

## 喷施硫酸锰和硫酸锌对小麦籽粒镉锰锌生物可给性的影响

陶雪莹, 徐应明, 王林, 黄青青, 闫秀秀, 刘畅

### 引用本文:

陶雪莹, 徐应明, 王林, 等. 喷施硫酸锰和硫酸锌对小麦籽粒镉锰锌生物可给性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2181-2189.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0821>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 喷施不同形态锰肥对叶用油菜镉累积及亚细胞分布的影响

闫秀秀, 徐应明, 王林, 陶雪莹, 孙约兵, 梁学峰

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1872-1881 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0577>

### 叶面喷施锌离子对水稻各器官镉积累特性的影响

韩潇潇, 任兴华, 王培培, 黄永春, 张长波, 刘仲齐

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1809-1817 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1528>

### 叶面喷施S-烯丙基-L-半胱氨酸对晚稻籽粒中铅含量的影响

程六龙, 黄永春, 周桂华, 刘仲齐, 张长波, 王常荣, 王晓丽

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2134-2142 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0900>

### 黄土高原潜在缺锌区施用纳米氧化锌(ZnO NPs)对冬小麦生长及籽粒品质的影响

孙宏达, 钟民正, 张腾, 翟丙年, 王朝辉, 毛晖

农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2041-2048 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1499>

### 黑麦草根分泌物氨基酸组分对PAHs胁迫的响应

胡芳雨, 孟凡波, 张闻, 高永超, 郑立稳

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 1937-1945 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0414>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

陶雪莹, 徐应明, 王林, 等. 喷施硫酸锰和硫酸锌对小麦籽粒镉锰锌生物可给性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2181–2189.

TAO Xue-ying, XU Ying-ming, WANG Lin, et al. Effects of foliar application of manganese sulfate and zinc sulfate on bioaccessibility of cadmium, manganese, and zinc in wheat grains[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10): 2181–2189.



开放科学 OSID

## 喷施硫酸锰和硫酸锌对小麦籽粒镉锰锌生物可给性的影响

陶雪莹<sup>1,2</sup>, 徐应明<sup>1,2</sup>, 王林<sup>1,2\*</sup>, 黄青青<sup>1,2</sup>, 闫秀秀<sup>1,2</sup>, 刘畅<sup>1,2</sup>

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 农业农村部产地环境污染防控重点实验室, 天津 300191)

**摘要:**为探明喷施叶面肥对小麦镉(Cd)污染健康风险的影响,通过大田试验,采用体外模拟消化方法,研究喷施不同浓度 $MnSO_4$ 和 $ZnSO_4$ 对小麦籽粒中Cd、锰(Mn)和锌(Zn)的含量及生物可给性的影响,计算人体对小麦Cd、Mn和Zn的摄入量,评价喷施Mn肥和Zn肥对降低人体Cd摄入、提高Mn和Zn吸收的作用。结果表明:喷施 $MnSO_4$ 和 $ZnSO_4$ 可显著降低小麦籽粒的Cd含量,最大降低率可达47.45%;喷施 $MnSO_4$ 显著提高小麦Mn含量;喷施中高浓度的 $ZnSO_4$ 显著提高小麦Zn含量。小麦Cd、Mn和Zn在胃阶段的生物可给性明显高于小肠阶段;高浓度 $ZnSO_4$ 处理显著降低小麦Cd在胃阶段的生物可给性,提高Zn在胃阶段的生物可给性;高浓度 $MnSO_4$ 处理使小肠阶段小麦Mn和Zn的生物可给性显著升高。食用Cd污染的小麦有Cd摄入量过高的健康风险,而 $ZnSO_4$ 、高浓度 $MnSO_4$ 以及中高浓度锰锌肥复配处理可显著降低人体食用小麦摄入Cd的量,最大降低率达42.86%;喷施 $MnSO_4$ 显著提高小麦Mn的膳食摄入量;食用喷施 $MnSO_4$ 和 $ZnSO_4$ 处理的小麦可满足膳食Zn摄入的需要,其中喷施高浓度 $MnSO_4$ 处理效果更好。研究表明,喷施高浓度 $MnSO_4$ 可显著降低小麦Cd含量和人体Cd摄入量,显著提高小麦Mn含量以及Mn和Zn的生物可给性,从而显著提高人体Mn和Zn的摄入量。

**关键词:**小麦; 锌肥; 锰肥; 镉; 生物可给性; 喷施

中图分类号: S512.1; X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)10-2181-09 doi:10.11654/jaes.2020-0821

### Effects of foliar application of manganese sulfate and zinc sulfate on bioaccessibility of cadmium, manganese, and zinc in wheat grains

TAO Xue-ying<sup>1,2</sup>, XU Ying-ming<sup>1,2</sup>, WANG Lin<sup>1,2\*</sup>, HUANG Qing-qing<sup>1,2</sup>, YAN Xiu-xiu<sup>1,2</sup>, LIU Chang<sup>1,2</sup>

