

超声波萃取用于土壤中重金属镉的形态分析

郭小青^{1,2}, 葛青^{1,2}, 陈丽春^{1,2}, 盖希坤^{1,2}, 龚金炎^{1,2}

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 杭州 310023)

摘要: 利用超声波辅助研究了改进的 Tessier 系列萃取法, 并比较了超声波改进的 Tessier 法与常规 Tessier 系列萃取法, 分析了杭州市小和山土壤中重金属镉(Cd)的形态。结果表明: 用超声波改进法萃取重金属 Cd 的前 4 步形态部分比 Tessier 法的常规振荡萃取时间短, 而萃取效率相当; 2 种方法所得的结果基本吻合, 可萃取的 Cd 在样品中主要以第一、第二种形态存在, 即可交换态和碳酸盐结合态。

关键词: 超声波萃取; 重金属镉; 土壤; 形态分析

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2014)03-0224-05

Application of ultrasonic extraction for speciation analysis of heavy metals Cd in soil

GUO Xiaoqing^{1,2}, GE Qing^{1,2}, CHEN Lichun^{1,2}, GAI Xikun^{1,2}, GONG Jinyan^{1,2}

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory for Chemical and Biological Processing Technology of Farm Produce, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Ultrasonic extraction was utilized to study the modified Tessier sequential extraction for speciation analysis of heavy metals Cd in soil at Xiaoheshan, Hangzhou. The result showed that the operation time by ultrasonic extraction in the first four speciation fractions for heavy metals Cd is shorter than that taken by conventional extraction and there is no significant efficiency differences between ultrasonic extraction and conventional extraction for Cd. Cd mainly exists in the first two speciations, namely exchangeable fraction and carbonate bounded form.

Key words: ultrasonic extraction; heavy metal Cd; soil; speciation analysis

随着现代社会的快速发展, 人类与重金属镉(Cd)的接触机会大大增多。Cd 被人体吸收后主要分布于肾与肝, 与低分子蛋白质结合会对人体造成严重的危害。人类生活中产生了大量的重金属镉(Cd)。Cd 中毒主要表现为肺部损伤和肾功能损害, 导致肾小管损害、肺水肿、肺气肿, 人体长期摄入 Cd 会导致

收稿日期: 2014-03-17

基金项目: 浙江省分析测试科技计划研究项目(2012C37053)

作者简介: 郭小青(1965—), 女, 浙江省义乌市人, 副教授, 硕士, 主要从事环境监测研究。

骨质疏松、腰病、脊柱畸形等。

目前,对重金属 Cd 的研究已从单纯的总量、单质分析转移到形态分析。研究者们广为接受的分析方法是 Tessier 法^[1],将 Cd 在土壤中的存在形态分为 5 种:可交换态(含水溶态)、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机物和硫化物结合态及残渣态^[1-2]。大多数改进的系列萃取法都是基于此方法^[3]。

尽管 Tessier 法已被广泛应用,但它操作时间较长,仅前 4 步就需要 17.5 h。为了减少分析时间,Perez-Cid 等^[4]利用超声波加速了 Tessier 连续萃取。本研究将在 Tessier 常规振荡法的基础上,用超声波的机械效应、空化效应和热效应对 Tessier 法进行改进,分析了杭州市小和山土壤样品中重金属 Cd 的形态,比较了常规 Tessier 法和超声波萃取土壤中重金属 Cd 形态的结果。

1 试 验

1.1 设备与试剂

AA-6300C 原子吸收光谱仪,日本岛津;GZX-9070MBE 数显鼓风干燥箱;MDS-8G 微波消解仪;TS-1102 振荡器;BS 124S 电子分析天平;TG18K 离心机;PB-10 酸度计。

