

土壤有效态重金属提取剂选择的研究^①

李亮亮, 张大庚, 李天来, 依艳丽, 臧健, 胡睿

(沈阳农业大学, 沈阳 110161)

摘要: 利用 5 种不同的土壤重金属浸提剂, 研究了土壤有效态重金属含量与玉米重金属含量的关系, 并提出了一种新的土壤有效态重金属的浸提剂。结果表明: 0.1 mol/L HCl, 0.05 mol/L EDTA-2Na, 0.1 mol/L CaCl₂, 0.1 mol/L HAc-NaAc, 0.05 mol/L DTPA 提取的化学有效态重金属与玉米根、茎、叶中重金属 Cu、Zn、Cd、Pb 大部分呈显著或极显著相关, 但各化学提取剂提取的有效态 Zn、Cu 与玉米籽粒 Zn、Cu 的相关性较差。利用柠檬酸-酒石酸为提取剂提取的重金属含量与玉米籽粒中重金属的含量有着相对较好的相关性, 是一种预估玉米籽粒中重金属含量的较好办法。

关键词: 土壤; 浸提剂; 有效态重金属; 玉米

中图分类号: X53

土壤中重金属元素能否被植物所吸收, 主要取决于该元素矿物的有效态 (有效性), 重金属的“有效态”或“有效量”是一个动态平衡的过程, 不是某一种形态决定的^[1]。而元素的有效性则受到多种因素影响, 包括土壤类型、土壤环境的 pH、有机质、阳离子交换量等。当上述条件发生改变时, 立刻会影响土壤对重金属的吸附和解吸能力, 影响重金属元素的相态及含重金属矿物在土壤溶液中的溶解度。污染土壤中重金属的有效性特别是生物有效性是近几十年来重金属污染研究的热点。近二三十年来, 国内外也对土壤重金属有效态提取剂进行了很多的研究, 作为有效态重金属提取剂最重要的是提取量 (有效态重金属) 能较好地判断重金属对植物的影响, 植物吸收的重金属量与提取剂提取的重金属量有较好的相关性。由于单一萃取法所萃取出来的重金属的量与植物吸收重金属的量具有相关关系, 因此常常被用于重金属有效态的测定^[2-8]。

目前生物有效态重金属的研究主要通过向土壤中人为添加不同数量重金属, 经培养形成含有不同重金属浓度梯度的土壤, 来研究土壤重金属的积累与植物吸收的关系。由于人为加入土壤中的重金属很难在短时间内与土壤达到平衡, 因此研究结果与田间实际情况可能会产生一定偏差。

根据我们以往对葫芦岛地区土壤重金属污染的研究结果发现, 土壤重金属总量与玉米重金属含量的相关性较差。交换态重金属虽然与大部分的玉米中重金

属含量有一定的相关性, 但是除了 Cd 元素以外, Cu、Pb、Zn 的相关系数较低, 与玉米籽粒的相关性极差。因此, 根据不同元素的不同性质, 找到各自适合的有效态重金属的提取剂是非常必要的。本试验利用在葫芦岛地区采集的不同污染程度的土壤, 结合生长其上的玉米重金属含量进行探讨, 目的是找到适合当地土壤的有效态重金属的提取剂。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于辽宁省西南部地区, 东经 119°13′~121°02′, 北纬 39°59′~41°14′, 总面积为 1199 km², 无霜期 155~180 天, 冬季以东北风为主, 夏季以西南风为主。本区主要以海拔 600 m 以下低山、丘陵及平原为主。土壤类型主要以棕壤为主。该区域为中温带半湿润大陆季风气候区, 种植制度基本上是一年一熟, 主要作物为玉米、高粱和大豆。

1.2 土壤及玉米样品的采集

供试土样采自葫芦岛市连山区、龙港区, 采集时间是 2005 年 9 月下旬。利用 MapInfo 软件绘制地理信息图, 依照网格法标注采样点, 同时利用 GPS 定位, 同步采集玉米全株。共采集土壤样品 40 个及与之相对应的玉米全株样品 40 个。

