

酸性土壤中有效态镉提取方法研究

肖振林¹, 王 果², 黄瑞卿¹, 张利敏¹, 张建丽³

(1. 福州市农产品质量安全检验检测中心, 福建 福州 350004; 2. 福建农林大学农业资源与环境学院, 福建 福州 350002; 3. 福建省农产品质量安全检验检测中心, 福建 福州 350001)

摘要:采用现场采样及室内分析方法,研究比较了 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl, DTPA, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4OAc , $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 , $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl , $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 , $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 , $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4NO_3 9 种提取剂对酸性土壤有效镉的提取效果。结果表明,不同提取剂对有效态镉的提取率明显不同,但都存在土壤全镉含量高提取率低,土壤全镉含量低提取率高的趋势; $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取的有效态镉含量与空心菜和稻谷镉含量的相关性都达到极显著水平,而且提取率在供试提取剂中居中,是最佳的浸提剂;DTPA、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4OAc 、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 次之;其他提取剂在本试验条件下效果不好。用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取酸性土壤有效镉的提取条件为:土液比 1:5、在速度 $210 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 25°C 条件下振荡 60 min。

关键词:酸性土壤;有效态镉;提取剂;提取条件

中图分类号:X830.2 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)02-0795-06

Extraction Method for Available Cadmium in Acid Soils

XIAO Zhen-lin¹, WANG Guo², HUANG Rui-qing¹, ZHANG Li-ming¹, ZHANG Jian-li³

(1.Fuzhou Test Center for Quality of Agricultural Products, Fuzhou 350004, China; 2.Department of Resources and Environmental Sciences, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 3.Fujian Test Center for Quality of Agricultural Products, Fuzhou 350001, China)

Abstract: It is essential to establish a suitable extraction method for available Cd for acid soils because the available, instead of total amounts of Cd are more and more frequently used as criteria for assessing soil environmental quality. The extraction ability for available Cd in acid soils of 9 extractants, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl, DTPA, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4OAc , $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 , $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl , $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 , $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 , $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4NO_3 , were evaluated. All the soils used in this study were collected from the fields of different parts of Fujian Province. The results showed that the extraction efficiency of the 9 extractants were quite different but with a similar tendency that the extraction efficiency decreased with the increase in total soil Cd content. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 was found to be the best extractant among the 9 extractants since the available Cd extracted with $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 was significantly correlated with the Cd concentrations of water spinach and rice grains and the extraction amount was medium. DTPA、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4OAc 、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 were also suitable extractants for available Cd in acid soil while the others were not good enough. The best extraction conditions for $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 were set to be 1:5 of the ratio of soil to extractant, 60 minutes of shaking time with a shaking velocity of $210 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ under 25°C .

Keywords: acid soil; available Cd; extractant; extraction condition

镉是土壤中毒性最强的有害元素,是农产品卫生标准中最重要的限制元素之一。植物对土壤镉的吸收富集取决于土壤镉的有效量,而不是总量。土壤重金

收稿日期:2007-10-11

基金项目:福建省农业厅项目“酸性土壤有效态镉的测定方法”;福建省福州市科技局项目“酸性土壤有效态镉提取剂选择”

作者简介:肖振林(1962—),女,高级农艺师,主要从事农产品质量安全和农业检测工作。E-mail:fznyjc@sina.com

属的有效量随提取方法而异,不同提取方法所提取的量大不相同。目前国内较常用的土壤有效镉提取剂是 DTPA、HCl、中性盐等^[1-7]。国内使用比较多的是 DTPA 法^[4],该法是 20 世纪 70 年代美国土壤学家为测定石灰性土壤微量元素的有效性而建立的方法,对酸性土壤镉提取是否适合尚待验证。一般认为稀盐酸可以作为酸性土壤有效镉的提取剂^[4],但有研究表明

稀盐酸对新近污染的土壤镉的提取效果不很理想^[6]。中性盐法从理论上说是一种比较合理的方法,但目前国内使用的中性盐种类较多,提取条件也很不一致^[1~3]。综上可见,目前国内外土壤有效镉的提取方法很不统一,各种方法对酸性土壤有效镉的适用性及提取条件也很不一致。因此,要使土壤镉有效量具有可比性、能够作为限量指标被用于土壤环境质量标准之中,首先要筛选出合适的土壤镉有效量提取剂,然后在此基础上再进行条件的优化。本研究以福建省酸性土壤为材料,对酸性土壤有效镉的提取剂及其最佳提取条件进行了比较研究。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 土壤和作物样品

