

土壤中重金属有效态分析技术研究进展

贾双琳¹, 李长安²

(1. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018; 2. 黔南民族师范学院化学化工学院, 贵州 都匀 558000)

[摘 要]土壤重金属有效态含量作为评价土壤污染程度的指标越来越被认可,为了更好地研究土壤中重金属有效态的分析测试方法,本文综述了近年来土壤中重金属有效态分析技术研究进展。重点阐述了单步提取法、连续提取法,对单步提取法中中性盐、络合剂、酸溶液三类提取剂、电感耦合等离子体等仪器分析方法进行综述。建立有效、准确的土壤中重金属有效态的测试方法,以及标准物质等方面的研究,将为土壤污染风险评估及土壤污染修复工作起到指导作用。

[关键词]土壤;重金属;分析技术;有效态

[中图分类号]P595;S159-3 **[文献标识码]**A **[文章编号]**1000-5943(2021)-01-0079-06

由于人类活动如污水灌溉、堆放垃圾、重金属冶炼工厂排放的废水、废渣、煤、石油等燃烧排放的烟尘等,产生的重金属随大气沉降或降雨等被引入土壤中,造成土壤中重金属污染。用重金属有效态含量来评价土壤污染程度越来越被认可。土壤中重金属形态不同,活性不同,其毒性和环境行为也不同(周卫红 等,2017)。

国际标准化组织规定重金属的生物有效性包含三个部分即环境有效态、生物有效性重金属和毒性生物有效性重金属。在环境行业标准中,将土壤中能够被植物根系吸收的元素称为有效态,通常分析测试的量是指环境标准中定义的部分,且一定的提取剂所提取的量即为有效态量,这部分通常是经过相关试验验证为有效的部分。有效态在重金属污染研究中被成为可提取态。

土壤中重金属有效态的研究,有助于人们认识元素的地球化学过程,评价金属活动态的潜在性和活动态引发的风险,土壤重金属有效态的数据成为土壤污染风险评价的重要参数。有效态的测试方法研究,也对当前的土壤污染修复工作起到积极的指导作用。如有实验表明,目前常用的对土壤施用生石灰的土壤污染修复技术非常有效,在施用一定量的生石灰后,土壤中的有效态重

金属铜铅锌镉的含量降低(刘军 等,2017)。

土壤金属元素形态和生物有效性取决于其地球化学行为、元素成因来源、土壤理化条件以及植物根际效应等(周国华,2014)。通常土壤 pH 下降,土壤中会释放更多的金属离子。有机质对土壤中金属离子有固定作用,可减少植物吸收的有效金属量(Morman S A et al,2009)。通过研究红壤和潮土、黄褐土和水稻土中 pH、有效态镉铅和总量之间的关系,表明随 pH 增大,有效镉和铅含量降低(杜英秋,2015;杨梦丽 等,2019)。

化学提取法是测试金属有效态的常用方法,采用特定的提取剂和提取流程,对释放出的特定量进行检测。按照提取步骤,有单步提取和连续提取法。

1 单步提取法

通常认为单步提取法所提取的重金属形态即是环境有效态,同一浸提剂对不同重金属浸提效果不同。单步提取法主要提取土壤中相对活动或有潜在活动态的金属元素,是化学提取法中常用的手段。在化学提取法中,提取剂的浓度(刘羽翼 等,2017)、提取时间、振荡方式(吕明超 等,

[收稿日期]2020-06-04 **[修回日期]**2020-12-08

[基金项目]土壤样品中铜等 8 种重金属有效态测定方法研究(黔地矿科合(2018)33 号)。

[作者简介]贾双琳(1982—),女,高级工程师,硕士研究生,主要从事岩石矿物分析及质量管理工作。

2014)、振荡频率、温度(王志成,2019)等对结果都有影响。提取剂主要有中性盐、络合剂、酸类等。由于不同提取剂提取机理不同,因此不同提取剂的提取量也有一定差别,通常情况下提取量从小到大的顺序为:中性盐提取剂、络合剂提取剂、酸类提取剂。

