不同浸提剂对几种典型土壤中重金属有效态的浸提效率研究

李发生¹, 韩梅¹, 熊代群¹, 卢桂兰¹, 刘锋¹,

赵秉强², 张夫道²

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 中国农业科学院土壤肥料研究所, 北京 100081)

摘要:测定了 7 种浸提剂对 3 种类型土壤中重金属元素 Cu、Pb、Cd 的浸提量, 分析了不同土壤类型条件下 Cu、Pb、Cd 元素间和不同元素下土壤间浸提率的相关性。结果表明, 在 7 种浸提剂中, EDTA - 2Na 的浸提效率最高, 是最适宜的浸提剂; 同种土壤类型条件下, 重庆紫壤、河南潮土中重金属 Cu、Pb、Cd 元素之间的浸提率呈现出浸提率变化相同的趋势。对于同种重金属而言, Cu、Pb 在湖南红壤与重庆紫壤、重庆紫壤与河南潮土之间的浸提率呈现出浸提率变化相同的趋势。

关键词: 重金属有效态; 浸提剂

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 - 2043(2003)06 - 0704 - 03

Efficiency of Some Extractants for Available Heavy Metals from Several Typical Soils

LI Fa-sheng¹, HAN Mei¹, XIONG Dai-qun¹, LU Gui-lan¹, LIU Feng¹, ZHAO Bing-qiang², ZHANG Fu-dao²

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. China Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The extracted contents of Cu, Pb and Cd in 3 kinds of soils using different extractants were tested. The correlation test among Cu, Pb and Cd on the extraction ratio in 3 kinds of soils and the correlation test among different soils on the extraction ratio for 3 kinds of heavy metals were conducted. Results demonstrated that the suitable extractant for available heavy metals was EDTA - 2Na in all 7 kinds of extractants. The extraction ratio for any two elements among Cu, Pb and Cd in the same soil showed the co - variety trend. The extraction ratio for soils between Hunan red earth and Chongqing purple soil as well as Chongqing purple soil and Henan fluvo - aquic soil for the same kind of heavy metal also showed the co - variety trend.

Keywords: availability of heavy metals; extractant

国内外对土壤重金属有效态进行了较多的研究, 大多采用化学试剂提取法。土壤重金属有效态的提取, 除了提取水溶态外, 一般是利用提取剂的离子交换、溶解(酸溶或碱溶)和螯合等作用来进行的。常用的提取剂有弱碱溶液、弱酸溶液(提取砷)、缓冲溶液、中性盐溶液和螯合剂^[1]。夏增禄等^[2]对草甸褐土、草甸棕壤、红壤性水稻土重金属的有效态含量、提取剂的选择进行了较系统的研究, 得出不同的提取剂对不同土壤不同重金属的浸提率不一致, 绝大多数情况是

HCl、EDTA 浸提率较高的结果。尹君等^[3]从浸提剂提取土壤 Cd、Hg 量与水稻籽粒 Cd、Hg 的相关分析角度出发, 总结出在 DTPA、CaCl₂、NH₄OAC、HCl 几种浸提剂中, NH₄OAC 提取的重金属量与水稻籽粒相应重金属量的相关系数最大的结论。贺建群等^[4]选择 Cd、Cu、Zn、Pb 4 种重金属, 以 3 种提取剂为研究对象, 结果表明 DTPA 对土壤的选择没有那么严格, 适宜范围较广, 是一种较理想的提取剂。郑绍建等^[5]通过对湖北省大冶有色金属铜冶炼厂附近土壤 Cd 的测定, 确定最佳提取剂为 0.05 mol · L⁻¹ CaCl₂。本研究选择 3 种典型土壤、3 种重金属、7 种浸提剂作为研究对象, 进一步确定不同土壤类型、不同金属有效态的适宜浸提方法。

收稿日期: 2002 - 12 - 24

基金项目: 2001 年度科技部社会公益性研究项目 (No. 177 - 2)

作者简介: 李发生 (1966—), 男, 湖南人, 博士, 研究员。

E - mail: ligulax@vip.sina.com

1 材料与方法

1.1 供试土壤

分别选择代表酸性、中性、碱性土壤的湖南祁阳红壤、重庆北碚紫壤、河南郑州潮土为供试土壤,3 种土壤均采自撂荒地表层土壤 0~20 cm 土层。

1.2 重金属元素的选择

选择重金属元素为 Cu、Pb、Cd, 其中 Cu 源为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 浓度(以 Cu 计)为 $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Pb 源为 $\text{Pb}(\text{AC})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 浓度(以 Pb 计)为 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cd 源为 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 浓度(以 Cd 计)为 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.3 浸提剂溶液的配制

