

土壤重金属有效态单级提取方法研究

李利梅^{1,2}, 成永霞¹, 袁远², 马丽^{1,2*}

(1. 河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室, 河南济源 459000; 2. 河南农业大学林学院, 河南郑州 450002)

摘要 土壤重金属污染问题日益凸显。重金属元素迁移和积累行为的相关研究表明, 相比重金属总量, 有效态重金属更能准确反映重金属对植物的毒性作用。目前, 土壤有效态重金属提取所用提取剂所反映的植物效应有较大差异, 且对不同类型土壤或元素的萃取通用性较差。针对以上问题, 系统综述了近年来土壤有效态重金属多元素同步单级提取方法, 比较了各类提取方法的特点及其适用性, 总结了影响土壤重金属有效性的环境因素, 以期筛选合适的萃取剂准确评价土壤重金属污染状况提供重要参考依据。

关键词 重金属生物毒性; 提取剂; 植物有效性; 影响因素; 适用性

中图分类号 X 833 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2020)12-0013-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.12.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on Single-stage Extraction Method to Heavy Metals Effective State in Soil

LI Li-mei^{1,2}, CHENG Yong-xia¹, YUAN Yuan² et al (1. Key Laboratory for Monitor and Remediation of Heavy Metal Polluted Soils of Henan Province, Jiyuan, Henan 459000; 2. College of Forestry, Henan Agricultural University, Zhengzhou, Henan 450002)

Abstract The heavy metals pollution of soil is increasingly prominent. Relevant research on the migration and accumulation behavior of heavy metal elements shows that, compared with the total amount of heavy metals, the effective heavy metals can more accurately reflect the toxic effects of heavy metals on plants. At present, the plant effects reflected by the extractants used in the extraction of available heavy metals in the soil are quite different, and the extraction versatility for different types of soil or elements is poor. In view of the above problems, a systematic review of the multi-element simultaneous single-stage extraction method of soil available heavy metals in recent years was systematically compared, and the characteristics and applicability of various extraction methods were compared. The extractant provides an important reference for accurately evaluating the pollution status of heavy metals in the soil.

Key words Biototoxicity of heavy metals; Extractants; Plant availability; Influence factor; Applicability

随着经济快速发展和人类活动加剧, 人为因素排放的重金属在土壤中不断积累, 由土壤重金属污染带来的生态威胁备受关注。土壤重金属往往通过作物传递的方式进入食物链, 对人体健康构成威胁。能被植物富集的重金属实为土壤溶液中易于移动的重金属形态, 这部分通常被称为“有效态”; 而与土壤颗粒物紧密结合的部分则很难被植物所吸收^[1]。因此, 仅仅通过土壤重金属总量并不能准确评估其生物有效性及环境风险程度。

重金属的生物有效性是评价其风险的重要基础, 而重金属有效态的提取是保证评价准确性的前提。目前对于土壤重金属有效态的提取方式有逐步提取和单级提取两种^[2-4]。逐级提取方式不但容易导致各级提取的目标形态损失或被沾污, 且提取步骤繁琐耗时。不同重金属元素与土壤颗粒之间的结合形式有异, 且不同类型的土壤环境成分差异较大, 使得萃取结果因萃取剂不同呈现出较大差异。因此, 针对不同类型的土壤, 选择合适的提取剂以获得稳定、可靠、高效的萃取结果是准确评价土壤中重金属生物有效性的关键。

基于以上情况, 拟对目前土壤重金属有效态单级提取所用萃取剂特点进行系统比较, 并总结各萃取剂萃取效率的影响因素, 进而分析评价各类萃取剂的适用性, 以期为不同类型土壤中有效性重金属准确提取提供参考依据。

1 土壤中重金属有效态常用提取剂及特点

为寻求一种简单有效的萃取方式, 研究者进行了诸多土壤重金属有效态单级萃取的尝试^[5-6]。对重金属有效态的提取, 除水溶态外, 一般是利用提取剂的离子交换、溶解和络合等作用来提取^[6]。常用的萃取剂有稀酸溶液、络合剂、中性盐溶液以及缓冲溶液。

