

土壤有效Cd浸提剂对Cd的浸提机制

熊礼明 鲁如坤

(中国科学院南京土壤所, 南京, 210008)

摘 要

研究比较了六种浸提剂 ($1\text{mol/l NH}_4\text{OAc}$, $1\text{mol/l NH}_4\text{NO}_3$, $0.005\text{mol/l D-TPA-TEA}$, 0.1mol/l HCl , 0.1mol/l CaCl_2 , 0.1mol/l NaNO_3) 在不同土壤条件下对土壤Cd的浸提规律, 从浸提剂的特性及pH缓冲能力等角度讨论了其对土壤Cd的浸提机制, 结合盆栽试验中植株吸Cd量的相关分析表明, 不同浸提剂均有其适合的土壤条件反映Cd的生物有效性, 但相对地, 0.1mol/l CaCl_2 可能是适应性最广的土壤有效Cd浸提剂。

关键词: 浸提剂, 浸提机制, 土壤, 镉

同大多数重金属相比, Cd在土壤中的有效性是较高的。但土壤全Cd含量与植物吸Cd量的关系并不密切, 因而不少人对土壤有效Cd的浸提方法进行了大量的比较研究^[1]。但关于什么因素控制浸提剂对Cd的提取量、浸提剂提取Cd的能力在土壤间的差异、哪一类土壤适合于选择哪一类浸提剂或者有无通用浸提剂等本质问题却几乎无人研究。不解决这些问题, 找不出浸提剂对重金属的提取规律, 仅将提取量与植物吸收量进行简单的比较其结果就很局限。因而本文拟从浸提剂对土壤Cd的溶解能力入手, 研究其对有效Cd的浸提机理, 为选择合适的有效Cd浸提剂奠定基础。

材 料 与 方 法

1. 供试土壤

1.1 原始土样 选择有代表性的三种土壤, 它们是: 红壤, 采自江西鹰潭; 黄棕壤, 采自南京江宁; 黄潮土, 采自河南封丘。土壤的主要化学性质见表1。

表1 供试土壤的基本性质

Table 1 Chemical properties of the soils used

土 壤	土 壤 pH _(H₂O)	有 机 质 (%)	速效磷(mgP/kg) (0.5mol/l NaHCO_3)	CaCO ₃ (%)	全 镉 (mg/kg土)
红 壤	4.73	0.70	3.0	—	0.118
黄 棕 壤	6.26	1.20	7.3	—	0.171
黄 潮 土	8.57	0.72	18.0	3.67	0.242

1.2 培养土样 取上述三种土壤, 添加 4mgCd/kg土 的 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液; 另外,

红壤还设两个石灰处理, 各添加相当于土重的0.083%和0.25%的 CaCO_3 , 然后再添加4mgCd/kg土。将上述添加Cd处理后的土样加蒸馏水到70%田间持水量培养一年后风干、磨细备用。

1.3 盆栽土样 上述三种原始土样经不同处理(包括施石灰、不同用量的磷酸盐、淹水等)后, 添加0—8 mgCd/kg土, 连续或单独种植小麦、黑麦草、水稻等作物, 待植株收获后, 取盆钵土样, 风干磨细过20目筛备用。另外, 植株地上部(水稻为稻草, 其它作物为60—70d的幼苗)测定全Cd含量, 并与土壤有效Cd进行相关分析。

2. 有效Cd的浸提方法

选择6种浸提剂, 包括一种稀酸溶液(0.1mol/l HCl), 一种络合剂(0.005mol/l DTPA-TEA^[9], 以下简称DTPA), 其余均为中性盐(1mol/l NH_4OAc , 0.1 mol/l CaCl_2 , 0.1mol/l NaNO_3 , 1mol/l NH_4NO_3 ^[10])。这些浸提剂大多已被证明是较好的有效Cd浸提剂^[11]。 NH_4OAc 和 NH_4NO_3 法的土液比为1:10, CaCl_2 和 NaNO_3 法为1:2.5, HCl法为1:5, DTPA法为1:2。将土样置于50ml塑料离心管中, 加入25ml浸提液于25℃恒温振荡, 振荡时间除DTPA法为2h外, 其余均为1h。振荡完毕后离心, 电位法测定上清液的pH; 原子吸收分光光度法测定提取液Cd的浓度, 计算土壤有效Cd含量。

