

稻菜轮作制下土壤有效态汞提取剂和提取条件研究

荆延德^{1,2,3}, 何振立^{3,4}, 杨肖娥³

(1. 山东省高校南四湖湿地生态与环境保护重点实验室, 山东 济宁 273165; 2. 曲阜师范大学, 山东 济宁 273165; 3. 浙江大学 环境与资源科学学院教育部环境修复与生态健康重点实验室, 浙江 杭州 210009; 4. 佛罗里达大学 食品与农业科学研究所 印度河研究与教育中心, 佛罗里达皮尔斯堡 34945, 美国)

摘要: 选择长三角地区代表性人为耕作土——青紫泥为研究对象, 通过网室盆栽和室内试验, 选用 CaCl_2 , HCl , DTPA (二乙三胺五乙酸)和 NH_4OAc 共 4 种提取剂, 研究了水稻—小白菜—萝卜作物轮作系统中土壤有效态汞提取剂的选择与提取条件的优化问题。结果表明, 不同提取剂提取的有效态汞含量随提取时间的延长而逐渐增加, 30 min 可作为提取剂提取土壤有效态汞的最佳平衡时间; 随土水比的减小, 提取剂提取的土壤有效态汞量明显提高, 1:5 为较适宜的土水比; 不同提取剂的提取能力不同, 对供试土壤, 提取剂提取能力的大小顺序为: $\text{CaCl}_2 > \text{HCl} > \text{NH}_4\text{OAc} > \text{DTPA}$ 。提取剂提取的土壤有效态汞量之间存在显著正相关, 其中 CaCl_2 和 NH_4OAc 之间相关性最高; 在土壤—水稻系统和土壤—萝卜系统中作物可食部位汞含量与提取剂提取的土壤有效态汞含量之间存在显著正相关关系, 但在土壤—小白菜系统中相关性不强。综合分析, 确定 CaCl_2 为供试土壤汞有效态的最佳化学提取剂。

关键词: 提取剂; 汞; 植物有效性; 轮作系统

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2012)04-0185-05

中图分类号: X131.3

Extractants and Extraction Conditions for Available Hg in Soil of a Rice—Vegetable Rotation System

JING Yan-de^{1,2,3}, HE Zhen-li^{3,4}, YANG Xiao-e³

(1. Key Laboratory of Nansihu Lake Wetland Ecological and Environmental Protection in Universities of Shandong, Jining, Shandong 273165, China; 2. Qufu Normal University, Jining, Shandong 273165, China; 3. MOE Key Laboratory of Environmental, Remediation and Ecosystem Health, College of Natural Resource and Environment Science, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310029, China; 4. University of Florida, Institute of Food and Agricultural Sciences, Indian River Research and Education Center, Fort Pierce, Florida 34945, USA)

Abstract: The soil locally referred to as a purplish clayey soil (PCS), which was sampled in Deqing County, Zhejiang Province. Both laboratory and greenhouse pot experiments were conducted to investigate availability of soil Hg to crop plants in a rice—cabbage—radish rotation system. Four extractants including 0.1 M hydrochloric acid (HCl), 1 M ammonium acetate (NH_4OAc , pH=7.0), 0.005 M Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), and 0.1 M calcium chloride (CaCl_2 , pH=5.0) were compared for their adequacy in estimating mercury (Hg) availability to crop plants. The results show that the amounts of Hg extracted by each of the four procedures increased with extraction time. The optimal time required for extraction of soil Hg was approximately 30 min; the time, however, varied slightly among the four extractants. The amounts of extracted Hg increased with decreasing soil/solution ratio, and a soil/solution ratio of 1:5 appeared to be adequate for soil Hg availability tests. The amounts of extracted Hg decreased in the order of used extractants as $\text{CaCl}_2 > \text{HCl} > \text{NH}_4\text{OAc} > \text{DTPA}$. Extractable soil Hg determined using the four extractants were correlated with each other positively significantly, especially between CaCl_2 and NH_4OAc . Significant correlations were also found between extractable Hg in the soil and total Hg concentrations in edible tissues of rice and radish, except for cabbage. Overall, the 0.1 M CaCl_2 extraction provided the best estimation of available Hg in the soil and could be used to estimate phytoavailability of Hg in the rice—cabbage—radish rotation system.