为了使研究结果更符合田间的实际情况,我们完全采用田间采集的自然土壤和相应的作物进行研究。供提取剂选择试验的土壤样品分别采自福建省龙岩市新罗区、南平市延平区、上杭县、泰宁县等地。供提取条件优化的土壤样品分别采自建阳市莒口镇、永安市安砂乡、沙县、新罗区、龙海市海汀镇、漳浦南浦。土壤样品及其相应的蔬菜、稻谷样品采集方法:先选择作物种类和采样小区,在选定的小区中采集3~5个表层土壤(0~15 cm),组成混合土样,同时采集生长于其上的作物的可食用部分,组成混合样品。土壤样品和植物样品的实验室处理方法:新鲜蔬菜样品经洗净后,适当滤干除去外表的水分,称鲜重。置于80~90 °C鼓风干燥箱中烘15~30 min之后转低温烘干(约60 °C)。称烘干重,并计算含水量。烘干后的植物样品用不锈钢粉碎机粉碎后过0.5 mm尼龙筛,储存于密封塑料袋备用。谷粒则风干后直接去壳、研磨、过筛、装袋备用。土样剔除植物残体,经风干磨细后,过2 mm筛,少量过0.149 mm筛,储存于密封的塑料袋中备

用。供试土壤样品pH值范围为4.8~5.4,全镉含量为0.035~4.650 mg·kg⁻¹,有机质含量范围为25.24~70.74 g·kg⁻¹,粘粒(<0.002 mm)为12.69%~34.99%,空心菜镉含量0.003~0.043 mg·kg⁻¹,稻谷镉含量0.011~0.451 mg·kg⁻¹。所检项目依据:土壤pH:NY/T1121.2—2006土壤pH的测定,土壤镉:GB/T17141—1997土壤质量铅、镉的测定(石墨炉原子吸收分光光度法),土壤有机质:NY/T1121.6—2006土壤有机质的测定,土壤粘粒:NY/T1121.3—2006土壤机械组成的测定,空心菜、稻谷镉:GB/T5009.15—2003食品中镉的测定。不同地点供试土样及地面作物情况见表1。

1.1.2 主要仪器

PEAA800原子吸收分光光度计,电子天平,迴旋式恒温调速振荡机,50、200 mL塑料瓶,10 mL刻度试管,漏斗等。

1.1.3 供试提取剂

(1)0.1 mol·L⁻¹ HCl^[4](简称1#):吸取9 mL HCl(优级纯)加水稀释至1 L。

(2)DTPA^[4](简称2#):1.967 g DTPA溶于14.92 g TEA和少量水中,再将1.47 g CaCl₂·2H₂O溶于水后,一并转入1 L容量瓶中,加水至约950 mL,再用6 mol·L⁻¹ HCl溶液调节至pH7.30,最后加水定容,贮于塑料瓶中备用。

(3)1 mol·L⁻¹ NH₄OAc^[4](简称3#):称取77.08 g NH₄OAc溶解并加水稀释至1 L。

(4)0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂^[8](简称4#):称取14.70 g CaCl₂·2H₂O溶解并加水稀释至1 L。

(5)1 mol·L⁻¹ NH₄Cl(简称5#):称取53.50 g NH₄Cl溶解并加水稀释至1 L。

(6)1 mol·L⁻¹ MgCl₂^[8]溶液(简称6#):称取203.30 g MgCl₂·6H₂O用去离子水溶解并定容至1 L。

(7)1 mol·L⁻¹ NaNO₃^[8]提取剂(简称7#):称取85.00 g NaNO₃溶解并加水稀释至1 L。

表1 供试土壤基本情况

Table 1 Basic properties of the soils studied

样品编号	采集地点	pH值	土壤全Cd/mg·kg ⁻¹	有机质/mg·kg ⁻¹	粘粒/%	空心菜或稻谷镉/mg·kg ⁻¹
TR001~008	南平延平	4.8~5.2	0.035~0.502	29.85~67.20	19.59~34.08	0.003~0.015
TR009~012	上杭	4.9~5.4	0.125~0.311	40.16~57.72	14.09~28.61	0.010~0.031
TR013~022	龙岩新罗	5.0~5.2	0.105~4.650	25.24~70.74	17.63~27.03	0.017~0.043
TR 023~030	南平延平	4.9~5.2	0.180~0.080	46.98~28.46	12.69~34.99	0.011~0.228
TR 031~036	龙岩新罗	5.1~5.3	0.081~0.182	25.99~48.19	14.08~17.31	0.028~0.451
TR 037	上杭	5.1	0.100	31.19	23.99	0.075
TR 038~042	泰宁	5.0~5.2	0.040~0.085	25.89~46.36	15.4~24.26	0.012~0.054

