溶液提取铁铝
	F3	铁铝结合态砷	0.1 mol·L <sup>-1</sup> NaOH, 25 ℃振荡 16 h	30:1	结合念砷不元全。该方法适用于大多数土壤:尤其是在研究土壤中砷的植物
	F4	钙结合态砷	1 mol·L <sup>-1</sup> HCl, 25 ℃振荡16 h	30:1	有效性时可以优先考虑。
	F5	残渣态砷	消解后测定		
Keon法 <sup>[38]</sup>	F1	非专性吸附态砷	1 mol·L <sup>-1</sup> MgCl₂, 25 ℃振荡2 h	10:1	将土壤中的砷分成了更多形态,利于研
	F2	专性吸附态砷	1 mol·L <sup>-1</sup> NaH₂PO₄(pH=5), 25 ℃振荡 24 h	10:1	究砷在土壤中的赋存形态。但提取步
	F3 钙结合态砷 1 mol·L <sup>-1</sup> HCl, 25 ℃振荡1 h 10:1	"躲牧多,比牧紫坝,可能会导致提取四 收率和重复性较差。因为砷形态分级			
	F4	无定型铁铝氧化物 结合态砷	0.2 mol·L <sup>-1</sup> 草酸铵缓冲液(pH=3), 25 ℃振荡2 h	10:1	较多,该方法适用于土壤中砷形态赋存 方面的研究。
	F5	晶质铁铝氧化物 结合态砷	0.05 mol·L <sup>-1</sup> Ti(Ⅲ)-柠檬酸钠-EDTA-碳 酸氢钠缓冲液(pH=7), 25 ℃振荡2 h	10:1	
	F6	砷氧化物和硅 结合态砷	10 mol·L <sup>-1</sup> HF, 25 ℃振荡 16 h; 加5g硼酸,25 ℃振荡8 h	10:1	
	F7	黄铁矿和无定型雌黄 (As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )结合态砷	16 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> , 25 ℃振荡 2 h	10:1	
	F8	残渣态砷	消解后测定		
Drahota 法 <sup>[35]</sup>	<sup>35]</sup> F1 水溶态砷 去离子水,25°C振荡10	去离子水,25℃振荡10h(密闭)	25:1	操作方法简单,回收率和重复率均较	
	F2	吸附态砷	0.01 mol·L <sup>-1</sup> NH₄H₂PO₄, 25 ℃振荡 16 h	100:1	高。但提取方法中未考虑钙结合态砷的组版。这方法任用王矿业医育物生
	F3	无定型铁铝氧化物 结合态砷	0.2 mol·L <sup>-1</sup> 草酸铵缓冲液(pH=3), 25 ℃振荡2 h	100:1	可远来。
	F4	晶质铁铝氧化物 结合态砷	0.2 mol·L <sup>-1</sup> 草酸铵缓冲液(pH=3), 80 ℃振荡4 h	100:1	
	F5	残渣态砷	消解后测定		

更好的相关性。但Shiowatana法用NaOH溶液提取铁 铝结合态砷,可能使土壤中的铁铝氧化物结合态砷提 取不完全<sup>[36,49]</sup>。

Huerta-Diaz 法<sup>[63]</sup>用1 mol·L<sup>-1</sup> HCl、10 mol·L<sup>-1</sup> HF 和浓 HNO<sub>3</sub>分别提取沉积物中活性态微量金属元素、 硅铝酸盐结合态微量金属元素和黄铁矿结合态微量 元素。Keon法<sup>[38]</sup>在 Huerta-Diaz 法的基础上使用更多 的提取剂,根据土壤中砷固相组分的化学性质进一步 将土壤砷划分成了弱吸附态砷、强吸附态砷、无定型 铁铝结合态砷、晶质铁铝结合态砷和晶质硫化砷。

矿山废弃物中含有大量含砷矿物,且矿山废弃物 中pH值、Eh值等性质及Fe、Al和S等元素的含量变 化较大,导致矿山废弃物中砷形态提取具有一定的特 殊性。Drahota法<sup>[35]</sup>针对矿山废弃物的特点,对Wenzel法<sup>[29]</sup>和Dold法<sup>[64]</sup>进行了优化,使其操作更加简便, 且适用于矿山废弃物中砷的提取。Drahota法对模式 矿物和矿山废弃物砷形态的分级提取结果表明,该提 取法对目标砷提取效率较高(>85%),砷的回收率为 89%~112%<sup>[35]</sup>。Drahota法对土壤中砷形态的分级提 取也具有重要的参考意义。

