

不同振荡方式对土壤有效态重金属提取的影响

吕明超^{1,2}, 宋 静^{1,2*}, 余海波¹, 张 栋¹, 吴 鹏^{1,3}

(1.中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室 南京土壤研究所, 南京 210008; 2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.天津大学化工学院, 天津 300072)

摘 要:为探讨不同振荡方式对土壤有效态重金属提取的影响, 选用 $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 作为提取剂, 利用行星轮旋转振荡仪、往复式振荡器、回旋振荡培养箱 3 种设备, 设置 6 种不同振荡方式, 对 4 种典型历史污染农田土壤进行有效态重金属提取。结果表明: 回旋振荡(CYO)下 HNO_3 提取的 4 种土壤重金属总摩尔浓度均显著高于往复振荡(RCO)和行星轮旋转振荡(RTO1); 行星轮旋转振荡(RTO1)下 CaCl_2 提取的重金属总摩尔浓度均高于回旋振荡(CYO)和往复振荡(RCO)。行星轮旋转振荡下不同旋转方式和转速处理之间也存在差异: 对于 4 种土壤, 公转 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 方式下的土壤 HNO_3 提取态重金属总摩尔浓度最低; 对于浙江富阳、广东乐昌、浙江台州 3 种土壤, 公转 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 方式下 CaCl_2 提取的重金属总摩尔浓度最高。试验结果说明不同振荡方式对土壤有效态重金属提取具有一定的影响, 因而在有效态重金属提取方法制定及实验室内比时需考虑不同振荡方式的影响。

关键词:振荡仪器; 振荡方式; 土壤; 有效态重金属; 提取

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)02-0339-06 doi:10.11654/jaes.2014.02.019

Effects of Different Oscillation Modes on Extraction of Available Heavy Metals in Soils

LÜ Ming-chao^{1,2}, SONG Jing^{1,2*}, YU Hai-bo¹, ZHANG Dong¹, WU Peng^{1,3}

(1.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The differences in oscillation modes while using different oscillation equipment may have some influence on the results obtained. This study evaluated the effects of different oscillation modes on extraction of available heavy metals in soils. Four historically contaminated paddy soils were extracted with $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ and $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ for 2 hours on a planetary rotary shaker(RTO), reciprocating oscillator(RCO) and cyclotron oscillation incubator(CYO) at six different oscillation modes. The total molar concentration of heavy metals in four soils extracted by HNO_3 were significantly higher with cyclotron oscillation(CYO) than with reciprocating oscillation(RCO) and planetary rotary oscillation(RTO1, corotation $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), but CaCl_2 -extractable metals were higher with planetary rotary oscillation(RTO1) than cyclotron oscillation(CYO) and reciprocating oscillation(RCO). Differences in metals extraction also existed at different modes of the planetary rotary oscillation. The results indicate that oscillation modes should be taken into consideration when comparing data of extractable heavy metals from different labs.

Keywords: oscillation instruments; oscillation modes; soil; available heavy metals; extraction

随着我国经济社会的快速发展, 土壤重金属污染问题也日益显现。大量研究表明, 土壤重金属总量不

能反映其生物有效性(如植物吸收的有效性、生态毒性等)^[1-2], 仅以重金属总量评价土壤重金属的污染水平可能过高估计污染的危害, 因此有必要建立土壤重金属有效态测试方法, 并建立土壤重金属有效态基准及标准^[3-5]。一些发达国家已经制定了土壤重金属有效态的化学提取方法, 或制定了土壤重金属有效态标准。例如: 日本制定了基于弱酸性水(pH 值 5.8~6.3)提

收稿日期: 2013-07-02

基金项目: 环保公益项目(201409042, 201009032); 农业 863 项目(2012AA101402-2)

