

房瑜静,秦端端,陈望舒,等. 保水剂对土壤铜形态和植物吸铜的影响[J]. 江苏农业科学,2018,46(19):319-322,330.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.19.081

# 保水剂对土壤铜形态和植物吸铜的影响

房瑜静<sup>1</sup>, 秦端端<sup>1</sup>, 陈望舒<sup>1</sup>, 马 帅<sup>1</sup>, 王小治<sup>1,2,3</sup>, 封 克<sup>1,2,3</sup>

[1. 扬州大学环境科学与工程学院, 江苏扬州 225127; 2. 江苏省(扬州)农业环境安全技术服务中心, 江苏扬州 225127;  
3. 江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心, 江苏南京 210095]

**摘要:**由矿业和养殖业废弃物的排放所导致的土壤铜污染已对农产品安全造成威胁,鉴于保水剂对重金属具有较强的吸附能力,近年来已被人们作为修复重金属污染土壤的候选材料。通过吸附/解吸试验和黑麦草盆栽试验,对保水剂聚丙烯酸钠在溶液中吸附铜的特点及施入土壤后对不同形态铜转化和植物吸铜的影响进行研究。结果表明,在铜浓度为 100 mg/L 时,保水剂对铜离子具有较大的吸附能力,最大吸附量可达 77.6 mg/g,但铜浓度继续增加时,最大吸附量迅速下降;盆栽试验表明,添加保水剂可促进土壤残渣态铜的释放,所释放铜中的绝大部分被保水剂所吸附,但植物生长却对这个过程有阻碍作用。结果表明,在土壤中添加保水剂不能明显减少短期内黑麦草对土壤铜的吸收,也不能起到明显的钝化土壤铜的作用。

**关键词:**铜形态;保水剂;聚丙烯酸钠;黑麦草;植物吸铜;盆栽试验;农田土壤;铜污染治理

**中图分类号:** X53      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1002-1302(2018)19-0319-04

铜是农作物生长发育所必需的营养元素,在调节蛋白质构成、参与光合电子转移、线粒体的呼吸作用和细胞壁的新陈代谢等方面起着重要作用<sup>[1]</sup>,但土壤中过量的铜不仅会对植物的生长发育产生不良影响,其在农作物中的累积也会通过食物链威胁人类的身体健康。由于土壤中铜的生物有效性取决于铜在土壤中的化学状态,因此科学工作者正试图通过改变铜在土壤中的活性状态以降低土壤铜污染所造成的后果<sup>[2]</sup>。

土壤重金属污染修复工作中,化学钝化是国内外普遍采用的方法之一<sup>[3]</sup>。其原理是通过向土壤中添加钝化剂,促使重金属向稳定态转化,以降低其迁移能力,从而达到降低其生物有效性的目的。此类方法的修复效果主要取决于修复材料对重金属的吸附和固持能力<sup>[4]</sup>,以及添加到土壤中后对土壤中重金属形态的改变能力。

保水剂是一种具有三维网络结构的高分子聚合物材料,自身带有大量的亲水基团,因此具有超强的吸水保水能力,在短时间内吸附水分可达自身质量的几百至上千倍<sup>[5-6]</sup>,已被广泛应用于工业、农业、园艺、卫生等方面<sup>[7]</sup>。保水剂结构中的网孔和分子表面及断链处所携带的大量羟基可以对金属离子形成络合或螯合,使其活性降低,从而减少其生物有效性。曲贵伟等<sup>[8]</sup>曾报道保水剂可从液体中吸附重金属达到几千毫克每千克,从而提出利用保水剂去除工业废水和土壤中重金属的可行性设想。但添加保水剂是否影响土壤铜元素的形态转化及植物对重金属铜的吸收等还不清楚。

本研究采用保水剂聚丙烯酸钠,通过对其在溶液中吸附铜的试验和添加到土壤中的黑麦草吸收试验,从土壤铜形态和植物铜吸收的角度,探讨保水剂用于土壤铜污染治理的可能性,为后期的实际应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