1.1 中性盐提取剂

中性盐溶液不会对硅酸盐或氢氧化物造成影响,不会影响土壤 pH 值,可置换出土壤颗粒吸附的金属离子,通常包括 CaCl_2 、 MgCl_2 、铵盐等。 CaCl_2 属弱代换剂,能真实反映土壤自然 pH 条件下元素的有效性,主要置换土壤中的水溶态和交换态,其对重金属的提取量通常较低。强酸铵盐类,如硝酸铵(International Standard,2008)或氯化铵,会降低土壤的 pH,促进粘土矿物的水解,但在提取中铵盐易挥发,使浸提液的浓度和酸碱度受到影响,故测定结果不稳定。

CaCl_2 提取剂的浓度通常为 0.1 mol/L(Wei-hong Zhou et al,2019)(Feiying Zhang et al,2020)。中性提取剂提取土壤中有效砷,提取率较低(杜晶,2018),是因为钙与砷形成难溶性化合物。 CaCl_2 等对酸性土壤中有效镉的提取呈现土壤中全镉含量高则有效镉的提取率低,全镉含量低则有效镉的提取率高的反效应规律(肖振林等,2008)。 CaCl_2 用于提取钙质土壤中有效镉铜铁锰镍和锌(Mohsen Jalali et al,2017)。0.1 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 可提取土壤中铅镍锌铜镉(Bushra Haroon et al,2020)。

1.2 络合剂提取剂

络合剂与金属离子形成稳定络合物一定程度上模拟了作物根系分泌物对金属的活化、络合作用,因此络合剂提取剂应用较广。常用的络合剂有二乙基三胺五乙酸(DTPA)、EDTA 等,DTPA 属较强的代换剂,与铜等螯合,形成稳定的螯合物,在适当条件下,DTPA 可以将土壤固相表面吸附的金属离子提取出来,而以络合剂-酸-盐配成的复合提取液,可改善提取效果从而获得稳定的实验结果。

DTPA 提取剂在 1978 年被应用,我国早在 1985 年就有使用 DTPA 的报道(靳启增等,1985)。土壤中有效镉研究显示 DTPA 提取效果

较好(赵立红等,2014;杨晓磊等,2016)。对土壤中有有效锰铜锌铅等的研究(李旭晖等,2019),表明 DTPA 是适用于酸性和碱性土壤中有有效态金属的提取剂。用 DTPA 提取埃及最大的水稻产区之一土壤中镉铜铅锌镍的方法效果较好(Ahmed S. Abuzaid et al,2020)。2016 年我国环保部标准(中华人民共和国环境保护部,2016)规定了避免光谱重叠干扰、校正光谱干扰、基体匹配法(孙媛媛等,2015)降低或消除非光谱干扰的方法。有研究发现 DTPA 提取时,DTPA-TEA- CaCl_2 体系中的 CaCl_2 测试土壤中有效锌时空白较高(谢飞等,2020),将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 替代 CaCl_2 可降低 81.4% 的锌空白。

EDTA(Zhu Li et al,2018)及其它络合剂如乙二胺二邻苯基乙酸(EDDHA)(Ryan Orr et al,2020)也有一定的应用。EDDHA 是一种多功能金属离子控制剂,它的分子结构中含有酰胺官能团,酰胺键与一个氧原子相连,是理想的络合剂。

1.3 酸类提取剂

稀酸模拟的是作物根系的微酸环境,酸类提取剂属较强的代换剂,由于 pH 低,容易将土壤中碳酸盐结合态、有机结合态提取出来,因此土壤中有效态提取率较高,但有时酸类提取获得的有效态量并不能真实反映土壤中有效态的含量。酸类提取剂对各元素提取效率不同,这与各元素在土壤中的相态有关。

使用较多的酸为盐酸,其流程简单、成本低。盐酸浓度多为 0.1 mol/L,用于测定土壤中有效铅(张世文,2019)锰铁铜锌(金茜等,2007)镉(贺静等,2009)镍(Jolanta Korzeniowska et al,2017)砷(张传琦等,2011)等,也有学者发现 1.7% HCl 可以提取土壤中 80% 以上的有效铅汞和砷(Hyoil Jeon et al,2017)。

酒石酸(Sanja S. Potgieter - Vermaak et al,2019)也被用于提取土壤中有效态金属,柠檬酸-酒石酸(李亮亮等,2008)作提取剂,预测玉米籽粒中重金属含量比较合适,该研究通过土壤有效态重金属含量与玉米重金属含量的关系,判断有效态重金属与玉米根、茎、叶中重金属 Cu、Zn、Cd、Pb 的相关性,因此通过测试玉米籽粒中重金属含量,判断玉米产地的土壤中重金属可以被生物体吸收的含量。0.11 mol/L 醋酸、0.11 mol/L 柠檬

