



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202012141

中图分类号 X53

文献标识码 A

李东, 贺丽洁, 盛培培. Tessier 连续提取法用于土壤铬分析的 Cr(VI)-Cr(III) 转化及适用性[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2368-2378.

LI Dong, HE Lijie, SHENG Peipei. Transformation of Cr(VI)-Cr(III) and application suitability in Tessier sequential extraction of soil chromium[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2368-2378.

Tessier 连续提取法用于土壤铬分析的 Cr(VI)-Cr(III) 转化及适用性

李东^{1,2,*}, 贺丽洁², 盛培培²

1. 重庆大学煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044

2. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400044

第一作者: 李东(1968—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 重金属污染土壤修复技术。E-mail: lidongbayan@cqu.edu.cn

*通信作者

摘要 为揭示 Tessier 连续提取法应用于土壤总铬 (TCr) 和六价铬 [Cr(VI)] 结合态分析的适用性, 通过液相和土壤相实验, 分别研究了提取液自身还原性组分及土壤残留还原剂在各个提取步骤中导致的 Cr(VI)-Cr(III) 转化问题。结果表明, 提取液中还原性组分会在铁锰氧化物结合态和有机结合态的检测中导致 Cr(VI) 被还原为 Cr(III), 可还原的 Cr(VI) 最大量分别为 50.88 和 0.54 mg; 经还原修复后的铬污染土壤中残留还原剂会在可交换态和碳酸盐结合态的检测中导致 Cr(VI) 的还原。提取过程中 Cr(VI)-Cr(III) 的转化限制了 Tessier 连续提取法在铬污染土壤中的应用。当用于了解铬污染土壤 TCr、Cr(VI) 结合态的分布时, Cr(VI) 铁锰氧化物结合态和有机结合态检测结果均显著低于真实值, TCr 结合态的检测结果重现性较差。当用于评价修复后土壤中 Cr(VI) 结合态变化时, 可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态的检测结果均可能显著低于真实值。研究可为利用 Tessier 连续提取法准确评估铬污染土壤修复效果提供参考。

关键词 Tessier 连续提取法; 铬污染土壤; 六价铬; 三价铬

TESSIER 等^[1]于 1979 年提出连续提取法, 以用于分析金属在土壤或固废中的结合形态。该法将土壤金属的结合态分为 5 种, 即可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态、残渣态; 各结合态的提取难度依次增大, 其所对应的生物有效性依次降低。Tessier 连续提取法作为一种操作性定义, 以特定提取剂和一定的提取条件来区分元素与土壤特定组分的结合态, 有其相对合理性, 也存在着一定的局限性, 但现阶段还未找到更好的替代方法。Tessier 连续提取法最初只对 8 种土壤金属 (Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Zn、Fe、Mn) 进行了分析, 但其中并不包含铬。近年来, 随着土壤铬污染问题及其修复技术研发的需要, 一些研究开始将 Tessier 连续提取法拓展到土壤铬的结合态分析上来, 有些研究仅针对总铬 (TCr)^[2-4], 有些也包括六价铬 [Cr(VI)]^[5-7], 该方法的应用场景越来越广泛^[8-9]。

土壤 TCr 以三价铬 [Cr(III)] 和 Cr(VI) 2 种价态存在。其中, Cr(VI) 的可迁移性和毒性远远高于

收稿日期: 2020-12-27; 录用日期: 2021-06-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52070028); 重庆市研究生科研创新项目 (CYS19068)

Cr(III)。因此, 铬污染土壤修复通常是指清除土壤中的 Cr(VI), 或将其转化成低毒性的 Cr(III)^[10]。Tessier 连续提取法在铬结合态分析中的应用主要出于3个目的: 1) 了解自然环境下未污染土壤中原生铬结合态的分布; 2) 了解铬污染土壤中 Cr(III)、Cr(VI) 和 TCr 结合态的分布^[11]; 3) 比较修复前、后土壤 Cr(III)、Cr(VI) 或 TCr 结合态分布的变化, 从结合态的角度评估修复技术的有效性^[12-13]。然而, Tessier 连续提取法在其第3步铁锰氧化物结合态的提取中使用了还原剂盐酸羟胺(NH₂OH·HCl), 存在将 Cr(VI) 还原成 Cr(III) 的可能性。在第4步有机结合态的提取中使用的双氧水(H₂O₂)也可能导致 Cr(VI)-Cr(III) 的转化。此外, 对于经还原修复的铬污染土壤, 土壤中残留的还原剂也可能在提取过程中将 Cr(VI) 还原成 Cr(III), 从而影响修复效果评估的准确性。但关于以上条件对铬结合态分析的影响至今仍缺少相关研究报道。目前, Tessier 连续提取法在未加评估的情况下, 被直接用于铬污染土壤和含铬固废的结合态分析。