作者简介: 吕明超(1989—), 男, 山东威海人, 硕士研究生, 主要从事污染土壤的调查评估与修复研究。E-mail: mclv@issas.ac.cn

* 通信作者: 宋 静 E-mail: jingsong@issas.ac.cn

取态的土壤环境标准^[6];瑞士建立了基于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 提取态的土壤环境标准^[7];荷兰和德国分别制定了 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4NO_3 提取土壤有效态重金属的标准方法^[8-11],均采用翻转振荡机(End-Over-End Shaker)。我国土壤环境质量标准(GB 15618—1995)正在修订中,福建省率先制定了基于总量和有效态的福建省农业土壤重金属污染分类标准(DB35/T 859—2008),我国《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)和《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》(HJ 557—2010)分别规定了采用翻转式振荡装置和往复式水平振荡装置振荡浸提固废的标准方法。目前,国内依然缺乏统一的重金属有效态提取的标准方法及规范,国内对于重金属有效态提取的影响因素研究多为重金属的种类及形态分布情况、提取剂的类型及浓度^[12-15]、土水比、提取时间^[16]以及土壤类型^[17],而提取振荡方式对土壤有效态重金属影响的研究较少。黄瑞卿等^[18]指出不同型号振荡器对土壤有效砷的提取效果可能有不同影响,实际应用时应该规定通用的振荡器型号,以便于对提取结果进行比较。国内固液振荡常用仪器有水平往复式振荡机,水平回旋式振荡机(摇床)等。近年来,中国科学院南京土壤研究所等单位研发了恒温旋转振荡箱(ZL200620068701.X)和行星轮旋转振荡装置(ZL201120430618.3)。

鉴于国内外对重金属有效态提取采用的振荡仪器和振荡方式各异,振荡方式对于有效态重金属的提取可能存在一定影响,故本研究选用3种仪器,设置6种振荡方式,对4种典型历史污染农田土壤进行有效态重金属提取,探讨不同的振荡方式对土壤有效态重金属提取的影响,为土壤重金属有效态提取方法的制定和标准化提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试的4种典型历史污染水稻土分别采自浙江

富阳、辽宁抚顺、广东乐昌和浙江台州,其中富阳水稻土受到铜冶炼降尘和废水影响,抚顺水稻土受到工业污水灌溉影响,乐昌水稻土受到金属矿山废水污染影响,台州水稻土受到电子垃圾回收酸洗废液(含王水溶解的多种重金属)影响。这4种土壤理化性质及重金属全量见表1。

1.2 试验仪器和试剂

行星轮旋转振荡装置^[19](由中国科学院南京土壤研究所、中国计量学院与浙江理工大学联合研发,该装置通过行星轮系使试管既可以实现自转,也可以公转,或者同时自转和公转),HY-2 往复式调速多用振荡器(国华电器有限公司),ZQZY-B 回旋振荡培养箱(上海知楚仪器有限公司)。 HNO_3 和 CaCl_2 等试剂均为优级纯。

1.3 测定方法

土壤的理化性质及重金属(Cd、Cu、Zn、Ni、Pb、Cr)全量参考土壤农化常规分析法^[20]测定。土壤有效态重金属含量采用 $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 ^[21]和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 ^[22]提取,提取液中的重金属含量采用 ICP-AES(Thermo IRIS Intrepid)和 ICP-MS(Thermo X7)测定。

ICP-AES 工作参数:射频功率 1150 W;冷却气流量 $14 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;辅助气流量 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;雾化器压力 172.369 kPa (25 psi);蠕动泵泵速 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

ICP-MS 工作参数为:射频功率 1200 W;冷却气流量 $13 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;辅助气流量 $0.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;雾化器压力 0.98 Pa ;蠕动泵泵速 70(冲洗)/30(采样) $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$;测量方式为跳峰;峰位停留时间 10 ms;扫描次数 50。

1.4 实验设计

试验中取4种土壤各 3.00 g 至 100 mL 塑料离心管中,加 30 mL 提取剂,以6种不同的振荡方式室温下振荡 2 h, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 水系滤膜,滤液储存于 10 mL 塑料离心管中,其中 CaCl_2 提取态的滤液滴加一滴浓 HNO_3 酸化,测定重金属含量。试验中每个处理设3个空白、每个样品3次重复。

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

土壤来源	pH	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	粘粒/%	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	重金属/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$					
					Cd	Cu	Zn	Ni	Pb	Cr
浙江富阳	7.66	48.3	19.4	12.2	31.3	327	4264	301	40.4	416
辽宁抚顺	5.96	23.9	12.0	17.9	0.71	33.4	103	36.5	26.4	66.3
广东乐昌	5.34	34.8	10.1	5.60	1.75	9.33	102	9.46	74.4	19.6
浙江台州	4.92	42.9	18.9	17.8	6.97	469	151	44.5	45.8	58.3