1.1 稀酸溶液 稀酸溶液是较强的代换剂, 其对土壤重金属具有较强的溶解能力, 因此常被作为土壤重金属有效态提取剂。HNO₃ 溶液和 HCl 溶液是常用的 2 种酸性提取剂^[7-8]。

Qian 等^[9]研究了我国 10 个地区冬小麦和紫花苜蓿重金属含量与土壤重金属浸提量的关系, 发现 0.1 mol/L 的 HCl 提取的 Ni、Co 含量能较好地反映元素植物有效态含量。马建军等^[10]在多种提取剂提取不同类型土壤中有效态 Ni 含量与小白菜 Ni 吸收量的相关性研究中发现, 以 HCl 为萃取剂提取的土壤 Ni 含量与植物茎叶中 Ni 浓度具有高度正相关性。Kim 等^[8]考察了 HCl、HNO₃、EDTA 和柠檬酸等萃取剂对海洋沉积物重金属提取的可行性, 发现柠檬酸和 HCl 适于海洋沉积物重金属的萃取工作。

HNO₃ 和 HCl 均属于强酸, 它们通常是以破坏土壤基质的方式使土壤重金属释放出来并在稀酸溶液中溶解, 反映的是土壤组分表面吸附的重金属, 被认为是土壤总可吸附态重金属含量^[11]。

1.2 络合剂 络合剂能与土壤释放的金属离子形成络合物而稳定地存在于提取液中, 且提取过程中不需要对提取液 pH 进行严格控制, 因而, 络合剂成为最常用的重金属有效态提取剂。研究表明, EDTA、DTPA 等络合剂具有良好的提取

基金项目 河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室开放基金项目(2017207)。

作者简介 李利梅(1989—), 女, 河南濮阳人, 讲师, 博士, 从事环境功能材料研究。*通信作者, 讲师, 博士, 从事污染生态化学研究。

收稿日期 2019-06-10; **修回日期** 2019-12-02

效果^[12-14]。

Hooda 等^[15]发现 DTPA 提取的土壤重金属有效态与黑麦草吸收的重金属存在较好的相关性。Ramtahal 等^[16]研究发现,相比无机萃取剂,络合剂(AB-DTPA、DTPA、EDTA)提取的土壤 Cd 有效态与可可树各组织(果肉、壳、豆荚、叶子)中 Cd 均具有较强的相关性,回归分析表明,AB-DTPA、DTPA 或 EDPA 均可作为预测土壤 Cd 对可可树植物有效性的提取剂。

1.3 中性盐溶液 中性盐在土壤溶液中解离出来的阳离子可以交换释放靠静电作用吸附的重金属,因而也常作为土壤重金属有效态的萃取剂。 CaCl_2 是出现频率最高的一种中性盐萃取剂,其次还有 NaNO_3 、 BaCl_2 等。它们通常是土壤背景电解质的主要组成成分,与土壤本身状态最为接近,对土壤的结构破坏较小,可用于萃取土壤中易解吸附态的重金属^[11]。

杨坚^[17]比较了 6 种提取剂提取的有效 Cd 含量与水稻各部位 Cd 积累量的相关性,发现 CaCl_2 -Cd 含量与茎、叶 Cd 输出量以及穗 Cd 转运量均达显著或极显著正相关水平,相关系数分别为 0.710 9 和 0.932 9。Han 等^[18]以长期废弃的矿山周边土壤样品为对象,研究了化学方法提取的 As、Pb 量与植物有效性的相关性,结果发现,芥菜中重金属含量与 5 mmol/L CaCl_2 和 0.1 mol/L HCl 提取量呈现明显的相关性。Zhu 等^[19]比较了多种萃取剂对酸性水稻土中 Cd 的萃取能力,发现 BCR1、 CaCl_2 、 NH_4NO_3 以及 NaNO_3 均能预测水稻土中 Cd 的植物有效性。

1.4 缓冲溶液 相比中性盐溶液,缓冲溶液对 pH 的敏感性较小,考虑我国土壤体系的酸度变化范围,缓冲试剂(NH_4OAc 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等)也常被作为提取剂评估土壤重金属的植物有效性。