本研究所用的保水剂由北京汉力森新技术有限公司生产提供,属聚丙烯酸钠盐,分子量 500 万~600 万,粒径 60 目左右,在纯净水中的吸水倍率为 434.3。

植物盆栽吸收试验采用多年生黑麦草为供试植物。种植时间为 2016 年 3—9 月,试验地点为扬州大学环境科学与工程学院实验室。

供试土壤为湖南省株洲市某冶炼厂附近 0~10 cm 表层土,风干后过孔径为 1 mm 的尼龙筛备用。该土壤的铅、镉、锌污染严重,含量分别达到 1 174.1、269.1、614.9 mg/kg,铜含量达到 44.0 mg/kg,也超出了一级土壤的环境质量标准。其余的土壤基本性质为 pH 值 6.23,有机质含量 28.6 g/kg,全氮含量 1.37 g/kg,硝态氮含量 74.2 mg/kg,铵态氮含量 25.8 mg/kg,全磷含量 358 mg/kg,速效磷含量 43.6 mg/kg,全钾含量 11.1 g/kg,速效钾含量 56.7 mg/kg,阳离子交换量 11.4 cmol/kg。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 保水剂对溶液中铜的吸附和解吸试验** 铜离子吸附试验:利用硫酸铜配制铜浓度分别为 5、10、50、100、150、200、250、300 mg/L 的溶液。将 0.100 g 保水剂分别加入装有 100 mL 上述溶液的 250 mL 三角瓶中,每个处理 3 次重复。室温下每隔 2 h 用手摇动三角瓶 2 min,48 h 后用 200 目尼龙网将铜溶液过滤,采用称质量法获得滤液的体积。采用等离子体质谱仪 ICAP-6000 MS(美国 Thermo 公司生产)测定滤液中的铜含量,根据试验处理前后溶液中铜离子含量的变化

收稿日期:2017-11-15

基金项目:国家重大基础研究发展计划(编号:2013CB127404);国家自然科学基金(编号:41301308、31272228、31000934)。

作者简介:房瑜静(1987—),女,江苏张家港人,硕士研究生,主要从事固体废弃物资源化研究。E-mail:fyjing611@163.com。

通信作者:封 克,博士,教授,主要从事土壤氮素循环及高效利用和农业环境研究。E-mail:fengke@yzu.edu.cn。

和溶液体积,计算被保水剂所吸附的铜离子量。将过滤后的保水剂放入 50 mL 坩埚中,在 65 ~ 70 ℃ 下烘干至恒质量。采用 S-4800 场发射扫描电镜对吸附重金属铜离子后的保水剂表面进行扫描,表征其吸附重金属铜离子前后的元素组成和表面结构变化。

铜离子解吸试验:将 9 份 0.100 g 保水剂分别浸泡在 100 mL 的 100 mg/L 硫酸铜水溶液中,室温下每隔 2 h 手摇混匀 2 min,48 h 后过滤。用等离子体质谱仪测定滤液中的铜含量,计算被吸附铜的摩尔数。然后将过滤出的已吸附铜的保水剂颗粒分别加入到 3 种解吸液中(乙酸铵、柠檬酸、EDTA-2NH<sub>4</sub>),每个处理重复 3 次。3 种解吸液中含有的乙酸铵、柠檬酸、EDTA-2NH<sub>4</sub> 的摩尔数均事先被调整到与保水剂所吸附铜的摩尔数相同,即它们之间的摩尔数之比为 1 : 1。在 160 r/min 条件下振荡 0.5 h 后过滤,采用离子质谱仪对滤液中的铜离子浓度进行测定。

1.2.2 添加保水剂对土壤铜形态和植物吸铜的影响 采用盆栽试验方法在日光温室中进行。试验采用 129 mm × 90 mm × 116 mm 带孔塑料盆,配有防漏托盘。每盆装风干土壤 750 g。试验分 4 个处理:处理 1 为空白对照,既不添加保水剂,也不栽种黑麦草;处理 2 添加 8‰ 的保水剂但不种植物;处理 3 不添加保水剂,仅栽种黑麦草;处理 4 在添加 8‰ 保水剂后种植黑麦草。所有处理均按 N 含量 180 mg/L(尿素)、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量 90 mg/L(过磷酸钙)、K<sub>2</sub>O 含量 120 mg/L(硫酸钾)施用基肥。种植前将肥料、保水剂和土壤混匀,按照保水剂的吸水量和土壤饱和持水量的 60% 计算各处理所应浇水量。栽种黑麦草的处理每盆播种黑麦草种 50 粒,待全部出苗后,保留 20 株生长健壮的苗,每组处理重复 3 次。试验期间采用称质量法维持各处理土壤水分含量处于饱和持水量的 60%。在 40、60、80 d 时分 3 次连续收获地上部分植株。新鲜植株在 105 ℃ 下杀青 0.5 h,75 ℃ 下烘干 24 h 至恒质量。