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

**Abstract:** A field trial was conducted to study the effects of foliar fertilization on health risks associated with the consumption of cadmium (Cd)-contaminated wheat grains.  $MnSO_4$  and  $ZnSO_4$  at different concentrations were applied as foliar fertilizers. The bioaccessibilities of Cd, manganese (Mn), and zinc (Zn) were assessed using the *in vitro* digestion method, and the bioaccessible established daily intake (BEDI) values of Cd, Mn, and Zn were calculated. The effects of the foliar application of Mn and Zn on the concentrations, bioaccessibilities, and bioaccessible established daily intake (BEDIs) of Cd, Mn, and Zn in wheat grains were evaluated. The results showed that the foliar application of  $MnSO_4$  and  $ZnSO_4$  significantly reduced the Cd content in wheat grains, with a maximal reduction of

收稿日期: 2020-07-17 录用日期: 2020-09-03

作者简介: 陶雪莹(1995—),女,天津人,硕士研究生,从事农田重金属污染修复研究。E-mail: taosueying1029@163.com

\*通信作者: 王林 E-mail: wanglin2017@caas.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800203);天津市自然科学基金重点项目(18JZDJJC34000);国家现代农业产业技术体系项目(CARS-03-25);国家自然科学基金项目(41571322)

**Project supported:** National Key R&D Program of China (2018YFD0800203); The Key Program of the Natural Science Foundation of Tianjin (18JZDJJC34000); The Modern Agricultural Industry Technology System (CARS-03-25); The National Natural Science Foundation of China (41571322)

47.45% compared to that in the control. The foliar application of  $\text{MnSO}_4$  significantly increased the Mn content in wheat grains. Foliar treatment with medium and high concentrations of  $\text{ZnSO}_4$  significantly increased the Zn content in wheat grains. The bioaccessibilities of Cd, Mn, and Zn in wheat were higher in the gastric phase than in the small intestinal phase. The foliar application of  $\text{ZnSO}_4$  at high concentrations significantly reduced Cd bioaccessibility and increased Zn bioaccessibility in wheat in the gastric phase. The foliar application of  $\text{MnSO}_4$  at high concentrations increased the bioaccessibilities of Mn and Zn in wheat grains in the small intestinal phase. The consumption of Cd-contaminated wheat could lead to a high Cd intake. The foliar application of  $\text{ZnSO}_4$ , high concentrations of  $\text{MnSO}_4$ , and medium and high concentrations of  $\text{MnSO}_4$  plus  $\text{ZnSO}_4$  significantly reduced the BEDI of Cd from wheat grains, with a maximal reduction of 42.86% compared to that in the control. Foliar treatments with  $\text{MnSO}_4$  significantly increased the BEDI of Mn from wheat grains. The BEDIs of Zn from wheat grains treated with  $\text{MnSO}_4$  and  $\text{ZnSO}_4$  were higher than the recommended nutrient intake and met the human needs for Zn from wheat. The BEDI of Zn was highest from wheat that was treated with high concentrations of  $\text{MnSO}_4$ . In conclusion, the foliar application of  $\text{MnSO}_4$  at high concentrations can significantly reduce the BEDI and Cd content and markedly increase the Mn content and the bioaccessibilities and BEDIs of Mn and Zn in wheat. Therefore, this treatment is considered most suitable for reducing Cd intake and increasing Mn and Zn intake from wheat.

**Keywords:** wheat; zinc fertilization; manganese fertilization; cadmium; bioaccessibility; foliar application

小麦是我国乃至全球的主要粮食作物之一,全球一半以上人口以小麦为主食,其年产量超过6.5亿<sup>[1]</sup>。近年来,小麦的镉(Cd)污染问题引起广泛关注。Liu等<sup>[2]</sup>在甘肃白银大东沟流域的采样调查表明,春小麦籽粒Cd含量均值为 $1.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,超过我国食品安全标准限值的17.8倍。而在河南新乡市Cd污染农田中,小麦籽粒Cd含量超标1.7~12.8倍<sup>[3]</sup>。局部地区严重的小麦Cd污染问题亟待解决。有研究表明,喷施锰(Mn)和锌(Zn)等微量元素肥料,通过元素间的拮抗作用可以显著降低小麦籽粒Cd含量,同时提高小麦微量养分含量,改善其营养品质,对于治理小麦Cd污染具有重要的应用价值<sup>[4-5]</sup>。

小麦Cd污染对人体健康的影响不仅取决于籽粒Cd含量,还与Cd的生物可给性密切相关。生物可给性是指在胃肠环境中食品中的污染物消化溶出的比例,它能准确地表征污染物被人体消化吸收的潜力<sup>[6]</sup>。近年来,人们采用多种体外模拟消化方法分析了小麦、稻米以及蔬菜等农作物中Cd的生物可给性,并评估了食用这些农产品对人体的健康风险<sup>[7-10]</sup>。少数学者还采用该类方法研究了喷施微素肥料对作物营养元素和污染物生物可给性的影响。例如,Wei等<sup>[11]</sup>通过大田试验研究了喷施不同形态Zn肥对水稻籽粒Zn生物可给性的影响,发现喷施 $\text{ZnSO}_4$ 和氨基酸结合态Zn可显著提高水稻籽粒Zn生物可给性。王林等<sup>[12]</sup>通过水培试验研究了喷施不同形态Zn肥对叶用油菜(*Brassica chinensis*)Cd生物可给性的影响,发现喷施 $\text{ZnSO}_4$ 可以显著降低油菜Cd在胃和小肠阶段的生物可给性,最大降幅分别为35.81%和59.24%。然而,有关喷施微素肥料对小麦籽粒Cd生物可给性