本研究针对当前 Tessier 连续提取法使用的3种场景, 即: 1) 未污染土壤的原生铬结合态; 2) 铬污染土壤中的铬结合态; 3) 铬污染土壤还原修复后残留铬的结合态(还原剂为亚铁^[4]和硫化钠^[14])。通过液相机理研究和土壤相验证研究相结合的方式, 探究提取液自身组分和残留还原剂导致的各提取步骤中 Cr(VI) 与 Cr(III) 的转化及机理。本研究结果可为利用 Tessier 连续提取法准确评估铬污染土壤修复效果提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验试剂。重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、七水硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、九水硫化钠(Na₂S·9H₂O)、六水合氯化镁(MgCl₂·6H₂O)、乙酸钠(NaCOOH)、乙酸(HCOOH)、盐酸羟胺(NH₂OH·HCl)、30%过氧化氢(H₂O₂)、乙酸铵(NH₄COOH)、硝酸(HNO₃)均为分析纯。

硫化物溶液。为模拟经硫化钠处理后的土壤中残留硫化物的状态, 残留还原剂的影响实验中使用的硫化物溶液取自 K₂Cr₂O₇ 与 Na₂S 溶液密闭反应 7 d 后的上清液, 主要成分为硫离子、多硫化物、硫代硫酸钠等^[15]。

本研究采用4种土壤样品进行土壤相实验。

土样1。未污染土壤, 取自重庆大学校园内挖出的未经污染的原生黏土。采集后风干、过1 mm 孔径的筛网备用。

土样2。铬污染土壤, 采自重庆某铬渣堆场。该渣场铬渣已被清理, 土壤样品取自该渣场底部。

土样3。经硫酸亚铁稳定化处理后的 Cr(VI) 污染土壤。以硫酸亚铁为还原剂, 对土样2进行稳定化处理, 用量为与 Cr(VI) 按化学计量比反应所需剂量的5倍。期间密封保存, 稳定化处理时间为7 d, 然后对其进行 Tessier 连续提取分析。

土样4。经硫化钠稳定化处理后的 Cr(VI) 污染土壤。以硫化钠为还原剂, 用量为与 Cr(VI) 按化学计量比反应所需剂量的5倍。稳定化处理方法同土样3, 然后对其进行 Tessier 连续提取分析。

1.2 实验方法

Tessier 连续提取法引起的铬结合态分析误差主要来自于2个方面, 一是其提取液自身组分在第3、4步提取过程中对 Cr(VI) 的还原; 二是土壤中残留还原剂在第1、2步提取过程中对 Cr(VI) 的还原。

1) 第3、4步中提取液组分的影响。本实验采用的 Tessier 连续提取法^[1]操作步骤详见表1, 其在第3步和第4步分别使用了 NH₂OH·HCl 和 H₂O₂。在酸性条件下, NH₂OH·HCl 和 H₂O₂ 均可能将释放到提取液中的 Cr(VI) 还原成 Cr(III)^[16-17]。为避免土壤中铬提取不完全的误差和土壤中其他离子的干扰, 本实验不加入土壤基质, 以 Cr(VI) 标准液替代铬污染土壤, 进行溶液相反应机理研究。向

表1 Tessier连续提取法操作步骤

Table 1 Operation procedures of Tessier consequential extraction

步骤	结合形态	提取方法
1	可交换态	称取(1.000 0 ± 0.000 3) g ¹⁾ 土样于50 mL塑料离心管中, 加入8 mL 1 mol·L ⁻¹ MgCl ₂ 溶液, (22 ± 5) °C下恒温连续振荡1 h(200 r·min ⁻¹)
2	碳酸盐结合态	于上步残渣中加入8 mL 1 mol·L ⁻¹ NaAc溶液(加入HOAc调至pH = 5.0), (22 ± 5) °C下恒温连续振荡5 h(200 r·min ⁻¹)
3	铁锰氧化物结合态	于上步残渣中加入20 mL 0.04 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl的25% HAc溶液(pH = 2.0), (96 ± 3) °C下水浴6 h, 每10 min搅拌1次
4	有机结合态	于上步残渣中加入3 mL 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ 溶液和5 mL 30% H ₂ O ₂ 溶液(pH = 2.0), (85 ± 2) °C下水浴2 h, 间歇搅拌; 补加3 mL 30% H ₂ O ₂ 溶液(pH = 2.0), (85 ± 2) °C水浴3 h, 每10 min搅拌1次, 加入5 mL 3.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ Ac的20% HNO ₃ 溶液, 稀释到20 mL, (22 ± 5) °C下恒温振荡30 min(200 r·min ⁻¹)
5	残渣态	参见“1.3 分析方法”中土壤TCr和Cr(VI)的检测方法

注: 1)在土样的土壤Tessier连续提取实验中, 为保证残渣态土壤量足够进行碱消解(2.5 g)和微波消解(0.2 g), 本实验中每个土壤样品实际用量为本表中的3倍(即: 3 g), 提取液用量也等比例增加。第1、2步在50 mL离心管中操作, 第3、4步在100 mL烧杯中操作。

150 mL 锥形瓶中加入 0.5 mL 不同浓度的 Cr(VI) 标准液, 具体加入量见表 2 中“Cr(VI) 初始量”, 实验编号分别 L3-1、L3-2 和 L4-1、L4-2。再分别按照 Tessier 连续提取法第 3 步、第 4 步进行操作, 测定溶液中残留的 Cr(VI) 量。

表2 第3、4步提取操作中提取液对Cr(VI)的还原

Table 2 Reduction of Cr(VI) by extraction solution in the 3rd and 4th extraction steps