Javed 法<sup>[37]</sup>是在 Kreidie 法<sup>[61]</sup>的基础上进行改进的 提取方法,可将土壤中>90%的砷提取出来。该方法 将大多数提取方法中划分到残渣态的砷进行进一步 提取,划分为氧化物砷及硅酸盐矿物结合态砷(As associated with As oxides and silicate clays)、黄铁矿和无 定型雄黄共沉淀砷(Pyrite and amorphous orpiment co-

农业环境科学学报 第37卷第12期

precipitated As)、有机态和次生硫化物结合态砷(Organic matter- and secondary sulfide-bound As)和残渣 态砷(Residual As)。而Kreidie 法<sup>[61]</sup>是硫化铜尾矿中 次生矿物提取法(Dold 法<sup>[64]</sup>)的改进方法。Dold 法源 自于土壤重金属形态提取方法 Tessier 法<sup>[25]</sup>和 Sondag 法<sup>[65]</sup>。

除此之外,还有一些针对性比较强的土壤砷形态 提取方法。比如Huang等<sup>[42]</sup>提出了一种能够区分土 壤中砷(Ⅲ)和砷(V)的连续提取方法,该方法能够提 供更多土壤中砷形态的信息。

土壤砷的连续提取方法不同,提取的目标形态砷 也不同。在土壤砷形态分析中还需要根据土壤性质 和研究目的,选择合适的土壤砷形态连续提取方法。 比如Wenzel法适用于大多数土壤中砷形态的分级提 取,但是该方法并未提取钙结合态砷;Shiowatana法 尽管对钙结合态砷进行了提取,但是该方法中提取铁 铝氧化物结合态砷的试剂为NaOH溶液,这又造成了 部分有机质结合态砷的溶解和铁铝氧化物结合态砷 的不完全提取。相较于上述两种方法, Javed 法和 Keon法将土壤中的砷划分成了更多的形态,这对于研 究土壤中砷形态赋存具有一定的意义。连续提取方 法还可和仪器分析手段联合使用,将基于化学提取的 土壤砷形态与土壤本身的化学形态结合起来。这可 以提高连续提取方法分级的依据,有助于连续提取方 法的验证,有助于提取剂种类、提取条件的优化筛选, 有助于土壤砷形态信息的进一步提取。X射线衍射 技术(XRD)、扫描电镜-电子能谱(SEM-EDX)、X射 线吸收精细结构光谱(XAFS)、X射线吸收近边结构 光谱(XANES)等仪器分析手段与土壤重金属(含砷) 形态连续提取方法联合分析已被用于部分研究,并取 得了一定的成果[37,49,68-73]。

## 4 结论

目前,土壤砷的连续提取方法众多,暂未形成统一的提取方法,造成不同土壤砷形态研究结果间的对 比困难。本文通过综述土壤砷化学形态、追踪土壤砷 形态连续提取方法发展过程、比较不同土壤砷形态连 续提取方法的差异,得到以下结论和建议:

(1)土壤中的砷一般被划分为水溶态砷、弱吸附态砷(可交换态砷/非专性吸附态砷)、强吸附态砷(专性吸附态砷)、无定型铁铝氧化物结合态砷、晶质铁铝氧化物结合态砷、钙结合态砷和难以提取的残渣态砷等多种形态。常用土壤砷形态连续提取方法有Wen-

zel法、Shiowatana法、Keon法和Drahota法等。

(2)当前土壤砷形态连续提取方法主要源于土壤 重金属和磷的提取方法、矿山废弃物中微量元素的提 取方法。

(3)不同方法所使用的提取剂不同、提取强度、提 取条件等也不同,使提取结果有一定差异。土壤成分 复杂,土壤砷污染情况各异,因此在土壤砷形态分析 中还需要根据土壤性质和研究目的,选择合适的土壤 砷形态连续提取方法。在土壤砷形态连续提取的过 程中还可与XRD、XAFS、XANES等仪器分析手段联 合使用,可获得到更多的土壤砷形态的相关信息。