所有试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 样品预处理

从杭州市小和山采得土壤样品,在常温下风干,挑拣去除树根须、小石块等杂物。用研钵粉碎,并过 200 目筛,储存。

1.2.2 测定方法

常规 Tessier 法^[1]和超声波改进萃取法的操作步骤如下:将 1 g 过尼龙筛的样品放入带盖的离心管中,分别加入 8 mL 氯化镁(1 mol/L, pH 7)、8 mL 醋酸钠(1 mol/L, pH 5)、8 mL 盐酸羟胺(0.04 mol/L, 25%醋酸)、1.5 mL 硝酸(0.01 mol/L)+5.5 mL 过氧化氢(30%)和 2.5 mL 醋酸铵(3.2 mol/L, 20%硝酸),进行可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机物和硫化物结合态的萃取。萃取过程在离心管中进行,每一形态萃取后离心,上清液用于 Cd 的测定,剩余物中加入去离子水洗涤,离心,弃去上清液,残余物供下一步萃取。

1.3 Cd 的测定

用原子吸收光谱仪进行检测。测定条件如下:灯电流 4 mA,波长 228.8 nm,狭缝 0.7 nm,工作压力 $(0.35 \pm 10\%)$ MPa。

1.4 萃取效率

萃取效率的计算公式如下:

$$\text{萃取效率} = \frac{UE}{TE} \times 100\%$$

式中:UE—超声波改进法萃取出的 Cd 含量, μg ; TE—常规 Tessier 法萃取出的 Cd 含量, μg 。

2 结果与讨论

2.1 可交换态 Cd 超声条件的确定

考察超声波萃取温度、时间和功率对可交换态 Cd 的影响。

参照常规 Tessier 法的提取条件,先选择萃取温度 22 $^{\circ}\text{C}$, 超声波的萃取功率 220 W, 当萃取时间在 5~25 min 时,可交换态 Cd 的萃取效率呈先增大后减小的趋势(表 1),其萃取效率在 85.1%~99.8%,在 10 min 时达最大萃取效率 99.8%,故将 10 min 定为超声波萃取可交换态的时间。

表 1 超声波萃取时间对可交换态 Cd 萃取效率的影响
Table 1 Influence of ultrasonic time on extraction rate for exchangeable fraction Cd

超声波萃取时间/min	萃取效率/%
5	85.1
10	99.8
15	96.4
20	95.3
25	93.5

当超声波的萃取功率为 220 W,萃取时间为 10 min 时,萃取温度由 20 ℃上升到 60 ℃,可交换态 Cd 的萃取效率呈先增大后减小的趋势(表 2),萃取效率在 100.7%~107.8%间,在萃取温度为 30 ℃时达最大值,为 107.8%,故取最佳温度为 30 ℃。

然后,进行超声波功率的试验,选择超声波萃取温度 30 ℃,超声波萃取时间 10 min,当超声波功率由 176 W 增加到 264 W 时,萃取效率先增大后减小,在 242 W 时达最大值,为 105.7%(表 3),故确定超声波功率为 242 W。

表 2 超声波萃取温度对可交换态 Cd 萃取效率的影响

Table 2 Influence of ultrasonic temperature on extraction rate for exchangeable fraction Cd

超声波萃取温度/℃	萃取效率/%
20	103.7
30	107.8
40	103.1
50	101.9
60	100.7

表 3 超声波功率对可交换态 Cd 萃取效率的影响

Table 3 Influence of ultrasonic power on extraction rate for exchangeable fraction Cd

超声波功率/W	萃取效率/%
176	88.2
198	100.0
220	101.8
242	105.7
264	103.0

2.2 碳酸盐结合态 Cd 超声条件的确定

选择不同的超声波萃取时间、超声波功率和萃取温度,考察碳酸盐结合态 Cd 的萃取效率。

参照常规 Tessier 法的提取条件,先选择萃取温度 23 ℃,超声波功率 200 W,当萃取时间从 20 min 增加到 60 min 时,碳酸盐结合态 Cd 的萃取效率在 30 min 时达最大值,为 102.4%(表 4),故将 30 min 定为超声波萃取碳酸盐结合态 Cd 的时间。