6种振荡处理方式设计如下:旋转振荡(Rotary oscillation)采用行星轮旋转振荡装置,公转 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 记作 RTO1;自转 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 记作 RTO2;公转 $15\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ +自转 $15\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 记作 RTO3;公转 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ +自转 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 记作 RTO4。往复振荡(Reciprocating oscillation)采用往复调速多用振荡器(HY-2), 转速 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 记作 RCO。回旋振荡(Cyclotron oscillation)采用回旋振荡培养箱(ZQZY-B), 转速 $250\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 记作 CYO, 其中往复振荡和回旋振荡选取实验室常用转速。

1.5 数据处理

试验数据采用 Microsoft Excel 2003 进行处理, DPS 数据处理系统进行异常值检验和方差分析, 差异显著性检验采用 LSD 法, 显著性水平设为 0.05。

2 结果与讨论

2.1 单一重金属有效态占全量的比例

在 6 种振荡方式下 4 种土壤 HNO_3 提取态和 CaCl_2 提取态重金属的提取量占土壤重金属全量比例的平均值以及标准差分别如表 2 和表 3 所示。

HNO_3 属于强酸, HNO_3 提取土壤中重金属通常以破坏土壤基质的方式释放出金属元素, 可以反映土壤组分表面吸附重金属的量, 被认为是土壤中总可吸附态重金属含量^[21]。由表 2 可知 6 种振荡方式下, 4 种水稻土中 HNO_3 提取态 Cd 提取率在 75.82%~88.71% 之间, Cu 提取率在 36.64%~84.72% 之间, Ni 提取率为 9.58%~52.23%, Pb 提取率为 37.61%~66.61%, Zn 提取率为 20.76%~61.78%, Cr 提取率为 2.26%~42.48%。

4 种水稻土中浙江富阳水稻土 $0.43\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 提取态重金属 Cu、Ni、Zn 和 Cr 的提取率最大, 台州水稻土 Cd 的提取率最大, 乐昌水稻土 Pb 的提取率最大。从元素上看, 四种水稻土中 Cd 的提取率均超过 75%; 浙江富阳、台州和广东乐昌水稻土中 Cu 和 Pb 的提取率较大, 提取率均超过 45%。经相关性分析发现, 只有 Cr 提取率与土壤 pH 值呈显著正相关, Pearson 相关性系数 $r=0.955$, 显著性水平 $P=0.045$, 而其他重金属元素提取率与土壤理化性质(pH 值、有机质、粘粒、CEC)均无显著性相关关系。

CaCl_2 属于中性盐, 是土壤背景电解质的主要组成部分, 主要通过 Ca^{2+} 交换释放靠静电作用弱吸附的重金属以及和 Cl 络合的重金属, 对土壤的结构破坏较小, 是最接近土壤本身状态的提取剂, 可用于估计土壤中易解吸态重金属。 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 提取态重金属被认为是植物可直接吸收的部分^[11]。由表 3 可看出, 4 种土壤中 CaCl_2 提取态 Cr 均未检出。此外, 富阳水稻土中 CaCl_2 提取态 Pb 未检出, 抚顺水稻土中 CaCl_2 提取态 Cu 和 Pb 未检出, 乐昌水稻土中 CaCl_2 提取态 Cu 未检出。4 种土壤中, 重金属 CaCl_2 提取率较大的是乐昌和台州的水稻土, 可能是因为这两种土壤 pH 值低于 5.5, 土壤酸性较大的缘故, 这也与肖振林等^[23]研究的结果一致。

2.2 不同振荡方式下有效态重金属总摩尔浓度

2.2.1 HNO_3 提取态重金属总摩尔浓度

为了表征有效态重金属的提取总量, 将 4 种土壤中 HNO_3 提取量较多的 6 种重金属(Cd、Cu、Zn、Ni、Pb、Cr)摩尔浓度加和, 其结果见表 4。

表 2 HNO_3 提取态重金属占全量的比例(%)