试 验 结 果

1. 有效Cd浸提剂对不同土壤上Cd的溶解能力

采用添加4mgCd/kg土的培养土, 以浸提剂提取的Cd量占添加Cd量的百分率表示浸提剂的浸提能力, 结果见表2。可以看出, 各种浸提剂对Cd的溶解能力差异很大, 并且也取决于土壤类型(性质)。例如, 在红壤和黄棕壤土, 以0.1mol/l HCl浸提率最

表 2 浸提剂对几种土壤上Cd的溶解能力(%)

Table 2 Percentage of Cd solubilized by available Cd extractants on different soils

土 壤	NH_4OAc	NH_4NO_3	HCl	DTPA	CaCl_2	NaNO_3
红壤	53.3	81.9	83.0	16.9	66.9	37.8
红壤+石灰(pH5.30)	37.8	52.3	56.8	17.6	43.5	18.3
红壤+石灰(pH6.0)	22.3	23.5	47.8	14.4	13.2	3.13
黄棕壤	53.4	42.7	81.8	69.8	47.7	6.23
黄潮土	32.1	4.83	24.2	39.8	6.68	0.23

高; 但在石灰性的黄潮土上, HCl的提取率反而低于DTPA的提取率; NH_4NO_3 的提取率在红壤上高于 NH_4OAc 法, 但在黄棕壤和石灰性土壤上反而低于 NH_4OAc 的提取率; 中性盐对Cd的提取能力是红壤>黄棕壤>黄潮土, 而DTPA则明显不同。

2. 有效Cd浸提剂提取量之间的相关性

各种浸提剂对Cd的提取量的绝对值有较大差异, 但各浸提剂提取量之间却有一定的相关性。在红壤和黄棕壤上, 各种浸提剂提取量之间有高度的相关(表3), 因此, 在

这两类土壤上,假如其中一种浸提剂被证明是有效Cd较好的浸提剂,则其余几种浸提剂也均可能是有效Cd较好的浸提剂。但在石灰性土壤上,除 CaCl_2 与DTPA外,其它各方法提取量之间的相关性均不如红壤和黄棕壤上显著(表4)。若将三种土壤同时纳入统

表 3 红壤和黄棕壤上各浸提剂提取Cd量的相关性

Table 3 Linear correlation coefficients among the amount of Cd extracted by different extractants on red earth and yellowbrown earth($n=9, r_{0.01}=0.798$)

浸提剂	红 壤					
	NH_4OAc	NH_4NO_3	HCl	DTPA	CaCl_2	NaNO_3
NH_4OAc	1	0.9991	0.9981	0.9897	0.9991	0.9995
NH_4NO_3	0.9817	1	0.9959	0.9882	0.9981	0.9990
HCl	0.9976	0.9737	1	0.9875	0.9992	0.9983
DTPA	0.9848	0.9747	0.9809	1	0.9903	0.9900
CaCl_2	0.9961	0.9942	0.9918	0.9846	1	0.9992
NaNO_3	0.9685	0.9903	0.9636	0.9606	0.9838	1
黄棕壤						

表 4 黄潮土上有效Cd浸提剂提取量之间的相关性

Table 4 Linear correlation coefficients among the amount of Cd extracted by different extractants on yellow fluvio-aquic soil($n=9, r_{0.01}=0.798$)