(8) 1 mol·L⁻¹ Mg(NO₃)₂^[8](简称 8#): 称取 256.41 g Mg(NO₃)₂ 用去离子水溶解并定容至 1 L。

(9) 1 mol·L⁻¹ NH₄NO₃^[3](简称 9#): 称取 80.04 g NH₄NO₃ 溶解并加水稀释至 1 L。

所用试剂除标明外，均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 提取剂的选择

称取过 2 mm 孔径尼龙筛的风干试样 5.00 g 于 200 mL 塑料瓶中, 加入上述 9 种供试提取剂 25.0 mL, 在(25±1)℃条件下, 放入水平迴旋恒温振荡机上, 以 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡速度振荡 1 h, 立即过滤于 50 mL 塑料瓶中。吸取 1.00 mL 滤液于 10 mL 刻度试管中, 以 1% HNO_3 溶液稀释至 10 mL, 按照石墨炉无火焰原子吸收光谱法的仪器测定条件上机测定(如果浓度太大, 根据需要稀释, 同时记录稀释倍数)。

校准曲线绘制：吸取 10.0 mL 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 镉标准贮备液于 1 L 容量瓶中，用 1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ HNO₃ 溶液定容，吸取 5.00 mL 此标准溶液于 1 L 容量瓶中，用 1 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ HNO₃ 溶液定容，即为 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 镉标准溶液。吸取 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 镉标准溶液 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 样品相同的提取剂，以 1% HNO₃ 溶液定容，即为 0.005 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 镉标准溶液，与样品同条件下机测定。然后根据测定结果分析其提取率以及提取量与土壤全镉、作物镉的相关性，选择相关性显著、提取率适中的提取剂进行提取条件优化的研究。

不同的提取剂所采用的提取条件一致。

1.2.2 提取条件的优化

根据上述结果确定的最佳提取剂进行提取条件优化试验。本试验设置不同的提取浓度(0.05、0.1、0.15 mol·L⁻¹)、土液比(1:2.5、1:5、1:10)、振荡频率(120、180、210、240 r·min⁻¹)、提取温度((20±1)℃、

(25 ± 1)℃、(30 ± 1)℃)、提取时间(30、60、120 min)、称样量(5、10 g)等6个因素不同水平的试验。当进行一种因素试验时,除本试验因素不同外,其他因素条件一致相同,4次重复。以上述顺序进行试验,用每一个因素试验最优结果作为下一个因素的试验条件依据。最初试验方法为:称<2 mm的风干土样5.00 g于200 mL塑料瓶中,按1:5土液比例分组准确加入供试浸提剂,在 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡速度、(25 ± 1)℃温度下振荡60 min,立即过滤于50 mL塑料瓶中,并于石墨炉原子吸收分光光度计上测定镉含量。

2 结果与分析

2.1 提取剂的选择

2.1.1 不同提取剂对酸性土壤镉的提取率

以所提取的有效镉含量占土壤镉全量的百分率表示提取剂的提取率。试验结果(表 2)表明,不同提取剂对同一土壤中镉的提取率明显不同,但都存在提取率随全镉含量的升高而降低的趋势。各提取剂平均提取率变化顺序:1#>2#>5#>4#>6#>3#>8#>9#>7#,1# 提取剂在土壤全镉含量 $<0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时提取率太大,比其他提取剂明显高出许多,而且在 36 个供试样品中有 23 个提取率超过 100%,其他研究也报道过盐酸提取剂的提取量超过全量的现象,对此现象目前尚无合适的解释,因此不宜作为有效镉的提取剂。 $8^{\#}$ 、 $9^{\#}$ 和 $7^{\#}$ 提取剂的提取率太低,分别为 1.33%~72.38%,0.43%~61.67% 和 0.48%~64.88%,其中分布在 10% 以下分别占 43.24%,48.65% 和 62.16%。近期研究表明福建省主要城市郊区菜地 A 层土壤全镉含量范围为 0.121~3.153 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[9]。如果提取率太低,势必要求仪器的检出限增高,检测难度加大,且易造成误差,所以在实际应用中意义不大。其余 5 种提取剂 4# 提取结果标准差最小,表明其提取结果变异范围相对集中,不同提