提取步骤	实验编号	Cr(VI)初始量/mg	Cr(VI)残留量/mg	Cr(VI)反应量/mg
第3步(NH ₂ OH·HCl)	L3-1	20.00	ND	20.00
	L3-2	60.00	9.12 ± 1.02	50.88
第4步(H ₂ O ₂)	L4-1	0.27	ND	0.27
	L4-2	1.36	0.82 ± 0.08	0.54

2) 第 1、2 步中残留还原剂的影响。对于修复后的铬污染土壤, 残留还原剂和剩余 Cr(VI) 都会释放到提取液中, 2 者可能在第 1、2 步的操作过程中发生反应, 导致 Cr(VI) 的还原。在本实验中, 首先向第 1 步和第 2 步的提取液中添加 Cr(VI) 标准液, 再加入还原剂 FeSO₄ 溶液或硫化物溶液, 按表 1 中步骤操作完成后, 检测溶液中剩余的 Cr(VI) 量。

3) 土壤铬的 Tessier 连续提取实验。按照表 1 中步骤分析 4 种土壤样品中 Cr(VI) 和 TCr 结合态。每步提取完成后, 使用离心机进行固液分离(4 000 r·min⁻¹, 10 min)。上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 Cr(VI) 和 TCr 含量, 离心管中的土壤继续用于下一步的提取分析。

以上所有液相和固相土壤实验均设置 3 个平行。

1.3 分析方法

硫化物溶液浓度(以 S²⁻计)的测定采用碘量法(HJ/T 60-2000)^[18]。水溶液中 Cr(VI) 的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法(EPA Method 7196a)^[19], 水溶液中 TCr 的测定采用高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7466-1987)^[20]。土壤 Cr(VI) 的测定采用碱消解(Method 3060a)^[21]联合二苯碳酰二肼分光光度法(Method 7196a); 土壤 TCr 的测定采用微波消解^[22]联合高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7466-1987)。以上检测采用空白样、实验室控制样和加标样作为质控措施。

在残留还原剂的影响实验中, 为保证剩余 Cr(VI) 浓度测定的准确性, 需采取一定方法减小检

测误差: 为避免残留 Fe^{2+} 对 Cr(VI) 测定的干扰^[23], 实验完成后要先将溶液 pH 调至 11 以上, 曝气 50 min, 放置 1 d 左右; 然后, 滤去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 测定滤液 Cr(VI) 浓度, 在此操作下, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的吸附不影响 Cr(VI) 检测^[24]。为减小残留硫化物对 Cr(VI) 测定的干扰, 实验完成后, 对溶液中残留的 Cr(VI) 同时采用二苯碳酰二肼显色法 (EPA Method 7196a) 和 UV-VIS 扫描测定^[25]。如果发现残留硫化物导致显色法测定结果出现显著负偏差, 而 UV-VIS 扫描测定的结果在其检出限以上, 则采用 UV-VIS 扫描的测定结果; 如果 2 种方法的检测结果均在其检出限以下, 则认为残留 Cr(VI) 含量未检出, 记为“ND”。

2 结果与讨论

2.1 第 3、4 步中提取液组分的影响

1) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 对 Cr(VI) 的还原。实验结果表明 (表 2), 在 Tessier 提取的第 3 步, Cr(VI) 被提取液组分中的还原剂 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 所还原, 其还原 Cr(VI) 的量可高达约 50.88 mg(L3-2), 换算成 1.0 g 土样中的 Cr(VI) 含量为 50 880 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。该量远超常见铬污染土壤中的 Cr(VI) 浓度^[26-27], 这意味着该步骤提取的 Cr(VI) 可被全部还原成 Cr(III), 导致误判。在真实铬污染土壤提取中, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 不仅会还原 Cr(VI), 还会还原土壤中铁锰所氧化物。因此, 其实际用于还原 Cr(VI) 的量随土壤组分而变化。

在第 3 步实验中观察到, Cr(VI) 与 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 提取液混合后, 有气泡产生 (N_2 和 N_2O); 溶液迅速变成蓝色 (Cr(III) 及其配合离子的混合色), 加热后转变为绿色 (图 1)。加热前、后溶液的 UV-VIS 扫描结果显示 (图 2), 溶液在 375 nm 处均无 Cr(VI) 吸收峰^[25], 这说明 Cr(VI) 已被全部还原。在加热前, 溶液在 415 nm 处有吸收峰, 与含 Cr(III) 对照溶液 [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制] 吸收峰位置基本相同; 加热后, 溶液吸收峰位置右移至 437 nm 处, 且吸光度增大, 说明有 Cr(III) 配合物产生。

第 3 步铁锰氧化物结合态的提取原理是, 在酸性条件下, 以 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 为还原剂, 将土壤中以固相存在三价铁还原为易溶于水的二价铁^[28-29], 使得附着其上的其它金属离子失去附着基质而被释放到提取液中, 反应方程式如式 (1)~式 (10) 所示。

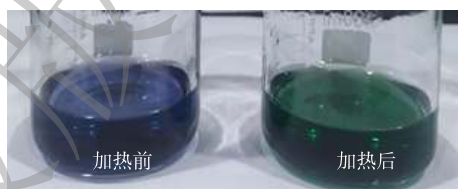


图 1 Cr(VI) 与 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 提取液混合液加热前、后的颜色变化