提取剂	NH_4NO_3	HCl	DTPA	CaCl_2	NaNO_3
NH_4OAc	0.1274	0.1669	0.6034	0.5881	-0.0882
NH_4NO_3		0.8047	0.7763	0.8015	0.7417
HCl			0.8150	0.7953	0.4817
DTPA				0.9958	0.3857
CaCl_2					0.4109

计,则可以看出(表5上方),稀酸与中性盐提取量之间的相关性均较好,但络合剂DTPA提取量除与 NH_4OAc 提取量相关性较好外,与其它方法均无明显的相关。据此,似可以将这些浸提剂分成两种类型,一类为DTPA和 NH_4OAc ;另一类包括稀酸和中性盐。这两类提取剂的区别在于其缓冲性能不同,前者缓冲能力较强,后者则较弱,其中 NH_4OAc 既是中性盐又具有缓冲能力。因而当土壤性质差异较大时,缓冲性能强的溶液提取的Cd量就会与缓冲性能差的溶液提取量相关性变差,这从DTPA和 NH_4OAc 与其它浸提剂提取量的相关性可以很清楚地看出(表5)。

上述结论是在三种土壤(酸性红壤、中性黄棕壤和石灰性黄潮土)权重均衡(n 均为9)情况下获得的,实际中情况往往不是这样。因此将所有盆栽土样的代表性处理用这些浸提剂浸提,这些土壤样品包括红壤(未施石灰)不同Cd水平的样本21个,施石灰后12个;黄棕壤和黄潮土各9个,比较了各方法提取量的相关性(表5,下方)。依然可以看出,同类方法之间的相关性较好,如DTPA与 NH_4OAc ;与全Cd(添加Cd量)相关性最好的是0.1mol/l HCl法。同上面的看法一致。

3. 浸提剂的性质与其对Cd的提取能力的关系

表 5 有效Cd浸提剂提取Cd量在几种土壤上的相关性

Table 5 Correlation among the amount of Cd extracted by different extractants with combination analysis of different soils(r value)

浸 提 剂	三 种 土 壤*					
	NH ₄ OAc	NH ₄ NO ₃	HCl	DTPA	CaCl ₂	NaNO ₃
NH ₄ OAc	1	0.7972	0.9431	0.7001	0.8611	0.5958
NH ₄ NO ₃	0.8715	1	0.9105	0.1492	0.9873	0.9374
HCl	0.6230	0.6698	1	0.4991	0.9592	0.7323
DTPA	0.6956	0.2706	0.2678	1	0.2766	-0.1436
CaCl ₂	0.9162	0.9789	0.5994	0.3910	1	0.8775
NaNO ₃	0.7401	0.9519	0.5477	0.0569	0.9193	1
Cd添加量	0.5641	0.5031	0.9192	0.3567	0.4297	0.3822
全部土样**						

* 包括红壤、黄棕壤、黄潮土每种9个,共27个样本

** 上述三种土样及红壤施石灰、淹水等处理的盆栽土样,样本数51

上述结果说明,浸提剂在不同土壤上提取Cd的能力差异较大,从各方法提取量间的相关性可将浸提剂分成两种类型,两类之间的区别在于其缓冲能力不同。从这里认识到浸提剂pH缓冲能力对浸提Cd的影响,进而研究了提取液pH与土壤pH及与Cd浸提能力之间的关系。

(1) 浸提剂本身的pH值

从表6可以看出,这些浸提剂本身pH值有较大的差异,其中DTPA是经调节过的。几种中性盐溶液的pH是NH₄OAc $\geq$ NaNO₃>CaCl₂>NH₄NO₃,这显然与这些试剂中阴阳离子的酸碱性(水解性能)是完全一致的。配制好的溶液放置后有变酸的趋势,可能与微生物(真菌)活动有关,也可能同空气中CO₂溶解量增加有一定关系。

(2) 土壤浸出液pH与原土pH的关系

从图1可以看出,浸出液pH与土壤pH的关系明显有两种类型,DTPA和NH₄OAc的浸出液pH受土壤pH的影响较小,相关直线的斜率(b)为0.2左右;而NH₄NO₃,CaCl₂,NaNO₃浸出液pH与原土pH有较密切的关系,直线斜率在1左右(表7),