#### 参考文献:

- [1] Anawar H M, Akai J, Mostofa K M G, et al. Arsenic poisoning in groundwater: Health risk and geochemical sources in Bangladesh[J]. *Environment International*, 2002, 27(7):597-604.
- [2] Serrano S, Gomez-Gonzalez M A, O'Day P A, et al. Arsenic speciation in the dispersible colloidal fraction of soils from a mine-impacted creek [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286:30-40.
- [3] Slowey A J, Johnson S B, Newville M, et al. Speciation and colloid transport of arsenic from mine tailings[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(9):1884-1898.
- [4] 高 炜,支国瑞,薛志钢,等.1980—2007 年我国燃煤大气汞,铅, 砷排放趋势分析[J].环境科学研究,2013,26(8):822-828.
  GAO Wei, ZHI Guo-rui, XUE Zhi-gang, et al. Analysis of atmospheric emission trends of mercury, lead and arsenic from coal combustion in China from 1980—2007[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(8):822-828.
- [5] Rahman M S, Clark M W, Yee L H, et al. Arsenic solid-phase speciation and reversible binding in long-term contaminated soils[J]. *Chemo-sphere*, 2017, 168:1324–1336.
- [6] Chen C J. Health hazards and mitigation of chronic poisoning from arsenic in drinking water: Taiwan experiences[J]. *Reviews on Environmental Health*, 2014, 29(1/2):13-19.
- [7] Rodriguez-Lado L, Sun G F, Berg M, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China[J]. Science, 2013, 341(6148):866-868.
- [8] Nasrabadi T, Bidabadi N S. Evaluating the spatial distribution of quantitative risk and hazard level of arsenic exposure in groundwater, case study of Qorveh County, Kurdistan Iran[J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2013, 10(1):1–8.
- [9] Wan X, Dong H C, Feng L, et al. Comparison of three sequential extraction procedures for arsenic fractionation in highly polluted sites[J]. *Chemosphere*, 2017, 178:402–410.
- [10] 陈怀满.环境土壤学[M]. 二版.北京:科学出版社, 2010. CHEN Huai-man. Environmental soil science[M]. 2nd Edition. Beijing:Science Press, 2010.
- [11] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1):57-61.
- [12] Liu G N, Wang J, Liu X H, et al. Partitioning and geochemical frac-

tions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions[J]. *Geoderma*, 2018, 312:104–113.

- [13] Marković J, Jović M, Smičiklas I, et al. Chemical speciation of metals in unpolluted soils of different types: Correlation with soil characteristics and an ANN modelling approach[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 165:71–80.
- [14] 王亚平,黄 毅, 王苏明,等. 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.
  WANG Ya-ping, HUANG Yi, WANG Su-ming, et al. Chemical speciation of elements in sediments and soils and their sequential extraction process[J]. *Geological Bullentin of China*, 2005, 24(8):728-734.
- [15] Gruebel K A, Leckie J O, Davis J A. The feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soils and sediments[J]. Soil Science Society of America Journal, 1988, 52(2): 390– 397.
- [16] Kim E J, Yoo J C, Baek K. Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: Sequential extraction and mineralogical investigation[J]. Environmental Pollution, 2014, 186:29–35.
- [17] Wilson S C, Lockwood P V, Ashley P M, et al. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158 (5): 1169-1181.
- [18] Wang S L, Mulligan C N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution[J]. Science of the Total Environment, 2006, 366(2/3):701-721.
- [19] 常思敏, 马新明, 蒋媛媛, 等. 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, 2005, 39(2):161-166.
  CHANG Si-min, MA xin-ming, JIANG Yuan-yuan, et al. Research progress on arsenic contamination in soils and arsenic toxicity in crops
  [J]. Journal of Henan Agricultural University, 2005, 39(2):161-166.
- [20] WHO. Environmental health Criteria 18: Arsenic[M]. Geneva: World Health Organization, 1981.
- [21] Dopp E, Hartmann L M, Florea A M, et al. Uptake of inorganic and organic derivatives of arsenic associated with induced cytotoxic and genotoxic effects in Chinese hamster ovary (CHO) cells[J]. *Toxicology* and Applied Pharmacology, 2004, 201(2):156-165.
- [22] Aide M, Beighley D, Dunn D. Arsenic in the soil environment: A soil chemistry review[J]. Internal Journal of Applied Agricultural Research, 2016, 11(1):1–28.
- [23] Smith E R G, Naidu R, Alston A. Arsenic in the soil environment[J]. Advances in Agronomy, 1998, 64(8):149-195.
- [24] Ehlert K, Mikutta C, Kretzschmar R. Effects of manganese oxide on arsenic reduction and leaching from contaminated floodplain soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17):9251-9261.
- [25] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844–851.
- [26] Dzombak D A. Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide [M]. New York: Wiley-Interscience, 1990.
- [27] Mehmood A, Hayat R, Wasim M, et al. Mechanisms of arsenic adsorption in calcareous soils[J]. Journal of Agriculture & Biological Sciences, 2009, 1:59–65.
- [28] Suda A, Makino T. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review[J]. *Geoderma*, 2016, 270:68–75.