酸和0.65%盐酸被用于测试土壤有效砷、镉和铅(Aurélie Pelfrène et al, 2020)。不同浓度苹果酸、甲酸(寇乐勇等, 2019)用于研究安徽某铜矿区及周边土壤中有效铜锰锌铅。

2 前处理及仪器分析方法

提高分析效率,增加分析准确度是学者关注的研究课题,如超声提取技术(彭靖茹等, 2011; 农云军等, 2016; 吴云兵等, 2018; 杨喆等, 2019),可以将分析时间由传统的2 h缩短至20 min左右,对高压密闭消解等技术也有相关的研究。

超声提取DTPA浸提测定土壤中有效态镉的方法(甘志勇等, 2013)不适用矿区镉污染严重的土壤。多管涡旋混合仪(曹静等, 2020)因样品提取充分,可称样0.5 g。高压密闭消解技术(任冬等, 2020)消解了DTPA浸提液中的大量有机酸和有机质,减少有机物堵塞雾化器或者炬管的情况,同时降低了空白。

在仪器方面,连续光源原子吸收光谱仪(肖波等, 2007)有一定的应用。电感耦合等离子体发射光谱仪也有一定的应用(张安丰等, 2019),电感耦合等离子体仪(ICP-MS)测定土壤中有效铜时,需注意减小因工作曲线的拟合引入的不确定度(易建春等, 2018)。由于DTPA等提取剂基体复杂,可通过基体匹配法降低或消除基体干扰(刘永林等, 2012)。为减少溶液中共存离子浓度对质谱仪的测量产生严重干扰,可考虑减少称样量。此外,碰撞池(CCT)常用来消除基体干扰(唐碧玉等, 2019)和多原子离子干扰(罗治定等, 2019)。

3 其它测试方法

目前,也有少量的分光光度法、电化学法、便携式X射线荧光法(FP-XRF)等用于土壤中有效态的测定。

水相分光光度法测定土壤有效铜的方法(罗梦婷等, 2014)中,使用阿拉伯树胶做增溶剂,柠檬酸-EDTA做干扰掩蔽剂,消除铁、钴、锰等元素的干扰,利用二乙基二硫代氨基甲酸钠与铜离子形成稳定的黄色络合物进行测定。

电化学传感器(张肖静等, 2018)可以准确、

快速测定土壤中有效汞,该自制的电化学传感器,是一种经过DNA修饰后的空心碳球/聚苯胺复合材料,传感器可与 Hg^{2+} 络配,引起电化学信号改变,从而检测汞。

激光诱导击穿光谱(LIBS)(Rongxing Yi等, 2018)测试土壤中有效态镉和铅,检出限分别为0.067和0.94 $\mu g/mL$,前处理时间少于20 min,更加高效。使用LIBS技术,因激光脉冲能量会有部分损失,导致实验重现性不佳。

X射线荧光法应用较为广泛(李大勇等, 2010; 李大勇等, 2015),而FP-XRF在土壤样品野外定位、表征和元素定量分析时有更大的优势,该仪器可为金属的流动性和生物利用率的快速分析和风险评估提供有用信息,成为筛选重金属等潜在污染源的新方法。该仪器用于土壤中有效铜铅锌砷的迁移率研究(Elena Peralta等, 2020)。

4 标准物质

检验化学提取法的可靠性,主要依靠标准物质的监控,但目前用于土壤中有效态元素的标准物质多为DTPA、HCl提取结果。

ASA系列标样常被用做质控样(黎嘉雯, 2018; 李源等, 2019)进行精密度和准确度控制。标准物质BCR-701作为监控样(Maria Hasan et al, 2018),测试水稻中的钙镉钴铬铜铁铅镁锰镍锑和锌。

在这些研究中,实验多集中在重金属含量较高的污染区,研究样品的数量类型较少,而盆栽实验短时间内加入到土壤中的物质与土壤间平衡无法建立,导致试验结果与自然情况存在差异,虽然目前国家批准了一批氯化钙(田衍等, 2019)、DTPA提取标准物质,但仍需进行相关标物研制工作。