表 2 不同提取剂对土壤有效镉的提取结果比较表

Table 2 Comparison of the extraction results of different extractants

取剂标准差变化顺序:4#<3#<5#<6#<2#。

2.1.2 不同提取剂提取量与土壤镉全量的关系

试验结果统计表明:除7#和9#提取剂提取的量与土壤镉全量之间相关性不显著外,其他提取剂的提取量与土壤镉全量呈正相关,而且相关系数均达极显著水平($n=36, r_{0.01}=0.418$), r 值大小变化顺序为:2#<6#<3#<1#<5#<4#<8#<9#<7#,具体见表3。

表3 不同提取剂土壤有效镉含量与土壤镉全量的相关关系表

Table 3 Correlations between the available Cd extracted with different extractants and the soil total Cd contents

序号	提取剂	与土壤镉全量的相关关系	
		相关关系	相关系数
1#	HCl	$y=0.3659x+0.1131$	$r=0.987^{**}$
2#	DTPA	$y=0.3641x+0.0475$	$r=0.994^{**}$
3#	NH ₄ OAc	$y=0.1419x+0.0236$	$r=0.988^{**}$
4#	CaCl ₂	$y=0.1018x+0.0505$	$r=0.974^{**}$
5#	NH ₄ Cl	$y=0.1661x+0.0703$	$r=0.975^{**}$
6#	MgCl ₂	$y=0.3432x+0.0166$	$r=0.992^{**}$
7#	NaNO ₃	$y=-0.0005x+0.022$	$r=0.024$
8#	Mg(NO ₃) ₂	$y=0.0313x+0.0327$	$r=0.891^{**}$
9#	NH ₄ NO ₃	$y=-0.0021x+0.0246$	$r=0.153$
样本数 $n=36$,		$r_{0.01}=0.418$	

2.1.3 不同提取剂提取量与作物镉含量的关系

2.1.3.1 不同提取剂提取量与空心菜镉含量的相关关系

统计表明,各种提取剂的提取量与空心菜镉含量均呈正相关,其中9#相关性不显著,7#相关性为显著水平,其他提取剂的提取量与空心菜镉含量的相关性均达极显著水平($n=17, r_{0.01}=0.575, r_{0.05}=0.465$), r 值大小变化顺序为:2#<6#<5#<3#<1#<4#<8#<7#<9#,具体见表4。

2.1.3.2 不同提取剂提取量与稻谷镉含量的相关关系

统计表明,各种提取剂的提取量与稻谷镉含量均呈正相关,其中除5#、7#、9#提取剂的提取量与稻谷镉含量相关性不显著外,4#相关性达极显著水平,其他提取剂相关性均达显著水平($n=14, r_{0.01}=0.623, r_{0.05}=0.497$), r 值大小变化顺序为:4#<3#<2#<1#<6#<8#<5#<7#<9#,具体见表5。

上述结果表明,2#、3#、4#、5#和6#提取剂都可以较好地预测酸性土壤菜园土和水稻土镉的有效性,但综合来看4#的预测效果最好,它提取的有效镉与土壤及地上部的空心菜、稻谷的含镉量均呈极显著相关,

表4 不同提取剂土壤有效镉含量与空心菜镉含量的相关关系

Table 4 Correlations between the available Cd extracted with different extractants and the Cd concentrations of water spinach

序号	提取剂	与空心菜镉含量的相关关系	
		相关关系	相关系数
1#	HCl	$y=0.0232x+0.0042$	$r=0.865^{**}$
2#	DTPA	$y=0.0234x+0.006$	$r=0.888^{**}$
3#	NH ₄ OAc	$y=0.0567x+0.008$	$r=0.869^{**}$
4#	CaCl ₂	$y=0.0701x+0.0065$	$r=0.852^{**}$
5#	NH ₄ Cl	$y=0.049x+0.0057$	$r=0.874^{**}$
6#	MgCl ₂	$y=0.0265x+0.0055$	$r=0.887^{**}$
7#	NaNO ₃	$y=0.7572x+0.0114$	$r=0.506^*$
8#	Mg(NO ₃) ₂	$y=0.1981x+0.00784$	$r=0.814^{**}$
9#	NH ₄ NO ₃	$y=0.5574x+0.0135$	$r=0.339$
样本数 $n=17$,		$r_{0.01}=0.575, r_{0.05}=0.465$	