第 3 次收获后将保水剂从土壤中分离。分离方法原理:吸水后的保水剂膨胀形成大颗粒,由于其所吸收的水分难以挥发,故在土壤的风干过程中仍可较长时间保持富有弹性不易破碎的大颗粒状态,而土壤颗粒失水较快、易分散。因此,可以采用一定孔径的尼龙筛,将风干过程中分散开来的土壤颗粒与保水剂大颗粒逐步分离。分离出的土壤进一步风干、研磨后过 100 目尼龙筛,用于测定不同形态的铜含量。

1.3 测定指标与方法

1.3.1 土壤养分测定 有机质含量采用重铬酸钾容量法-外加热法测定,全氮含量采用开氏法测定,硝态氮和铵态氮含量采用比色法<sup>[9]</sup>测定,全磷含量采用 HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 消煮、钼锑抗分光光度法测定,速效磷含量采用 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 法<sup>[9]</sup>测定,全钾含量采用 NaOH 熔融法、火焰光度法<sup>[9]</sup>测定;速效钾含量采用 1.0 mol/L NH<sub>4</sub>OAc 浸提、火焰光度法<sup>[9]</sup>测定。

1.3.2 土壤不同形态铜含量测定 盆栽试验后的保水剂表面吸附了许多土壤小颗粒,直接水洗会造成淋溶损失而影响实际结果。因此,本试验中对保水剂所吸附的铜采用间接计算方法,即仅测定土壤含铜量,通过对土壤总铜含量和各形态铜含量的测定,推算出被保水剂吸附的铜量。

土壤总铜量的测定采用硝酸、氢氟酸、高氯酸消煮法<sup>[9]</sup>,

等离子体质谱仪 ICAP-6000 MS(美国 Thermo 公司)测定。

土壤中不同形态铜的测定采用 BCR 法<sup>[10-12]</sup>。按照该法,土壤铜可分为酸溶态铜(包括可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态铜(铁锰氧化态)、可氧化态铜(有机结合态和硫化物结合态)和残渣态铜等 4 种形态。

1.3.3 植株体内铜含量 植株体内铜含量测定采用干灰化法<sup>[9]</sup>提取,用等离子体质谱仪 ICAP-6000 MS(美国 Thermo 公司)测定。

1.3.4 数据处理 采用 Excel 2003 软件对数据进行整理,采用 SPSS 19.0 统计软件对数据进行差异显著性检验(Duncan's 法),采用 OriginPro 8.5 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 保水剂对水溶液中铜的吸附容量

图 1 显示,当溶液中铜离子浓度为 100 mg/L 时,保水剂对其吸附量最大,达 77.6 mg/L。随着铜浓度的进一步提高,保水剂的吸铜量发生下降,说明保水剂对铜的最大吸附能力不随溶液中重金属铜浓度的升高而维持不变。

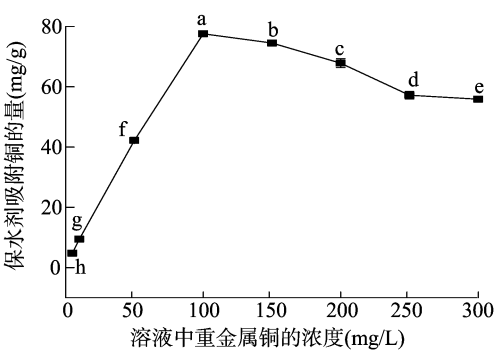


图1 保水剂对溶液中重金属铜的吸附容量

2.2 保水剂吸附铜离子后的表面结构和元素组成变化

采用 S-4800 场发射扫描电镜对吸附铜离子后保水剂表面所进行的表征和表面元素组成的分析表明,未吸附铜时,保水剂表面光滑平整(图 2-a),而吸附铜后保水剂表面发生皱缩,凹凸不平(图 2-b),说明铜离子吸附在保水剂表面对其结构造成了影响。