- [29] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2): 309–323.
- [30] McLaren R G, Naidu R, Smith J, et al. Fractionation and distribution of arsenic in soils contaminated by cattle dip[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27(2):348-354.
- [31] Woolson E A, Axley J H, Kearney P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn (*Zea* mays L.) [J]. Soil Science Society of America Journal, 1971, 35(1): 101-105.
- [32] 程素敏,王 娟,张 岩,等.土壤样品中砷的形态分析方法研究
  [J],中国无机分析化学,2016,6(1):17-21.
  CHENG Su-min, WANG Juan, ZHANG Yan, et al. Study on speciation analysis of arsenic in soil samples[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(1):17-21.
- [33] Huang G, Chen Z, Wang J, et al. Impact of temperature on the aging mechanisms of arsenic in soils: Fractionation and bioaccessibility[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(5): 4594– 4601.
- [34] Shiowatana J, Mclaren R G, Chanmekha N, et al. Fractionation of arsenic in soil by a continuous-flow sequential extraction method[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(6):1940-1949.
- [35] Drahota P, Grosslova Z, Kindlova H. Selectivity assessment of an arsenic sequential extraction procedure for evaluating mobility in mine wastes[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 839:34–43.
- [36] Van Herreweghe S, Swennen R, Vandecasteele C, et al. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122(3):323–342.
- [37] Javed M B, Kachanoski G, Siddique T. A modified sequential extraction method for arsenic fractionation in sediments[J]. *Analytica Chimi*ca Acta, 2013, 787:102–110.
- [38] Keon N E, Swartz C H, Brabander D J, et al. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(13):2778-2784.
- [39]武 斌,廖晓勇,陈同斌,等.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,2006,26(9):1467-1473.
  WU Bin, LIAO Xiao-yong, CHEN Tong-bin, et al. Comparison of five methods for fractionation of calcareous soil contaminated with arsenic [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(9):1467-1473.
- [40] Smith E, Naidu R, Alston A M. Chemistry of inorganic arsenic in soils [J]. Journal of Environmental Quality, 2002, 31(2):557–563.
- [41] Kappen P, Webb J. An EXAFS study of arsenic bonding on amorphous aluminium hydroxide[J]. Applied Geochemistry, 2013, 31: 79-83.
- [42] Huang J H, Kretzschmar R. Sequential extraction method for speciation of arsenate and arsenite in mineral soils[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(13):5534–5540.
- [43] Fendorf S, Nico P S, Kocar B D, et al. Chapter 12 Arsenic chemistry in soils and sediments, in developments in soil science[C]//Balwant S, Markus G. Developments in soil science, Elsevier, 2010:357–378.
- [44] 关天霞,何红波,张旭东,等.土壤中重金属元素形态分析方法及 形态分布的影响因素[J].土壤通报,2011,42(2):503-512.
   GUAN Tian-xia, HE Hong-bo, ZHANG Xu-dong, et al. The methodology of fractionation analysis and the factors affecting the species of

heavy metals in soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011, 42(2): 503-512.