Fig. 1 Color development of the mixture of Cr(VI) and $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ extraction solution before and after heating

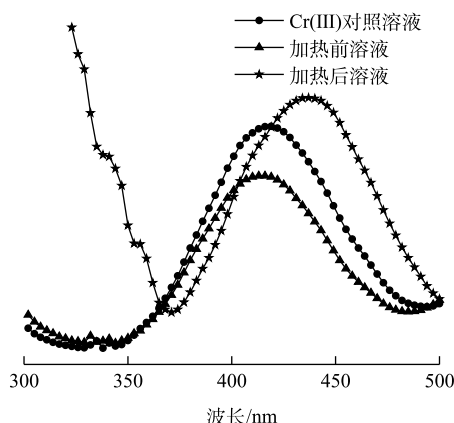
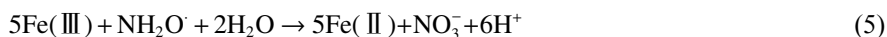
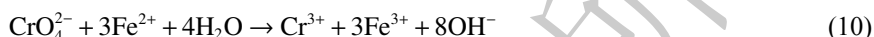
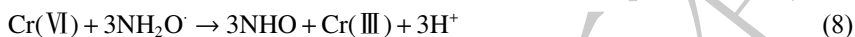
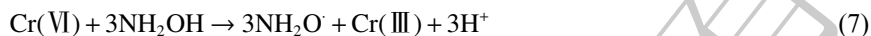


图 2 Cr(VI) 与 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 提取液混合液加热前、后 UV-VIS 扫描图谱

Fig. 2 UV-VIS spectral scanning of the mixture of Cr(VI) and $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ extraction solution before and after heating



当有 Cr(VI) 存在时, 还会发生式 (7)~式 (10) 的反应。



在液相实验中, 由于没有土壤, 因此不发生与 Fe(III) 有关的反应, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 被全部用于还原 Cr(VI)。

2) H_2O_2 对 Cr(VI) 的还原。Tessier 连续提取法第 4 步的操作 pH 为 2.0, 在酸性条件下, H_2O_2 相对于土壤有机物为强氧化剂, 但相对于 Cr(VI) 却是还原剂 (式 11)。值得注意的是, 在碱性条件下, H_2O_2 可以反过来将 Cr(III) 氧化成 Cr(VI) (式 12)^[30-31]。



根据表 2 可知, 实验 L4-1 中 Cr(VI) 因量太低被全部还原, 而实验 L4-2 中有 0.54 mg (0.01 mmol) 的 Cr(VI) 被 H_2O_2 还原。在 H_2O_2 加入到 Cr(VI) 溶液中 (L4-2) 的瞬间, 溶液变成紫色 (Cr(VI) 离子的颜色)^[17, 32], 反应后紫色褪去恢复黄色。提取液中 H_2O_2 的加入量为 1.5 g (0.044 mol), 若按式 (11) 与 Cr(VI) 完全反应, 则可还原的 Cr(VI) 总量为 1.529 g (0.029 mol), 远大于 0.54 mg。这表明在第 4 步中, H_2O_2 对 Cr(VI) 的还原能力较弱。但其还原的 Cr(VI) 量对应到土壤中高达 $540 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 因此不可忽视其影响。在实际的土壤提取操作中, H_2O_2 会被土壤中的其他物质消耗, 实际还原的 Cr(VI) 量小于该值。

2.2 第 1、2 步提取操作中残留还原剂的影响

1) 亚铁离子的影响。 Fe^{2+} 与 Cr(VI) 的氧化还原反应 (式 10) 在弱碱性和酸性条件下均可进行。Tessier 连续提取法的第 1 步未对 pH 加以控制, 第 2 步要求 pH 控制在 5.0, 而要阻止 Fe^{2+} 与 Cr(VI) 的氧化还原反应, 溶液的 pH 通常需要大于 $10^{[23, 33]}$ 。实验结果 (表 3) 表明, 当 Fe^{2+} 过量时 (L1-1-Fe、L1-2-Fe、L2-1-Fe 和 L2-2-Fe), Cr(VI) 会被 Fe^{2+} 全部还原。

表 3 第 1、2 步提取操作中 Fe^{2+} 对 Cr(VI) 的还原

Table 3 Reduction of Cr(VI) by Fe^{2+} in the 1st and 2nd extraction steps

提取步骤	实验编号	Cr(VI)初始量/mg	初始pH	反应后pH	Cr(VI)剩余量/mg	Cr(VI)反应量/mg
第1步	L1-1-Fe	0.146	6.6±0.2	5.3±0	ND	0.146
	L1-2-Fe	1.461	5.5±0.1	3.1±0	ND	1.461
	L1-3-Fe	2.922	5.1±0.1	3.2±0.1	0.95±0.10	1.972
第2步	L2-1-Fe	0.146	5.0±0.0	5.0±0	ND	0.146
	L2-2-Fe	1.461	5.0±0.0	5.0±0	ND	1.461
	L2-3-Fe	2.922	5.0±0.0	5.1±0	1.32±0.01	1.602