表 1 保水剂表面元素组成分析显示,未经铜吸附处理的保水剂表面仅含碳、氧、钠,而经铜吸附处理后保水剂表面的碳、氧原子百分比均有所减少,钠基本消失,铜原子百分比从 0% 变为 25.0%。该结果进一步证实,铜离子已被结合到保水剂的表面。

表 1 吸附重金属铜离子前后的保水剂表面元素组成

处理	碳含量(%)	氧含量(%)	钠含量(%)	铜含量(%)
对照	66.89	24.48	8.63	0
铜处理	63.44	11.11	0	25.0

2.3 保水剂吸附铜的解吸试验

从表 2 可以看出,被保水剂吸附的铜离子在乙酸铵溶液中可重新解吸出来的量最少,仅占总吸附量的 0.52%;在柠檬酸中重新解吸出的铜离子量达到总吸附量的 36.30%;在 EDTA-2NH<sub>4</sub> 溶液中被解吸出的铜离子最多,达到总吸附量的 46.85%,即吸附的总铜中有接近一半的铜可以被溶液中的 EDTA-2NH<sub>4</sub> 螯合而重新释放出来。

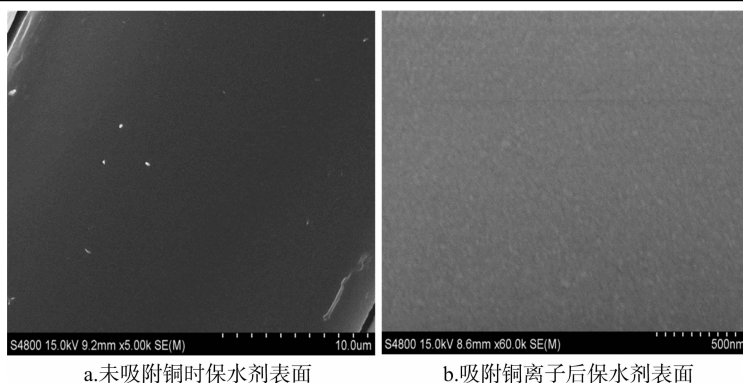


图2 保水剂吸附铜离子电镜扫描结果

表2 保水剂吸附的铜离子在不同提取剂中的解吸情况

提取剂	保水剂吸附铜的解吸(%)
乙酸铵	0.52 ± 0.47
柠檬酸	36.30 ± 1.32
EDTA-2NH <sub>4</sub>	46.85 ± 1.04

#### 2.4 保水剂对黑麦草生长和吸收铜的影响

表3显示,与不添加保水剂相比,添加保水剂处理的黑麦草地上部生物量是不添加保水剂处理的2.1倍。前人研究结果提示,这是由于添加保水剂一方面改善了植物生长期间的土壤水分供应状况,另一方面也调节了土壤的物理结构,从而有助于土壤养分的释放和植物对养分的吸收<sup>[13-15]</sup>。

表3 添加保水剂对黑麦草生长和吸铜的影响

保水剂用量(%)	地上部生物量(g/盆)	地上部铜浓度(mg/kg)	地上部累积铜量(mg/盆)
0	2.08 ± 0.17b	4.67 ± 0.25a	0.009 7
8	4.37 ± 0.32a	4.34 ± 0.60b	0.019 0

注:同列数据后不同小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。

由于黑麦草根系生长具有趋水性,大量根系从保水剂颗粒中直接穿过,在收获黑麦草时无法将大量根系从保水剂中分离出来。因此,本试验未能对黑麦草根部的铜累积量进行直接测定。但黑麦草地上部铜含量的测定结果表明,在添加保水剂的土壤上生长的黑麦草,其地上部植株体内的铜浓度有所降低。

#### 2.5 添加保水剂对土壤总铜量的影响

图3显示,仅添加8%保水剂而不种植黑麦草的情况下,土壤中的总铜浓度从44.04 mg/kg降至39.29 mg/kg,下降了10.78%。但从表3可知,每盆黑麦草地上部的实际铜累积量仅在0.02 mg以内,可见土壤铜减少的绝大部分并没有转移到植物体内,而应该是转移到了保水剂中。