1.3 样品的测定

1.3.1 土壤中有效态重金属的提取及测定 称取过 1 mm 筛的风干土 10.00 g 放入 100 ml 塑料广口瓶

^①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40271057) 资助。

作者简介: 李亮亮 (1971—), 男, 北京人, 博士, 副教授, 主要从事土壤重金属污染研究。E-mail: LLL204600@163.com

中, 分别加 0.1 mol/L HCl, 0.05 mol/L EDTA-2Na (pH = 7.0), 0.1 mol/L CaCl₂ (pH = 7.0), 0.1 mol/L HAc-NaAc (pH = 5.0), 0.05 mol/L DTPA (pH = 7.0) 及不同配比的柠檬酸:酒石酸提取液 50.0 ml, 25℃下振荡 1.5 h, 离心。土壤提取液Cu、Pb、Cd、Zn的测定采用电感耦合等离子体-质谱测定。

1.3.2 植物样品中重金属的测定 称取植物样品 0.500 g, 采用高压消解罐消解, 电感耦合等离子体-质谱测定植物样品中的 Cu、Pb、Cd、Zn。

数据处理与分析均采用 Excel 及 DPS 分析软件完成。

2 结果与讨论

2.1 不同提取剂提取重金属能力的比较

从表 1 可以看出, 土壤以及玉米根、茎、叶、籽粒中重金属元素 Cu、Pb、Cd、Zn 的变化范围都比较大, 说明玉米受到土壤中重金属元素严重的影响。本研究根据以往的研究成果及葫芦岛地区土壤性质的实际情况, 选取了 0.1 mol/L HCl, 0.05 mol/L EDTA-2Na (pH = 7.0), 0.1 mol/L CaCl₂ (pH = 7.0), 0.1 mol/L HAc-NaAc (pH = 5.0), 0.05 mol/L DTPA (pH = 7.0) 5 种不同的提取剂进行了比较试验, 分别测定了各种提取剂提取的 Cu、Pb、Cd、Zn 的含量。考虑到土壤 pH 值的影响, 所选取的土壤样品 pH 在 4.75 ~ 7.5 之间, 其提取能力如图 1 所示。

表 1 研究区土壤和玉米重金属含量数理统计 (mg/kg, n = 40)

Table 1 Contents of heavy metals in soil and maize organs studied in Huludao

项目		Cu	Pb	Cd	Zn
根	范围	5.52 ~ 53.46	1.50 ~ 104.25	0.20 ~ 48.87	17.58 ~ 125.72
	平均值	16.00	18.94	5.08	48.49
	变异系数	0.53	1.10	1.80	0.48
茎	范围	2.33 ~ 34.37	0.37 ~ 37.54	0.05 ~ 28.72	14.93 ~ 89.80
	平均值	9.41	7.54	3.83	45.96
	变异系数	0.51	0.99	1.98	0.35
叶	范围	3.20 ~ 59.29	6.60 ~ 187.80	0.27 ~ 64.30	16.51 ~ 1126.20
	平均值	17.65	41.47	12.58	173.75
	变异系数	0.56	0.99	0.65	1.53
籽粒	范围	0.78 ~ 19.37	0.01 ~ 5.42	0.01 ~ 0.70	7.43 ~ 42.45
	平均值	4.48	2.44	0.12	26.92
	变异系数	1.11	0.73	1.17	0.28
土壤	范围	8.55 ~ 238.55	14.12 ~ 217.05	0.03 ~ 66.65	35.75 ~ 1466.00
	平均值	40.01	48.67	2.71	297.40
	变异系数	0.97	0.61	2.69	1.19