Table 2 Proportion of HNO_3 extractable metals to the total metals(%)

土壤来源	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr
浙江富阳	75.82±1.85	84.72±2.63	52.23±2.07	66.61±1.42	61.78±1.86	42.48±1.30
辽宁抚顺	87.11±5.75	36.64±1.95	11.68±0.71	37.61±2.58	20.76±1.60	5.14±0.49
广东乐昌	79.18±3.30	45.66±4.29	9.58±1.66	72.88±17.16	25.37±2.46	2.80±1.51
浙江台州	88.71±2.22	59.61±1.73	20.83±0.79	56.48±3.00	23.94±0.83	2.26±0.61

表 3 CaCl_2 提取态重金属占全量的比例(%)

Table 3 Proportion of CaCl_2 extractable metals to the total metals(%)

土壤来源	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr
浙江富阳	0.85±0.02	0.22±0.02	0.03±0.00	—	0.03±0.00	—
辽宁抚顺	5.20±0.38	—	0.21±0.02	—	0.26±0.04	—
广东乐昌	24.1±1.15	—	1.10±0.03	0.19±0.02	4.03±0.12	—
浙江台州	56.7±2.63	2.64±0.13	12.0±0.34	0.13±0.01	11.2±0.33	—

注: “—”表示未检出, Cu、Pb、Cr 利用 ICP-MS 的检出限分别为 $0.175\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6.14\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 4 HNO₃ 提取的 6 种重金属总摩尔浓度 (mmol·kg⁻¹) 及最大差异率 (%)

Table 4 Concentrations (mmol·kg⁻¹) and maximum differences (%) of heavy metals extracted by HNO₃ under 6 oscillation modes

处理及项目	浙江富阳	辽宁抚顺	广东乐昌	浙江台州
RTO1	48.7±0.23d	0.67±0.010d	0.77±0.008b	5.26±0.14b
RTO2	51.3±0.78bc	0.70±0.001c	0.81±0.010a	5.35±0.08ab
RTO3	51.2±0.37bc	0.75±0.026b	0.84±0.050a	5.37±0.08ab
RTO4	51.6±0.38b	0.72±0.007b	0.82±0.010a	5.43±0.06a
RCO	50.4±0.66c	0.66±0.008d	0.76±0.006b	5.03±0.06c
CYO	53.2±0.94a	0.78±0.014a	0.83±0.001a	5.48±0.04a
最大提取量	53.2	0.78	0.84	5.48
最小提取量	48.7	0.67	0.76	5.03
最大差异率/%	9.07	19.3	9.94	8.78

注:表中不同字母表示差异显著,显著性水平为 α=0.05。下同。

从表 4 可以看出,4 种土壤在回旋振荡(CYO)下 HNO₃ 提取的重金属总摩尔浓度均显著高于往复振荡(RCO)。对于浙江富阳和辽宁抚顺水稻土,回旋振荡(CYO)下 HNO₃ 提取的重金属总摩尔浓度均显著高于旋转振荡(RTO)的所有处理;对于广东乐昌和浙江台州水稻土,回旋振荡(CYO)下 HNO₃ 提取的重金属总摩尔浓度均显著高于旋转振荡(RTO1)。采用行星轮旋转振荡装置不同的转速及旋转组合的 RTO 4 种处理之间存在显著差异:对于浙江富阳、辽宁抚顺、广东乐昌 3 种水稻土,RTO1(单独公转 30 r·min⁻¹)方式下的土壤 HNO₃ 提取态重金属总摩尔浓度均显著低于 RTO2(单独自转 30 r·min⁻¹)、RTO3(公转 15 r·min⁻¹+自转 15 r·min⁻¹)、RTO4(公转 30 r·min⁻¹+自转 30 r·min⁻¹)三种方式;对于浙江台州水稻土在旋转振荡 4 种方式中,土壤的 HNO₃ 提取态重金属总摩尔浓度最低的是 RTO1(单独公转 30 r·min⁻¹)方式,并且显著低于 RTO4(公转 30 r·min⁻¹+自转 30 r·min⁻¹)。