的研究尚未见报道。鉴于此,本文通过大田试验,采用体外模拟消化方法,研究喷施Zn肥和Mn肥对小麦籽粒Cd、Mn和Zn含量及其生物可给性的影响,定量评价喷施Zn肥和Mn肥对人体因食用小麦而摄入Cd、Mn和Zn健康风险的影响,以期为我国小麦Cd污染的治理提供新的思路。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验地点与材料

试验地点位于河南省新乡市某Cd污染农田。当地从20世纪80年代开始生产镍镉电池,工厂排放的含Cd废水导致河水污染,农户使用污染河水灌溉导致土壤Cd污染。土壤类型为石灰性潮土,基本理化性质如下:pH 7.89,有机质含量为 $21.05 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,碱解氮、速效磷、速效钾含量分别为158.01、44.25、289.32  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,总Cd、Mn和Zn含量分别为3.52、346.90  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和54.58  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,有效态Cd、Mn和Zn含量(DTPA法浸提)分别为1.22、17.80  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和5.50  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

供试冬小麦品种为金穗116,播种量为 $150 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。喷施的化学试剂包括 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,皆为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 试验设计与方法

试验采用随机区组设计,设置10个处理,分别为:对照(CK,喷施自来水);3个Mn肥单一处理,喷施 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,剂量分别为4、8、12  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,分别记作Mn1、Mn2、Mn3;3个Zn肥单一处理,喷施 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,剂量分别为4、8、12  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,分别记作Zn1、Zn2、Zn3;3个Mn肥和Zn肥复配处理,喷施 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,剂量分别为:(2+2)、(4+4)、(6+

6) mmol·L<sup>-1</sup>, 分别记作 Mn-Zn-1、Mn-Zn-2、Mn-Zn-3。每个处理设置3个重复, 共计30个小区, 每个小区面积为32 m<sup>2</sup>(4 m×8 m), 按照随机区组排列, 小区之间通过覆盖塑料布的田埂和0.5 m宽的保护行区隔。

小麦于2018年9月下旬播种, 在小麦的拔节期(2019年4月上旬)、抽穗期(2019年4月下旬)以及灌浆期(2019年5月上旬)喷施3次肥料, 每个小区每次喷施体积为2 L。在2019年5月底收获小麦, 每个小区按照五点法采集50个麦穗样品。其田间管理与当地小麦管理措施一致, 在小麦播种前按照N 150 kg·hm<sup>-2</sup>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 100 kg·hm<sup>-2</sup>施用尿素和过磷酸钙作为基肥, 在小麦越冬前、返青、拔节以及灌浆期使用地下水灌溉。

### 1.3 样品处理与Cd、Mn和Zn含量分析

麦穗经人工脱壳得到麦粒, 用自来水和去离子水清洗, 然后在95℃下杀青30 min, 75℃下烘干至恒质量, 粉碎并过40目筛混匀备用。每份样品分为两部分, 一部分用于分析样品中Cd、Mn和Zn的生物可给性, 另一部分称取0.25 g加入8 mL优级纯浓HNO<sub>3</sub>, 在电热消解仪(DigiBlock ED54, 北京莱伯泰科)上消解<sup>[13]</sup>, 消解后样品溶液中的Cd、Mn和Zn含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, ICPQc, Thermo Fisher Scientific, Germany)测定, 采用国家粮食局科学研究院提供的小麦粉标准物质(GBW08503c)作为金属元素含量分析的质量控制样品, 各元素的回收率均在95%~105%范围内。

### 1.4 体外模拟消化试验

采用体外模拟消化试验测定小麦籽粒中Cd、Mn和Zn的生物可给性, 所用试验方法主要参考Ruby等<sup>[14]</sup>提出的PBET(Physiologically based extraction test)方法和Fu等<sup>[15]</sup>的研究方法。在模拟胃消化阶段, 称取1.50 g小麦粉, 加入30 mL模拟胃液, 振荡1 h后离心, 然后吸取5 mL溶液待测; 在模拟小肠消化阶段, 补充5 mL胃液, 保证固液比不变, 然后加入猪胆盐和胰酶, 振荡4 h后离心, 准确记录上清液体积。胃和小肠阶段消化滤液经稀释后采用ICP-MS测定溶液中的Cd、Mn和Zn含量。

### 1.5 数据统计与分析

参考王林等<sup>[2]</sup>的研究, 根据模拟消化试验中消化液体积、元素含量以及小麦粉的质量和元素含量计算小麦样品中Cd、Mn和Zn在胃阶段或小肠阶段的生物可给性(%)。