顾国平等^[20]发现,大白菜中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 含量均与 CaCl_2 和 NH_4OAc 提取的重金属含量存在显著相关性,其中, NH_4OAc 和 CaCl_2 2 种提取剂提取的土壤重金属含量能很好地反映土壤中重金属的生物有效性,即以上 2 种萃取剂重金属提取量能较好地预测大白菜中重金属的积累。Sun 等^[21]采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ /(NH_4)₂ HPO_4 缓冲溶液为萃取剂,对一步提取土壤中生物有效态砷参数进行优化,得出萃取土壤中生物有效态砷的最佳条件为温度 70 ℃,萃取时间 120 min,萃取剂浓度 40 mmol/L, pH=7.0,萃取剂体积 30 mL。

以上可知,不同类型的萃取剂对重金属的萃取机理不同,其对不同类型土壤及不同元素的提取能力也不尽相同。

2 土壤重金属有效态萃取效率的影响因素 一般来说,土壤重金属有效性依赖于重金属在土壤颗粒表面的吸附和解吸附行为^[22]。因此,影响土壤重金属萃取效率的因素可分为两个方面:一方面是土壤本身条件,包括土壤重金属种类及赋存形态、土壤类型、土壤理化参数等;另一方面是萃取条件,包括萃取剂种类、浓度、固液比以及萃取时间等。

2.1 土壤重金属种类及赋存形态 不同重金属的理化性质不同,即使同一种重金属不同形态间的活性也有较大差异,

因此不同种类和形态的重金属在土壤中的吸附能力往往不同,使得其提取效率受到影响。据黄斌^[23]统计, Pb 在土壤中表现出较其他重金属更高的吸附量,而 Cd 的吸附量则相对较小。甘国娟等^[24]分别比较了 3 种提取剂对不同元素的萃取效率,结果发现 DTPA 对 Zn、Pb、Cd、Cu 的提取效率呈现出 $\text{Cd}(51.64\%) > \text{Cu}(22.21\%) > \text{Pb}(20.85\%) > \text{Zn}(17.99\%)$ 的规律,4 种元素在土壤中的吸附能力及其分布形态不同导致了以上萃取效率的差异。刘玉荣等^[25]采用 6 种萃取剂对土壤重金属生物有效部分的萃取效果进行研究,发现同一萃取剂对土壤中不同重金属的萃取效果差异较大,同样反映了萃取剂对不同元素的萃取机理有异。

2.2 土壤类型及理化参数 相关研究表明^[24,26],土壤类型及其理化性质也会对土壤重金属提取效果产生较大影响。甘国娟等^[24]的提取试验结果显示,黄泥田重金属提取率从高到低依次为 EDTA、HCl、DTPA;而紫泥田 Zn、Cd 的提取效率从高到低依次为 HCl、EDTA、DTPA,说明土壤类型是影响重金属提取效率的因素之一。这主要是因为不同类型的土壤其矿物组成有较大差异,这种差异在一定程度上影响土壤对重金属的吸附能力^[23]。除土壤类型外,刘洋等^[27]还发现,土壤 pH 与 As 有效态、有机质与 As 和 Cd 有效态均呈现正相关关系。土壤 pH 主要通过影响重金属元素在土壤溶液中的溶解度来影响重金属的行为。土壤 pH 降低,存在于土壤中的难溶态形式的重金属溶解、释放(如强氧化物、铁锰氧化物形式),使土壤中重金属有效态增加,进而使重金属萃取效率提高。有机质对土壤重金属提取效率的影响则较为复杂,既能通过吸附作用使重金属离子以可交换态形式吸附在土壤表面,降低重金属提取效率,又能通过可溶性有机物与金属离子发生有机配位反应,从而增加土壤溶液中重金属的溶解度,提高萃取效率^[23]。

