

《农产品产地土壤有效态砷的测定方法》  
(征求意见稿)  
编制说明

《农产品产地土壤有效态砷的测定方法》标准编制组

2023年09月

# 目录

一、	工作简况.....	1
(二)	任务来源.....	1
(三)	制定背景.....	1
(四)	工作过程.....	2
1.	建立标准编制组.....	2
2.	起草阶段.....	2
3.	征求意见阶段.....	3
二、	编制原则、主要内容及其确定依据.....	3
(一)	编制原则.....	3
1.	规范性原则.....	3
2.	指导性原则.....	4
3.	协调性原则.....	4
(二)	确定依据.....	4
(三)	主要内容及说明.....	4
1.	土壤有效态砷的定义.....	4
2.	土壤有效态砷提取剂的筛选.....	4
3.	土壤有效态砷的测定.....	5
4.	数据精密度和准确度.....	5
三、	主要实验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益.....	5
(一)	我国农田砷污染地域调研及典型农作物的选取.....	5
(二)	提取方法的选择.....	6
(三)	提取剂的选择依据.....	8
(四)	提取剂的筛选及验证.....	9
1.	土壤有效态砷含量及农作物总砷测定方法.....	9
2.	不同提取剂提取程序.....	10
3.	提取剂筛选实验一.....	11
4.	提取剂筛选实验二.....	12
5.	提取剂筛选实验三.....	14
6.	最优提取剂验证实验.....	15
7.	方法精密度分析.....	16
(五)	技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益.....	17
四、	国际、国外同类标准技术内容的对比情况.....	18
五、	采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准.....	18
六、	与有关法律、法规的关系.....	18
七、	重大意见分歧的处理依据和结果.....	18
八、	涉及专利的有关说明.....	18
九、	贯彻标准的要求以及措施建议.....	19
十、	其他应当说明的事项.....	19

# 一、工作简况

## （一）任务来源

《农产品产地土壤有效态砷的测定方法》是国家标准化管理委员会《关于下达2022年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发〔2022〕17号）确定的标准项目，其项目计划编号为20220280-T-326。本标准由中国科学院生态环境研究中心等单位负责研究起草。本标准是新制定的推荐性国家标准。

本文件起草单位：中国科学院生态环境研究中心、广东省科学院生态环境与土壤研究所、中华全国供销合作总社天津再生资源研究所、河北农业大学、中国科学院南京土壤所、江苏省质量和标准化研究院、山东大学。

本文件主要起草人：段桂兰、王泽文、朱永官、李曼、袁雨珍、刘文菊、赵斌、李芳柏、段增强、陈美军、侯月丽、崔兆杰、杨雨萍、李曼、陈鹏、姚保民、金春晓、孙国新、方利平、杨浩瑜。

## （二）制定背景

砷（arsenic, As）是公认的全球性污染物，无机砷被世界卫生组织和美国环保署列为“第一类致癌物”，过量摄入或长期低剂量砷暴露都会对人体健康构成严重危害，典型的地方砷中毒症状是“乌脚病”，严重时可诱发皮肤、膀胱、肺等器官癌变以及发育、心血管疾病和糖尿病。

砷不仅毒性强，而且分布广泛，暴露风险高。由于地质原因，以及不规范的矿冶或农药化肥使用等人为活动，导致砷广泛分布于农田土壤环境中。2014年环境保护部和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》表明我国土壤砷污染点位超标率为2.7%，是耕地，林地，草地等不同利用类型的土壤中的主要污染物之一。

农田土壤中的砷能被农作物吸收，并随农产品通过食物链向人体传播，对人体健康带来危害。我们前期的研究发现稻米食用是我国人群砷暴露的主要途径，可贡献人体日摄入无机砷的60%以上，因此，研究砷从土壤到食物链的传播过程意义重大。

土壤中的砷并不是都能转运到食物链并构成健康风险，而是否具有风险取决于砷的赋存形态。农田土壤中的砷有多种赋存形态，其中可以被动植物、微生物等生物体吸收利用

的砷被称为植物有效态砷（有效态砷），而以铁锰结合态、残渣态等形态存在的砷不易被植物吸收，危害性较小。然而，我国当前土壤砷的风险监督和土壤质量监管仍以土壤总砷含量为标准，这导致了很大风险监管的偏差，常常出现土壤砷浓度不超标但农产品砷浓度超标，或者土壤砷浓度超标但农产品砷浓度不超标的现象。由此可见，要准确评估土壤砷污染的健康风险，使监测、监督及管理更加能趋近于实际情况，就需要充分考虑土壤的异质性，建立农产品产地土壤有效态砷测定方法的标准，并构建基于土壤有效态砷的土壤质量评估体系。

当前，国内外尚缺乏土壤有效态砷提取和测定方法的标准。本文件将基于前期文献调研及大田采样开展土壤有效态砷提取剂筛选实验，构建不同类型土壤中有效态砷的提取和测定方法，验证提取与分析方法的可行性和准确性。

### （三） 工作过程

#### 1. 建立标准编制组

该标准由中科院生态环境研究中心等单位提出后，于2022年获国家标准化管理委员会立项，2021年12月成立了由中科院生态环境研究中心、广东省科学院生态与环境研究所等组成的标准编制组，主要起草单位及其所承担的工作如下：