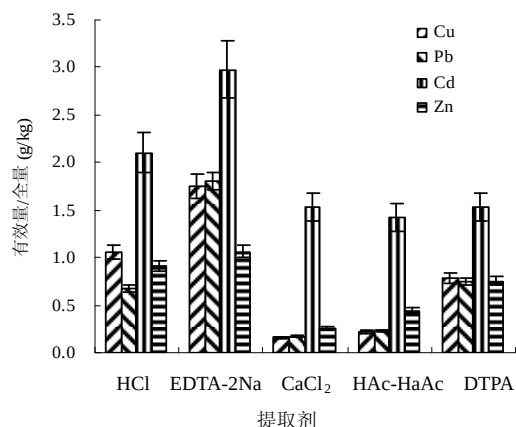


图 1 不同提取剂对土壤重金属提取的能力比较

Fig. 1 Extraction efficiencies of different extractants to heavy metals

由图 1 可知: 0.1 mol/L HCl, 0.05 mol/L EDTA-2Na, 0.1 mol/L CaCl₂, 0.1 mol/L HAc-NaAc 和 0.05 mol/L DTPA 5 种浸提剂对土壤重金属 Cu、Pb、Zn 的提取能力在顺序上一致, 均为 0.05 mol/L EDTA-2Na > 0.1 mol/L HCl > 0.05 mol/L DTPA > 0.1 mol/L HAc-NaAc > 0.1 mol/L CaCl₂。只有 Cd 的提取能力稍有差异, 为 0.05 mol/L EDTA-2Na > HCl > 0.05 mol/L DTPA > 0.1 mol/L CaCl₂ > 0.1 mol/L HAc-NaAc。0.05 mol/L DTPA、0.1 mol/L HAc-NaAc 和 0.1 mol/L CaCl₂ 3 种提取剂对土壤有效 Cd 的浸提能力差异较小。

2.2 不同提取剂提取的有效态重金属与玉米中重金属含量的相关性

浸提剂除了浸提能力外, 提取量与植物吸收累积

量还需有良好的相关性，这是我们筛选有效态重金属提取剂的目的和主要的检验方法。几种提取剂提取的重金属量值与玉米中重金属含量的相关关系如表 2 所示。

表 2 不同提取剂提取的有效态重金属与玉米中重金属含量的相关性 ($n = 40$)
Table 2 Correlation coefficients between heavy metal available contents of soil and of maize organs

重金属元素	玉米部位	HCl	EDTA-2Na	CaCl ₂	HAc-NaAc	DTPA
Cu	根	0.721**	0.540**	0.652**	0.812**	0.747**
	茎	0.516**	0.409**	0.539**	0.630**	0.456**
	叶	0.501**	0.435**	0.483**	0.567**	0.527**
	籽粒	0.319*	0.090	0.339*	0.271	0.326*
Pb	根	0.788**	0.742**	0.691**	0.752**	0.647**
	茎	0.751**	0.504**	0.412**	0.382*	0.431**
	叶	0.773**	0.520**	0.448**	0.572**	0.412**
	籽粒	0.622**	0.217	0.201	0.175	0.304*
Cd	根	0.911**	0.827**	0.939**	0.945**	0.931**
	茎	0.918**	0.801**	0.906**	0.921**	0.892**
	叶	0.915**	0.832**	0.815**	0.858**	0.909**
	籽粒	0.720**	0.638**	0.739**	0.742**	0.725**
Zn	根	0.788**	0.708**	0.621**	0.645**	0.613**
	茎	0.667**	0.573**	0.471**	0.459**	0.532**
	叶	0.703**	0.753**	0.747**	0.627**	0.483**
	籽粒	0.243	0.339*	0.330*	0.334*	0.335*