5 连续浸提法

连续浸提法,指采用多种试剂,经一定提取程序对同一样品先后进行提取的方法。目前,使用较多的连续浸提法有:Tessier法(Tessier A et al, 1979)(Mohammad Reza Rezaei Kahkha et al, 2017)(S. A. Salman et al, 2018)、BCR提取法、以及一些改进的方法(Emilia Fernández-Ondo  o et al,

2017)(Samia Khadhar et al,2020)。

提取剂通常是 EDTA、DTPA 与其酸或盐的混合溶液,常用的联合提取方法主要有碳酸氢铵-二乙烯三胺五乙酸(AB-DTPA)法和 Mehlich3(M3)法,ASI 法等。

AB-DTPA 由 P. N. Soltanpour 在 1977 年提出,属于偏碱性多元素浸提剂,是组合试剂,因为 AB-DTPA 复合提取剂发挥了螯合剂和溶液中的 HCO_3^- 的作用(唐爱玲,2019),充分与土壤胶体吸附的阳离子进行交换,更有利于浸提的进行,徐州绿洲土壤中砷镉铬铜铅锌的生物有效性方法表明 AB-DTPA 提取效果较好(Ping Luo et al,2019)。

M3 浸提剂是 1982 年提出来的,广泛适用于酸性和中性土壤多元素的测定,也可以用于碱性和石灰性土壤。通过 225 盆盆栽试验,显示 M3 法测定印度卡纳塔卡普东部干旱区番茄种植土壤中有效锌提取效果最佳(P. N. Siva Prasad et al,2018)。

使用原子吸收光谱仪测定褐土、棕壤、黑土中有效态重金属 Cd 的实验结果显示,M3、ASI 联合浸提法可行(郭继斌等,2016)。

联合提取法虽然效果较好,但配制试剂繁琐、且存在不环保等因素,其适用程度将会受到限制。

6 展 望

化学提取法提取的重金属含量,属于“可提取态”范畴,不能完全等同真实的“植物有效态”,但测试结果有一定的指示和表征作用。如 2017—2018 年,贵州省地质矿产中心实验室开展的贵州省农业用地质量调查项目时,同时测定了土壤有效态量及土壤上生长的农产品的重金属含量,通过对两类数据的分析对比,比较容易的判断出在重金属污染区域哪些植物吸收的重金属量低,从而可以大面积种植,相反,如果同区域的多种植物某些重金属含量高,那么其土壤重金属有效态量也必然较高,因此土壤重金属有效态测试方法研究,对当前的土壤污染风险评估及土壤污染修复工作起到指导作用。有效态检测方法的有效性和准确性仍是重中之重,加强有效态标准物质的研制,结合全国土壤污染数据库,总结有效态与全量、pH 等参数之间的相互关系,研究有效态测试结果与植物吸附之间的关系,将化学提取法和培

养试验法结合起来,加入必要的统计检验,使化学提取法更接近实际或有较好的相关性,进一步发挥化学提取法测试有效态结果的指示作用。

[参考文献]