中国科学院生态环境研究中心：承担土壤有效态砷提取剂筛选的实验设计及数据分析工作，并开展蔬菜-土壤、小麦-土壤的样品测定工作。

广东省科学院生态环境与土壤研究所：同步开展水稻-土壤样品测定工作。

河北农业大学：同步开展部分小麦-土壤样品测定工作。

中华全国供销合作总社天津再生资源研究所：同步开展部分蔬菜-土壤、小麦-土壤的样品测定工作。

山东大学、中国科学院南京土壤所、江苏省质量和标准化研究院：参与标准相关文件的修改与讨论。

#### 2. 起草阶段

标准编制组于2021年12月启动本文件的调研工作，通过文献调研，根据砷在土壤中的赋存状态及特点，确定土壤有效态砷的评价方法，制定项目工作计划。

2022年1月，根据资料收集情况，标准编制组首先确定易受砷影响的典型农作物，并开展农作物-土壤样品采集、测试和数据分析工作，采集工作持续到2023年8月。

2022年5月，标准编制组根据国内外相关标准对比及文献调研，确定提取剂种类，并开展初步筛选实验，以确定效果较好的提取剂，为标准的编制奠定了基础。

2022年10月，标准编制组样品采集过程，对提取剂筛选工作进行多次实验，确定最优提取剂，并通过大量采集水稻、小麦和蔬菜的土壤-植物可食部位成对样品。

2023年5月，对大量采集的土壤样品进行有效态砷含量分析，同时分析植物可食部位的总砷含量，通过土壤有效态砷与植物砷含量进行相关性分析，验证土壤有效态测定方法。

2023年8月，标准编制组在文献资料及实验的基础上，根据标准制定要求、编制依据和编制原则组织标准的编写，并多次进行修改完善，相继完成标准的初稿、工作组讨论稿。

标准编制组内部多次研讨，对标准进行细致全面的讨论，并根据讨论意见，进行了标准的修改和完善，于2023年9月形成了标准征求意见稿及编制说明。

### 3. 征求意见阶段

为进一步提高标准的科学性、适用性以及可操作性，拟于2023年10月至2023年12月，标准编制组就《农产品产地土壤有效态砷的测定方法》征求意见稿及编制说明进行征求意见。标准编制组定向对领域内行业专家、龙头企业等进行意见征求，同时挂网公开征求意见。

## 二、编制原则、主要内容及其确定依据

### （一）编制原则

为使《农产品产地土壤有效态砷的测定方法》标准内容科学、合理并符合行业特征，项目组坚持贯彻以下编制原则：

#### 1. 规范性原则

本标准依据GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的要求和规定编写本文件的内容。

## 2. 指导性原则

现有标准为针对于土壤中总砷含量的测定方法，国内外尚缺乏农产品产地土壤有效态砷含量测定的方法，本文件提出的方法能为农产品产地土壤有效态砷的测定提供指导方法。

## 3. 协调性原则

本标准提出的方法与目前使用的国家标准中的重金属有效态测定方法协调统一、互不交叉。作为一种针对农产品产地土壤有效态砷含量的精确测定方法，对目前土壤中有效态重金属测试方法标准体系进行补充。

## （二） 确定依据

标准编制组对土壤中有效态砷测定方法研究现状进行了深入的调研，在汇总查阅大量标准及文献资料的基础上，通过实验验证明确了本标准中农产品产地土壤有效态砷含量测定的方法，确定标准文本内容。

## （三） 主要内容及说明

### 1. 土壤有效态砷的定义

参考《NY/T 3957-2021 农用地土壤重金属污染风险管控与修复 名词术语》中3.1.3.10中对**土壤重金属有效态**的定义，定义**土壤有效态砷（soil bioavailable arsenic）**为土壤中能够作物吸收的砷。

### 2. 土壤有效态砷提取剂的筛选

本标准基于土壤有效态砷的定义，采用常见作物的可食用部位，主要是粮食作物即水稻和小麦籽粒以及叶类蔬菜作物，用以验证有效态砷提取剂的提取效果。以不同提取剂提取的土壤有效态砷含量和作物可食部位砷含量间的Spearman相关系数作为评价指标，选择最大相关系数对应的提取剂作为通用土壤有效态砷提取剂。本标准编制组选择了六种常见的土壤有效态元素的提取剂，通过增加样品量逐步筛选最优的土壤有效态砷提取剂。

### 3. 土壤有效态砷的测定

本标准推荐使用《GB/T 22105.2—2008 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第2部分：土壤中总砷的测定》文件中的原子荧光测定土壤消解液中砷含量的方法。

### 4. 数据精密度和准确度

数据来源主要为各单位田间采样并利用本标准推荐方法提取和测定土壤有效态砷数据，根据各单位测定过程中平行样品之间的RSD统计分析，确定按照本标准推荐方法提取和测定土壤有效态砷的相对误差阈值。

## 三、主要实验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

### （一）我国农田砷污染地域调研及典型农作物的选取

由于过去几十年工业化和城市化的快速发展，中国土壤广泛受到重金属和类金属砷污染。据调查，我国农田土壤砷背景水平为11.2 mg/kg，范围为7.3 mg/kg至20.5 mg/kg，而我国表层农业土壤砷浓度中位数为10.40 mg/kg，范围为0.4 mg/kg至175.8 mg/kg，范围较大。中国农业表层土壤中砷的存量估计为 $3.71 \times 10^6$  吨。有研究发现，华中、华南和西南地区的砷浓度高于其他地区。河南、四川、云南、甘肃和广西自治区地表农田砷库存量均超过 $2 \times 10^5$  吨，云南省甚至达到 $3.31 \times 10^5$  吨。这些省份均为砷污染严重地区。

近年来，农田土壤砷污染呈逐渐加重的趋势。砷在土壤中可以被农作物吸收直接进入食物链。研究发现，对于人体健康评估，膳食途径是我国人体砷暴露的主要途径，尤其是大米，因水稻的淹水种植容易活化砷，而且水稻是喜硅植物有发达硅转运通道，该通道也是砷转运主要通道，因此，水稻籽粒更容易积累砷。水稻和小麦是我国南北方主要的粮食作物，我国小麦种植生产主要集中在河南、山东、安徽、河北等省域，河南、山东、安徽常年稳居全国小麦种植面积与产量前三；我国水稻的主产省份有湖南、湖北、江苏、安徽、浙江、福建、广东、广西、江西、四川等。除了水稻和小麦等主食，蔬菜还是每天必不可少的食物，并且相对于籽粒，植物的叶片能积累更多的砷。因此，**本标准编制组选取水稻**