对于仅栽种黑麦草的处理,土壤总铜量在黑麦草吸收前后并无明显变化,这可能是由于植物吸收的铜量很少,不足以造成土壤总铜量的明显变化。与单独添加保水剂处理不同,保水剂+黑麦草处理的土壤总铜量也未发生明显变化,即并没有大量的铜离子转变成能被保水剂吸附的形式。

#### 2.6 保水剂对土壤铜形态转化的影响

图4为采用Ure的不同浸提剂分步提取法<sup>[10]</sup>对各处理土壤中不同形态铜的测定结果,空白土壤中,残渣态铜含量最高,达到32.57 mg/kg,占土壤总铜量的74.0%;其次是可氧化态铜,含量为5.55 mg/kg,占总铜量的12.6%;再次是可还

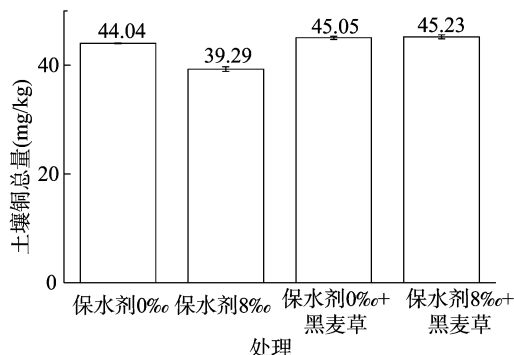


图3 保水剂对土壤铜总量的影响

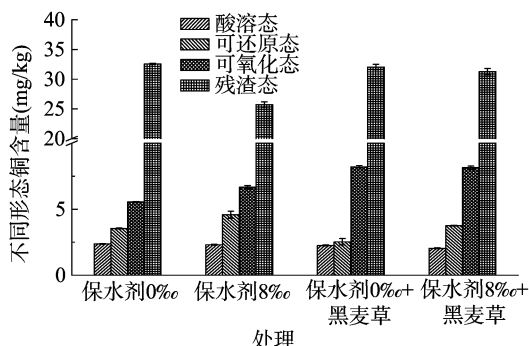


图4 保水剂处理对黑麦草吸收前后土壤中不同形态铜含量的影响

原态铜,含量为3.54 mg/kg,占总铜量的8.0%;酸溶态铜含量最低,仅为2.37 mg/kg,占总铜量的5.4%。可见4种形态中,残渣态铜和可氧化态铜所占比例较大,可还原态铜和酸溶态铜所占比例较小。

与空白相比,仅添加保水剂的处理,土壤酸溶态铜无明显变化;可还原态铜增加1.04 mg/kg,约提高29.4%;可氧化态铜增加1.11 mg/kg,约提高20.0%,残渣态铜减少6.84 mg/kg,约降低21.0%。添加保水剂总体上促进了残渣态铜向可氧化态铜和可还原态铜的转化。

与空白相比,仅种植黑麦草的土壤,其酸溶性铜和可还原态铜分别降低了0.33、1.01 mg/kg,而可氧化态铜增加了2.67 mg/kg,残渣态铜含量变化不大。总体而言,种植黑麦草导致了酸溶性铜的减少,促进了可还原态铜向可氧化铜的转化。

与空白相比,种植黑麦草并添加保水剂的处理,其酸溶态铜降低0.33 mg/kg,残渣态铜降低1.28 mg/kg,而可还原态铜和可氧化态铜分别提高了0.21、2.59 mg/kg,即增加的可氧

化态铜远高于可还原态铜。

上述结果显示,保水剂能促进残渣态铜的降低,同时促进可还原态铜和可氧化态铜的增加;栽种黑麦草则会导致酸溶态铜的减少,对可氧化态铜增加的促进作用明显,但减少了残渣态铜向其他铜形态的转化。

### 3 结论与讨论

保水剂的网状结构特点使其具有吸附重金属的能力和储存重金属的空间。本研究显示,在水溶液中,保水剂对铜离子具有较高的去除能力,但达到最大吸附量后,继续增加溶液中的铜离子浓度会使其吸附能力下降,这是由于过高的重金属浓度导致聚丙烯酸分子间的交联密度迅速增加,亲水基团减少,吸水率下降,内部无法膨胀,使重金属离子难以持续地进入保水剂内部<sup>[16-18]</sup>。