表5 不同提取剂土壤有效镉含量与稻谷镉含量的相关关系

Table 5 Correlations between the available Cd extracted with different extractants and the Cd concentrations of rice grains

序号	提取剂	与稻谷镉含量的相关关系	
		相关关系	相关系数
1#	HCl	$y=0.2228x+0.0127$	$r=0.602^*$
2#	DTPA	$y=0.3511x+0.013$	$r=0.610^*$
3#	NH ₄ OAc	$y=0.8803x-0.0007$	$r=0.612^*$
4#	CaCl ₂	$y=0.5906x+0.0021$	$r=0.710^{**}$
5#	NH ₄ Cl	$y=0.1882x+0.0192$	$r=0.288$
6#	MgCl ₂	$y=0.8029x+0.0165$	$r=0.562^*$
7#	NaNO ₃	$y=0.1731x+0.0364$	$r=0.162$
8#	Mg(NO ₃) ₂	$y=0.1731x+0.0364$	$r=0.503^*$
9#	NH ₄ NO ₃	$y=0.1731x+0.0364$	$r=0.155$
样本数 $n=14$,		$r_{0.01}=0.623, r_{0.05}=0.497$	

且测定结果标准差(0.132)在这5种提取剂中最小,其他4种提取剂提取的有效镉与土壤及地上部的空心菜含镉量呈极显著相关,而与稻谷的含镉量仅达显著相关。1#、7#、8#和9#提取剂在本试验中效果较差。本研究结果表明在这9种提取剂中,4# $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl₂是酸性土壤有效镉的最佳提取剂,因此我们选择4#提取剂进行提取条件优化的试验。

2.2 提取浓度的选择

提取剂的浓度是土壤元素有效量提取的首要条件。从图1可以看出,土壤镉含量相对高的其有效态的提取量在低浓度范围内随提取剂浓度的升高而升高,但幅度不大。经统计表明, $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间平均相对偏差为8.48%, $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间平均相对偏差为8.22%,二者均小于

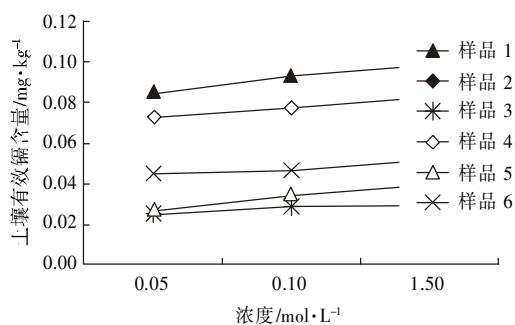
图 1 不同浓度 CaCl_2 对酸性土壤有效镉提取量的影响

Figure 1 Correlations between the concentrations of CaCl_2 and the available Cd extracted

10%；0.05 与 0.15 之间平均相对偏差达 16.67%，差异较大而 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度居中，与其他 2 种浓度提取偏差最小，它又是目前比较通用的浓度，因此，我们选择 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度作为本试验的最佳提取剂。

2.3 提取土液比的选择

土液比是土壤元素有效量提取的重要条件之一。从图 2 可以看出，土壤有效镉的提取量在低土液比范围内随土液比的降低而升高，含量高的增长幅度较大。这是由于土液比减小，提取剂用量增加，交换能力增强，使土壤固相状态镉解析到液相状态^[8]。经统计 1:2.5 与 1:5 之间平均相对偏差为 12.09%，1:2.5 与 1:10 之间平均相对偏差达 13.70%，它们之间偏差均超过 10%，而 1:5 与 1:10 之间平均相对偏差仅 1.62%，这个现象与尹君等^[7]研究结果一致，所以在测定结果能满足要求的前提下，从降低测定费用和环保两方面考虑，我们认为本试验土液比以 1:5 为好。