（水田作物），小麦和蔬菜（旱地作物）作为本标准实验过程中的典型农作物，开展大田采样，采集农作物-土壤样品，筛选最优的农产品产地土壤有效态砷提取剂。

本标准基于我国农田砷污染分布和水稻、小麦、蔬菜产地分布计划采样地点，采样点分布如图1所示。

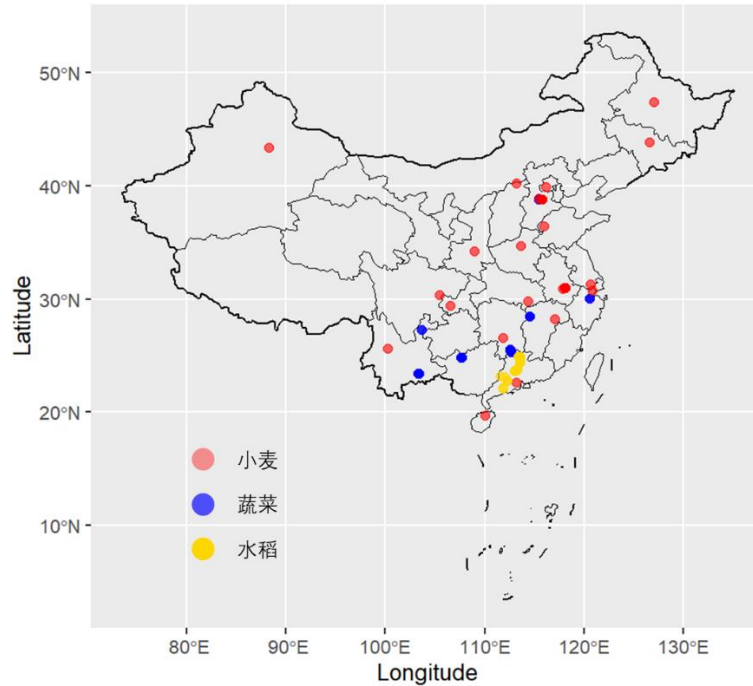


图1 小麦-土壤、蔬菜-土壤、水稻-土壤样品采集地点

## （二） 提取方法的选择

土壤中有效态重金属常用提取方法包括：化学浸提法、光谱分析技术、薄膜梯度扩散技术、预测模型四类。

化学浸提法即采用一种或几种试剂溶液按照一定的固液比与浸提方法，浸提一次或多次，或几种不同的试剂溶液（浸提能力是依次加强的）按照一定的顺序依次浸提，然后测定浸提液中重金属的含量。化学浸提法在土壤重金属有效态测定领域应用广泛，得到了标准化领域的认可。高光谱遥感技术在土壤环境监测中得到应用，但由于土壤环境复杂性，该方法精准度低，属于探索阶段。薄膜梯度扩散技术近年来得到发展，其中AGNES和道南膜技术对环境条件和使用金属有较高要求，使用范围有限，具有局限性。DGT技术最初被运用于水环境中，现在逐渐应用于土壤环境中，模型同样可以被用来预测土壤中有效态金属的含量，但相关方法往往受到金属种类、土壤理化性质、耕作制度和作物种类等因素的影响，在更复杂的土壤环境中，其预测效果存在不确定性。随着重金属在各固相表面配合



模型的发展和完善，相关吸附常数不断补充，MSM模型逐渐被用于复杂体系中重金属形态的计算，如土壤环境，但实际应用还需对模型参数进行本地化和精准化。

**因此，基于以上背景，本标准选择成本低、成熟度高、操作便捷的化学试剂提取法作为土壤中有效态砷提取的技术方法。**

化学浸提法分为连续浸提法和一次浸提法。其中采用几种不同的试剂组合成一种提取程序，每种试剂被认为对重金属的一种存在状态有效，不同提取剂对同一样品先后进行提取，这种提取方法称为连续浸提法。此方法可以更准确地评价重金属不同形态的含量。常用的土壤重金属连续提取方法有Tessier法和BCR法，这些提取方法一般将土壤中的重金属分为离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机态和残渣态。一次浸提法采用单一的提取试剂单独浸提，此种方法操作简单、成本低，且与植物重金属含量的相关性较好，通常可用来评价重金属的短期或中期所存在的危害。

砷为类金属，在土壤中多以砷酸根 ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) 和亚砷酸根 ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) 等含氧阴离子形式存在，表现出与阳离子重金属元素不同的环境行为。根据当前的砷连续提取法，一般将土壤中的砷分为：水溶态砷、弱吸附态砷（可交换态砷/非专性吸附态砷）、强吸附态砷（专性吸附态砷）、无定形铁铝氧化物结合态砷、晶质铁铝氧化物结合态砷、钙结合态砷和难以提取的残渣态砷等多种形态。

水溶态砷主要以 $\text{AsO}_4^{3-}$ 和 $\text{AsO}_3^{3-}$ 形式存在，一般存在于土壤溶液中。弱吸附态砷主要为吸附在土壤颗粒表面的砷，可通过离子交换进入土壤溶液中。这两部分砷的生物可利用性和迁移能力较强。研究表明，污染土壤中的水溶态砷与弱吸附态砷的含量与植物中的砷含量呈现很好的相关性，大部分水溶态和弱吸附态砷可以被植物吸收。土壤中的强吸附态砷主要吸附在土壤颗粒的铁锰氧化物表面，形成内层吸附，且不能通过离子交换而发生解吸。强吸附态砷的生物可利用性和迁移能力较水溶态砷和弱吸附态砷弱。无定形铁铝氧化物结合态砷、晶质铁铝氧化物结合态砷、钙结合态砷和残渣态砷与土壤中的铁、铝、钙等物质强烈吸附，基本不被植物吸收。