铜在土壤固液相之间的分配比例决定着土壤中铜的生物有效程度<sup>[19]</sup>,即保水剂对土壤铜的钝化效果取决于其吸附铜能力的大小和被吸附铜重新解吸进入溶液的难易。有人推测,作为正二价离子,铜被保水剂吸附的方式主要是通过分子表面断链处的羧基和大量羟基所形成的络合或螯合作用<sup>[17,20]</sup>。从本研究结果看,在乙酸铵溶液中,被吸附的铜很少能重新释放,在柠檬酸中重新解吸的铜仅为吸附总量的 1/3 左右,即使采用螯合能力很强的 EDTA-2NH<sub>4</sub> 溶液,可以被提取出的铜离子也不足吸附总量的 1/2,由此证实以上推测是正确的。

Ure 等从化学角度将土壤重金属分为酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态,其溶解性逐渐降低<sup>[10]</sup>。由于溶解后的重金属才能被植物吸收,因此这几种形态对植物的有效性依次递减。从本研究看,短期内黑麦草地上部累积的铜量很少,因此未造成土壤总铜量的明显变化。添加保水剂可使黑麦草体内的铜浓度降低,但由于该处理的黑麦草地上部生物量高出添加保水剂处理的 1 倍以上,因此这种浓度的降低也许仅是一种稀释效应。

单独添加保水剂明显减少了土壤总铜量,其中残渣态铜含量约减少 21.0%,可还原态铜和可氧化态铜含量分别增加 29.4%、20.0%,酸溶态铜含量则无明显变化。这种趋势说明,保水剂总体上促进了残渣态铜的释放,其中小部分转化为可氧化态铜和可还原态铜,大部分被保水剂所吸附。从保水剂对溶液中的铜吸附容量看,这是完全可能的。然而在种植黑麦草的土壤上,残渣态铜含量变化并不大,而酸溶性铜和可还原态铜含量降低,可氧化态铜含量增加。对于黑麦草+保水剂的处理,酸溶态铜和残渣态铜含量均降低,而可还原态铜和可氧化态铜含量都有所提高,其中可氧化态铜的增量远高于可还原态铜的增量。由于土壤铜总量并未明显减少,以上结果意味着黑麦草的存在实际上阻止了释放出的残渣态铜被保水剂所吸附。理论上讲,作为禾本科植物的黑麦草会在生长过程中分泌大量铁载体来络合难溶性重金属,从而使其从沉淀状态下不断溶解出来<sup>[18,21]</sup>,但被铁载体络合后的铜是否还可被保水剂所吸附则还不清楚。

本研究所用土壤采自某冶炼厂附近受不同重金属污染的表层土,其中镉、铅浓度已大大超出我国土壤环境质量的三级土壤指标限定范围<sup>[22]</sup>。虽然铜的浓度相对较低

(44.0 mg/kg),但也已超出一级土壤限定的临界值( $\leq 35.0$  mg/kg),因此该土壤属于不同重金属的复合污染土壤。作者所在课题组在对保水剂是否影响前 2 种重金属形态的转化和植物的吸收研究时发现,保水剂对不同重金属的效应是有所区别的。在溶液中,保水剂对镉和铅均表现出较强的吸附能力,但在土壤中,保水剂对镉的影响主要通过促进镉由“残渣态→可氧化态→可还原态→酸溶态”的转化,并对释放的镉加以吸附,从而减少了镉在植物体内的累积<sup>[4]</sup>;对铅而言,保水剂主要是促进了土壤中易溶性铅向难溶性铅转化,通过使土壤铅钝化来减少植物对铅的吸收<sup>[23]</sup>。为排除不同土壤在其他条件方面的影响,本研究没有选择铜污染更为严重的土壤,而是采用同一土壤来探讨保水剂对土壤铜的影响机制是否与镉、铅有所不同。从本研究结果看,虽然保水剂在溶液中也表现出对铜离子具有较大的吸附能力,但在有植物生长的条件下,并未起到钝化土壤铜的作用,也未能明显减少植物对铜的吸收。由此可见,保水剂用于治理土壤中不同重金属污染时,其效果是不一样的。至少对南方偏酸性土壤的铜污染而言,采用保水剂进行治理并不理想。