7 种浸提剂溶液的配制如下: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAC、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 、 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DTPA(二乙三胺五乙酸)、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{EDTA} - 2\text{Na}$ (乙二胺四乙酸二钠)。

1.4 提取方法

称取 25.00 g 通过 2 mm 尼龙筛的风干土放入 180 mL 塑料瓶中, 分别加入定量的 Cu、Pb、Cd 溶液, 再加入 50.0 mL 浸提剂, 在振荡器上以 $180 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率振荡 1.5 h, 过滤得清液, 测定。

表 2 不同浸提剂对 3 种土壤中 Cu、Pb、Cd 的浸提率 (%)

Table 2 Extraction ratio of Cu, Pb and Cd in 3 kinds of soils using different extractants (%)

土壤	元素	HOAC	NH_4Cl	CaCl_2	HCl	NaHCO_3	DTPA	$\text{EDTA} - 2\text{Na}$
湖南红壤	Cu	36.06	18.40	17.72	79.60	3.07	52.98	83.34
	Pb	6.84	2.81	2.75	42.06	0.45	26.85	91.80
	Cd	67.20	86.87	86.86	95.06	0.71	50.81	90.15
重庆紫壤	Cu	8.09	0.18	0.24	30.16	2.16	65.36	97.13
	Pb	1.85	0.45	0.45	10.68	0.45	55.06	86.03
	Cd	24.61	10.77	29.23	78.46	0.01	75.37	92.28
河南潮土	Cu	5.51	0.24	0.12	0.24	2.70	80.66	91.39
	Pb	4.72	0.45	0.45	0.45	0.45	65.97	77.14
	Cd	58.32	0.71	6.67	11.66	0.71	71.65	93.31

对 3 种土壤的浸提率均是最高的, 其次为 DTPA、HCl, 而 NaHCO_3 的浸提率最低。对元素 Pb 而言, 在所有浸提剂中, $\text{EDTA} - 2\text{Na}$ 对 3 种土壤的浸提率最高, 提取剂 DTPA 较之稍差, NaHCO_3 的浸提率最低, 呈现出与 Cu 非常相似的结果。对元素 Cd 而言, 对酸性土壤湖南祁阳红壤来说, HCl 的浸提率高于 DTPA, 是所有浸提率中最高的, 这是由于在酸性土壤中, H^+ 的含量本底就较高, 用 H^+ 含量高的 HCl 浸提, 其置换阳离子重金属的能力自然大大增强。其他两种土壤中依然

1.5 测定方法

pH 值用校正过的日本 HORIBA ION METER F-23 pH 计测定。重金属的测定用火焰原子吸收法, 使用 Z-8200 原子吸收分光光度计。

1.6 数据统计分析

不同重金属种类和土壤类型下样本的相关性分析采用成对样本的 t 检验, 使用软件 SPSS for windows 10.0。

2 结果与分析

2.1 pH 值的测定

3 种土样的 pH 值测定结果见表 1。

表 1 3 种土壤的 pH 值测定结果

Table 1 The pH values of three kinds of soils studied

土壤类型	pH 值	土壤酸碱性
湖南祁阳红壤	4.57	酸性
重庆北碚紫壤	6.59	中性
河南郑州潮土	8.36	碱性

2.2 3 种土壤重金属有效态的分析

2.2.1 3 种土壤重金属有效态浸提率值比较分析

以提取剂提取的金属量占土壤中该元素总量的百分率(即浸提率)表示提取剂的提取能力(表 2)。

对元素 Cu 而言, 在所有浸提剂中, $\text{EDTA} - 2\text{Na}$

是 $\text{EDTA} - 2\text{Na}$ 的浸提率最高, NaHCO_3 的浸提率最低。另外, 酸性无机浸提剂 (HOAC 、 NH_4Cl 、 CaCl_2 、HCl) 对 Cd 的浸提率比同类型土壤对其他两种元素的浸提率均高出许多。