**基于以上背景，本标准将农产品产地土壤有效态砷定义为可以被植物吸收的土壤砷形态，主要为水溶态砷和弱吸附态砷。因此，本标准选择一次浸提法作为土壤有效态砷的提取方法。**

### (三) 提取剂的选择依据

土壤有效态元素一次浸提法常用的化学提取剂有：螯合剂、稀酸（如硝酸、醋酸）、碳酸盐、磷酸盐等。通过文献调研发现，螯合剂溶液可以提取土壤中可交换态金属元素，获得的重金属含量与植物体内的重金属含量具有较好的相关性。同时欧盟标准物质局公示的BCR法，采用醋酸作为第一级提取剂，而0.43 mol/L HNO<sub>3</sub>被国际标准组织认为是提取土壤中总有效态金属的标准方法（ISO17586:2016）。研究认为0.01mol/L CaCl<sub>2</sub>溶液能通过Ca<sup>2+</sup>的离子交换作用有效地提取土壤中的生物有效态金属，如镉、铅等。好氧条件下，土壤中砷的主要以无机砷形态存在，其中，以无机砷酸盐为主。砷与磷同为VA族，砷酸盐与磷酸盐有相似化学结构和相似的吸附解吸行为，但磷酸根的半径比砷酸根的小，具有更强的电荷密度，磷酸根易将吸附在土壤颗粒表面，从而能替换土壤颗粒表面吸附的砷。因此，用低浓度的NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>（0.05 mmol/L）溶液提取强吸附态砷更为合适。该提取方法近年来在评估土壤砷生物有效性领域得到了广泛认可。

本标准的提取剂确定过程中选取了当前常见的6种土壤重金属元素有效态提取剂进行土壤有效态砷的提取，并选择与农作物中砷含量相关性最好的提取剂进行提取条件优化，并推荐使用。主要提取剂及其选取依据如下：

#### (1) DTPA提取剂

主要参考《GB/T 23739-2009土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》以及《HJ 804-2016 土壤 8种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》中阳离子重金属元素的提取方法。

#### (2) 0.11 mol/L乙酸提取剂

主要参考《GB/T25282-2010 土壤和沉积物 13个微量元素形态顺序提取程序》中顺序提取第一步元素弱酸提取态（包括离子交换态和碳酸盐结合态）提取方法。

#### (3) 0.43 mol/L HNO<sub>3</sub>提取液

主要参考《ISO17586-2016土壤质量 用稀硝酸萃取痕量元素》中土壤痕量元素提取方法。

#### (4) 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub>提取剂

主要参考《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定》中土壤有效态元素提取推荐方法。

#### (5) 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub>提取剂

主要参考Shiowatana的土壤砷形态连续提取法第二步中表层吸附态砷提取方法，Shiowatana法主要以土壤中的磷形态提取法为基础。

#### **(6) 0.05 mol/L NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>提取液**

主要参考Wenzel的土壤砷形态连续提取法第二步中专性吸附态砷提取方法，Wenzel法是当前土壤中砷形态提取常用方法之一，是将土壤重金属形态提取方法和土壤磷形态提取方法进行联合和优化得到的。

### **(四) 提取剂的筛选及验证**

#### **1. 土壤有效态砷含量及农作物总砷测定方法**

##### **(1) 土壤前处理及土壤有效态砷含量测定方法:**

土壤风干，研磨过2 mm筛（10目）。不同提取剂提取土壤有效态砷后，所得提取液过0.45 μm滤膜，参考《GB/T 22105-2008 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法》中原子荧光法测定溶液中的砷含量。

##### **(2) 蔬菜总砷测定方法:**

蔬菜去根，用自来水洗干净并用去离子水冲洗两遍，吸干表面水分，在65℃下烘干，烘干后研磨成粉；称取0.1 g蔬菜样品，每批消解样品的同时增加两个标准品菠菜样同步消解，菠菜成分标准物质为GBW10015a，加入5 mL浓硝酸浸泡过夜，用石墨消解仪消解，消解程序如下：

- 1) 55℃：升温5 min，保持5 min。
- 2) 75℃：升温5 min，保持5 min。
- 3) 95℃：升温5 min，保持35 min。

消解后加超纯水定容至50 mL，过0.45 μm滤膜，利用电感耦合等离子体法测定溶液中的砷含量。检测方法参照国家标准《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中规定的方法，按照使用ICPMS（NexION™300X）仪器测定条件上机分析检测待测液中砷的含量，以待测元素砷浓度0.00、1.00、2.00、5.00、10.0、15.0、20.0 μg/L的标准系列溶液为横坐标，信号强度为纵坐标，外标法定量绘制工作曲线。

##### **(3) 小麦总砷测定方法:**

小麦籽粒在65℃下烘干，烘干后研磨成粉。称取0.5 g小麦样品，每批消解样品带入两个标准品小麦样同步消解，小麦粉成分标准物质为GBW10046。加入5 mL浓硝酸浸泡过夜，

石墨消解仪120℃消煮2小时，冷却1小时后加2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，125℃赶酸至5%以内的酸度。检测方法参照国家标准《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中规定的方法，按照使用ICPMS（NexIONTM300X）仪器测定条件上机分析检测待测液中砷的含量，以待测元素砷浓度0.00、1.00、2.00、5.00、10.0、15.0、20.0 μg/L的标准系列溶液为横坐标，信号强度为纵坐标，外标法定量绘制工作曲线。

#### （4）水稻总砷测定方法：

水稻籽粒在65℃下烘干，烘干后研磨成粉。称取水稻样品0.5 g于微波消解管中，每批消解样品带入两个标准品米粉样同步消解，大米粉成分标准物质为GBW(E)100359。加入8 ml浓硝酸盖上压力塞室温预消解一个晚上或100℃~120℃加热预消解30min。预消解完成后，加外盖旋紧放入微波消解仪，按以下程序进行消解：

- 1) 120℃：升温10 min，保持10 min。
- 2) 150℃：升温5 min，保持10 min。
- 3) 180℃：升温5 min，保持30 min。

按照上述程序消解完成，待消解管冷却后取出，缓慢开盖排气后取下盖子和压力塞，放配套赶酸器120℃赶酸至管内的溶液不大于2 ml（不能煮干）时取出冷却，转移到50 ml容量瓶中，用超纯水定容至50 ml，摇匀后过滤到白色塑料瓶中待测。检测方法参照国家标准《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中规定的方法，按照使用ICPMS（NexIONTM300X）仪器测定条件上机分析检测待测液中砷的含量，以待测元素砷浓度0.00、1.00、2.00、5.00、10.0、15.0、20.0 μg/L的标准系列溶液为横坐标，信号强度为纵坐标，外标法定量绘制工作曲线。