Keywords: extractant; Hg; phytoavailability; rotation systems

收稿日期: 2011-06-06

修回日期: 2011-11-06

资助项目: 国家自然科学基金(973)研究发展规划项目“长江、珠江三角洲地区土壤和大气环境质量变化规律与调控原理”(2002CB410804); 国家杰出青年科学基金项目(40025104); 曲阜师范大学博士启动基金项目

作者简介: 荆延德(1970—), 男(汉族), 山东省淄博市人, 博士, 副教授, 主要从事环境污染与修复方面的研究。E-mail: jingyande@163.com。

汞(Hg)是一种具有高度毒性的重金属元素,土壤汞可通过作物吸收进入食物链,对人体健康产生严重威胁。研究表明^[1-2],土壤重金属总量指标难以评价土壤污染状况及其对植物的影响,而土壤有效态重金属含量指标能更好地反映土壤实际污染状况及其对植物的危害,因此,一些学者提出了用土壤有效态重金属来评价土壤的受污染程度^[3-4]。

土壤有效态重金属是指土壤中易被植物吸收的那部分重金属,在重金属污染研究中常称为“可提取态”。国内外对土壤重金属有效态进行了较多的研究,化学提取法是目前使用最广泛的重金属植物有效性的评价方法^[5-6]。

化学提取法的优点是测定方便、迅速、成本低且有的提取剂提取出的土壤重金属量与植物吸收量之间有很好的相关性;不足之处是提取剂的专一性差,无法严格区分各土壤组分;有的提取剂存在土壤类型的限制;提取剂种类繁多,不同提取剂的评价结果难以相互比较^[7]。

因此,提取剂是否合适取决于其提取量能否较好地反映对植物的影响,植物吸收的重金属量与提取剂提取的重金属量有无较好的相关性及二者在绝对量上的接近程度^[1]等问题都值得去研究和探索。而且

研究不同提取剂的提取能力以及所提取的土壤有效态汞与作物体内汞浓度的相关性,并筛选出适宜的土壤有效态汞提取剂,对揭示汞的生物有效性及准确评价土壤汞污染程度都具有一定的理论研究和实际应用价值。

目前对除汞以外其它土壤有效态重金属的提取问题研究较多,对汞提取剂与提取条件的研究较少,具体到在稻菜轮作体制下的研究则更少,特别是各种化学提取剂在不同提取条件(平衡时间、土水比)下对土壤汞提取量的影响方面。鉴于此,本研究以土壤汞污染为例,就 CaCl₂, HCl, DTPA 和 NH₄OAc 这 4 种提取剂及其提取条件对提取量(或率)的影响进行比较,以选择稻菜轮作制下供试土壤有效态汞的最佳提取剂和提取条件。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

供试土壤为水稻土,采自浙江省德清县,按中国系统分类属潜育人为土,名称为青紫泥(a purplish clayey soil, PCS)。取表层(0—20 cm)土壤,土样经风干、去杂,磨细过 2 mm 筛。供试土壤的基本理化性质详见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

pH 值	有机质/ (g · kg ⁻¹)	全汞/ (mg · kg ⁻¹)	有效态汞/ (μg · kg ⁻¹)	有效磷/ (mg · kg ⁻¹)	总氮/ (g · kg ⁻¹)	颗粒组成/(g · kg ⁻¹)		
						0.02~2 mm	0.002~0.02 mm	<0.002 mm
5.60	20.29	0.547	3.752	12.78	1.75	650	288	62

1.2 盆栽试验设计

对供试土壤设 8 个汞浓度水平,以溶液形式加入外源汞 HgCl₂,其加入量分别为:0,0.25,0.5,1,1.5,2,3,6 mg/kg。重复 3 次。淹水培养—自然落干(至田间最大持水量的 30%)交替进行,2 个月,施入基肥,种植水稻。水稻收获后,清除土壤中的残余根系,土壤经风干,混匀,过 5 mm 筛,每盆留土 2.8 kg,施入基肥,将育苗一个月后的小白菜移栽入盆内,每盆 3~4 株,重复 3 次,两个月后收获。收获小白菜后的土壤同样经风干,混匀,过 5 mm 筛,每盆留土 2.0 kg,施入基肥,播种萝卜,每盆 2 株,重复 3 次,1 个半月后收获,同时设置无植物对照。于植物收获后,分别取土壤和作物可食部位(水稻籽粒、小白菜叶与萝卜根)进行汞含量测定^[8]。