注: Fe^{2+} 加入量为 4.721 mg (0.085 mmol)。

本实验发现, L1-3-Fe 的 Cr(VI) 反应量大于 L2-3-Fe; 对比发现, L1-3-Fe 反应后 pH 明显低于 L2-3-Fe。这是因为, L1-3-Fe 产生的 Fe^{3+} 在生成 Fe(OH)_3 的过程中释放出 H^+ 。在 L2-3-Fe 实验中, 由

于NaAc-HOAc提取液具有较强的缓冲能力,从而能维持在pH=5.0。当有土壤存在时,由于土壤具有较强的缓冲能力,通常不会出现L1-3-Fe中的低pH情况。

2) 硫化物的影响。Na₂S还原处理后的铬污染土壤中,残留在土壤中的含硫物质并非S²⁻这1种形式,还包含零价硫(S⁰)、多硫化物(S_n²⁻)、硫代硫酸根(S₂O₃²⁻)、亚硫酸根(SO₃²⁻)和硫酸根(SO₄²⁻);除S⁰和SO₄²⁻之外,其他几种均具有还原性,可在不同pH条件下与Cr(VI)发生不同程度的氧化还原反应^[34]。这些含硫组分的浓度分布受养护时间、溶解氧、pH等诸多条件的影响。本实验中采用K₂Cr₂O₇与Na₂S溶液密闭反应7d后的上清液,该溶液呈淡黄色,用碘量法检测其硫化物浓度。本实验中硫化物加入量(以等效S²⁻计)为0.54 mg。

实验结果表明(表4),在第1步提取实验中,Cr(VI)的绝对反应量随其初始量的增加而增加,但占初始量的比重却逐渐降低,依次为35%、6%和3%,整体还原效率远低于Fe²⁺。

表4 第1、2步提取操作中硫化物对Cr(VI)的还原
Table 4 Reduction of Cr(VI) by sulfides in the 1st and 2nd extraction steps

提取步骤	实验组	Cr(VI)初始量/mg	初始pH	反应后pH	Cr(VI)剩余量/mg	Cr(VI)反应量/mg
第1步	L1-1-S	0.292	8.1±0	8.0±0	0.21±0	0.082
	L1-2-S	1.461	8.1±0	7.6±0	1.37±0	0.091
	L1-3-S	2.922	8.1±0	7.0±0.1	2.82±0.02	0.102
第2步	L2-1-S	0.292	5.0±0	5.1±0	0.13±0	0.162
	L2-2-S	1.461	5.0±0	5.0±0	0.99±0	0.471
	L2-3-S	2.922	5.0±0	5.0±0	2.13±0.02	0.792

注:硫化物加入量(以等效S²⁻计)为0.54 mg。

在第2步提取实验中,Cr(VI)的绝对反应量随其初始量的增加而增加,占初始量的比重分别为55%、32%和27%,与第1步有相同规律。但Cr(VI)的绝对反应量相较于第1步明显增加,这主要归因于第1步提取液pH呈弱碱性,Cr(VI)与S²⁻、S₂O₃²⁻和SO₃²⁻反应缓慢。而第2步提取液pH控制在5.0,有利于Cr(VI)与S²⁻、S₂O₃²⁻、SO₃²⁻的反应。

在第2d对溶液中的剩余Cr(VI)浓度进行复检时,Cr(VI)浓度下降。这说明该反应过程仍在缓慢进行,进一步影响了该提取步骤检测结果的可信度和重现性。

2.3 土壤铬的Tessier连续提取实验

根据表5可知,未污染土壤(土样1)中不含有Cr(VI)。TCr即为Cr(III),其可交换态的检测结果低于检出限,这与自然条件下未污染土壤中Cr(III)溶解度极低、通常不检出的情况一致。TCr的5种结合态加和值大于直接检测值,这是实验的系统误差所致。操作中发现,由于Tessier连续提取分析时土壤量少,导致数据重现性下降,数据偏差较大。

在各步提取液中均未检测到Cr(VI),说明不存在Cr(III)转化成Cr(VI)的情况,即在实际土壤的Tessier连续提取过程中,有机结合态提取步骤中使用的H₂O₂只能氧化土壤有机物,不能氧化Cr(III),与液相实验结果一致。这表明,当土壤中只有Cr(III)时,如农田中少量的铬污染,其存在形态通常只有Cr(III)这一种形态,在土壤中的结合态分析可以采用Tessier连续提取法。

铬污染土壤(土样2)的Tessier连续提取结果表明(表6),其含有较高的Cr(VI)和TCr。在TCr的可交换态和碳酸盐结合态中,Cr(VI)占比分别高达91%和78%。与土样1相比,可交换态检测到Cr(III)的存在,这是由于该铬污染土壤中的绝大部分Cr(III)以Cr(OH)₃沉淀存在,仅有少量Cr³⁺和无定性Cr(OH)₃吸附在土壤颗粒表面,这部分Cr(III)易被提取出来。

表5 未污染土壤的 Tessier 连续提取实验结果

Table 5 Results of Tessier sequential extraction of the uncontaminated soil

结合形态	Cr(VI)/(mg·kg ⁻¹)	TCr/(mg·kg ⁻¹)
可交换态	ND	ND
碳酸盐结合态	ND	1.5±0.1
铁锰氧化物结合态	ND	5.0±0.7
有机结合态	ND	3.4±0.3
残渣态	ND	88.4±19.5
合计 ^a	ND	103.8±13.6
直接检测值 ^b	ND	78.5±3.3