## 2. 不同提取剂提取程序

本实验过程中的提取剂浓度、提取固液比、振荡速度和提取时间根据相关标准和文献中的提取方法确定。

**（1）DTPA提取剂：**准确称取1.11 g 氯化钙（CaCl<sub>2</sub>）、14.92 g（1.35 mL）三乙醇胺（TEA）、1.967 g 二乙烯三胺五乙酸（DTPA），加入800 mL超纯水，用盐酸/氢氧化钠调整pH值为(7.3±0.2)，转移至1000 mL容量瓶中定容。

称取4.0 g(精确至0.01 g)土壤样品，加入20 mL DTPA提取剂，室温下180 r/min振荡2 h并离心，上清液过0.45 μm滤膜。

**(2) 0.11 mol/L 乙酸提取剂:** 取25 mL优级纯乙酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 缓慢倒入到100 mL 超纯水中, 转移至1000 mL容量瓶中定容。再取250 mL稀释液转移至1000 mL容量瓶中定容, 即为乙酸提取剂。

称取1.0 g(精确至0.01 g)土壤样品, 加入40 mL 乙酸提取剂, 室温下180 r/min振荡16 h并离心, 上清液过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜。

**(3) 0.43 mol/L  $\text{HNO}_3$ 提取剂:** 取30 mL 优级纯硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 缓慢倒入到100 mL 超纯水中, 转移至1000 mL容量瓶中定容。

称取2.0 g(精确至0.01 g)土壤样品, 加入20 mL 稀硝酸提取剂, 室温下180 r/min振荡4 h并离心, 上清液过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜。

**(4) 0.01 mol/L  $\text{CaCl}_2$ 提取剂:** 称取 1.11 g 氯化钙 ( $\text{CaCl}_2$ ), 加入800 mL超纯水搅拌至溶解, 转移至1000 mL容量瓶中定容。

称取2.0 g(精确至0.01 g)土壤样品, 加入20 mL  $\text{CaCl}_2$ 提取剂, 室温下180 r/min振荡2 h并离心, 上清液过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜。

**(5) 0.5 mol/L  $\text{NaHCO}_3$ 提取剂:** 称取42 g碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ ), 加入800 mL超纯水搅拌至溶解, 转移至1000 mL容量瓶中定容。

称取1.0 g(精确至0.01 g)土壤样品, 加入30 mL  $\text{NaHCO}_3$ 提取剂, 室温下180 r/min振荡16 h并离心, 上清液过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜。

**(6) 0.05 mol/L  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 提取剂:** 准确称取5.7515 g磷酸二氢铵 ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), 加入800 mL超纯水搅拌至溶解, 转移至1000 mL容量瓶中定容。

称取1.0 g(精确至0.01 g)土壤样品, 加入25 mL  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 提取剂, 室温下180 r/min振荡16 h并离心, 上清液过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜。

### 3. 提取剂筛选实验一

基于上述文献调研, 本标准编制组确定了6种土壤有效态砷提取剂, 并选取了蔬菜-土壤 (N=10)、小麦-土壤 (N=19)、水稻-土壤 (N=16) 样品进行实验, 初步筛选提取效果较好的提取剂进行后续实验。本标准规定土壤有效态砷为土壤中的植物可吸收态砷, 因此, 将提取剂提取的砷含量与农作物中的总砷含量作相关性分析, 相关系数越高, 提取剂效果越好。本次实验结果如表1所示:

表 1 不同提取剂提取的土壤有效态砷与农作物砷含量 Spearman 相关性分析结果

	DTPA	CaCl <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	乙酸	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	稀硝酸
蔬菜 (N=10)	0.697*	0.648*	<b>0.782**</b>	0.552	<b>0.770**</b>	-0.006
小麦 (N=19)	0.774**	0.801**	<b>0.916**</b>	0.881**	<b>0.835**</b>	<b>0.802**</b>
水稻 (N=16)	0.153	0.279	<b>0.779**</b>	0.674**	<b>0.541*</b>	<b>0.832**</b>

\*. 在 0.05 水平显著相关    \*\*. 在 0.01 水平显著相关

根据初步实验结果可以发现，DTPA、CaCl<sub>2</sub>、NaHCO<sub>3</sub>和NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>提取的蔬菜土有效态砷与蔬菜砷含量相关性较好，稀硝酸相关性最差；六种提取剂提取的小麦土有效态砷与小麦砷含量的相关性都在0.7以上，且在0.01水平上显著相关；NaHCO<sub>3</sub>、乙酸、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和稀硝酸提取的水稻土有效态砷与水稻砷含量相关性较好，其中稀硝酸相关性最高。

NaHCO<sub>3</sub>溶液最初是用于提取土壤中的不同形态的磷，由于磷酸根与砷酸根的相似性，有研究用NaHCO<sub>3</sub>来提取土壤中的吸附态砷（弱吸附态砷+强吸附态砷）。由于磷酸根半径较砷酸根半径小，具有更强的电荷密度，因此磷酸根易将土壤颗粒表面的砷进行替换，因此研究发现低浓度的磷酸盐溶液对于吸附态砷的提取效果更好。

旱地土壤（蔬菜土和小麦土）中NaHCO<sub>3</sub>和NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>提取的土壤有效态砷含量与相应农作物的砷含量显著相关，相关性在0.77-0.92；水稻土中NaHCO<sub>3</sub>和稀硝酸提取的土壤有效态砷含量与水稻砷含量显著相关，NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>的相关性较以上两种较差，但在0.05水平上显著相关。本次实验结果显示，不同的农作物-土壤样品相关性最好的提取剂不同，为了选择适用范围最广的提取剂，**综上分析，选择在三种土壤中相关性都较好的NaHCO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>以及在水稻土中相关性最好的稀硝酸可以作为后续提取剂筛选的主要目标。**