**：双尾检验显著水平为 $p < 0.01$ ；*：双尾检验显著水平为 $p < 0.05$ ，下表同。

表 2 相关系数表明，5 种浸提剂提取的化学有效 Cu 与植株吸收量大部分呈显著或极显著相关。只有 EDTA-2Na 和 HAc-NaAc 提取的化学有效 Cu 与玉米籽粒没有相关性，而且其他化学提取剂提取的有效 Cu 与玉米籽粒的相关系数绝对值也比较低。CaCl₂ 和 DTPA 提取的有效 Cu 与玉米中重金属 Cu 含量呈显著相关或极显著相关，且相关系数大于其他提取剂。除了 EDTA-2Na、CaCl₂、HAc-NaAc 提取的有效态 Pb 与籽粒中 Pb 的相关性较差以外，5 种浸提剂提取的有效态重金属 Pb、Cd 与植株吸收量均呈显著或极显著相关。尤其是 Cd，不仅相关性极显著，而且相关系数的绝对值也比较高。Zn 与 Cu 呈现类似的规律，各化学提取剂提取的有效 Zn 与玉米籽粒的 Zn 不相关或显著相关，但相关系数的绝对值均比较低。HCl 提取的化学有效 Zn 与玉米籽粒 Zn 没有相关性。

总体来说，从提取剂提取的重金属量与玉米各部位重金属含量相关系数的绝对值来看，有着这样的规律：玉米根 > 玉米茎、叶 > 籽粒，各化学提取剂提取的有效重金属中 Cd 呈现的相关性最好。相关系数由高到低顺序为 Cd > Pb > Cu、Zn。5 种提取剂中 0.1

mol/L HCl 的提取量与玉米各部位重金属含量大多呈极显著相关且相关系数绝对值较其他提取剂高，因此 0.1 mol/L HCl 作为有效态重金属的提取剂效果好一些。

2.3 柠檬酸-酒石酸浸提的重金属与玉米中重金属含量的关系

由以上实验结果可以看出，在对 Zn 与 Cu 的土壤有效态重金属提取上，各常用的提取剂均有一定的缺陷。0.1 mol/L HCl 对土壤原来的结构破坏较大，尤其是对碱性土壤。0.05 mol/L EDTA-2Na 和 0.05 mol/L DTPA 属于螯合剂，对重金属离子的螯合较强，虽然对土壤的 pH 值改变不大，但正是由于其较强螯合能力使得一些不能为植物所利用的重金属离子也被提取出来。0.1 mol/L CaCl₂，0.1 mol/L HAc-NaAc 是属于中性盐和弱酸性缓冲液，对土壤的结构破坏较小，因此，应该是最接近土壤本身状态的提取剂，但其较低的提取量、盐浓度大造成的较高的本底值使得测定困难，而且其所提取的重金属含量也与玉米中重金属含量相差较大，不能完全代表玉米所能吸收的重金属的量。

由于 0.1 mol/L HCl，0.05 mol/L EDTA-2Na，0.1 mol/L CaCl₂，0.1 mol/L HAc-NaAc，0.05 mol/L DTPA

提取的化学有效态 Cu、Zn 与玉米籽粒的 Cu、Zn 含量相关较差,为了解决这个问题,本文在以往研究的基础上模拟植物根系分泌物中影响较大的两种有机酸——柠檬酸和酒石酸进行配比,作为土壤重金属萃取剂以研究其有效性。在植物生长过程中,根系不仅从环境中摄取养分和水分,同时也向生长介质中分泌大量的有机物。植物的这类分泌物中包含大量的有机酸,它们对植物营养元素有活化能力,其机制主要是引起根际的 pH 变化及本身直接与元素的络合、螯合作用。根据资料表明玉米根际土壤中在各有机酸和氨基酸的活化效应中,柠檬酸、酒石酸的活化作用能力

比较强,并且随着处理浓度的增加,其浸提量明显的增大,特别是浓度为 8 mmol/L 和 16 mmol/L 的有机酸,这一有机酸浓度在植物根际实际上是存在的^[9-11]。5 种配比的提取液柠檬酸:酒石酸比例分别为 ①8 mmol/L:8 mmol/L; ②8 mmol/L:16 mmol/L; ③16 mmol/L:8 mmol/L; ④16 mmol/L:16 mmol/L; ⑤32 mmol/L:32 mmol/L。希望通过对不同配比提取剂的筛选,找到一个合适的提取剂。柠檬酸-酒石酸提取剂提取的土壤有效态重金属含量与玉米中重金属含量之间的相关关系见表 3。