选定超声波功率为 200 W,萃取时间为 30 min,当萃取温度由 20 ℃上升到 60 ℃时,碳酸盐结合态 Cd 的萃取效率呈先增大后减小的趋势(表 5),在 30 ℃时达到最大值,为 106.1%,故将 30 ℃定为超声波萃取碳酸盐结合态 Cd 的温度。

表 4 超声波萃取时间对碳酸盐结合态 Cd 萃取效率的影响

Table 4 Influence of ultrasonic temperature on extraction rate for carbonate bounded form Cd

超声波萃取时间/min	萃取效率/%
20	101.1
30	102.4
40	102.1
50	101.5
60	99.4

表 5 超声波萃取温度对碳酸盐结合态 Cd 萃取效率的影响

Table 5 Influence of ultrasonic time on extraction rate for carbonate bounded form Cd

超声波萃取温度/℃	萃取效率/%
20	103.3
30	106.1
40	103.3
50	104.7
60	102.4

然后,进行超声波功率的试验,选择萃取温度 30 ℃,萃取时间 30 min,当超声波功率从 88 W 增加到 264 W 时,萃取效率先增大后减小(表 6),在 242 W 时达到最大值,为 102.4%,故确定超声波功率为 242 W。

2.3 Fe-Mn 氧化物结合态 Cd 超声波萃取条件的确定

选定不同的超声波功率、萃取温度和萃取时间,考察 Fe-Mn 氧化物结合态 Cd 的萃取效率。

表 6 超声波功率对碳酸盐结合态 Cd 萃取效率的影响

Table 6 Influence of ultrasonic power on extraction rate for carbonate bounded form Cd

超声波功率/W	萃取效率/%
88	95.4
132	98.1
198	99.9
220	101.5
242	102.4
264	100.8

参照常规 Tessier 法的提取条件,先选定超声波功率 220 W,萃取温度 95 ℃,当萃取时间从 5 min 增加到 25 min 时,Fe-Mn 氧化物结合态 Cd 的萃取效率先增大后减小,在 15 min 时达最大值,为 102.1%(表 7),故将 15 min 定为超声波萃取 Fe-Mn 氧化物结合态 Cd 的时间。

超声波萃取功率为 220 W,萃取时间为 15 min,萃取温度在 95 ℃时萃取效率最大,最佳温度选定 95 ℃。

超声波功率的选定同前两态,最终选定萃取功率为 242 W。

2.4 有机物和硫化物结合态 Cd 超声条件的确定

参照常规 Tessier 法的提取条件,先选定超声波功率 220 W,萃取温度 85 ℃,当萃取时间从 5 min 增加到 30 min 时,有机物和硫化物结合态 Cd 的萃取效率在 25 min 时达最大值,故将 25 min 定为超声波萃取有机质态 Cd 的时间。

超声波功率为 220 W,萃取时间为 25 min,萃取温度从 70 ℃上升到 95 ℃,在 75 ℃时萃取效率最大值,故最佳温度选定 75 ℃。

超声波功率的选定同前两态,最终选定萃取功率为 242 W。

2.5 2 种方法的比较

常规 Tessier 法和超声波改进萃取法的操作条件见表 8。将超声波改进萃取法用于小和山土壤样品中 Cd 的形态分析^[5]。采用超声波改进萃取法与常规 Tessier 法的测定结果见表 9。由表 9 可知,2 种方法的测定值相当。又由表 8 可知,常规 Tessier 法萃取前 4 种形态需要 17.5 h,而超声波改进萃取法只要 1.8 h,表明超声波改进萃取法具有缩短操作时间的优点。

表 8 常规 Tessier 法和超声波改进萃取法的操作条件

Table 8 Tessier sequential and ultrasonic modified conditions of conventional extraction