#### 4. 提取剂筛选实验二

根据实验一的结果，NaHCO<sub>3</sub>和NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>提取的土壤有效态砷含量与相应农作物的砷含量相关较为接近，其中NaHCO<sub>3</sub>提取剂的pH=8.6，NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>提取剂的pH=4.5，考虑到提取剂pH对有效态砷提取的影响，本标准编制组增加了一种碱性磷酸盐(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>（pH=8.2）以观察不同pH的磷酸盐提取剂对土壤有效态砷提取的影响。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>提取剂的配制及提取程序如下：

**0.05 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>提取剂:** 准确称取6.6028 g磷酸二氢铵 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), 加入800 mL超纯水搅拌至溶解, 转移至1000 mL容量瓶中定容。

称取1.0 g(精确至0.01 g)土壤样品, 加入25 mL (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>提取剂, 室温下180 r/min振荡16 h并离心, 上清液过0.45 μm滤膜。

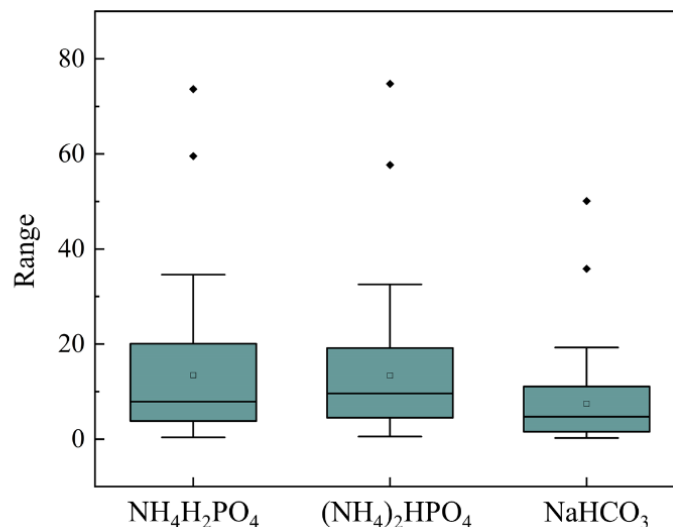
本实验选取蔬菜-土壤 (N=28)、小麦-土壤 (N=28)、水稻-土壤 (N=35) 样品进行实验, 其中蔬菜土壤 pH 在 4.3-7.7 之间, 小麦土壤 pH 在 7.0-8.3 之间, 水稻土壤 pH 在 4.2-6.2 之间。本次实验提取剂提取的土壤有效态砷与农作物砷含量 Spearman 相关性分析结果如表 2 所示:

**表 2** 4 种提取剂提取土壤有效态砷与农作物砷含量 Spearman 相关性分析结果

	NaHCO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	稀硝酸
蔬菜 (N=28)	0.675**	<b>0.731**</b>	<b>0.788**</b>	
小麦 (N=28)	0.822**	<b>0.753**</b>	<b>0.670**</b>	
水稻 (N=35)	0.575**	0.497**	0.450**	<b>0.592**</b>

\*. 在 0.05 水平显著相关    \*\*. 在 0.01 水平显著相关

本次实验结果发现, 上述四种提取剂提取的土壤有效态砷与农作物中的砷含量都具有显著的相关关系, 其中NaHCO<sub>3</sub>在三种土壤中的相关系数都在0.5以上, 在小麦中的相关系数达到0.8; 两种磷酸盐在蔬菜土中的相关系数都达到0.7以上, 在小麦土中磷酸二氢铵相关系数在0.7以上, 磷酸氢二铵相关系数接近0.7, 且两种提取剂的相关系数接近; 水稻土提取剂相关系数最大的提取剂是稀硝酸, 因此选择稀硝酸作为水田土壤的提取剂。



**图2** NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>和NaHCO<sub>3</sub>提取剂提取的旱地土壤有效态砷提取浓度范围

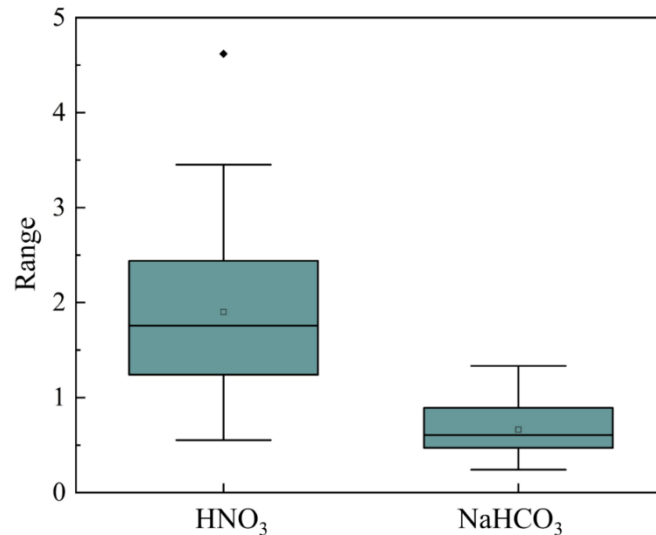


图3 HNO<sub>3</sub>和NaHCO<sub>3</sub>提取剂提取的水田土壤有效态磷提取浓度范围

根据土壤有效态磷测定结果分析发现，尽管NaHCO<sub>3</sub>提取剂提取的土壤有效态磷含量与农作物可食部位磷含量有较高的相关性，但其提取的土壤有效态磷含量较低，是其他三种提取剂提取的土壤有效态磷含量的0.1-0.7倍（如图2和图3所示），所以，对磷含量较低的土壤不适宜用NaHCO<sub>3</sub>提取剂提取，并且NaHCO<sub>3</sub>提取剂在三种土壤样品中的相关性表现差别较大，因此本标准不考虑应用NaHCO<sub>3</sub>提取剂提取土壤有效态磷。两种磷酸盐的提取结果显示，其提取的磷含量基本相同，且相关系数接近，因此选择两种磷酸盐提取剂在旱地土壤中进一步筛选。