参考Wei等<sup>[11]</sup>的研究, 根据小麦中相关元素的

生物可给性、元素含量、人体每日摄入量以及居民平均体质量, 计算基于生物可给性的人体每日Cd、Mn和Zn摄入量(Bioaccessible established daily intake, BEDI, μg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>)。其中, 生物可给性采用小肠阶段数据; 人体每日小麦类食物摄入量取142.8 g·d<sup>-1</sup><sup>[16]</sup>; 我国居民平均体质量取61.8 kg<sup>[16]</sup>。

试验数据采用Excel 2016和SPSS 24软件进行统计分析。采用单因素方差分析以及新复极差法(Duncan法)分析不同处理下小麦Cd、Mn和Zn含量及生物可给性的差异显著性。

## 2 结果与分析

### 2.1 喷施MnSO<sub>4</sub>和ZnSO<sub>4</sub>对小麦籽粒Cd、Mn和Zn含量的影响

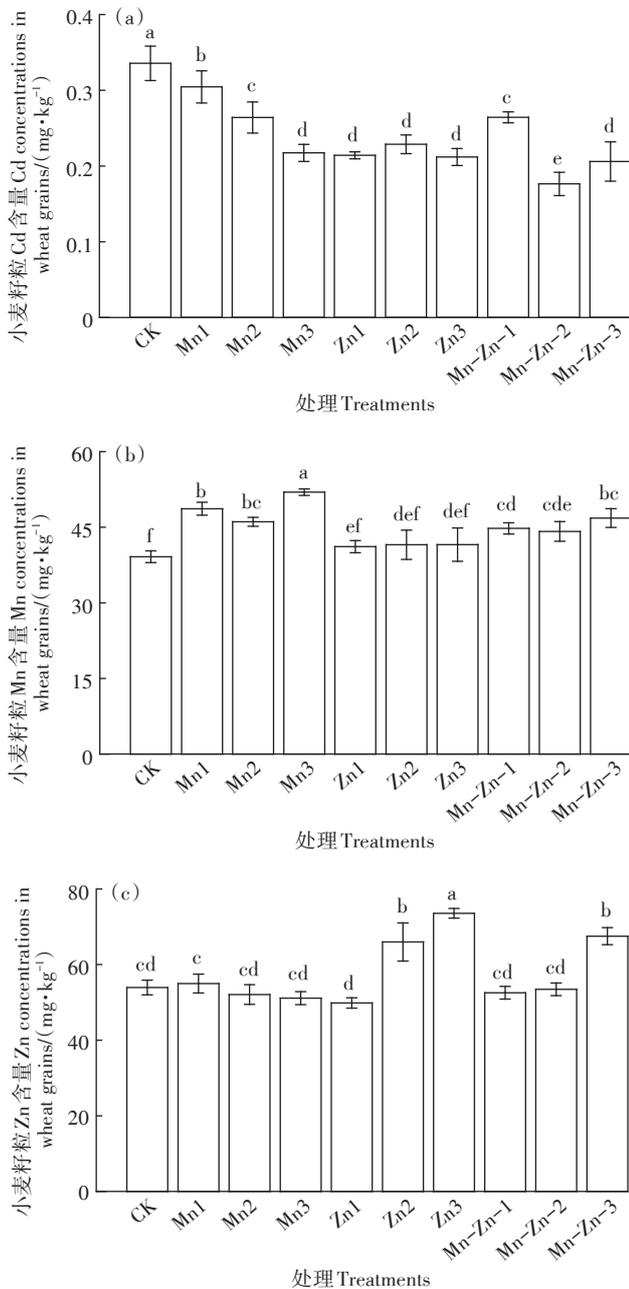
由图1(a)可知, 喷施不同浓度的Mn肥和Zn肥均可显著降低小麦籽粒中Cd的含量( $P<0.05$ )。在Mn肥和Zn肥单一处理下, 与对照相比小麦Cd含量的降幅范围分别为9.28%~35.25%和31.85%~36.85%; 其中, 喷施MnSO<sub>4</sub>处理下小麦中Cd的含量随Mn肥处理浓度升高而减小, 而喷施ZnSO<sub>4</sub>处理的降Cd效果受Zn肥处理浓度影响不大。在Mn和Zn肥复配处理下, 小麦Cd含量降幅范围为21.26%~47.45%, 其中Mn-Zn-2处理下小麦Cd含量降幅最大。总体来看, 单独喷施Zn肥和复配处理降低小麦Cd含量的效果优于单独喷施Mn肥处理。

由图1(b)可知, 喷施Mn肥可显著提高小麦籽粒Mn含量( $P<0.05$ )。单独喷施MnSO<sub>4</sub>提高小麦Mn含量的效果最为显著, 增幅范围为17.72%~32.75%, 其中高浓度MnSO<sub>4</sub>处理效果最好。Mn和Zn肥复配处理也能显著提高小麦Mn含量, 与对照相比增幅为12.84%~19.62%。而单独喷施ZnSO<sub>4</sub>对小麦Mn含量无显著影响。