Cd 的形态	萃取剂	常规 Tessier 法		超声波改进萃取法 (功率 242 W)	
		时间/min	温度/℃	时间/min	温度/℃
可交换态	8 mL 氯化镁(1 mol/L pH 7)	60	25	10	30
碳酸盐态	8 mL 醋酸钠(1 mol/L pH 5)	480	25	30	30
Fe-Mn 氧化物态	8 mL 盐酸羟胺(0.04 mol/L, 25% 醋酸)	240	96	15	95
	1.5 mL 硝酸(0.01 mol/L)+2.5 mL 过氧化氢(30%)	120	85		
有机物和硫化物结合态	3 mL 过氧化氢(30%)	120	85		
	1.5 mL 硝酸(0.01 mol/L)+5.5 mL 过氧化氢(30%)			25	75
	2.5 mL 醋酸铵(3.2 mol/L, 20% 硝酸)	30	25	30	25

由表 9 可知,小和山土壤样品中可萃取的重金属 Cd 主要存在于第一、二种形态,即可交换态和碳酸盐结合态,这与文献[6]的结果一致。在低浓度时,用改进的超声波萃取法得到的第一、二种形态分别是 0.998 μg/g 和 1.024 μg/g,而用常规的 Tessier 法分别是 1.032 μg/g 和 1.014 μg/g;在中浓度时,用改进的超声波萃取法得到的第一、二种形态分别是 1.220 μg/g 和 1.061 μg/g,而用常规的 Tessier 法分别是 1.241 μg/g 和 1.101 μg/g;在高浓度时,用改进的超声波萃取法得到的第一、二种形态分别是 10.109 μg/g 和 2.865 μg/g,而用常规的 Tessier 法分别是 10.250 μg/g 和 2.764 μg/g。

表 9 超声波萃取法(UE)和常规 Tessier 法(TE)的分析结果比较
Table 9 Result comparison between ultrasonic extraction and conventional extraction

Cd 的形态	低浓度			中浓度			高浓度		
	UE/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	TE/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	萃取 效率/%	UE/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	TE/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	萃取 效率/%	UE/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	TE/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	萃取 效率/%
可交换态	0.998	1.032	96.7	1.220	1.241	98.3	10.109	10.250	98.6
碳酸盐结合态	1.024	1.014	100.9	1.061	1.101	96.4	2.865	2.764	103.6
Fe-Mn 氧化物结合态	0.054	0.056	96.4	0.110	0.111	99.1	0.431	0.441	97.7
有机物和硫化物结合态	0.051	0.052	98.1	0.135	0.135	100.0	0.245	0.250	98.0

3 结 语

常规 Tessier 法广泛用于重金属的形态分析,但是操作时间过长。与常规 Tessier 法比较,用超声波改进的萃取法,不但能缩短操作时间,还能提高萃取效率,这与文献[7]的结果一致。用常规 Tessier 法和超声波改进萃取法 2 种方法,从杭州市小和山土壤中萃取各形态的 Cd,结果有很大的相似性,而超声波改进萃取法的操作时间远远少于常规 Tessier 法,而其萃取效率与常规 Tessier 法的效率相当。

参考文献:

[1] 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.

[2] 曹越, 申铁莲, 李建新. 浅析土壤环境中的镉的影响[J]. 环境科学与管理, 2005, 30(3): 66-67, 73.

[3] Towner J V. Studies of chemical extraction techniques used for elucidating the partitioning of trace metals in sediments[D]. Liverpool: University of Liverpool, 1984.

[4] Perez-Cid B, Lavilla I, Bendicho C. Use of ultrasonic energy for shortening the sequential extraction of metals from river sediments[J]. International Journal of Environment Analytical Chemistry, 1999, 73(2): 79-92.

[5] 黄涓, 刘昭兵, 谢运河, 等. 土壤中 Cd 形态及生物有效性研究进展[J]. 湖南农业科学, 2013(17): 56-61.

[6] 邓朝阳, 朱霞萍, 郭兵, 等. 不同性质土壤中镉的形态特征及其影响因素[J]. 南昌大学学报: 工科版, 2012, 34(4): 341-346.

[7] Davidson C M, Delevoye G. Effect of ultrasonic agitation on the release of copper, iron, manganese and zinc from soil and sediment using the BCR three-stage sequential extraction[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2001, 3(4): 398-403.