2.3 萃取剂种类 各萃取剂对重金属的提取机理不同,所以不同种类的提取剂对重金属的提取效率也不尽相同。刘繁灯等^[28]比较了 5 种萃取剂对 6 种重金属的萃取能力,发现 5 种萃取剂对 Zn、Cd 萃取量从高到低依次为 HCl、ASI、DTPA、M3、Bary; Pb、Cr 提取量 $\text{ASI} > \text{HCl} > \text{DTPA} > \text{M3} > \text{Bary}$; As 提取量 $\text{DTPA} > \text{ASI} > \text{M3} > \text{HCl} > \text{Bary}$; Hg 提取量则呈现 $\text{DTPA} > \text{M3} > \text{HCl} > \text{ASI} > \text{Bary}$ 的规律。Luo 等^[29]对香港城区土壤重金属提取试验表明,除 Zn 外,其他被研究元素的提取量呈现 $\text{PBET} > \text{DTPA} > \text{HAc} > \text{CaCl}_2$ 的规律。张海强等^[6]对蔗田土壤有效态重金属的研究中同样发现各种重金属的提取量因提取剂类型而异。

2.4 萃取剂浓度 一般来说,萃取剂提取能力随萃取剂浓度增大而增强。但当提取剂浓度增大到一定程度时,提取量的变化不再明显。颜世红等^[30]在采用 CaCl_2 优化土壤有效态 Cd 提取条件试验中发现,0.1 mol/L 比 0.01 mol/L CaCl_2 更适宜酸性水稻土和中偏碱性灰钙土有效态 Cd 的提取。曾清如等^[31]在探索土壤重金属提取 EDTA 溶液最佳浓度中发现,随着 EDTA 浓度(0~50 mmol/L)升高,重金属提取量逐渐增大,但当 EDTA 浓度大于 5 mmol/L 时,各元素的溶出量增加不

再显著。因此,并非萃取剂浓度越高越好,萃取剂浓度过高,不但对提高重金属提取效率无益,反而会增加成本,影响测样的准确度。

2.5 土液比 重金属提取效率一般呈现随土液比降低而增加的趋势。易磊等^[32]在以 0.05 mol/L EDTA-2Na 进行土壤重金属提取试验中发现,供试的 4 种土壤中 Cu 和 Zn 的提取量均随土液比降低而增加,且在土液比为 12.5 时达到最大值(水稻土、潮土 Cu 和紫色土 Cu、Zn 稍不符)。而以 0.005 mol/L DTPA 作提取剂时,Cu 的浸提量随土液比的变化无明显规律,紫色土和潮土 Zn 浸提量则呈现随土液比降低先增加后降低的趋势,且均在土液比为 1:10 时浸提量最高。DTPA 提取结果并非随土液比降低而增加,可能是因为土液比较高时,提取液含量少,且基质干扰强烈,影响了测定结果的准确度;而土液比过小,目标元素在提取液中的含量较低,测定误差大。因此,萃取过程中要兼顾提取效率和测定准确度来选取合适的土液比例。

2.6 萃取时间 萃取时间对萃取效率的影响规律与萃取剂浓度的影响规律相似,一般也是萃取量随萃取时间延长而增加,但增加到一定程度后,基本不再变化。马建军等^[10]发现 4 种提取剂在 10 min 时的 Ni 提取量均显著低于 60~120 min 的 Ni 提取量。Feng 等^[33]以黑龙江土为对象研究了萃取时间和重金属提取量之间的相关性,发现重金属萃取量先随时间延长而增高,萃取 12 h 时达到萃取平衡。

重金属提取效率是评估提取方法可靠性的一个重要依据。应综合考虑各因素的作用,选择合适的萃取方法。

3 各类萃取剂适用性分析

上述各类提取剂中,稀酸溶液具有较强的重金属溶解能力,在各种类型土壤重金属提取试验中表现出较强的萃取能力^[6,26]。然而,由于稀酸溶液 pH 较低,土壤中一些非代换吸附态的重金属也被提取出来,非酸性土壤中其重金属提取量往往高于植物有效态。稀酸溶液常用来评估酸性土壤植物对重金属的吸收情况。