由图1(c)可以看出, 喷施不同浓度的Mn肥和Zn肥对小麦籽粒Zn含量影响不同。单独喷施MnSO<sub>4</sub>对小麦Zn含量无显著影响。而Zn2、Zn3以及Mn-Zn-3处理下小麦Zn含量显著提高( $P<0.05$ ), 分别比对照处理增加了22.32%、36.39%以及25.18%; 其余Zn肥单一及复配处理下小麦籽粒Zn含量没有显著变化。

### 2.2 喷施MnSO<sub>4</sub>和ZnSO<sub>4</sub>对小麦籽粒Cd生物可给性的影响

图2显示了小麦籽粒Cd在胃和小肠阶段的生物可给性。小麦Cd在胃阶段生物可给性变化范围为58.15%~88.31%, 而在小肠阶段可给性变化范围为



不同小写字母表示不同处理间差异显著( $P < 0.05$ )。下同  
The different letters show significant differences among treatments at the 0.05 level. The same blow

图1 不同处理下小麦籽粒Cd、Mn和Zn含量

Figure 1 Cd, Mn and Zn concentrations in wheat grains under different treatments

47.97%~56.95%,前者明显高于后者。如图2(a)所示,在模拟胃消化阶段,单独喷施Mn肥和中低水平的Zn肥对小麦Cd的生物可给性没有显著影响;而喷施高水平Zn肥则显著降低其生物可给性,降幅为14.12%。Mn和Zn肥复配处理均使胃阶段Cd生物可给性上升,增幅为4.39%~16.04%,其中Mn-Zn-2处理

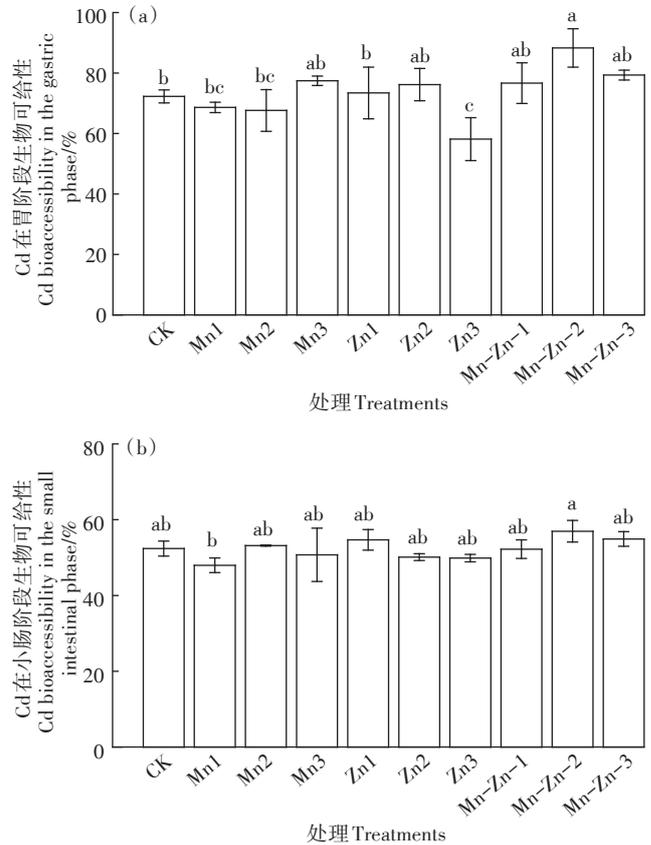


图2 不同处理下小麦籽粒Cd在胃和小肠阶段的生物可给性

Figure 2 Cd bioaccessibility in wheat grains in the gastric and small intestinal phases under different treatments

下生物可给性显著升高。在模拟小肠消化阶段[图2(b)],所有喷施处理对小麦Cd生物可给性均无显著影响。

### 2.3 喷施MnSO<sub>4</sub>和ZnSO<sub>4</sub>对小麦籽粒Mn生物可给性的影响

不同喷施处理下小麦籽粒Mn在胃和小肠阶段生物可给性的变化特征如图3所示。小麦Mn在胃阶段的生物可给性明显高于小肠阶段,前者变化范围为69.54%~96.62%,而后者变化范围为31.43%~42.10%。在模拟胃消化阶段[图3(a)],在Mn肥单一处理下,随着Mn处理浓度升高,Mn的生物可给性呈现逐步降低趋势;在Mn和Zn肥复配处理下,随着处理浓度升高,Mn的生物可给性却呈现逐步升高趋势;然而,总体上来看,喷施处理对小麦Mn在胃阶段的生物可给性没有显著影响。在模拟小肠消化阶段[图3(b)],喷施高浓度MnSO<sub>4</sub>可显著提高小麦Mn的生物可给性,增幅为5.64%;而高浓度Mn和Zn肥复配处理则显著降低Mn的生物可给性,降幅为5.03%。其余喷施处理对小肠阶段小麦Mn的可给性