- 曹静,赵士权,袁金华. 2020. 涡旋提取-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中有效态镉[J]. 理化检验-化学分册,56(2):240-242.
- 杜晶. 2018. 原子荧光光谱法测定表层土壤样品中可提取态砷[J]. 新疆有色金属增刊,41(S1):52,54.
- 杜英秋. 2015. 土壤中镉、镍、铅全量和有效态的 ICP-MS 法测定及两者相关性分析[J]. 中国西部科技,14(12):101-104.
- 甘志勇,农耀京,彭靖茹,等. 2013. 超声提取-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中有效态镉[J]. 理化检验-化学分册,49(11):1315-1317.
- 郭继斌,王莉,韩娇,等. 2016. 联合浸提法测定土壤有效态镉[J]. 江苏农业科学,44(3):369-372.
- 贺静,林玉锁,刘鹏,等. 2009. 不同提取剂提取酸性土壤有效态 Cu 和 Cd 的方法研究[J]. 环境监测管理与技术,21(5):25-29.
- 金茜,钟永科,程学勤. 2007. 火焰原子吸收光谱法测定土壤中有有效态 Cu、Zn、Fe 和 Mn[J]. 光谱实验室,24(4):626-628.
- 靳启增,王伟国,高贵春. 1985. 直接火焰原子吸收法测定石灰性土壤中有有效态铜镉铅锌[J]. 分析试验室,4(3):21-22.
- 寇乐勇,赵宽,操璟璟,等. 2019. 低分子量有机酸提取土壤中部分重金属的拟合模型研究[J]. 环境科学学报,39(7):2260-2268.
- 黎嘉雯. 2018. 二乙烯三胺五乙稀浸提-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有有效态铁、锰、钴、镍的方法探究[J]. 广东化工,45(5):227-228.
- 李大勇,李守权. 2010. X 射线荧光光谱法测定高铝粘土中主成分方法研究[J]. 贵州地质,2:157-160,144.
- 李大勇,贾双琳,陈菊. 2015. X 射线荧光光谱法测定锰矿中主成分技术应用研究[J]. 贵州地质,4:293-297.
- 李亮亮,张大庚,李天来,等. 2008. 土壤有效态重金属提取剂选择的研究[J]. 土壤,40(5):819-823.
- 李旭晖,梁志宏. 2019. 板栗产地长哨营乡土壤微量元素有效态含量及其与 pH 的相关性[J]. 北方园艺,21:72-78.
- 李源,字雨姝,刘朝,等. 2019. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中有有效态镉[J]. 化学分析计量,28(5):14-18.
- 刘军,冯秀智,史磊,等. 2017. 生石灰用量对旱竹林土壤酸碱度及有效态重金属含量的影响[J]. 浙江林业科技,37(2):55-59.
- 刘永林,邱祖民,周萍,等. 2012. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中有有效态微量元素[J]. 分析科学学报,28(6):862-864.
- 刘羽翼,刘晓月,张燕. 2017. 南方酸性稻田土壤中有有效态 Cd 的提取研究[J]. 广东化工,44(20):82-83.
- 罗梦婷,杨兰芳,万梦雪. 2014. 水相分光光度法测定土壤中有有效铜[J]. 分析试验室,33(2):208-211.
- 罗治定,张宁,王敬功,等. 2019. 二乙基三胺无乙酸浸取-电感耦合等离子体质谱法测定石灰性土壤中有有效态铜锌铁锰[J].