注：^a 5种结合态检测结果的数学加和值；^b对土样Cr(VI)和TCr的直接检测结果。

表6 铬污染土壤的 Tessier 连续提取实验结果

Table 6 Results of Tessier sequential extraction of the chromium-contaminated soil

结合形态	Cr(VI)/(mg·kg ⁻¹)	TCr/(mg·kg ⁻¹)
可交换态	170.1±3.4	186.6±4.8
碳酸盐结合态	71.4±1.2	93.0±1.5
铁锰氧化物结合态	ND	2 799.0±128.4
有机结合态	ND	440.8±57.0
残渣态	7.2±0.1	788.0±95.8
合计 ^a	248.7±4.6	4 307.4±274.9
直接检测值 ^b	361.3±16.7	4 285.5±607.1

注：^a 5种结合态检测结果的数学加和值；^b对土样Cr(VI)和TCr的直接检测结果。

Cr(VI)的铁锰氧化物结合态和有机结合态的检测结果显示低于检出限，且这2步的加标回收率分别为0和11%~12%，相比于可交换态和碳酸盐结合态的加标回收率在103%~109%之间(每步2个加标回收平行样，RPD=0~1%)，这说明在铁锰氧化物结合态和有机结合态的提取过程中存在严重的Cr(VI)还原现象。该结果与溶液相实验结果一致，即提取液中的还原性组分会将提取到溶液中的Cr(VI)还原。此外，在有机结合态提取步骤中，还可能存在原本不能直接与Cr(VI)反应的土壤有机质，经H₂O₂氧化降解后与Cr(VI)发生反应的情况^[35]。

TCr的铁锰氧化物结合态和有机结合态检测结果的可信度受多重因素的影响，如：Cr(VI)被还原成Cr(III)后，是否一部分会被重新吸附或沉淀到土壤中？属于铁锰氧化物结合态的Cr(VI)被还原成Cr(III)后，是否会与土壤有机质结合转化成有机结合态^[36]？这些影响因素对TCr结合态的检测结果显示是否达到不可接受的水平？需要根据土壤样品的具体成分进行评估研究。

表7表明，经Na₂S还原处理后的铬污染土壤(土样4)，其Cr(VI)的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态均未检出。经FeSO₄还原处理后的铬污染土壤(土样3)，除了可交换态少量检出外，其他结合态均未检出，以上实验结果与溶液相实验结果(表3和表4)一致。苏长青^[37]的研究中也出现了类似的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态和有机态为零或少量检出的情况；但更多报道是5种结合态都有检出，这与土壤Cr(VI)含量、氧化性物质含量等诸多因素有

表7 修复后铬污染土壤的 Tessier 连续提取实验结果

Table 7 Results of Tessier sequential extraction of the remediated chromium-contaminated soil

结合形态	土样3		土样4	
	Cr(VI)/(mg·kg ⁻¹)	TCr/(mg·kg ⁻¹)	Cr(VI)/(mg·kg ⁻¹)	TCr/(mg·kg ⁻¹)
可交换态	1.0±0.4	40.8±1.8	ND	ND
碳酸盐结合态	ND	162.4±4.1	ND	283.1±15.0
铁锰氧化物结合态	ND	2 839.6±95.7	ND	2 991.2±267
有机结合态	ND	328.1±33.9	ND	279.5±42.6
残渣态	9.4±0.5	720.9±120.8	12.±0.6	739.0±126.1
合计 ^a	10.4±0.9	4 047.3±94.9	12.±0.6	4 244.7±67.3
直接检测值 ^b	47.2±2.9	4 368.3±432.6	24.0±13.8	4 368.3±432.6

注：^a 5种结合态检测结果的数学加和值；^b对土样Cr(VI)和TCr的直接检测结果。

关。土样4中, TCr的可交换态低于检出限, 这是由于 Na_2S 的强碱性导致土样4的pH较高(pH=9), Cr(III)因生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 而未被提取。在碳酸盐结合态的检测中可发现, 当提取液pH被控制在5时, Cr(III)开始大量溶出。其他研究中也存在还原修复后土壤TCr的可交换态低于检出限的情况^[2]。

另外, 由于在碳酸盐结合态提取步骤中依然存在Cr(VI)还原现象, 说明土样3、土样4中残留还原剂在可交换态提取步骤未被完全去除。而还原剂在碳酸盐结合态提取步骤之后是否有残留, 继续影响第3、4步的检测结果; 由于提取液自身还原性组分的影响, 此处无法进一步判断。土样3和土样4中Cr(VI)的5种结合态检测结果之和显著小于直接检测值, 也说明Tessier连续提取过程从整体上存在Cr(VI)的还原现象。

目前的研究通常未提供Cr(VI)检测结果的关键质控数据(如加标回收率), 或者未通过直接检测值与5种结合态检测加和值的比较来判断数据的可信度^[38], 残渣态通常根据直接检测值减去前4种结合态求得, 这种算法掩盖了提取过程中的Cr(VI)还原问题。此外, 大部分研究仅将Tessier连续提取法用于TCr的分析^[4, 39], 只有少数用于Cr(VI)^[6, 37, 40], 但由于Cr(VI)毒性远大于Cr(III), 对于以评价土壤修复效果为目的的研究, 仅对比还原修复前、后TCr结合态分布的变化, 存在一定的不合理性。