都没有显著影响。

#### 2.4 喷施 $MnSO_4$ 和 $ZnSO_4$ 对小麦籽粒 Zn 生物可给性的影响

图4所示为小麦籽粒Zn在胃和小肠阶段的生物可给性。图4(a)显示,在模拟胃消化阶段,喷施高浓度  $ZnSO_4$  显著提高小麦Zn的生物可给性,与对照相比增幅为12.16%。喷施  $MnSO_4$  处理使小麦Zn的生物可给性呈现逐步降低趋势,但是变化并不显著。在Mn和Zn肥复配处理下,随着处理浓度升高,小麦Zn的生物可给性也不断增加,但是变化也不显著。在模拟小肠消化阶段[图4(b)],喷施高浓度  $MnSO_4$  显著提高小麦Zn的生物可给性,与对照相比增加了19.63%。中高水平的  $ZnSO_4$  处理以及Mn和Zn肥复配处理均显著降低了小麦Zn的生物可给性,降幅范围为6.94%~20.59%;其中Mn和Zn肥复配处理下随着处理浓度升高,小麦Zn的生物可给性逐步降低。

#### 2.5 小麦籽粒中Cd、Mn和Zn的健康风险评价

利用不同喷施处理下小麦Cd、Mn和Zn含量以及

生物可给性进行计算,获得了人体通过食用小麦而摄入Cd、Mn和Zn的量(BEDI),以此来评价喷施措施对人体食用小麦导致健康风险的影响。

Cd元素对人体有严重的毒害作用,联合国粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会建议Cd的每日允许暴露剂量为  $0.83 \mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ , 根据有关调查数据<sup>[18]</sup>,米面制品对我国膳食Cd摄入的贡献率为34%,假设全部为小麦制品,可以计算得到小麦膳食Cd摄入量的上限值,为  $0.28 \mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ 。据图5(a)所示,CK、Mn1、Mn2和Mn-Zn-1处理下小麦中Cd的BEDI值均高于推荐的上限值,其余喷施处理的BEDI值则低于上限值。喷施  $MnSO_4$  和  $ZnSO_4$  均可显著降低小麦Cd的BEDI值,随着处理浓度升高,BEDI值逐步降低,与对照相比降幅范围分别为16.92%~37.29%和33.39%~39.88%。Mn和Zn肥复配处理也可显著降低小麦Cd的BEDI值,最大降幅为42.86%。喷施处理显著降低小麦Cd的BEDI值的作用主要与小麦Cd含量显著降低有关。食用Cd污染的小麦人体

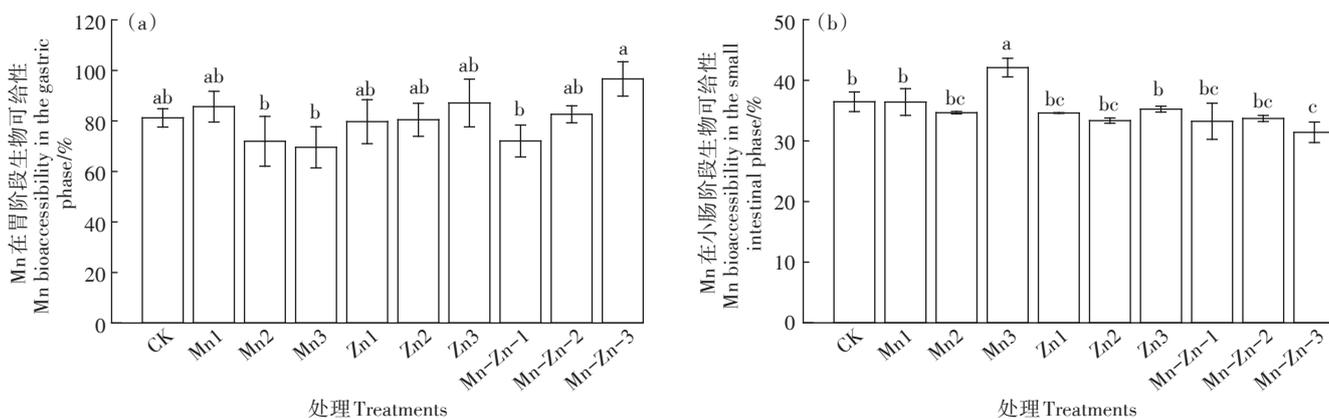


图3 不同处理下小麦籽粒Mn在胃和小肠阶段的生物可给性

Figure 3 Mn bioaccessibility in wheat grains in the gastric and small intestinal phases under different treatments