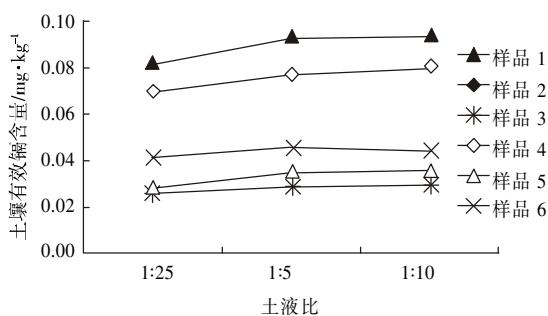


图 2 土液比与土壤有效镉提取量之间的关系

Figure 2 Relationships between the ratio of soil to extractants and the available Cd extracted

2.4 振荡速度的选择

振荡速度是土壤元素有效量提取的条件之一。从图 3 可以看出，土壤有效镉的提取量有随振荡速度的升高而提高的趋势，但在土壤有效镉含量较高时变化

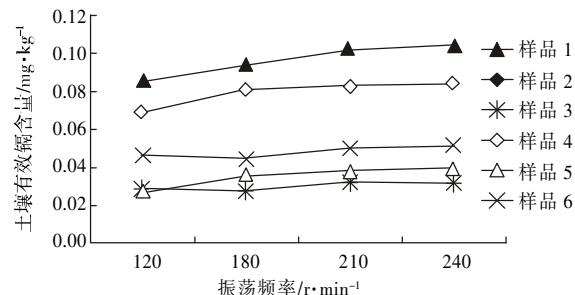


图 3 不同振荡频率提取效果比较

Figure 3 Relationships between shaking velocity and the available Cd extracted

较大。经统计， $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 与 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间测定结果平均相对偏差为 10.67%， $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 与 $210 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间平均相对偏差达 7.32%，而 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 与 $210 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间达到 17.95%，而 $210 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 与 $240 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间仅为 1.75%，因此可以看出振荡速度 $210 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时基本达到平衡。

2.5 提取温度的选择

从图 4 可以看出，土壤有效镉的提取量有随温度的升高而升高的趋势，但在一定范围后就趋向稳定并有所降低，经统计 20°C 与 25°C 之间测定结果平均相对偏差为 11.18%， 20°C 与 30°C 之间平均相对偏差为 7.90%，而 25°C 与 30°C 之间为 3.29%，因此可以看出提取温度为 25°C 时基本达到平衡。而马建军研究结果，环境温度对提取土壤有效态镉不会产生明显影响^[10]。考虑到福建省夏季气温高，温度降至 20°C 相对困难，所以我们认为提取温度定为 25°C 较为合适。

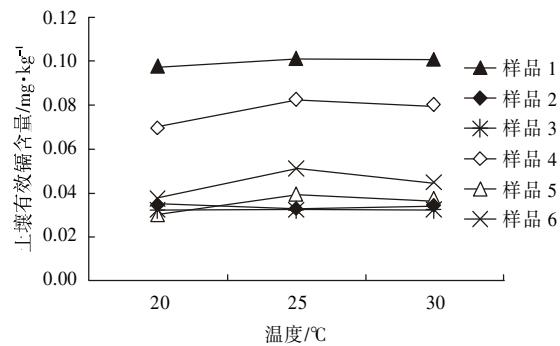


图 4 提取温度与土壤有效镉提取量之间的关系

Figure 4 Relationships between temperature and the available Cd extracted

2.6 提取时间的选择

从图 5 可以看出，土壤有效镉的提取量有随提取时间的延长而升高的趋势，但在一定范围后就趋向稳定，有的有所降低，经统计 30 min 与 60 min 之间测定

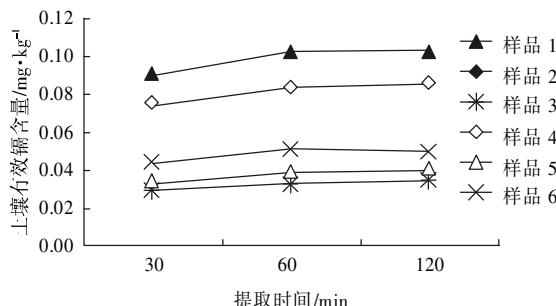


图 5 提取时间与土壤有效镉提取量之间的关系

Figure 5 Relationships between time and the available Cd extracted

结果平均相对偏差为 11.84%, 30 min 与 120 min 之间平均相对偏差达 14.44%, 而 60 min 与 120 min 之间为 2.61%, 因此可以看出提取时间 60 min 时土壤固相吸附固定的 Cd 与液相 Cd 可以基本达到吸附交换平衡, 该结果与尹君和马建军研究相符^[7~10]。