回旋振荡提取的重金属总摩尔浓度显著高于往

复振荡,行星轮旋转振荡方式下单独自转和自转+公转的方式提取的重金属总摩尔浓度显著高于单独公转的提取方式,这可能因为转速高,振荡较剧烈,随着振荡速率的提高,土壤分散性也提高,与提取剂接触几率增加,从而有利于土壤 HNO₃ 提取态重金属的浸提。

2.2.2 CaCl₂ 提取态重金属 Cd、Zn、Ni 总摩尔浓度

由于 CaCl₂ 对于 Cu、Pb、Cr 提取量极少甚至未检出(表 3),故以每种土壤中重金属 CaCl₂ 提取量较多的 Cd、Zn、Ni 3 种重金属的摩尔浓度之和表征 CaCl₂ 提取态重金属的总量,不同土壤不同振荡方式重金属总摩尔浓度见表 5。

从表 5 可以看出,4 种土壤在回旋振荡(CYO)下 CaCl₂ 提取的重金属总摩尔浓度均高于往复振荡(RCO),但差异不显著;旋转振荡(RTO1)下 CaCl₂ 提取的重金属总摩尔浓度均高于回旋振荡(CYO)和往复振荡(RCO),并且广东乐昌和浙江台州水稻土存在显著差异。这说明 CaCl₂ 提取态在转速较低,振荡较温和的方式下提取量较多。6 种振荡方式下,辽宁抚顺水稻土的 CaCl₂ 提取态无显著性差异。

表 5 CaCl₂ 提取的 3 种重金属总摩尔浓度 (mmol·kg⁻¹) 及最大差异率 (%)

Table 5 Concentrations (mmol·kg⁻¹) and maximum differences (%) of heavy metals extracted by CaCl₂ under six oscillation modes

处理及项目	浙江富阳	辽宁抚顺	广东乐昌	浙江台州
RTO1	0.023 8±0.001 6a	0.005 6±0.001 4a	0.071 7±0.003 0a	0.399 8±0.014 9a
RTO2	0.020 4±0.000 8b	0.005 3±0.000 9a	0.069 5±0.001 2ab	0.389 7±0.002 7a
RTO3	0.021 6±0.000 7ab	0.007 0±0.001 1a	0.067 8±0.000 9bc	0.391 1±0.002 6a
RTO4	0.023 5±0.002 3a	0.005 8±0.000 4a	0.068 3±0.001 8bc	0.375 0±0.002 0b
RCO	0.021 5±0.000 9ab	0.005 3±0.001 4a	0.066 2±0.000 8c	0.370 0±0.002 8b
CYO	0.023 0±0.001 6a	0.005 5±0.000 5a	0.067 7±0.001 0bc	0.375 1±0.000 8b
最大提取量	0.023 8	0.007 0	0.071 7	0.399 8
最小提取量	0.020 4	0.005 3	0.066 2	0.370 0
最大差异率/%	16.67	32.08	8.31	8.05

2.2.3 振荡方式对 CaCl_2 提取的 Cd 有效态的影响

由于 CaCl_2 是最接近土壤本身状态的提取剂,通常用作土壤有效态 Cd 的提取,故单独比较不同振荡方式对 CaCl_2 提取有效态 Cd 的影响,结果如表 6。对于辽宁抚顺、广东乐昌、浙江台州水稻土,回旋振荡(CYO)下 CaCl_2 提取的 Cd 摩尔浓度均高于往复振荡(RCO),其中广东乐昌水稻土存在显著差异,其他土壤差异不显著;行星轮旋转振荡装置下,对于浙江富阳、广东乐昌、浙江台州水稻土,RT04(公转 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ +自转 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)方式下 CaCl_2 提取的重金属总摩尔浓度低于 RT01(单独公转 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)、RT02(单独自转 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)、RT03(公转 $15 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ +自转 $15 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)3 种方式,广东乐昌和浙江台州水稻土此差异具有显著性,浙江富阳、广东乐昌、浙江台州水稻土的 RT01、RT02、RT03 之间没有显著性差异。这说明 CaCl_2 提取态 Cd 在转速较低、振荡较温和的方式下提取量较多,可见不同振荡方式对土壤 Cd 的 CaCl_2 提取量存在一定的影响。