1.3 提取条件优化的试验设计

土壤汞浓度设置为 200 mg/kg 土,以 HgCl₂ 为汞源,用过饱和水法混匀。所用土样置于 25 °C 恒温培养箱中培养 10 d。4 种提取剂分别为:0.1 M

HCl, 1 M NH₄OAc(pH=7.0), 0.005 M DTPA 和 0.1 M CaCl₂(pH=5.0)。称取 4.00 g 相当于风干土重的土样于 100 ml 塑料离心管中,按土:水=1:5 和土:水=1:10 比例分别加入配制好的 HCl, NH₄OAc, DTPA 和 CaCl₂。在室温 25 °C 条件下,分别振荡 5,10,30,45,60 min,过滤,收集滤液,每个处理重复 3 次。

1.4 稻菜轮作制下提取剂选择的试验设计

取水稻、小白菜和萝卜收获后的土壤样品约 0.10 g 于 100 ml 消化管中,加入新配王水 5 ml,用保鲜膜封口,静置过夜,于沸水浴中加热 1 h,其中要充分振摇两次,取出凉透后,过滤并转移到 50 ml 容量瓶中定容,静置取上清液,原子荧光光度计(AFS-230E)测定^[8]。

称取 4.00 g 风干土样于 100 ml 塑料离心管中,按土:水=1:5 比例分别加入 HCl, NH₄OAc, DTPA 和 CaCl₂。在室温条件下,分别振荡 30 min,过滤,收集滤液,每个处理重复 3 次。

1.5 样品测定与数据分析

土样基本理化性质采用常规分析方法测定^[9];植物样品中的汞含量采用传统的干灰化法测定^[8],植物样品中的汞和土壤有效态汞的测定均采用原子荧光光度计(AFS-230E)^[10]。

试验数据采用 Excel 软件处理,相关分析和其它统计分析采用 SPSS 10.0 完成。

2 结果与分析

2.1 不同提取时间对土壤有效态汞化学提取性的影响

不同提取剂提取的汞有效态含量随提取时间的延长而逐渐增加,随后基本达到平衡。以提取剂提取的重金属含量占土壤中该元素总量的百分率即提取率表示提取剂的提取能力。结果表明,不同提取剂的提取率明显不同。提取剂在不同土水比下对供试土壤在 200 mg/kg 汞浓度处理水平的提取率见图 1。供试土壤中各提取剂提取率达到平衡的时间分别为:

HCl 10 min;CaCl₂ 30 min;DTPA 30 min;NH₄OAc 30 min。

由此可见,提取时间达到 30 min 时,有效态汞提取率基本达到平衡,因此,对 4 种提取剂而言,30 min 可作为提取供试土壤有效态汞的最佳提取时间。尹君等^[11]的研究得出了相似的结论。

2.2 不同土水比对土壤有效态汞化学提取性的影响

一般土壤有效态重金属元素的测定选择以下几种土水比:1:1,1:2.5,1:5,1:10,1:12.5 和 1:15,主要为测定方便和测定结果易于对比。但在实验中发现,较大土水比(1:1,1:2.5),滤液量少,不易测定;而较小土水比(小于 1:12.5,1:15),特别是在重金属元素处理浓度较低的情况下,滤液里重金属元素含量很低,误差较大,因此,本研究选择 1:5,1:10 两种土水比进行比较测定。提取剂对供试土壤在 200 mg/kg 汞浓度处理水平下,不同土水比提取的汞量列于表 2。