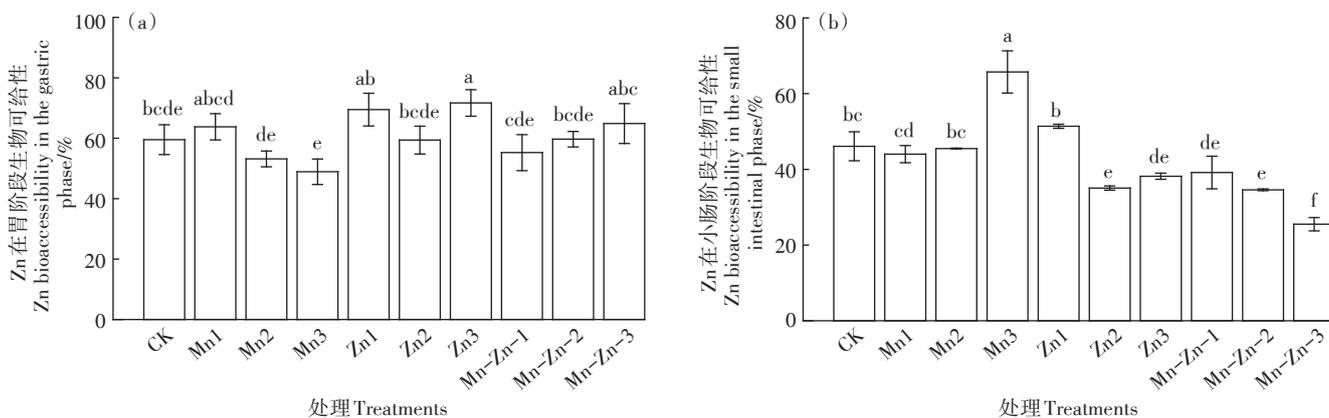


图4 不同处理下小麦籽粒Zn在胃和小肠阶段的生物可给性

Figure 4 Zn bioaccessibility in wheat grains in the gastric and small intestinal phases under different treatments

会产生 Cd 摄入过量的健康风险,而通过喷施  $ZnSO_4$ 、高浓度  $MnSO_4$  或中高浓度 Mn 和 Zn 肥可以有效降低这一健康风险。

Mn 元素是人体必需的微量元素之一,然而摄入量过多则会引起 Mn 中毒<sup>[19]</sup>。文献提出,中国 18 岁及以上居民 Mn 每日适宜摄入量为 4.5 mg,每日可耐受最高摄入量为 11 mg<sup>[20]</sup>,将这两个数据分别除以居民平均体质量 61.8 kg,可以得到膳食 Mn 摄入量的适宜值和上限值,分别为 72.82、177.99  $\mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ 。由图 5(b)可知,所有处理下小麦 Mn 的 BEDI 值均低于适宜值,可达到适宜值的 43.95%~69.42%。其中,单独喷施  $MnSO_4$  处理显著提高小麦 Mn 的 BEDI 值,增幅为 11.92%~53.30%;该组处理下 Mn 的 BEDI 值提高主要因为小麦 Mn 含量显著升高。其余处理下 Mn 的 BEDI 值与对照相比无显著差异。喷施  $MnSO_4$  可以有效提高小麦 Mn 的膳食摄入量,满足人体膳食 Mn 摄入的部分需要。

Zn 元素对人体健康具有双重影响,摄入不足和过量都有危害作用。文献提出,中国 18 岁及以上居民膳食 Zn 的每日推荐摄入量为 12.5 mg,每日可耐受最高摄入量为 40 mg<sup>[20]</sup>,根据居民平均体质量 61.8 kg 可以计算膳食 Zn 摄入量的推荐值和上限值;而据有关调查表明,食用小麦制品摄入 Zn 占膳食 Zn 总量的 18.2%<sup>[21]</sup>,根据该比例计算得出小麦膳食 Zn 摄入量的推荐值和上限值,分别为 36.81、117.80  $\mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ 。由图 5(c)可知,所有处理下小麦 Zn 的 BEDI 值均高于推荐值,低于上限值。其中,喷施高浓度  $MnSO_4$  处理下 Zn 的 BEDI 值显著高于对照处理,增幅为 35.17%;而 Mn 和 Zn 肥复配处理下 Zn 的 BEDI 值显著低于对照处理,且随处理浓度升高 Zn 的 BEDI 值逐步降低。对比小麦 Zn 含量和生物可给性变化可知,上述处理对小麦 Zn 的 BEDI 值的显著影响主要因为 Zn 生物可给性的显著变化。食用喷施  $MnSO_4$  和  $ZnSO_4$  处理下的小麦可满足膳食 Zn 摄入的需要,没有健康风险,其中喷施高浓度  $MnSO_4$  处理效果最优。

综合比较不同喷施处理下小麦 Cd、Mn 和 Zn 的 BEDI 值可知,喷施高浓度  $MnSO_4$  处理下 Mn 和 Zn 的摄入量最高,显著高于对照处理,而 Cd 的摄入量显著低于对照处理和上限值,因此该处理是降低人体 Cd 摄入而提高 Mn 和 Zn 吸收的最优处理。

### 3 讨论

Mn 和 Zn 是植物必需的微量元素,由于植物吸收转运  $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  会使用相同的载体蛋白,如 IRT、