此外, BCR提取法中也使用了 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 作为还原剂(pH=2)^[12, 38], 在常温下提取可还原结合态。而本研究结果表明, 即使在室温条件下, Cr(VI)也会被还原成Cr(III)(图1、图2), 这说明BCR提取法可能也面临同样的Cr(VI)-Cr(III)转化问题。

陈英旭等^[41]提出了一种专门针对土壤铬的5步提取方案: 水溶态、交换态($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{COONH}_4$)、沉淀态($2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$)、有机结合态($5\%\text{H}_2\text{O}_2$ - $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$)、残渣态。其沉淀态包含了Tessier连续提取法的碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态, 因其沉淀态提取液中没有使用还原剂, 该步骤不会发生提取液组分还原Cr(VI)的问题。其有机结合态的分析原理与Tessier连续提取法相同, 使用 H_2O_2 在酸性条件下氧化有机物, 同样可能导致Cr(VI)还原问题。但该方法对Cr(VI)的整体还原程度远低于Tessier连续提取法。因此可以认为, 对于铬污染土壤的结合态分析, 陈英旭等^[41]提出的方法使用面相对较广, 可适用于未经修复的铬污染土壤中Cr(VI)的结合态分析, 但对于修复后残留大量还原剂的铬污染土壤依然不适用。

3 结论

1) Tessier连续提取法的提取液自身还原性组分会在铁锰氧化物结合态和有机结合态的检测中导致Cr(VI)被还原为Cr(III), 可还原的Cr(VI)最大量分别为50.88 mg、0.54 mg。经还原修复的铬污染土壤, 土壤残留还原剂会在可交换态和碳酸盐结合态的检测中导致Cr(VI)的还原。

2) 当用于了解未污染土壤中原生铬结合态分布时, 使用Tessier连续提取法无不利影响。

3) 当用于了解铬污染土壤中TCr和Cr(VI)的结合态分布时, Cr(VI)铁锰氧化物结合态和有机结合态的检测结果表明明显低于真实值, TCr结合态的检测结果表明重现性可能较差, 但不一定出现不可接受的偏差。

4) 当用于评价铬污染土壤修复前、后Cr(VI)结合态分布变化时, 修复后土壤中Cr(VI)可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态的检测结果表明可能明显低于真实值。

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] LI Y Y, CUNDY A B, FENG J X, et al. Remediation of hexavalent chromium contamination in chromite ore processing

- residue by sodium dithionite and sodium phosphate addition and its mechanism[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 192: 100-106.
- [3] FU R B, WEN D D, XIA X Q, et al. Electrokinetic remediation of chromium (Cr)-contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 601-608.
- [4] 赵虎彪. 铁系物还原稳定技术在铬污染土壤修复中的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [5] ZHANG T T, XUE Q, LI J S, et al. Effect of ferrous sulfate dosage and soil particle size on leachability and species distribution of chromium in hexavalent chromium-contaminated soil stabilized by ferrous sulfate[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2019, 38(2): 500-507.
- [6] 余思伍. 铬渣中六价铬的形态分析及生物可给性体外评价研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2012.
- [7] HAN F L, LIANG B, WU L E. The fraction analysis of chromium in manganese slag[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 142(SI): 161-164.
- [8] TARDIF S, CIPULLO S, SO H U, et al. Factors governing the solid phase distribution of Cr, Cu and As in contaminated soil after 40 years of ageing[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652: 744-754.
- [9] LI Y Y, TIAN X Y, LIANG J L, et al. Remediation of hexavalent chromium in contaminated soil using amorphous iron pyrite: Effect on leachability, bioaccessibility, phytotoxicity and long-term stability[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264: 114804.
- [10] 生态环境部. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 36600-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [11] BARAJAS-ACEVES M, CORONA-HERNANDEZ J, RODRIGUEZ-VAZQUEZ R. Chromium fractionation in semi-arid soils amended with chromium and tannery sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1/2): 91-97.
- [12] 于慧鑫, 张广鑫, 李杰, 等. 铬污染土壤的形态特征及药剂稳定化研究[J]. *环境保护科学*, 2019, 45(1): 116-121.
- [13] 方一莉. 羧甲基纤维素改性纳米零价铁协同微生物修复铬污染土壤[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [14] 卢鑫. 硫化物对电镀厂铬污染土壤稳定化处理及其长期稳定性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- [15] CHEN K Y, MORRIS J C. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O_2 [J]. *Environmental Science & Technology*, 1972, 6(6): 529.
- [16] DADFARNIA S, SHABANI A, SHISHEBOR M R, et al. Separation, preconcentration and speciation of chromium by solid phase extraction on immobilised ferron[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2011, 91(13): 1-9.
- [17] PETTINE M, CAMPANELLA L, MILLERO F J. Reduction of hexavalent chromium by H_2O_2 in acidic solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(5): 901-907.
- [18] 国家环境保护总局. 水质 硫化物的测定 碘量法: HJ/T 60-2000[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.
- [19] USEPA. Chromium, hexavalent (colorimetric): Method 7196A[S]. Washington DC: Government Printing Office, 1992.
- [20] 国家环境保护局. 水质 总铬的测定: GB 7466-1987[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.
- [21] USEPA. Alkaline digestion for hexavalent chromium: Method 3060A[S]. Washington DC: Government Printing Office, 1996.
- [22] 陈绍杨. 汞矿区周边土壤和溪流沉积物的汞污染评价及吸附解吸特征研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.