络合剂对重金属的作用能力强,它也可以把碳酸盐结合态和部分有机结合态、铁锰氧化物结合态的重金属提取出来。相比稀酸溶液,其应用场合更为广泛。DTPA 法是以中性土和近石灰质土为研究对象而建立起来的提取方法,较适于中性和偏碱性土壤重金属的提取^[34]。EDTA 法则是以酸性土壤为研究对象建立起来的提取方法,可用于酸性土壤重金属的提取^[35]。以上研究结果在后期的试验中均得到了证实^[33]。但也有研究者认为,土壤呈酸性时,EDTA 容易质子化,不利于其与 Pb 的络合,进而对其提取量造成影响^[36]。

中性盐为一种弱代换剂,基本能反映自然 pH 下土壤中重金属的溶解能力,主要提取水溶态和部分交换态的重金属,但这部分含量较小,难以准确定量,而且中性盐溶液作萃取剂,一般浓度较高,测样时形成的高背景干扰也会影响测试结果。而缓冲溶液的应用则解决了中性盐对土壤 pH 较为敏感这一问题,拓宽了其应用范围。

可见,各类萃取剂对不同元素的萃取机理不同,且其萃

取能力又依赖于土壤环境、萃取参数等诸多因素,因此在选用萃取剂时,应充分考虑应用环境,并结合其萃取机理进行选取,使其重金属提取量与植物有效性相吻合。

4 结论

合适的重金属有效态提取方法是准确评估其生物毒性的前提,前期研究结果为不同类型土壤和元素的提取剂选取提供了实践基础。鉴于不同植物对各种重金属元素的吸收、富集能力差异较大,通过土壤环境和提取参数来选取的提取方法重金属提取量与植物有效态往往会有偏差,因此,选择提取剂时还应考虑提取量与植物吸收量之间的相关性。

参考文献

- [1] 王婷,王静,孙红文,等.天津农田土壤镉和汞污染及有效态提取剂筛选[J].农业环境科学学报,2012,31(1):119-124.
- [2] SUNGUR A,SOYLAK M,YILMAZ E,et al.Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure:The relationship between soil properties and heavy metal fractions[J].Soil and sediment contamination,2015,24(1):1-15.
- [3] ARENAS-LAGO D,ANDRADE M L,LAGO-VILA M,et al.Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine;Distribution in geochemical fractions[J].Geoderma,2014,230/231:108-118.
- [4] 赵小学,姚东平,成永霞,等.铅冶炼区土壤重金属总量和有效态含量的函数分析[J].中国环境监测,2017,33(1):68-74.
- [5] RAURET G.Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J].Talanta,1998,46(3):449-455.
- [6] 张海强,赵钟兴,王晓飞,等.不同提取剂对蔗田土壤中重金属有效态提取效率的研究[J].江西农业学报,2015,27(8):96-98.
- [7] 甘国娟,朱晓龙,刘妍,等.田间条件下 Pb 在土壤-水稻中的迁移特征[J].环境化学,2015,34(3):514-519.
- [8] KIM K J,KIM D H,YOO J C,et al.Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment[J].Separation and purification technology,2011,79(2):164-169.
- [9] QIAN J,SHSN X Q,WANG Z J,et al.Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil [J].The science of the total environment,1996,187:131-141.
- [10] 马建军,于凤鸣,朱京涛,等.4 种浸提剂对土壤有效态镍提取条件的比较与选择[J].农业环境科学学报,2006,25(S2):746-750.
- [11] 吕明超,宋静,余海波,等.不同振荡方式对土壤有效态重金属提取的影响[J].农业环境科学学报,2014,33(2):339-344.
- [12] 周国华.土壤重金属生物有效性研究进展[J].物探与化探,2014,38(6):1097-1106.
- [13] YANG Z J,JING F,CHEN X M,et al.Spatial distribution and sources of seven available heavy metals in the paddy soil of red region in Hunan Province of China[J].Environmental monitoring and assessment,2018,190:611.
- [14] 盖荣银,孙友宝,马晓玲,等.二乙三胺五乙酸提取结合火焰原子吸收光谱法测定土壤中的有效态元素[J].环境化学,2016,35(5):1096-1097.
- [15] HOODA P S,ALLOWAY B J.The plant availability and DTPA extractability of trace metals in sludge-amended soils[J].Science of the total environment,1994,149:39-51.
- [16] RAMTAHAL G,YEN I C,AHMAD N,et al.Prediction of soil cadmium bioavailability to Cacao (*Theobroma cacao* L.) using single-step extraction procedures[J].Communications in soil science and plant analysis,2015,46(20):2585-2594.
- [17] 杨坚.水稻地上部镉积累特性及土壤有效镉提取方法的研究[D].长沙:湖南农业大学,2017.
- [18] HAN J,KIM J,KIM M,et al.Chemical extractability of As and Pb from soils across long-term abandoned metallic mine sites in Korea and their phytoavailability assessed by *Brassica juncea* [J].Environmental science and pollution research,2015,22:1270-1278.
- [19] ZHU Q H,HUANG D Y,LIU S L,et al.Assessment of single extraction methods for evaluating the immobilization effect of amendments on cadmium in contaminated acidic paddy soil[J].Plant soil and environment,2012,58(2):98-103.
- [20] 顾国平,章明奎.蔬菜地土壤有效态中技术提取方法的比较[J].生态与农村环境学报,2006,22(4):67-70.