保水剂在溶液中对铜离子具有较大的吸附能力,在铜浓度为 100 mg/L 时达最大吸附量 77.6 mg/g,继续增加铜浓度可导致吸附量迅速下降。保水剂吸附铜的主要方式不是靠电荷吸引,而是通过其分子表面的羧基和羟基对铜离子进行络合或螯合,因此对铜的束缚力较大。保水剂能促进土壤残渣态铜的释放,并对所释放铜中的绝大部分加以吸附,但有黑麦草生长时,保水剂对铜的吸附过程受阻,其原因有待探讨。有黑麦草生长的情况下,添加保水剂并不能明显减少短期内黑麦草对土壤铜的吸收;从对铜形态转化的影响看,也不能起到明显的钝化土壤铜的作用。

### 参考文献:

- [1] Yruela I. Copper in plants[J]. Brazilian Journal of Plant Physiology, 2005, 17(1): 145-156.
- [2] 赵新双. 土壤污染现状及防治措施[J]. 现代农村科技, 2009(12): 37-39.
- [3] Guo G L, Zhou Q X, Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, 116(1/2/3): 513-528.
- [4] 秦端端, 姚粉霞, 陈亚军, 等. 保水剂对土壤重金属镉形态及生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2327-2333.
- [5] 谢修银, 宛方, 张艳, 等. 保水剂的研发现状与展望[J]. 化学与生物工程, 2013, 30(4): 8-13.
- [6] 陈海丽, 吴震, 刘明池. 不同保水剂的吸水保水特性[J]. 西北农业学报, 2010, 19(1): 201-206.
- [7] 李希, 刘玉荣, 郑袁明, 等. 保水剂性能及其农用安全性评价研究进展[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 394-400.
- [8] 曲贵伟, 依艳丽, 郭德金. 聚丙烯酸铵对外源复合重金属污染的土壤修复效果的研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(20): 6211-6215.
- [9] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.

目前有关消煮方式改进的研究时有报道,宗海宏等用电热板加热进行改进,克服了传统法用试管在油浴中消煮对空气污染和试管不易清洗干净的麻烦<sup>[12~13]</sup>;王育灿等研究表明用多功能快速消化器进行加热,同样准确、可行<sup>[14]</sup>;郝国辉等研究用长管消解系统代替传统油浴法的消解,采用全自动电位进行滴定,检测结果准确度和精确度都较高<sup>[15]</sup>;而许桂芝等改用石墨消化炉加热测定,试验过程简便快捷,稳定性好<sup>[16]</sup>;吴恙等则用 COD 恒温加热器消煮来测定土壤有机质含量,在减少污染、简便方面优于油浴法<sup>[17]</sup>。但这些消煮方式有利有弊,虽操作相对简单,也能提高单批样品测定速度,但不适宜大批量样品的测定。而采用三角瓶直接在烘箱加热对消煮方式进行改进,不仅可以避免油浴法油烟造成的环境污染和危害人体健康,而且省去了消煮液的转移,也可避免转移过程可能产生损耗造成的误差,同时烘箱体积大,适宜大批量样品的检测。

本研究采用烘箱对消煮方式进行改进,用三角瓶直接在 180 ℃烘箱加热 15 min,通过分析标准物质有机质含量与传统油浴法进行比较,该方法测定的土壤标准样品的有机质含量均在标准值允许范围内,相对误差均小于 1.5%,相对偏差均小于 2.0%,准确度较高,重现性好;同油浴法比较,在 0.01 水平下无显著性差异;而且测定过程不存在消煮液的转移,使用玻璃器皿少,比传统的油浴法更快,更安全,适合大批量的样品的检测,因此可以成为土壤有机质测定的参考方法之一。