表 3 柠檬酸-酒石酸提取的有效重金属与玉米中重金属含量的相关性 ($n = 40$)

Table 3 Correlation coefficients between heavy metal available contents of soil determined by citric-tartaric and of maize organs

重金属元素	玉米部位	柠檬酸:酒石酸	柠檬酸:酒石酸	柠檬酸:酒石酸	柠檬酸:酒石酸	柠檬酸:酒石酸
		8:8	8:16	16:8	16:16	32:32
Cu	根	0.451**	0.440**	0.542**	0.454**	0.379*
	茎	0.316*	0.307*	0.429**	0.501*	0.404**
	叶	0.321*	0.435**	0.323*	0.426**	0.336*
	籽粒	0.219	0.249	0.369*	0.483**	0.237
Pb	根	0.568**	0.654**	0.489**	0.567**	0.432**
	茎	0.431**	0.404**	0.412**	0.537**	0.401**
	叶	0.263	0.391**	0.548**	0.402**	0.235
	籽粒	0.222	0.217	0.401**	0.461**	0.243
Cd	根	0.853**	0.729**	0.865**	0.844**	0.803**
	茎	0.812**	0.813**	0.872*	0.862**	0.814**
	叶	0.652**	0.856**	0.855**	0.869**	0.543**
	籽粒	0.520**	0.543**	0.723**	0.871**	0.495**
Zn	根	0.392**	0.408**	0.521**	0.574**	0.412**
	茎	0.277	0.373*	0.411**	0.394**	0.253
	叶	0.432**	0.363*	0.457**	0.441**	0.439**
	籽粒	0.213	0.339*	0.470**	0.475**	0.235

注:表中的比例为柠檬酸和酒石酸的摩尔浓度比 (mmol/L:mmol/L)。

表 3 显示出柠檬酸:酒石酸分别为 16 mmol/L:8 mmol/L 和 16 mmol/L:16 mmol/L 2 种配比的提取液提取的有效态重金属与玉米中重金属含量的相关性明显优于其他 3 种配比提取液,它们提取的 Cu、Zn、Cd 有效量与玉米籽粒重金属含量均呈极显著相关,相关系数要高于 0.1 mol/L HCl, 0.05 mol/L EDTA-2Na, 0.1 mol/L CaCl₂, 0.1 mol/L HAc-NaAc 和 0.05 mol/L DTPA 这 5 种提取剂提取的有效量与玉米籽粒重金属含量的相关系数。这 2 种提取剂提取的 Pb 量与玉米籽粒 Pb 含量的相关系数虽然较 0.1 mol/L HCl 的相关系数小,但也达到了显著或极显著相关。

比较这 2 种配比的提取液,我们发现柠檬酸:酒石酸为 16 mmol/L:16 mmol/L 提取液提取的 Cu、Zn、Cd 有效量与玉米籽粒 Cu、Zn、Cd 含量的相关性更好一些。其有效态重金属 Cu、Pb、Cd、Zn 的平均提取率分别达到 4.3%、4.5%、17.5% 和 5.6%,比 0.1 mol/L HAc-NaAc 的有效态重金属提取率略高一些,另外提取液中不含有对测定影响较大的高浓度盐类,相对比较容易测定。因此选择配比为柠檬酸:酒石酸为 16 mmol/L:16 mmol/L 的提取液来预测玉米籽粒中重金属含量是比较合适的。这一有效态重金属提取剂的应用在高粱中也得到了验证。当然,如果作为一种新

的有效态重金属的提取剂, 其作用和适用性还有待于进一步研究和证实, 这也是我们进一步的研究工作。

3 结论

(1) 在有效态重金属提取剂的筛选上, 5 种提取剂的提取能力顺序为 0.05 mol/L EDTA-2Na>0.1 mol/L HCl>0.05 mol/L DTPA>0.1 mol/L HAc-NaAc>0.1 mol/L CaCl₂。