表 4 不同播期和密度组合对白黍子产量的影响
Table 4 Effects of sowing date and density combinations on the yield of *Panicum miliaceum* L.

播期处理 Sowing date treatment	密度处理 Density treatment	小区产量 Plot yield kg/区	折合产量 Converted yield kg/hm ²
A1	B1	2.960	2 466.8 bB
	B2	3.398	2 832.1 aA
	B3	3.163	2 636.2 abAB
	B4	3.080	2 566.8 bAB
	B5	2.935	2 446.0 bB
A2	B1	3.223	2 686.2 abcAB
	B2	3.460	2 883.5 aA
	B3	3.312	2 759.9 abAB
	B4	3.078	2 565.4 bcAB
	B5	2.987	2 489.0 cB
A3	B1	3.072	2 559.9 abA
	B2	3.262	2 718.2 aA
	B3	3.107	2 589.0 abA
	B4	2.995	2 496.0 abA
	B5	2.825	2 354.3 bA
A4	B1	2.830	2 358.5 aAB
	B2	3.043	2 536.2 aA
	B3	2.947	2 455.7 aA
	B4	2.653	2 211.2 abAB
	B5	2.410	2 008.4 bB
A5	B1	2.802	2 334.8 abAB
	B2	3.000	2 500.1 aA
	B3	2.497	2 080.7 bcAB
	B4	2.535	2 112.6 bcAB
	B5	2.312	1 926.5 cB

注:同列不同小写字母表示在 0.05 水平差异显著;同列不同大写字母表示在 0.01 水平差异极显著
Note:Different lowercases in the same column indicated significant differences at 0.05 level;different capital letters in the same column indicated extremely significant differences at 0.01 level

粗、单穗粒重、千粒重和出谷率则受密度因素影响更多。
该试验结果表明,①不同播期条件下,白黍子从出苗至

抽穗所需的时间不同,播种越早则营养生长时间越长,随着播期的推迟,其营养生长逐渐缩短,而生殖生长阶段则没有大的差异。②不同播期不同密度下,农艺性状表现不同。在同一播期内,株高、主茎节数在密度 B1、B2 处理水平时均值高于其他 3 个处理;主茎粗则表现为 B1 处理>B5 处理>B3 处理>B2 处理>B4 处理;主穗长、单穗粒重、千粒重和出谷率在 B2、B3 密度处理水平表现最好;在同一密度条件下,除主穗长在各播期处理间没有明显规律性变化外,其他各农艺性状均随着播期的推迟呈不同程度降低。③从不同播期不同密度的产量表现来看,播期 A2 处理在 B2 密度水平下产量最高,为 2 883.5 kg/hm²,其次是播期 A1 处理的 B2 密度水平,产量为 2 832.1 kg/hm²。

综合农家种白黍子在不同播期、不同种植密度条件下农艺性状及产量表现,得出在承德中北部种植白黍子时,建议在 5 月中旬开始至 5 月底前完成播种,密度以 60 万株/hm² 为宜。