- [23] LI D, GUI C X, JI G, et al. An interpretation to Cr(VI) leaching concentration rebound phenomenon with time in ferrous-reduced Cr(VI)-bearing solid matrices[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378: 120734.
- [24] 樊军. 一种在土壤中制取亚硫酸钙缓释剂控制地下水修复后Cr(VI)回升的技术[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [25] HU S Y, LI D, QIN S Q, et al. Interference of sulfide with iron ions to the analysis of Cr(VI) by Method 3060a & Method 7196a[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122837.
- [26] 史开宇, 王兴润, 范琴, 等. 不同还原药剂修复Cr(VI)污染土壤的稳定性评估[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(2): 473-479.
- [27] 周斌, 黄道友, 吴金水, 等. 还原稳定剂配伍对铬污染土壤的稳定化效果[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(10): 2874-2883.
- [28] CHEN L W, MA J, LI X C, et al. Strong enhancement on fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 3925-3930.
- [29] BENGTTSSON G, FRONAEUS S, BENGTTSSON-KLOO L. The kinetics and mechanism of oxidation of hydroxylamine by iron(III)[J]. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 2002(12): 2548-2552.
- [30] KNOBLOWITZ M, MORROW J I. Kinetic study of an intermediate present in hydrogen-peroxide oxidation of chromium(III) to chromium(VI)[J]. *Inorganic Chemistry*, 1976, 15(7): 1674-1677.
- [31] VANDER-GRIEND D A, GOLDEN J S, ARRINGTON C A. Kinetics and mechanism of chromate reduction with hydrogen peroxide in base[J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(26): 7042-7048.
- [32] GILI P, MEDEROS A, LORENZO-LUIS P A, et al. On the interaction of compounds of chromium(VI) with hydrogen peroxide. A study of chromium(VI) and (V) peroxides in the acid-basic pH range[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2002, 331: 16-24.
- [33] PETTINE M, CAPRI S. Digestion treatments and risks of Cr(III)-Cr(VI) interconversions during Cr(VI) determination in soils and sediments: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 540(2): 231-238.
- [34] KIM C, ZHOU Q H, DENG B L, et al. Chromium(VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: Stoichiometry and kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(11): 2219-2225.
- [35] KOŽUH N, ŠTUPAR J, GORENC B. Reduction and oxidation processes of chromium in soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(1): 112-119.
- [36] JAMES B R, BARTLETT R J. Behavior of chromium in soils. V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1983, 12(2): 169-172.
- [37] 苏长青. 铬污染土壤中Cr(VI)的微生物还原及Cr(III)的稳定性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [38] BACON J R, HEWITT I J, COOPER P. Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metals with soil components in an upland catchment in Scotland[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 337(1/2/3): 191-205.
- [39] DI-PALMA L, GUEYE M T, PETRUCCI E. Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 281(SI): 70-76.
- [40] 王校常, 孙锦荷, 陈子元. 淤泥中吸附铬的存在形态及其影响因素研究[J]. *核技术*, 1995, 18(4): 251-255.

[41] 陈英旭, 何增耀. 土壤中铬的形态及其转化[J]. 环境科学, 1994, 15(3): 53-56.

(责任编辑: 金曙光)

Transformation of Cr(VI)-Cr(III) and application suitability in Tessier sequential extraction of soil chromium

LI Dong^{1,2,*}, HE Lijie², SHENG Peipei²

1. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China

2. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China

*Corresponding author, E-mail: lidongbayan@cqu.edu.cn

Abstract In order to disclose the applicability of Tessier sequential extraction in the binding forms analysis of total chromium (TCr) and hexavalent chromium [Cr(VI)] in soil, the transformation of Cr(VI)-Cr(III) in each extraction step caused by the reduction components of extraction solution and the residual reductant of soil were investigated through the liquid-phase and soil experiments. Results showed that the extraction solution could reduce Cr(VI) to Cr(III) in the Fe-Mn oxide and organics-bound extraction steps, and the maximum amounts of Cr(VI) which could be reduced were 50.88 mg and 0.54 mg, respectively. The residual reductants in the remediated chromium-contaminated soils could introduce the reduction of Cr(VI) in the exchangeable and carbonate-bound extraction steps. The transformations of Cr(VI)-Cr(III) limited the application of Tessier sequential extraction in the chromium-contaminated soils. When used for binding forms analysis of TCr and Cr(VI) in chromium-contaminated soil, the Fe-Mn oxide and organics-bound of Cr(VI) were significantly reduced, and the reproducibility of TCr was poor. When used for Cr(VI) binding forms analysis in remediated soil, The detection results of exchangeable, carbonate-bound, Fe-Mn oxide-bound and organics-bound states could be significantly lower than the true values. The result of this research can provide a reference for accurately evaluating the remediation effect of chromium-contaminated soil by Tessier sequential extraction.

Keywords Tessier sequential extraction; chromium-contaminated soils; hexavalent chromium; trivalent chromium