### 5. 提取剂筛选实验三

本次实验的主要目的是评估 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 提取剂对旱地土壤（蔬菜土+小麦土）有效态磷提取的效果。本次实验选取蔬菜-土壤（N=50）、小麦-土壤（N=55）样品进行实验，实验结果如表 3：

表 3 磷酸盐提取土壤有效态磷与农作物磷含量 Spearman 相关性分析结果

	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
蔬菜 (N=50)	0.731**	0.696
小麦 (N=45)	0.685**	0.658**

\*. 在 0.05 水平显著相关      \*\*. 在 0.01 水平显著相关

根据表3的实验结果，NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>提取剂提取的土壤有效态磷与对应农作物磷含量显著相关，且相关系数接近。通过分析NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>提取剂提取的土



壤有效态砷含量发现，两种磷酸盐提取的砷含量基本相同，提取量显著相关，相关系数达0.97，如图4所示。

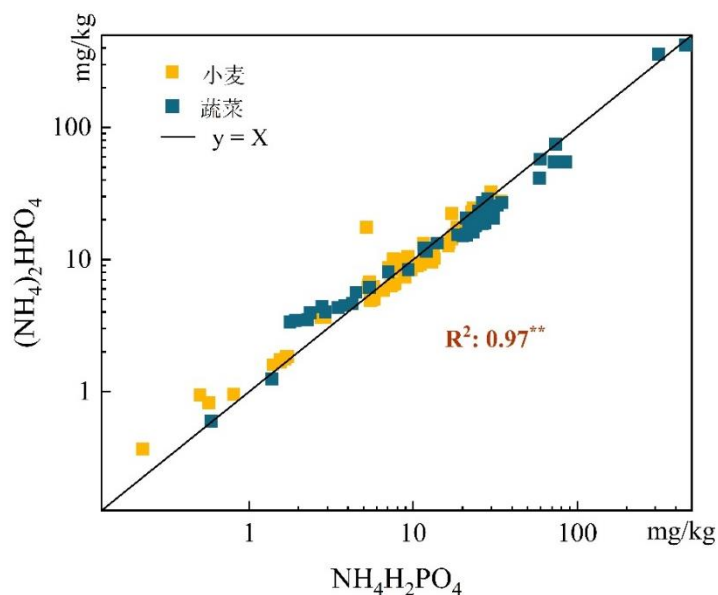


图4  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 提取剂提取的小麦和蔬菜土壤有效态砷含量

基于上述实验结果，本标准编制组选定应用更为广泛的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 提取剂作为旱地土壤有效态砷的提取剂。

## 6. 最优提取剂验证实验

根据上述提取剂筛选实验，本标准编制组最终确定  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  提取剂作为旱地土壤有效态砷的提取剂，稀硝酸提取剂作为水田土壤的提取剂。为验证选定提取剂的适用性，本标准编制组增加了蔬菜-土壤、小麦-土壤、水稻-土壤大田样品采集数量，同时通过文献调研，收集与本实验相关的文献数据（农作物砷含量，对应提取剂提取的土壤有效态砷含量），其中蔬菜-土壤数据 50 对，小麦-土壤数据 68 对，水稻-土壤数据 57 对。数据分析结果如表 4。

表 4 最优提取剂提取土壤有效态砷与农作物砷含量 Spearman 相关性分析结果

	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{HNO}_3$
蔬菜 (N=100)	0.813**	
小麦 (N=192)	0.850**	
水稻 (N=66)		0.805**

\*. 在 0.05 水平显著相关      \*\*. 在 0.01 水平显著相关

根据数据分析可以发现， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 提取剂提取的旱地土壤有效态砷含量与对应农作物砷含量显著相关，相关系数在0.8以上；同样，稀硝酸提取的水田土壤有效态砷含量与对应农作物砷含量显著相关，相关系数为0.805。

综上所述，本标准编制组推荐适用0.5 mol/L  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 提取剂和0.43 mol/L  $\text{HNO}_3$ 提取剂作为旱地土壤和水田土壤的有效态砷提取剂。土壤有效态砷提取方法为：

**旱地土壤——磷酸二氢铵提取法：**称取待测土壤（过2 mm筛孔的风干土壤）1.00 g 置于50 mL 离心管中，加入0.05 mol/L的磷酸二氢铵提取剂25.00 mL，在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下，振荡16 h[振荡频率（ $180 \pm 20$ ）r/min]。4500×g离心5 min，立即用0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤。空白实验除不加试样外，其他步骤与上述操作一致。

**水田土壤——稀硝酸提取法：**称取待测土壤（过2 mm筛孔的风干土壤）2.00 g 置于50 mL 离心管中，加入0.43 mol/L的稀硝酸提取剂20.00 mL，在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下，振荡4 h[振荡频率（ $180 \pm 20$ ）r/min]。4500×g离心5 min，立即用0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤。空白实验除不加试样外，其他步骤与上述操作一致。

## 7. 方法精密度分析

将采用本方法得到所有蔬菜土壤（N=50）、小麦土壤（N=72）、水稻土壤（N=66）的提取的有效态砷数据，每个样品三个平行，根据对不确定度来源的分析，进行统计分析，RSD的分布见下图：

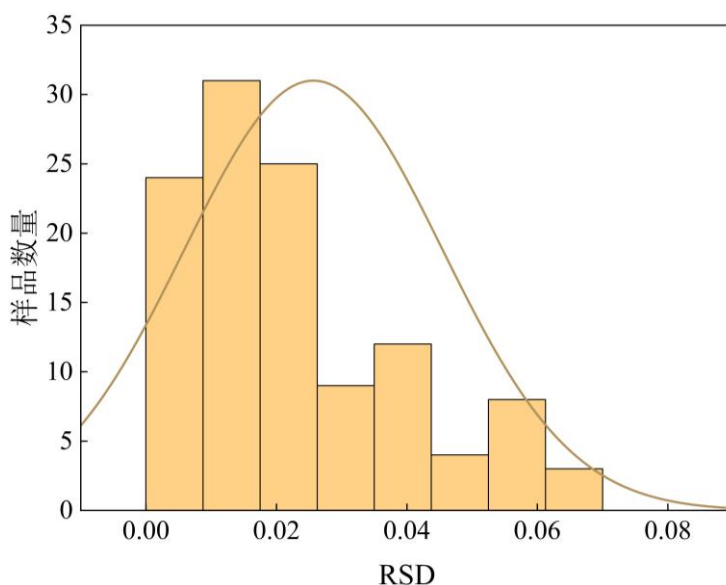


图5  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 提取剂提取的小麦和蔬菜土壤有效态砷数据RSD分布图（中国科学院生态环境研究中心数据）