- 冶金分析,39(1):42-47.
- 吕明超,宋静,余海波,等. 2014. 不同振荡方式对土壤有效态重金属提取的影响[J]. 农业环境科学学报,33(2):339-344.
- 农云军,谢继丹,黄名湖,等. 2016. 超声提取-ICP-MS法测定土壤有效态铅和镉[J]. 质谱学报,37(1):68-74.
- 彭靖茹,甘志勇,农耀京. 2011. 超声波提取-火焰原子吸收光谱法连续测定土壤中有效铜铁锌锰[J]. 分析科学学报,27(2):261-263.
- 任冬,陈宇豪,张廷忠. 2020. 高压密闭消解技术在土壤有效态样品前处理中的应用[J]. 岩矿测试,39(1):143-149.
- 孙媛媛,孙友宝,盖荣银,等. 2015. 二乙三胺五乙酸(DTPA)提取ICP-AES法测定土壤中有效态元素[J]. 环境化学,34(8):1578-1579.
- 唐爱玲. 2019. 土壤中有效态砷钼铬的两种提取方法比较[J]. 环境监控与预警,11(1):21-25,31.
- 唐碧玉,施意华,邱丽,等. 2019. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中6种重金属可提取态的含量[J]. 理化检验-化学分册,55(7):846-852.
- 田衍,王尧,房丽萍,等. 2019. 土壤中重金属可提取态(氯化钙法)分析质量控制样品的研制[J]. 中国环境监测,35(6):110-117.
- 王志成. 2019. 提取温度对氯化钙法测定土壤可提取态重金属的影响[J]. 冶金管理,7:40-41.
- 吴云兵. 2018. 超声提取ICP-MS法测定土壤中有效态铅和镉研究分析[J]. 中国社区医师,34(36):182-183.
- 肖波,陈子学,齐璐璐,等. 2007. 连续光源原子吸收光谱仪在测定土壤有效态锌、锰、铁、铜[J]. 现代科学仪器,6:108-110.
- 肖振林,王果,黄瑞卿,等. 2008. 酸性土壤中有效态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报,27(2):795-800.
- 谢飞,谷子欣,严妍. 2020. 二乙三胺五乙酸-三乙醇胺-硝酸钙体系浸取土壤中8种重金属有效态[J]. 冶金分析,40(2):12-17.
- 杨梦丽,马友华,黄文星,等. 2019. 土壤Cd和Pb有效态与全量和pH相关性研究[J]. 广东农业科学,46(4):74-80.
- 杨晓磊,朱恩. 2016. 土壤重金属镉有效态检测及形态分析方法研究[J]. 现代农业科技,12:220.
- 杨喆,陈秋生,张强,等. 2019. 超声提取-ICP-MS法测定土壤中有效态矿质元素[J]. 湖北农业科学,58(9):94-97.
- 易建春,余滔. 2018. 壤8种有效态元素的测定(铜)二乙三胺五乙酸浸提-感耦合等离子体原子发射光谱法的不确定度评定[J]. 矿产综合利用,6:98-101.
- 张安丰,杨刚,陈菊,等. 2019. ICP-AES双向测定土壤中铜、锰、钒、锌金属元素的对比研究[J]. 贵州地质,36(4):388-394.
- 张传琦,程丽娅,黄勤,等. 2011. ICP-MS法测定土壤中有效态砷的研究[J]. 分析试验室,30(7):83-86.
- 张世文. 2019. 生态地球化学评价——土壤元素有效态分析[J]. 新疆有色金属,42(3):35-36.
- 张肖静,陈涛,傅浩强. 2018. 土壤中重金属有效态汞的快速检测[J]. 轻工学报,33(1):49-55.
- 赵立红,刘亚丽,孔光辉. 2014. 土壤有效态铅和镉的检测与烤烟中铅和镉含量的相关性[J]. 光谱实验室,31(2):332-336.
- 中华人民共和国环境保护部. 2016. 土壤8种有效态元素的测定二乙三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法[S]. HJ 804-2016. 北京:中国环境出版社.
- 周国华. 2014. 土壤重金属生物有效性研究进展[J]. 物探与化探,38(6):1097-1106.
- 周卫红,张静静,邹萌萌,等. 2017. 土壤重金属有效态含量检测与监测现状、问题及展望[J]. 中国生态农业学报,25(4):605-615.
- Ahmed S. Abuzaid, Mohamed A. Bassouny. 2020. Total and DTPA-extractable forms of potentially toxic metals in soils of rice fields, north Nile Delta of Egypt[J]. Environmental Technology & Innovation, 18:100717.
- Aurélien Pelfrène, Karin Sahmer, Christophe Waterlot, et al. 2020. Evaluation of single-extraction methods to estimate the oral bioaccessibility of metal(loid)s in soils[J]. Science of the Total Environment, 727:1-12.
- Bushra Haroon, Amjad Hassan, Arshad Mehmood Abbasi, et al. 2020. Effects of co-composted cow manure and poultry litter on the extractability and bioavailability of trace metals from the contaminated soil irrigated with wastewater[J]. Journal of Water Reuse and Desalination, 10(1):17-29.
- Elena Peralta, Gustavo Pérez, Gerardo Ojeda, et al. 2020. Heavy metal availability assessment using portable X-ray fluorescence and single extraction procedures on former vineyard polluted soils[J]. Science of the Total Environment, 726:138670.
- Emilia Fernández-Ondón, Gianluigi Bacchetta, Antonio M. Lallena, et al. 2017. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia[J]. Journal of Geochemical Exploration, 172:133-141.
- Feiyang Zhang, Ying Zhou. 2020. Evaluation of the Extraction Efficiency of Heavy Metals(Pb, Cd, Cu) in Soil-Bayberry System[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 29(2):246-255.
- Hyoil Jeon, Seungkyung Park. 2017. Simplified acid extraction methods of heavy metal ions from contaminated soils[J]. International Journal of Geomate, 13(36):70-74.
- International Standard. 2008. Soil quality-Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution[S]. ISO 19730-2008.
- Jolanta Korzeniowska, Ewa Stanisławska - Glubiak. 2017. Proposal of new convenient extractant for assessing phytoavailability of heavy metals in contaminated sandy soil[J]. Environ Sci Pollut Res, 24:14857-14866.
- Maria Hasan, Dilshad Kausar, Gulraiz Akhter, et al. 2018. Evaluation of the mobility and pollution index of selected essential/toxic metals in paddy soil by sequential extraction method[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 147:283-291.
- Mohammad Reza Rezaei Kakhkha, Somaye Bagheri, Roghayeh Noori, et al. 2017. Examining Total Concentration and Sequential Extraction of Heavy Metals in Agricultural Soil and Wheat[J]. Pol. J. Environ. Stud, 26, (5):2021-2028.
- Mohsen Jalali, Ziba Hourseresht. 2017. Metal Extractability in Binary and Multi-metals Spiked Calcareous Soils[J]. Communications in