表 6 浸提剂本身的pH值

Table 6 pH of the original extractants

浸 提 剂	新配	5个月后
1mol/l NH ₄ OAc	7.00	6.83
1mol/l NH ₄ NO ₃	5.11	4.90
0.005mol/l DTPA-TEA	7.30	7.12
0.1mol/l CaCl ₂	6.41	6.40
0.1mol/l NaNO ₃	6.81	6.51
0.1mol/l HCl*	1.0	1.0

* 未测定

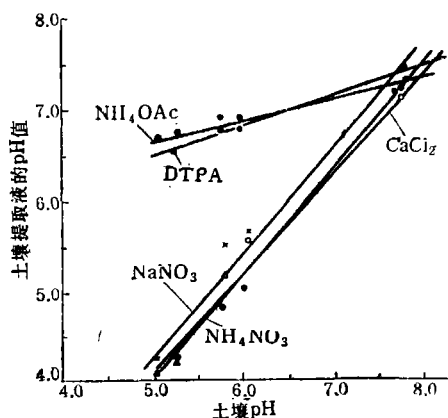


图 1 不同浸提剂提取液pH与原土pH的关系
Fig.1 Relation between the pH of soil extracts and that of the original soils

基本反映了原土的pH值。由于这几种中性盐阳离子在土壤胶体上的吸附能力大于其陪伴阴离子,因而提取液的pH比原土pH有所降低(截距 a 为负值),降低顺序与浸提剂的酸性(表6)一致(表7)。

(3) 土壤浸提液pH与Cd提取率的关系

土壤中金属元素的溶解受pH影响很大。因而浸提剂所引起的浸出液(提取液)的pH变化可能影响到金属元素的浸出率。由于Cd的溶解率与溶液pH呈指数关系¹⁾,将提取率对数化后与浸出液pH进行相关分析,结果见表8。可以看出, NH_4NO_3 , CaCl_2 , NaNO_3 的浸出率同土壤浸提液pH有极显著的相关,而DTPA, NH_4OAc 则由于缓冲

表 7 土壤提取液pH与原土pH的关系

Table 7 The pH of soil extracts(Y)
in relation to the original soil pH(X)
($Y=a+bX, n=5$)

浸 提 剂	a	b	r
NH_4OAc	5.38	0.243	0.997**
NH_4NO_3	-2.01	1.19	0.999**
HCl	-7.56	1.65	0.940
DTPA	5.41	0.239	0.931
CaCl_2	-1.54	1.13	0.987**
NaNO_3	-1.64	1.19	0.987**

** 显著水平0.01

表 8 土壤浸出液pH与土壤Cd提取率(%)的关系

Table 8 Relation between the percentage
of Cd extracted by different reagents(Y%)
and the pH of their soil extracts(X)
($\ln Y=a+bX, n=5$)

浸 提 液	a	b	r
NH_4OAc	6.33	-0.40	0.308
NH_4NO_3	7.77	-0.80	0.983**
HCl	4.55	-0.24	0.877
DTPA	-6.54	1.43	0.570
CaCl_2	7.52	-0.75	0.927**
NaNO_3	10.05	-1.54	0.993**

** 显著水平0.01

性能较大, Cd提出率与pH的相关性较差; HCl能大幅度改变pH因而其浸提率同pH的关系也较差。因此, 上述三种弱缓冲性的中性盐基本能反映土壤自然pH下Cd的溶解能力(活性)。这三种浸提剂(1mol/l NH_4NO_3 , 0.1mol/l CaCl_2 , 0.1mol/l NaNO_3)对Cd的浸提率(Y%)同浸提液pH的关系为 $\ln Y = 8.76 - 1.14\text{pH}$, $r = 0.850^{**}$ ($n=15$)。