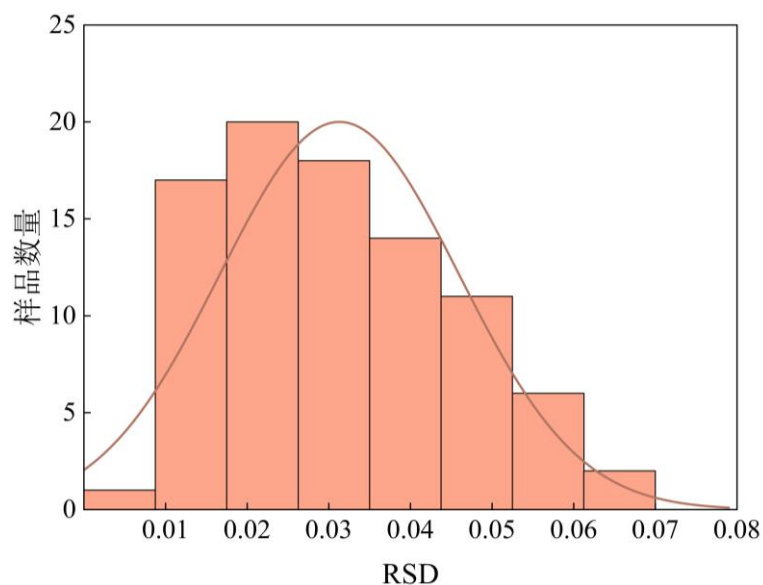


图6 HNO<sub>3</sub>提取剂提取的水稻土壤有效态砷数据RSD分布图（广东省科学院生态环境与土壤研究所数据）

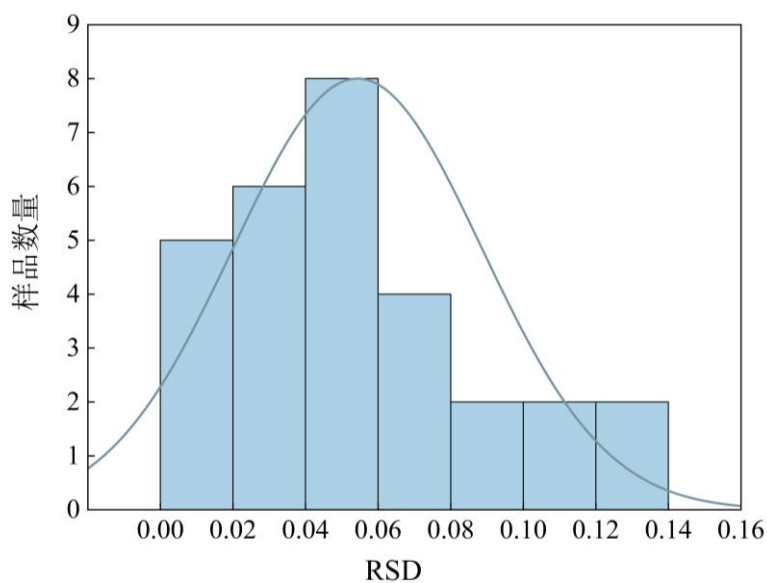


图7 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>提取剂提取的小麦和蔬菜土壤有效态砷数据RSD分布图（中华全国供销合作总社天津再生资源研究所、河北农业大学数据）

基于上述数据分析，土壤有效态砷的提取与测试其相对误差的绝对值不得超过8%。

### （五） 技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

本文件的制定与发布实施对相关行业企业、检测机构的质量检测和政府监管提供了必要的检测技术方法和标准。通过该标准的实施，规范了土壤中有有效态砷的测定方法，对于科学评判土壤中砷风险水平提供了技术支撑，促进行业提质增效，规范行业发展。

## 四、国际、国外同类标准技术内容的对比情况

中国土壤砷背景值的算数平均值为 $(11.2 \pm 7.86)$  mg/kg，由于自然地质原因和工农业人类活动，农田土壤受到越来越严重的砷污染。目前，中国对不同土地利用类型的土壤总砷含量制定了相关的限量标准，如GB 151618-2018土壤环境质量标准，HJ/T 332-2006食用农产品产地环境质量评价标准，GB/T 22105.2-2008土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法，HJ 680-2013土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法，GB/T 17135-1997土壤质量 总砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法，GB/T 17134-1997土壤质量 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法。以上标准均以总砷含量来对土壤砷污染进行监督及管控，从而存在土壤砷不超标但农产品砷超标或土壤砷超标但农产品砷不超标的矛盾，无法真实反映土壤砷污染的健康风险，导致标准的适宜性和实用性问题存在争议。有效态砷浓度能充分考虑土壤的异质性，真实反映土壤的健康风险，因此，建立农产品产地有效态砷的测定方法，并以有效态砷含量来评估土壤中砷的健康风险和土壤环境质量，是一个亟待解决的重大环境问题。

## 五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

本文件在制定过程中没有查询到相应的国际国外标准，因此没有采标。

## 六、与有关法律、法规的关系

本文件的编制符合现行法律、法规要求。

## 七、重大意见分歧的处理依据和结果

无。

## 八、涉及专利的有关说明

本文件不涉及专利。

## 九、贯彻标准的要求以及措施建议

建议严格按照本文件提出的实验方法对土壤中有效态砷含量进行检测，并对实验人员进行理论学习和操作培训，保证检测方法操作的准确性。

## 十、其他应当说明的事项

无。