- Soil Science and Plant Analysis, 48(9):1089–1104.
- Morman S A, Plumlee G S, Smith D B. 2009. Application of in vitro extraction studies to evaluate element bioaccessibility in soils from a transect across the United States and Canada[J]. Applied Geochemistry, 24:1454–1463.
- P. N. Siva Prasad, C. T. Subbarayappa. 2018. Evaluation of Extractants for Determination of Available and Estimation of Critical Limits of Zinc in Tomato Grown Soils of Eastern Dry Zone[J]. Mysore journal of agricultural sciences, 2:416–422.
- Ping Luo, Xin Xiao, Xiaoxuan Han, et al. 2019. Application of different single extraction procedures for assessing the bioavailability of heavy metal(loid)s in soils from overlapped areas of farmland and coal resources [J]. Environmental Science and Pollution Research, 26(15):14932–14942.
- Rongxing Yi, Xinyan Yang, Ran Zhou, et al. 2018. Determination of Trace Available Heavy Metals in Soil Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Assisted with Phase Transformation Method [J]. Analytical Chemistry, 11:7080–7085.
- Ryan Orr, Rosalie K. Hocking, Anthony Pattison, et al. 2020. Extraction of metals from mildly acidic tropical soils: Interactions between chelating ligand, pH and soil type [J]. Chemosphere, 248:126060.
- S. A. Salman, E. M. Abu El Ella, A. A. Elnazer. 2018. Sequential Extraction of Some Heavy Metals in Southwest Giza Soil, Egypt [J]. Chem., 61(5):785–797.
- Samia Khadhar, Ali Sdiri, Anis Chekirben, et al. 2020. Integration of sequential extraction chemical analysis and statistical tools for the availability risk assessment of heavy metals in sludge amended soils[J]. Environmental Pollution, 263:114543.
- Sanja S. Potgieter – Vermaak, Leonard U. Mgbeahuruike, Lizelle van Dyk, et al. 2019. Washing and Extraction of Metals from Contaminated Soil Constituents: Implications for Contaminated Simulated Soil and Metallurgical Wastes with Different Reagents[J]. Journal of Environmental Protection, 10:651–671.
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 51(7):844–851.
- Weihong Zhou, Jingjing Zhang, Mengmeng Zou, et al. 2019. Feasibility of Using Rice Leaves Hyperspectral Data to Estimate CaCl₂-extractable Concentrations of Heavy Metals in Agricultural Soil [J]. Scientific Reports, 9:16084.
- Zhu Li, Longhua Wu, Yongming Luo, et al. 2018. Changes in metal mobility assessed by EDTA kinetic extraction in three polluted soils after repeated phytoremediation using a cadmium/zinc hyperaccumulator[J]. Chemosphere, 194:432–440.

Advances of Researches on Analytical Techniques for Available State Heavy Metals in Soil

JIA Shuang-lin¹, LI Chang-an²

(1. Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China; 2. School of Chemistry and Chemical engineering, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 558000, Guizhou, China)

[Abstract] The content of available heavy metals in soil is recognized as an index to evaluate the degree of soil pollution. In order to study the analysis and testing methods of available heavy metals in soil, this paper reviews the research progress of available heavy metals analysis technology in soil in recent years. The review including various pretreatment methods such as single-step extraction method and continuous extraction method. This paper focuses on three kinds of single-step extraction agents, including neutral salt, complexing agent and acid solution. It also reviews analytical methods such as inductively coupled plasma mass spectrometry and other methods. The establishment of effective and accurate testing methods for the determination of available heavy metals in soil and the research on standard substances will play a guiding role in soil pollution risk assessment and soil pollution remediation.

[Key Words] Soil; Heavy Metals; Analytical Techniques; Available state