4. 有效Cd与植株吸Cd的关系

上面研究了浸提剂对土壤Cd的浸提能力, 为有效Cd浸提剂的选择提供了基础。然而, 作为有效Cd浸提剂最重要的是, 其提取Cd量(有效Cd)必须与植物吸收有较好的相关性。表9给出了这些浸提剂提取的有效Cd量在不同土壤、作物条件下与植物吸Cd(含Cd量)的相关性。可见, 在不同土壤、作物条件下, 相关性最好的浸提剂是各不相同的, 这同浸提剂对Cd的浸提机制是有密切关系的。

讨 论

1. 浸提剂对土壤Cd的浸提机制

本文据浸提剂提取Cd量的相关性以及浸提液pH与原土pH的关系, 将供试有效Cd浸提剂分成两类。表8表明, 对于中性盐溶液, 由于其对Cd的浸提率与提取液pH有极

1) 熊礼明, 1989, 镉在土壤-植物系统中的转化与控制, 中科院南京土壤所博士论文, 216页。

表 9 浸提剂提取Cd量与植株含Cd量的相关性

Table 9 Correlation between soil extracted available Cd and plant Cd content on different soils (*r* value)

浸 提 剂	土 壤	红 壤	黄棕壤	黄潮土	三种土壤*		所 有 土 样
	作 物	小麦			小麦	小麦、 黑麦草	小麦、黑麦草、水稻
	样 本 数	9	9	9	27	36	51*
NH ₄ OAc		0.959	0.964	0.633	0.938	0.922	0.814
NH ₄ NO ₃		0.960	0.968	0.780	0.890	0.888	0.831
HCl		0.958	0.950	0.797	0.934	0.932	0.738
DTPA		0.973	0.976	0.977	0.507	0.487	0.410
CaCl ₂		0.966	0.970	0.982	0.923	0.906	0.807
NaNO ₃		0.959	0.957	0.356	0.748	0.748	0.731

* 见表 5 注

显著的相关, 因此, 它们对土壤 Cd 的浸提机制可能是浸提剂及其从土壤胶体上交换出的 H⁺ (或 Al³⁺) 对 Cd²⁺ 置换作用以及浸提剂阳离子本身对 Cd²⁺ 的直接置换作用。因此它们对 Cd 的浸提率既取决于土壤和浸提剂 pH, 也取决于离子强度和阳离子对 Cd²⁺ (以及对 H⁺) 的交换能力。例如 0.1 mol/l CaCl₂ 对 Cd 的浸提率就高于相同浓度的 NaNO₃。

对于 NH₄OAc 和 DTPA, 它们对土壤 Cd 的浸提机制可能主要是缓冲环境下的络合作用和浸提剂阳离子的交换作用, H⁺ 的竞争置换较为次要。而 HCl 则显然是 H⁺ 的置换作用。了解了这些机制, 就不难理解不同浸提剂对同一土壤上 Cd 的浸提率为何不同。例如, 由于 NH₄OAc 的缓冲能力较强, 在酸性土壤上其对 Cd 的浸提率就低于相同浓度的 NH₄NO₃, 后者能维持或降低土壤-浸提液 pH 而增加对 Cd 的浸出率。而在石灰性土壤上则相反, NH₄OAc 能维持在中性 pH 下以 NH₄⁺ 进行置换, 以 OAc⁻ 进行络合; 而 NH₄NO₃ 则只能在原土碱性 pH 下进行, 其对 Cd 的浸出率比 NH₄OAc 低许多 (表 2)。