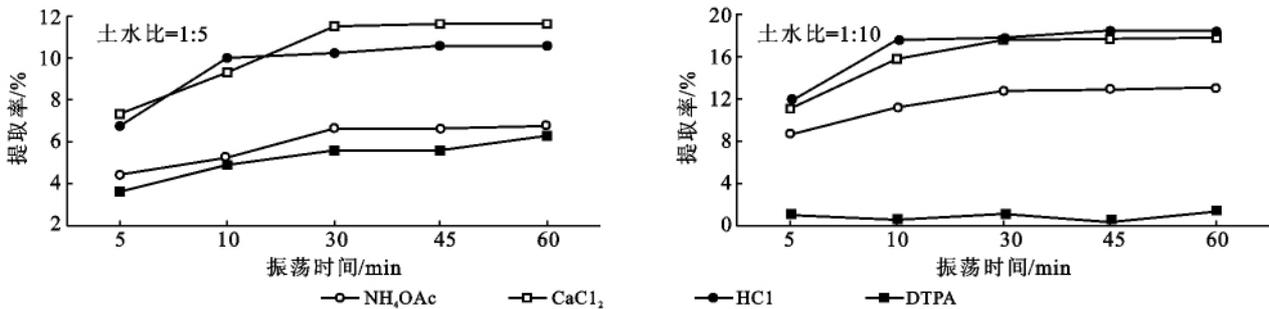


图 1 不同土水比条件下提取时间对有效态汞化学提取性的影响

由表 2 可见,随土水比减小,供试土壤中提取剂的汞提取量明显提高。如土水比由 1:5 减小到 1:10 时,30 min 提取时间的 DTPA 汞提取量增加了 11.39 mg/kg,而同样条件下 CaCl₂,NH₄OAc 和 HCl 分别增

加了 12.17,12.45 和 15.15 mg/kg。这是由于随土水比减小,有更多的汞离子被解吸到溶液中来;同时,在浓度较小的情况下,离子的交换或络合能力也增强。为减少试验误差,确定 1:5 为较适宜的土水比。

表 2 4 种提取剂在不同土水比条件下的汞提取量

平衡时间/min	DTPA 汞提取量		CaCl ₂ 汞提取量		NH ₄ OAc 汞提取量		HCl 汞提取量	
	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10
5	7.20±0.58	14.55±1.16	14.51±0.29	22.19±0.44	8.86±0.53	17.27±1.04	13.42±1.21	23.45±2.11
10	9.70±0.19	19.59±0.39	18.53±1.48	31.40±2.51	10.44±0.42	22.30±0.89	19.85±0.60	34.99±1.05
30	11.18±0.56	22.57±1.13	23.01±0.92	35.18±1.41	13.10±1.18	25.55±2.30	20.29±1.22	35.44±2.13
45	11.15±0.45	22.52±0.90	23.04±2.30	35.22±3.52	13.14±0.66	25.61±1.28	21.07±0.42	36.82±0.74
60	12.40±0.74	25.04±1.50	23.24±0.23	35.54±0.36	13.44±0.54	26.20±1.05	21.09±1.48	36.85±2.58

分析结果表明,4 种提取剂提取的汞有效态含量之间存在正相关关系(表 3),其中 CaCl₂ 提取汞含量和 NH₄OAc 提取汞含量之间相关性最显著,可能因为它们都属于中性盐提取剂;而 HCl 提取汞含量与其他提

取剂提取汞含量之间相关性较低,这与不同提取剂提取机制的不同有关,HCl 属较强的代换剂,其代换机制是 H⁺ 的置换作用。这与贺建群等^[12]在研究镉、铜、锌和铅土壤有效态提取方法时得出的观点相近。

表 3 不同提取剂汞有效态提取量之间的相关系数

提取剂	NH ₄ OAc	CaCl ₂	HCl
CaCl ₂	0.994**		
HCl	0.873	0.915*	
DTPA	0.963**	0.968**	0.931*

注:*,**分别表示 $p < 0.05$ 和 $p < 0.01$ 的显著性, $n=5$ 。

2.3 不同提取剂对土壤有效态汞化学提取性的影响

研究表明,在土水比为 1:5,不同提取时间下 4 种提取剂的提取能力有显著差异。不同提取剂在供试土壤上的提取量明显不同。对于土壤处理为 200 mg/kg 汞浓度,同样条件下, CaCl₂ 对供试土壤汞有效态的提取量最大,在 14.51~23.24 mg/kg 之间;其次是 HCl,在 13.42~21.09 mg/kg 之间; NH₄OAc 在 8.86~13.44 mg/kg 之间,最小的是 DTPA,在 7.20~12.40 mg/kg 之间(图 2)。