2.2.2 相同土壤类型条件下 Cu、Pb、Cd 两两元素间浸提率相关性

通过分析浸提率, 表明同一土壤类型条件下 Cu、Pb、Cd 两两元素间浸提率大多数存在着相关性(表 3)。当显著性概率小于 0.05 时, 认为配对样本数据之

表3 3种土壤类型 Cu、Pb、Cd 元素间浸提率的相关性分析

Table 3 Correlation among Cu, Pb and Cd on extraction ratio for

3 kinds of soils

土壤类型	元素	样本数	相关系数	显著性概率
湖南红壤	Cu - Pb	7	0.881	0.009
	Pb - Cd	7	0.408	0.364
	Cu - Cd	7	0.547	0.204
重庆紫壤	Cu - Pb	7	0.985	0.000
	Pb - Cd	7	0.802	0.029
	Cu - Cd	7	0.881	0.009
河南潮土	Cu - Pb	7	1.000	0.000
	Pb - Cd	7	0.876	0.010
	Cu - Cd	7	0.872	0.011

间相关性显著。反之,则认为数据之间相关性不显著。

表3结果表明,湖南红壤的各元素间浸提率相关性未达到显著水平,而其余两种类型均达到显著水平。由此说明,分别代表中性、碱性土壤的重庆紫壤、河南潮土在浸提Cu、Pb、Cd时,两两元素间呈现出浸提率变化相同的趋势,而酸性土壤湖南红壤则不呈现此规律。

2.2.3 相同元素条件下,3种土壤两两土壤类型间浸提率相关性

通过分析浸提率数值,得出不同元素下3种土壤两两土壤类型间浸提率相关性的结果(表4)。

表4 3种元素的不同土壤类型间浸提率相关性分析

Table 4 Correlation among different soils on extraction ratio for 3

kinds of heavy metals

元素	土壤	样本数	相关系数	显著性概率
Cu	湖南红壤 - 重庆紫壤	7	0.804	0.029
	重庆紫壤 - 河南潮土	7	0.945	0.001
	湖南红壤 - 河南潮土	7	0.590	0.163
Pb	湖南红壤 - 重庆紫壤	7	0.870	0.011
	重庆紫壤 - 河南潮土	7	0.978	0.000
	湖南红壤 - 河南潮土	7	0.753	0.051
Cd	湖南红壤 - 重庆紫壤	7	0.472	0.285
	重庆紫壤 - 河南潮土	7	0.750	0.096
	湖南红壤 - 河南潮土	7	0.146	0.755

Cu、Pb在各种土壤类型间的相关性并不一致,其中,湖南红壤 - 重庆紫壤、重庆紫壤 - 河南潮土间相关性显著,而pH值相差较大的湖南红壤 - 河南潮土相关性不显著,这表明Cu、Pb在酸、碱性土壤中的浸提呈现出浸提率变化相同的趋势。Cd在任何两种土壤间均不显著,这表明7种浸提剂浸提这3种土壤中有效态Cd时,不呈现出浸提率变化相同的趋势。

3 结论

(1)与其他6种浸提剂相比,EDTA-2Na在浸提效率上具有明显效果,对3种典型土壤,3种金属的浸提效率均较高,EDTA-2Na是最适宜的浸提剂。由于HCl对酸性土壤湖南祁阳红壤浸提的专一性,其浸提率在所有浸提率中最高。

(2)分别代表中、碱性土壤类型的重庆紫壤、河南潮土在浸提Cu、Pb、Cd时,Cu、Pb、Cd两两元素间呈现出浸提率变化相同的趋势,而酸性土壤湖南红壤只在Cu、Pb之间有此现象,Pb、Cd与Cu、Pb之间则不呈现此趋势。

(3)同种重金属条件下,Cu、Pb在湖南红壤与重庆紫壤、重庆紫壤与河南潮土间的浸提率呈现出浸提率变化相同的趋势。Cu、Pb在湖南红壤与河南潮土间,土壤有效态Cd在任何两种土壤中均不呈现浸提率变化相同的趋势。

参考文献:

- [1] 夏家洪. 土壤环境质量标准详解[M]. 北京:中国环境科学出版社,1996. 11-12.
- [2] 夏增禄. 土壤环境容量及其应用[M]. 北京:气象出版社,1988. 136-150.
- [3] 尹君,刘文菊,谢建治,等. 土壤中有有效态镉、汞浸提剂和浸提条件研究[J]. 河北农业大学学报,2000,23(2):25-28.
- [4] 贺建群,许嘉琳,杨居荣,等. 土壤中有有效态Cd、Cu、Zn、Pb提取剂的选择[J]. 农业环境保护,1994,13(6):246-251.
- [5] 郑绍建. 污染土壤中镉活性提取剂的选择[J]. 农业环境保护,1995,14(2):49-53.