2.2.4 不同振荡方式提取有效态重金属总摩尔浓度的最大差异率

因不同振荡方式的有效态重金属的总摩尔浓度存在差异,故采用最大差异率,即提取量最多的振荡方式比提取量最少的振荡方式提高的百分比来间接反映这种差异,结果见表 4、表 5。可以看出 HNO_3 提取的重金属总摩尔浓度的最大差异率在 8.78%~19.32% 之间,而 CaCl_2 提取的重金属 Cd、Zn、Ni 总摩尔浓度最大差异率在 8.05%~32.08% 之间,说明提取量最大的振荡方式与最少的振荡方式相比差异较大,从而说明振荡方式对于有效态重金属的提取存在显著影响。

3 结论

(1)对于同一土壤, HNO_3 和 CaCl_2 提取态重金属的提取量在采用不同仪器的振荡方式下存在显著性差异。对于 HNO_3 提取态重金属,4 种土壤在回旋振荡

(CYO)下的提取量均显著高于往复振荡(RCO)和行星轮旋转振荡(RT01);对于 CaCl_2 提取态重金属,4 种土壤在旋转振荡(RT01)下的提取量均高于回旋振荡(CYO)和往复振荡(RCO)。

(2)行星轮旋转振荡的不同转速及旋转组合方式下,有效态重金属的提取量差异显著。对于 4 种水稻土,公转 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 方式下的土壤 HNO_3 提取态重金属总摩尔浓度最低;对于采自浙江富阳、广东乐昌、浙江台州的 3 种水稻土,公转 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 方式下 CaCl_2 提取的重金属总摩尔浓度最高。

(3)从总体趋势上看, HNO_3 提取态重金属在剧烈振荡下提取量较多, CaCl_2 提取态重金属在温和振荡下提取量较多。

因此建议:在有效态重金属测试方法制定和实验室间比时,为保证不同来源数据的可比性,需考虑振荡方式对提取效果的影响。

参考文献:

- [1] Song J, Zhao F J, Luo Y M, et al. Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128(3):307-315.
- [2] Song J, Zhao F J, McGrath S P, et al. Influence of soil properties and ageing on arsenic phytotoxicity[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(6):1663-1670.
- [3] 刘凤枝,师荣光,徐亚平,等.农产品产地土壤环境质量适宜性评价研究[J].农业环境科学学报,2007,26(1):6-14.
LIU Feng-zhi, SHI Rong-guang, XU Ya-ping, et al. Study on soil environmental suitability assessment for agricultural producing area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1):6-14.
- [4] 高树芳,王果,苏苗育,等.土壤环境质量基准中 Cd 限量指标的推算[J].福建农业大学学报,2006(06):644-647.
GAO Shu-fang, WANG Guo, SU Miao-yu, et al. Estimation of cadmium limits for soil environmental quality standard[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University*, 2006(06):644-647.
- [5] 王国庆,骆永明,宋静,等.土壤环境质量指导值与标准研究 I 国际动态及中国的修订考虑[J].土壤学报,2005(4):666-673.
WANG Guo-qing, LUO Yong-ming, SONG Jing, et al. Study on soil en-

表 6 CaCl_2 提取的 Cd 有效态的摩尔浓度($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 6 Concentrations of CaCl_2 -extraction Cd($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) under six different modes

处理	浙江富阳	辽宁抚顺	广东乐昌	浙江台州
RT01	0.002 5±0.000 0a	0.000 3±0.000 0a	0.003 9±0.000 1a	0.036 7±0.001 9a
RT02	0.002 4±0.000 1ab	0.000 3±0.000 0a	0.003 9±0.000 1a	0.035 8±0.000 3a
RT03	0.002 4±0.000 1ab	0.000 3±0.000 0a	0.003 9±0.000 1a	0.035 8±0.000 3a
RT04	0.002 3±0.000 0b	0.000 3±0.000 0a	0.003 6±0.000 1bc	0.034 3±0.000 2b
RCO	0.002 3±0.000 0b	0.000 3±0.000 0a	0.003 5±0.000 0c	0.033 1±0.000 6b
CYO	0.002 3±0.000 1b	0.000 4±0.000 1a	0.003 7±0.000 1b	0.033 8±0.000 4b