#### 参考文献:

- [1] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,1999: 25-38.
  - [2] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,1999:106-108.
  - [3] 牛永绮,陈兰生. 土壤有机质测定方法的进展[J]. 干旱环境监测,1998,12(2):97-100.
  - [4] 吴才武,夏建新,段峥嵘. 土壤有机质测定方法述评与进展[J]. 土壤,2015,47(3):453-460.
  - [5] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范[M]. 2 版. 北京:中国农业出版社,2006:6-39.
  - [6] 中华人民共和国农业部. 土壤检测 第 6 部分:土壤有机质的测定;NY/T 1121.6—2016[S]. 北京:中国农业出版社,2006.
  - [7] 杨乐苏. 土壤有机质测定方法加热条件的改进[J]. 生态科学, 2006,25(5):459-461.
  - [8] 张 岩,李小为,徐文萍. 用烘箱加热法测定土壤有机质[J]. 现代化农业,1994(6):9.
  - [9] 和振云,段九存,张旺强,等. 干燥箱烘焙加热法测定土壤有机质的方法改进[J]. 甘肃地质,2013(3):77-87.
  - [10] 刘满昌. 采用烘箱法测定土壤中有有机质的含量[J]. 现代农业, 2012(3):30-32.
  - [11] 李 品. 用摄氏 110 度加热法测定土壤有机质[J]. 土壤肥料, 1989(2):48-49.
  - [12] 宗海宏. 土壤有机质消煮方法的改进[J]. 土壤,2003,35(4): 349-350.
  - [13] 刘 肖. 初探土壤有机质测定方法的改进[J]. 中国农学通报, 2014,30(12):147-150.
  - [14] 王育灿,朱健萍,孙惠婵,等. 两种加热消解方法测定土壤有机质的对比分析[J]. 广东农业科学,2009(4):74-75.
  - [15] 郝国辉,邵劲松. 土壤有机质含量测定方法的改进研究[J]. 农业资源与环境学报,2014,31(2):202-204.
  - [16] 许桂芝,欧 俊,黄玉芬,等. 石墨消化炉加热法测定土壤有机质含量研究[J]. 现代农业科技,2015(14):216-217.
  - [17] 吴 恙,陈 江. 重铬酸钾容量法测定土壤有机质——加热法研究[J]. 中国高新技术企业,2016(26):11-12.
- 
- (上接第 322 页)
- [10] Ure A M, Quevauviller P, Muntau H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993,51(1/2/3/4):135-151.
  - [11] 刘恩峰,沈 吉,朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究,2005,18(2):57-60.
  - [12] 张朝阳,彭平安,宋建中,等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报,2012,21(11): 1881-1884.
  - [13] 黄占斌,孙朋成,钟 建,等. 高分子保水剂在土壤水肥保持和污染治理中的应用进展[J]. 农业工程学报,2016,32(1): 125-131.
  - [14] 刘世亮,寇太记,介晓磊,等. 保水剂对玉米生长和土壤养分转化供应的影响研究[J]. 河南农业大学学报,2005,39(2): 146-150.
  - [15] 王庆成,程云环. 土壤养分空间异质性与植物根系的觅食反应[J]. 应用生态学报,2004,15(6):1063-1068.
  - [16] 曲贵伟,依艳丽. 聚丙烯酰胺对重金属离子的吸附效应及在土壤修复上的应用[J]. 安徽农业科学,2006,34(20):5331-5333,5335.
  - [17] 曲贵伟. 聚丙烯酸盐对重金属污染修复作用的研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2011.
  - [18] 王英丽,林庆祺,李 宇,等. 产铁载体根际菌在植物修复重金属污染土壤中的应用潜力[J]. 应用生态学报,2013,24(7): 2081-2088.
  - [19] Shi Z Q, Toro D D, Allen H E, et al. Modeling kinetics of Cu and Zn release from soils[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12):4562-4568.
  - [20] 杨广西. 生物炭的化学改性及其对铜的吸附研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2014.
  - [21] Sinha S, Mukherjee S K. Cadmium - induced siderophore production by a high Cd - resistant bacterial strain relieved Cd toxicity in plants through root colonization[J]. Current Microbiology, 2008,56(1): 55-60.
  - [22] 国家环境保护局科技标准司. 土壤环境质量标准:GB 15618—1995[S]. 北京:中国标准出版社,1996:2-3.
  - [23] 胡 伟,秦端端,李玉和,等. 添加保水剂和栽种黑麦草对土壤不同形态铅转化的影响[J]. 农业环境科学学报,2017,36(9): 1771-1777.