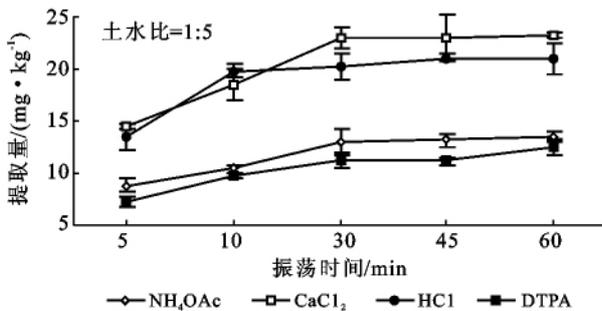


图 2 提取剂不同对土壤有效态汞提取的影响

2.4 提取剂的选择

在土壤重金属污染中,最受关注的是作物可食部位重金属含量是否超过临界浓度。提取剂提取的重金属量与作物可食部位重金属含量的相关性大小及作物可食部位重金属含量的多少常作为提取剂选择的依据之一,因此作物系统不同,适宜提取剂的选择也会不同。

在水稻—小白菜—萝卜作物轮作系统中,通过对作物可食部位如水稻籽粒、小白菜叶和萝卜根中的汞含量与提取剂提取汞含量进行相关和回归统计分析,结果表明,对土壤—水稻系统来说,在振荡平衡时间 30 min,土水比 1:5 的条件下,供试土壤上水稻籽粒中汞含量与提取剂 CaCl₂ 提取汞量之间相关系数最大;因此,供试土壤可用 CaCl₂ 作为测定土壤中有效态汞的最佳提取剂。

对土壤—小白菜系统来说,在振荡平衡时间 30 min,土水比 1:5 条件下,供试土壤上小白菜叶汞含量与提取剂提取汞量之间相关性不显著,因此,不能从中选择适宜的提取剂。对土壤—萝卜系统来说,在振荡平衡时间 30 min,土水比 1:5 条件下,供试土壤

上萝卜根中汞含量同样与提取剂 CaCl₂ 提取汞量之间相关系数最大,因此,最佳提取剂与土壤—水稻系统相同。

通过比较各种提取剂对供试土壤有效态汞提取能力的差异可知, CaCl₂ 的提取能力在供试土壤中较高,且其提取的汞含量与水稻籽粒和萝卜根中汞含量相关性最好,综合分析 4 种提取剂的提取能力、提取结果及与作物可食部位汞含量的关系,确定 CaCl₂ 为评价本研究供试土壤中汞有效性的最佳化学提取剂。但用该提取剂对其他土壤中重金属元素的有效性进行评价,并以此来说明土壤中重金属元素的丰缺和污染状况时,还需要做大量类似的分析测定工作。

3 结论

(1) 4 种提取剂提取的有效态汞含量随提取时间延长而逐渐增加,30 min 可作为 4 种提取剂提取土壤有效态汞的最佳提取时间;随土水比减小,4 种提取剂对土壤汞的提取量明显提高,1:5 为较适宜的土水比;不同提取剂的提取能力不同,对供试土壤,其顺序为: CaCl₂ > HCl > NH₄OAc > DTPA。

用于提取土壤有效态重金属的化学试剂主要有 3 类:弱(稀)酸类、络合剂类和中性盐类 [13]。不同提取剂在供试土壤上表现出的差异与其提取机制不同有关。有研究表明 [14] 提取剂提取土壤重金属,可能是提取剂及其从土壤胶体上交换出的 H⁺ (或 Al³⁺) 对土壤重金属置换作用,以及提取剂阳离子本身对土壤中重金属的直接置换作用。