- vironmental quality guidelines and standards; I. International trend and suggestions for amendment in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005 (4):666-673.
- [6] 齐文启, 孙宗光, 李国刚. 日本土壤环境质量标准的制定[J]. 上海环境科学, 1997(3):4-6.
- QI Wen-qi, SUN Zong-guang, LI Guo-gang. Formulation of soil environmental quality standard in Japan[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 1997(3):4-6.
- [7] Bo V S, Verordnung über Schadstoffgehalt im Boden, Swiss Ordinance on Pollutants in Soils. Nr. 814. 12, Publ. Eidg. Drucksachen und Materialzentrale(EDMZ)[S]. Bern: 1986.
- [8] Houba V J G, Novozamsky I, Lexmond T M, et al. Applicability of 0.01 M CaCl_2 as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1990, 21(19-20):2281-2290.
- [9] Houba V J G, Lexmond T M, Novozamsky I, et al. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 178(1-3):21-28.
- [10] DIN. Deutsches Institut für Normung, Bodenbeschaffenheit, Extraktion von Spurenelemente mit Ammonium-nitratlösung, Vornorm DIN V 19730, DIN Boden-Chemische Bodenuntersuchungs-verfahren[S]. Berlin: 1995.
- [11] Pueyo M, López-Sánchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504:217-226.
- [12] 李发生, 韩梅, 熊代群, 等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(6):704-706.
- LI Fa-sheng, HAN Mei, XIONG Dai-qun, et al. Efficiency of some extractants for available heavy metals from several typical soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(6):704-706.
- [13] 尹君, 刘文菊, 谢建治, 等. 土壤中有效态镉、汞浸提剂和浸提条件研究[J]. 河北农业大学学报, 2000(2):25-28.
- YIN Jun, LIU Wen-ju, XIE Jian-zhi, et al. The study on extraction conditions and extractions of soil available Cd, Hg[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2000(2):25-28.
- [14] 李亮亮, 张大庚, 李天来, 等. 土壤有效态重金属提取剂选择的研究[J]. 土壤, 2008(5):819-823.
- LI Liang-liang, ZHANG Da-geng, LI Tian-lai, et al. On relation between heavy metal available contents of soil determined by different extractants and of maize organs[J]. *Soils*, 2008(5):819-823.
- [15] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 337(1/3):175-182.
- [16] 易磊, 张增强, 沈锋, 等. 浸提条件和浸提剂类型对土壤重金属浸提效率的影响[J]. 西北农业学报, 2012(1):156-160.
- YI Lei, ZHANG Zeng-qiang, SHEN Feng, et al. Impact of different extraction conditions and different extracts on heavy metals from several typical soils[J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2012(1):156-160.
- [17] 陈飞霞, 魏世强. 土壤中有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J]. 干旱环境监测, 2006(3):153-158.
- CHEN Fei-xia, WEI Shi-qiang. Study of chemical extraction of heavy metals in soil[J]. *Arid Environment Monitoring*, 2006(3):153-158.
- [18] 黄瑞卿, 王果, 汤榕雁, 等. 酸性土壤有效砷提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(3):610-615.
- HUANG Rui-qing, WANG Guo, TANG Rong-yan, et al. Extraction method for available arsenic in acid soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(3):610-615.
- [19] 中国科学院南京土壤研究所, 中国计量学院, 浙江理工大学. 行星轮旋转振荡装置: 中国, 201120430618[P]. 2012-07-04.
- Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, China Jiliang University, Zhejiang Sci-Tech University. Planetary rotary shaker: China, 201120430618[P]. 2012-07-04.
- [20] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Analysis methods of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [21] Houba V J G, Van der Lee J J, Novozamsky I. Soil analysis procedures; other procedures (soil and plant analysis, part 5B)[J]. *Dept Soil Sci Plant Nutr, Wageningen Agricultural University*, 1995:217.
- [22] Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, et al. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31(9-10):1299-1396.
- [23] 肖振林, 王果, 黄瑞卿, 等. 酸性土壤中有效态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2):795-800.
- XIAO Zhen-lin, WANG Guo, HUANG Rui-qing, et al. Extraction method for available cadmium in acid soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):795-800.