- [45] 蒋廷惠, 胡霭堂, 秦怀英. 土壤锌、铜、铁、锰形态区分方法的选择
  [J]. 环境科学学报, 1990, 10(3):280-286.
  JIANG Ting-hui, HU Ai-tang, QIN Huai-ying. Fractionation of soil zinc, copper, iron and manganese[J]. Acta Scientiae Circumsantiae, 1990, 10(3):280-286.
- [46] Johnston S E, Barnard W M. Comparative effectiveness of fourteen solutions for extracting arsenic from four western New York soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1979, 43(2):304–308.
- [47] Hedley M J, Stewart J W B, Chauhan B S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46(5):970–976.
- [48] Liu G, Cai Y. Chapter 31 Arsenic speciation in soils: An analytical challenge for understanding arsenic biogeochemistry, in developments in environmental science[C]//Sarkar D, Hannigan R. Developments in Environmental Science, Elsevier, 2007;685–708.
- [49] Larios R, Fernandez-Martinez R, Rucandio I. Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(9):2909-2921.
- [50] Manful G. Occurrence and ecochemical behaviour of arsenic in a goldsmelter impacted area in Ghana[D]. Belgium: Universiteit Gent, 1992.
- [51] Ahumada I, Escudero P, Ascar L, et al. Extractability of arsenic, copper, and lead in soils of a mining and agricultural zone in central chile
  [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2004, 35(11/12):1615-1634.
- [52] Zeien H, Brümmer G W. Chemische extraktion zur bestimmung von schwermetall bindungsformen in böden[J]. Metteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 1989, 39:505–510.
- [53] Mok W M, Wai C M. Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur D' Alene River, Idaho[J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, 24(1):102-108.
- [54] Poulton S W, Canfield D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: Implications for iron partitioning in continentally derived particulates[J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(3):209-221.
- [55] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21 (6):451-467.
- [56] 贺纪正, 李学垣, 刘 凡, 等. 土壤游离铝的形态[J]. 科学通报, 1994, 39(15):1426-1428.
  HE Ji-zheng, LI Xue-yuan, LIU Fan, et al. Speciation of free Al in the soil[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1994, 39(15):1426-1428.
- [57] Shi J B, Tang Z Y, Jin Z X, et al. Determination of As( III ) and As(V) in soils using sequential extraction combined with flow injection hydride generation atomic fluorescence detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 477(1):139–147.
- [58] Ma J, Mi Y, Li Q, et al. Reduction, methylation, and translocation of arsenic in *Panax notoginseng* grown under field conditions in arsenic– contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 550: 893-899.

- [59] Pizarro I, Gómez M, Cámara C, et al. Arsenic speciation in environmental and biological samples: Extraction and stability studies[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 495(1):85-98.
- [60] 和秋红, 曾希柏. 土壤中砷的形态转化及其分析方法[J]. 应用生态 学报, 2008, 19(12):2763-2768.

HE Qiu-hong, ZENG Xi-bai. Form transformation of arsenic in soil and corresponding analyzing methods[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(12):2763-2768.

- [61] Kreidie N, Armiento G, Cibin G, et al. An integrated geochemical and mineralogical approach for the evaluation of arsenic mobility in mining soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(1):37–52.
- [62] Chang S, Jackson M. Fractionation of soil phosphorus[J]. Soil Science, 1957, 84(84):133-144.
- [63] Huerta-Diaz M A, Morse J W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite[J]. *Marine Chemistry*, 1990, 29:119-144.
- [64] Dold B. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 80(1):55-68.
- [65] Sondag F. Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in an area contaminated by old mine workings[J]. *Journal* of Geochemical Exploration, 1981, 15(1):645-652.
- [66] Gatehouse S, Russell D W, Van Moort J C. Sequential soil analysis in exploration geochemistry[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1977, 8:483-494.
- [67] Lord C J. A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1982, 52 (2):664–666.
- [68] 李士杏, 骆永明, 章海波, 等. 红壤不同粒级组分中砷的形态——基于连续分级提取和 XANES 研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31 (12):2722-2739.
  LI Shi-xing, LUO Yong-ming, ZHANG Hai-bo, et al. Arsenic forms in various particle-size fractions of red soil-chemical fraction and speciation using XANES analysis[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,
- 2011, 31(12):2722-2739.
  [69] Minkina T, Nevidomskaya D, Bauer T, et al. Determining the speciation of Zn in soils around the sediment ponds of chemical plants by XRD and XAFS spectroscopy and sequential extraction[J]. Science of the Total Environment, 2018, 634:1165-1173.
- [70] Favorito J E, Luxton T P, Eick M J, et al. Selenium speciation in phosphate mine soils and evaluation of a sequential extraction procedure using XAFS[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229:911–921.
- [71] Ahmad M, Lee S S, Lim J E, et al. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions[J]. Chemosphere, 2014, 95:433-441.
- [72] Xu X, Chen C, Wang P, et al. Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231:37–47.
- [73] Xu Y H, Huang J H, Brandl H. An optimised sequential extraction scheme for the evaluation of vanadium mobility in soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*(China), 2017, 53:173–183.