CaCl₂ 是一种中性盐代换剂,主要置换水溶态和交换态重金属离子,但由于氯离子对汞有比较强的络合能力,因此它的提取率在这 4 种提取剂中最高。

HCl 是一种非氧化性酸,可完全解离提供交换用的 H⁺ 离子,同时具有非破坏性的有限溶解能力;对汞来说,除了溶解的因素外,络合也是一个重要的原因;此外土壤在低 pH 时对汞的吸附量显著降低 [15],因此, HCl 在 4 种提取剂中具有较大的提取率,与 CaCl₂ 的提取率相差不大。NH₄OAc 是一种弱代换剂,具有较强缓冲能力的中性盐,能以 NH₄⁺ 进行置换,以 OAc⁻ 进行络合土壤中的重金属,但在酸性土壤中其作用大大减缓,因此它的提取率较小。DTPA 是一种具有一定缓冲能力的螯合剂,它可以将一部分被土壤胶体紧密吸附的或螯合态的重金属元素代换出来,虽然它在提取其它重金属如铜等时表现出较强的能力,但本研究中其对汞的提取能力最小,原因可能与其对汞螯合程度较低有关。

(2) 在土壤—水稻系统和土壤—萝卜系统中作

物可食部位汞含量与提取剂提取汞含量之间存在显著正相关关系,但在土壤—小白菜系统中相关性不强。通过综合分析4种提取剂的提取能力、提取结果与作物可食部位汞含量的关系,本实验选择 CaCl_2 为评价本研究供试土壤汞有效性的最佳化学提取剂。目前,在重金属有效态研究中,一个突出的问题是给定的有效态提取剂在不同类型土壤之间应用时所得到的结果无可比性,主要由于土壤中重金属有效态含量不仅与重金属全量有关,而且还受土壤性质的影响,如土壤pH、黏粒的吸附作用及有机质的螯合作用等^[16],因而寻求一种广谱的重金属有效态提取试剂是今后研究的重要课题。此外,提取条件如提取剂的成分和pH值、提取温度、提取时间、振荡频率以及土壤与提取试剂的用量和比例等方面,都有待于进一步深入研究。

[参 考 文 献]

- [1] 丁中元. 重金属在土壤—作物中分布规律研究[J]. 环境科学, 1989, 10(5): 55-61.
- [2] Chaudri A M, Allain C M G, Barbosa-Jefferson V L, et al. A study of the impacts of Zn and Cu on two rhizobial species in soils of a long-term field experiment[J]. Plant Soil, 2000, 221(2): 167-179.
- [3] Hammer D, Keller C. Change in the rhizosphere of metalaccumulating plants evidenced by chemical extractants[J]. Journal of Environmental Quality, 2002, 31(5): 1561-1569.
- [4] Pueyo M, Lopez-Sanchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl_2 , NH_4NO_3 , and NaNO_3 extraction procedures for the study of Cd, Pb, and Zn extractability in contaminated soils[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 504(2): 217-226.
- [5] Gerald J Z, Carmen-Mihaela N, Christlan B, et al. Mercury fractionation, bioavailability, and ecotoxicity in highly contaminated soils from chlor-alkali plants [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(4): 1138-1147.
- [6] Shi J B, Liang L N, Jiang G B, et al. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China[J]. Environmental International, 2005, 31(3): 357-365.
- [7] Zhang H, Davison W, Knight B, et al. In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(5): 704-710.
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 363-364.
- [9] Agrochemistry Commission, Soil Science Society of China (ACSSSC). Routine Methods for Soil and Agrochemical Analysis[M]. Beijing: Science Press, 1983.
- [10] 刘俊华, 王文华, 彭安. 土壤中汞生物有效性的研究 [J]. 农业环境保护, 2000, 19(4): 216-220.
- [11] 尹君, 刘文菊, 谢建治, 等. 土壤有效态镉、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.
- [12] 贺建群, 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.
- [13] McLaughlin M J, Zarcinas B A, Stevens D P, et al. Soil testing for heavy metals [J]. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 2000, 31 (11/14): 1661-1700.
- [14] 熊礼明. 土壤有效 Cd 测定方法探讨[J]. 环境化学, 1992, 11(3): 41-47.
- [15] Jing Yande, He Zhenli, Yang Xiaoe. Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soil[J]. Chemosphere, 2007, 69(10): 1662-1669.
- [16] 陈怀满. 土壤—植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996.