参考文献

[1] 王金玉,王纶,崔彩霞,等.黍稷种质资源描述规范和数据标准[M].北京:中国农业出版社,2006:38-39.
[2] 赵敏,王显瑞,赵禹凯,等.播期对黍子产量、生育时期及农艺性状的影响[J].江苏农业科学,2012,40(9):74-76.
[3] 王宇先,李清泉,刘玉涛,等.不同播期对糜子生长发育及产量的影响[J].黑龙江农业科学,2013(9):22-24.
[4] 刘天鹏,董孔军,何继红,等.不同生育阶段灌水处理对糜子农艺性状及产量的影响[J].干旱地区农业研究,2014,32(2):213-216,238.
[5] 曹晓宁,王君杰,王海岗,等.糜子栽培研究进展[J].安徽农业科学,2015,43(31):79-81,84.
[6] 贺晓,梁鸡保,高小丽.不同播期密度对神木县糜子产量的影响[J].陕西农业科学,2016,62(4):12-14.
[7] 杨如达,李海,林凤仙,等.糜子性状与产量的灰色关联度分析及品种选育侧重性状探讨[J].作物杂志,2017(4):50-57.
[8] 张东旗,高小丽,赵涛,等.不同播期糜子抽穗后干物质积累及转运特性[J].西北农业学报,2016,25(6):849-856.
[9] 景小兰,李志华,董旭.不同播期对糜子不同品种生长发育及产量的影响[J].作物杂志,2019(1):146-151.
[10] 任瑞玉,何继红,董孔军,等.四个糜子主栽品种在甘肃会宁的适宜播期分析[J].作物杂志,2019(1):152-158.
[29] LUO X S, YU S, LI X D. The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong[J]. Applied geochemistry, 2012, 27: 995-1004.
[30] 颜世红,吴春发,胡友彪,等.典型土壤中有价态镉 CaCl₂ 提取条件优化研究[J].中国农学通报,2013, 29(9): 99-104.
[31] 曾清如,廖柏寒,杨仁斌,等.EDTA 溶液萃取污染土壤中的重金属及其回收技术[J].中国环境科学,2003, 23(6): 597-601.
[32] 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, 21(1): 156-160.
[33] FENG M H, SHAN X Q, ZHANG S Z, et al. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley[J]. Environmental pollution, 2005, 137: 231-240.
[34] LINDSAY W L, NORVELL W A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper[J]. Soil science society of America journal, 1978, 42: 421-428.
[35] HAMMER D, KELLER C. Changes in the rhizosphere of metal accumulating plants evidenced by chemical extractants[J]. Journal of environmental quality, 2002, 31: 1561-1569.
[36] 黄宝荣,刘云国,张慧智,等.化学萃取技术在重金属污染土壤修复中应用的研究[J].环境工程,2003, 21(4): 48-50.

(上接第 15 页)

[21] SUN J, MA L, YANG Z G, et al. Speciation and determination of bioavailable arsenic species in soil samples by one-step solvent extraction and high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of separation science, 2015, 38: 943-950.
[22] ZENG F R, ALI S, ZHANG H T, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. Environmental pollution, 2011, 159: 84-91.
[23] 黄斌. 重金属在稻田土壤中的吸附、富集、迁移特征及稳定化研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
[24] 甘国娟, 刘妍, 朱晓龙, 等. 3 种提取剂对不同类型土壤重金属的提取效果[J]. 中国农学通报, 2013, 29(2): 148-153.
[25] 刘玉荣, 党志, 尚爱安, 等. 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果[J]. 环境与土壤, 2002, 11(3): 245-247.
[26] 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.
[27] 刘洋, 张玉龙, 张玉玲, 等. 辽宁省设施土壤重金属 Cd、Ni、As 有效态含量及其影响因素的研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6): 1131-1134.
[28] 刘繁红, 袁军, 吴方圆, 等. 不同提取方法测定的油茶林地 6 种重金属有效性的比较研究[J]. 江西农业大学学报, 2017, 39(3): 525-534.