2. 浸提剂在不同土壤上的适用性

虽然不同浸提剂对 Cd 的浸提机制各不相同, 但由于其对土壤胶体表面吸附态 Cd 的置换均是据吸附态 Cd 能量大小进行解吸的, 因而不同浸提剂均有可能反映土壤中 Cd 的活性 (有效性)。在红壤和黄棕壤上, Cd 的吸附强度相对要弱一些, 供试的 6 种浸提剂提取 Cd 量之间均有极显著的相关性 (表 3)。经盆栽试验证实 (表 9), 这两种土壤上 6 种浸提剂均能较好地反映土壤 Cd 的生物有效性。但在石灰性的黄潮土上, 只有 CaCl₂ 和 DTPA 提取 Cd 量与植物吸 Cd 量有极显著的相关。这同表 4 中 DTPA 和 CaCl₂ 提取量相关性最好相一致。但当所有土壤一起进行分析时, Cd 提取量与植物吸 Cd 量相关性最好的方法是 CaCl₂, NH₄NO₃ 和 NH₄OAc (表 9)。因此, 各种浸提剂均有其适宜的条件来反映土壤有效 Cd 水平, 肯定一种而否定另一种浸提剂是不适宜的。因此, 有些人^(2,9) 的看法即只有能反映土壤自然 pH 的浸提剂才能作为有效 Cd 浸提剂似失之偏颇。虽然如此, 但通过本文对 Cd 的浸提机理特别是与植物吸 Cd 量进行相关分析 (表 9) 后认为, 在这些有效 Cd 浸提剂中, 0.1 mol/l CaCl₂ 可能是适应性最广的浸提剂。它可以单独作

为酸性、中性或石灰性土壤有效 Cd 浸提剂, 并可同时作为不同性质的土壤的有效浸提剂。因此, 为便于比较, 一般宜采用 0.1mol/l CaCl_2 作为有效 Cd 的浸提剂。

CaCl_2 作为一种适应性最广的有效 Cd 浸提剂, 一方面它能反映土壤的自然 pH 状况, 另一方面 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 的离子半径相近, Cl^- 对 Cd^{2+} 又有一定的络合能力, 十分适合于浸提交换态 Cd^{2+} , 尤其在石灰性土壤上, 吸附态 Cd^{2+} 至少有一部分是与 CaCO_3 中的 Ca^{2+} 进行交换的^[1]。石灰性土壤上 CaCl_2 提取量与 DTPA 提取量有较好的相关性, 可能部分地与 DTPA 浸提剂中含有 CaCl_2 (0.01mol/l) 有关。几种浸提剂中, 同时具有上述优点的仅有 CaCl_2 。由于这些原因 CaCl_2 不一定能作为其它重金属的有效浸提剂。

参 考 文 献

- [1] 熊礼明, 1990. 土壤有效Cd的化学测定方法的研究进展. 国外农业环境保护, (3): 35—36
- [2] Hani H, Gupta S, 1985. Reasons to Use Neutral Salt Solutions to Assess the Metal Impact on Plant and Soils. In: Chemical Methods for Assessing Bio-Available Metals in Sludges and Soils (ed. by Leschber R et al.,), 42—47. Elsevier Applied Science Publishers, London
- [3] Lindsay W L, Norvell W A, 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese and Copper. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 42: 421—428
- [4] McBride M B, 1980. Chemisorption of Cd^{2+} on Calcite Surface. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44(1): 26—28
- [5] Symeonides C, McRae S C, 1977. The Assessment of Plant Available Cadmium in Soils. *J. Environ. Qual.*, 6: 120—123

1991年5月13日收到。

EXTRACTING MECHANISM OF CHEMICAL EXTRACTANTS FOR AVAILABLE CADMIUM IN SOILS

Xiong Liming Lu Rukun

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008)

ABSTRACT

Six soil extractants were compared in terms of their solubilizing ability for Cd, correlation among the amount of Cd solubilized, and solubilization mechanisms in order to select the best extractant for available Cd in soils. It was concluded that all the extractants had the potential to become the best one under certain soil background. However, a relatively universal extractant was considered to be 0.1mol/l CaCl_2 especially when the correlation with plant Cd uptake was further taken into account.

Keywords: extracting mechanism, extractants, available cadmium in soil