2.7 称样量的选择

试验结果表明, 6 个样品 2 个处理平均含量分别为 0.057 和 0.052 mg·kg⁻¹, 5 g 与 10 g 之间平均相对偏差为 7.81%, 偏差较小, 称样量 5 g 能满足试验要求, 而且能减少环境二次污染和检测费用。

3 小结

(1) 试验结果表明, 不同提取剂对同一土壤中有效态镉的提取率明显不同, 但都存在土壤全镉含量高, 提取率低, 土壤全镉含量低提取率高的趋势。

(2) 在本试验供试的酸性土壤中, 通过对不同提取剂提取量与土壤全镉、空心菜和稻谷镉含量的相关性以及提取率等因素综合比较表明, 以 4#CaCl₂ 提取的效果最好, 其有效态镉提取量与土壤全镉、空心菜和稻谷镉含量的相关性都达到极显著水平, 而且提取率在供试提取剂中居中; 以 2#DTPA、3#NH₄OAc、6#MgCl₂ 次之, 和 4# 不同之处是与稻谷镉含量的相关性只达到显著性水平。其他提取剂在本试验提取条件下效果不好。

(3) 用 0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂ 为酸性土壤有效镉的提取剂, 经试验优化条件为: 称取 5 g 过 2 mm 筛的样品, 加入 25 mL 提取剂, 于 210 r·min⁻¹ 25 ℃ 条件下振荡 60 min。

参考文献:

- Symeonides C, McRae S G. The assessment of plant-available cadmium in soils[J]. *J Environ Qual*, 1977, 6(2):120~123.
- Andrewes P, Town R M, Hedley M J, et al. Measurement of plant-available cadmium in New Zealand soils[J]. *Aust J Soil Res*, 1996, 34:441~452.
- Krishnamurti G S R, Smith L H, Naidu R. Method for assessing plant-available cadmium in soils[J]. *Aust J Soil Res*, 2000, 38:823~836.
- 全国农业技术推广中心. 土壤分析技术规范(第二版)[M]. 北京:农业出版社, 2006.191.
- China Agriculture Extension Center. Technical standard for soil analysis (second edition)[M]. Beijing, China Agriculture Publication House, 2006.191.
- 徐亚平, 刘凤枝, 蔡彦明, 等. 土壤中铅镉有效态提取剂的选择[J]. 农业环境与发展, 2005, 22(4): 46~48.
- XU Ya-ping, LIU Feng-zhi, CAI Yan-ming, et al. Selection of extractants for available Pb and Cd in soils[J]. *Agricultural Environment and Development*, 2005, 22(4): 46~48.
- 贺建勤, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有效态 Cd、Cu、Zn、Pb 提取剂的选择[J]. 农业环境保护, 1994, 13(6):246~251.
- HE Jian-Qun, XU Jia-Ling, YANG Ju-Rong, et al. Study of the extractants for available Cd, Cu, Zn and Pb in soils[J]. *Agro-Environmental Protection*, 1994, 13(6):246~251.
- 尹君, 刘文菊, 谢建治, 等. 土中有效态镉、汞提取剂和提取条件研究[J]. 河北农业大学学报, 2000, 23(2):25~28.
- YIN Jun, LIU Wen-ju, XIE Jian-zhi, et al. The study on extraction conditions and extractants of soil available Cd, Hg[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2000, 23(2):25~28.
- 刘云惠, 魏显有, 王秀敏, 等. 土壤中铅镉的化学形态和有效态的提取与分离研究[J]. 河北农业大学学报, 1998, 21(4):44~47.
- LIU Yun-hui, WEI Xian-you, WANG Xiu-min, et al. A Study of the extraction and separation of the chemical form and available state of lead and cadmium in soil[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 1998, 21(4):44~47.
- Wang Guo, Su Miao-Yu, Chen Yan-Hui, et al. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144: 127~135.
- 马建军. 土壤中有效镉提取条件探讨[J]. 河北农业技术师范学院学报, 1998, 12(3):10~15.
- MA Jian-jun. The condition of extracting available Cd from soil[J]. *Journal of Hebei Vocation Technical Teachers College*, 1998, 12(3):10~15.