(2) 0.1 mol/L HCl, 0.05 mol/L EDTA-2Na, 0.1 mol/L CaCl₂, 0.1 mol/L HAc-NaAc, 0.05 mol/L DTPA 提取的化学有效态重金属与玉米根、茎、叶中重金属 Cu、Zn、Cd、Pb 含量大部分呈显著或极显著相关。但各化学提取剂提取的有效 Zn、Cu 与玉米籽粒 Zn、Cu 含量的相关性较差。0.1 mol/L HCl 提取的化学有效 Zn 与玉米籽粒 Zn 含量没有相关性。从相关系数的绝对值来看, 与玉米重金属含量的相关性高低的顺序为玉米根>玉米茎、叶>籽粒。

(3) 柠檬酸:酒石酸为 16 mmol/L : 16 mmol/L 配比的提取液提取的重金属含量与玉米籽粒中重金属的含量相关性较好, 是比较合适的提取剂。而与玉米根、茎、叶重金属含量相关性比较好的提取剂是 0.1 mol/L HCl。

参考文献:

- [1] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H, Górecki H. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants.

Science of the Total Environment, 2006, 337(1-3): 175-182

- [2] 陈飞霞, 魏世强. 土壤中有有效态重金属的化学试剂提取法研究进展. 干旱环境监测, 2006, 20(3):153-157
- [3] Gupta AK, Sinha S. Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the plant of *Sesamum indicum* (L.) var. T55 grown on soil amended with tannery sludge: Selection of single extractants. Chemosphere, 2006, 64(1): 161-173
- [4] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣. 土壤中有有效态 Cd、Cu、Zn、Pb 提取剂的选择. 农业环境保护, 1994, 13(6): 246-251
- [5] 尹君, 刘文菊, 谢建治. 土壤中有有效态镉、汞浸提剂和浸提条件研究. 河北农业大学学报, 2000, 23(2): 25-28
- [6] Liu YG, Wang XH, Zeng GM, Li X, Zhou CH, Fan T, Li YL, Yuan XZ. Redistribution of Pb, Zn and Cu fractions in tailing soils treated with different extractants. Pedosphere, 2006, 16(3): 312-318
- [7] 魏孝荣, 郝明德, 邵明安. 黄土高原旱地连续施用锰肥的土壤效应研究. 土壤学报, 2006, 43 (5): 800-807
- [8] 马建军, 朱京涛, 张淑侠, 于凤鸣, 刘永军. 棕壤小白菜施镉生物效应及临界值. 土壤, 2006, 38(4): 494-498
- [9] 王俊儒, 安保珠, 尉庆丰. 油菜、荞麦根分泌物中糖及有机酸组分的研究. 西北农业大学学报, 1995, 23(6): 42-46
- [10] 王孝堂. 土壤酸度对重金属形态分布分配的影响. 土壤学报, 1991, 28 (1): 103-107
- [11] 杨仁斌, 曾清如, 周细红. 植物根系分泌物对铅锌尾矿污染土壤中重金属的活化效应. 农业环境保护, 2000, 19 (3): 152-155

On Relation Between Heavy Metal Available Contents of Soil Determined by Different Extractants and of Maize Organs

LI Liang-liang, ZHANG Da-geng, LI Tian-lai, YI Yan-li, ZANG Jian, HU Rui
(Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: The relation between heavy metal contents of soil and of maize organs in Huludao city was studied. The available heavy metals in soil were extracted by five different extractants, i.e. 0.1 mol/L HCl, 0.05 mol/L EDTA-2Na, 0.1 mol/L CaCl₂, 0.1 mol/L HAc-NaAc and 0.05 mol/L DTPA, and a new extractant was reported. The results showed that there were significant correlations between the available heavy metal contents of soil extracted by different extractants and of the roots, stems and leaves of maize, but the correlations between Zn and Cu contents of soil and of the seeds of mazie were insignificant. However, significant correlation was found between the heavy metal contents of soil extracted by citric-tartkic and of the seeds of maize. This extracting method could be helpful to estimate the heavy metal contents in the seeds of maize.

Key words: Soil, Extractant, Available heavy metal, Maize