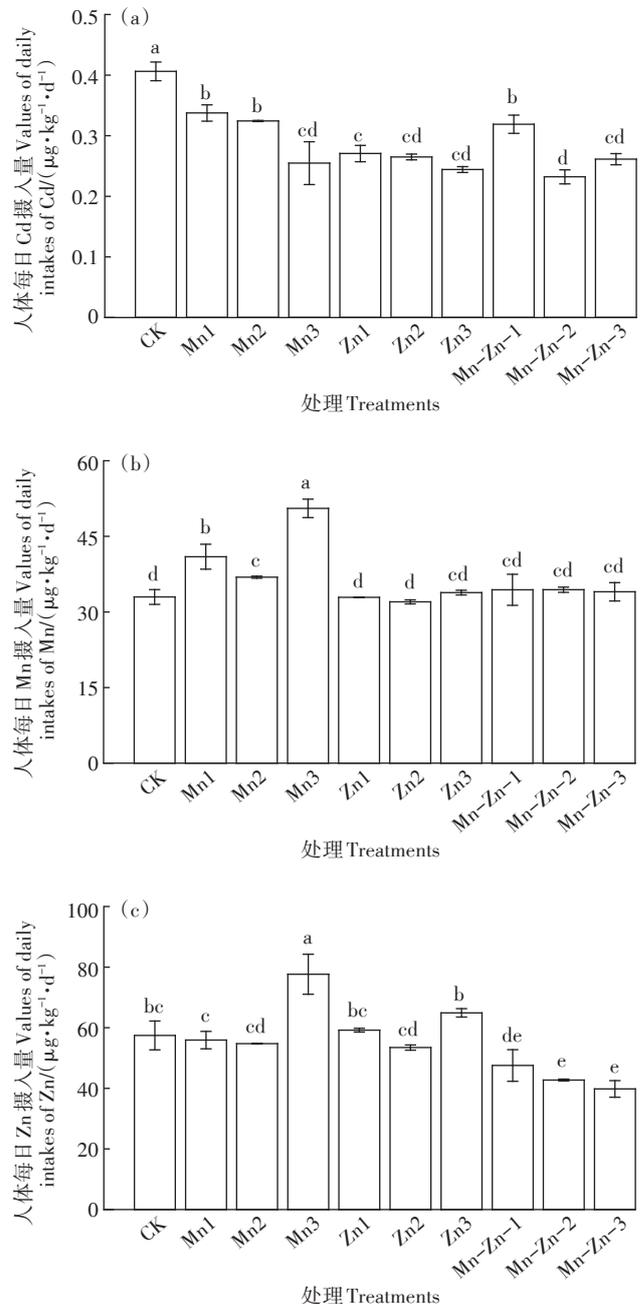


图 5 不同处理下人体每日通过食用小麦摄入 Cd、Mn 和 Zn 的量  
Figure 5 Values of daily intakes of Cd, Mn and Zn via consumption of wheat under different treatments

ZIP 和 NRAMP 等,因此在植物体内 Cd 与 Mn、Zn 的累积常表现为拮抗作用<sup>[22-23]</sup>。闫秀秀等<sup>[24]</sup>研究发现,喷施  $0.4 g \cdot L^{-1}$  Mn 的  $MnSO_4$  和  $0.2 g \cdot L^{-1}$  Mn 的  $Mn(CH_3COO)_2$  可以显著降低 Cd 低积累油菜地上部 Cd 含量,降幅分别为 29.2% 和 31.0%。索炎炎等<sup>[25]</sup>研究表明,在含有  $5 mg \cdot kg^{-1}$  Cd 的土壤中,叶面喷施  $ZnSO_4$  可使水稻糙米 Cd 含量降低 15.4%。王林等<sup>[12]</sup>研究发现,在正常 Zn

营养下,喷施  $3.52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$  可使叶用油菜地上部 Cd 含量降低 27.22%。本研究发现,喷施  $\text{MnSO}_4$  和  $\text{ZnSO}_4$  的单一和复配处理均可显著降低小麦籽粒 Cd 累积,与上述研究结果一致。其中,  $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4$  单一以及复配处理组小麦 Cd 含量平均降低率分别为 21.96%、34.96% 和 35.78%,由此可知  $\text{ZnSO}_4$  处理组和复配处理组的降 Cd 效果优于  $\text{MnSO}_4$  处理组。另外,单一和复配处理对小麦籽粒 Mn 和 Zn 含量也有不同影响。由于复配处理下 Mn 和 Zn 的添加浓度为单一处理的 1/2,因此单一处理提高小麦 Mn 或 Zn 含量的效果均明显优于复配处理。即使在相同 Mn 处理浓度下, Mn1 处理的小麦 Mn 含量也显著高于 Mn-Zn-2 处理;而 Mn-Zn-1 和 Mn-Zn-2 处理对小麦 Zn 含量无显著提高作用;但是在高浓度 Mn 和 Zn 肥复配处理下小麦 Mn 和 Zn 含量都显著提高,这个优势是单一喷施处理所不具有的。综合比较不同喷施处理对小麦 Cd 含量的降低以及对 Mn 和 Zn 含量的提升作用可知, Mn-Zn-3 处理效果最佳,该处理下小麦 Cd 含量降幅达 38.63%,而 Mn 和 Zn 含量都显著提高。

金属元素在作物籽粒中的生物可给性受多种因素影响,包括元素种类、浓度以及作物种类等。在本研究中,小麦籽粒 Cd 在胃和小肠阶段的生物可给性均值分别为 73.80% 和 52.30%, Mn 的可给性均值分别为 80.68% 和 35.12%, Zn 的可给性均值分别为 60.57% 和 42.52%。由此可知,3 种元素在胃和小肠阶段的生物可给性具有明显差异。在胃阶段, Mn 的可给性最高, Zn 最低;而在小肠阶段, Cd 的可给性最高, Mn 最低。对比其他采用 PBET 方法分析作物籽粒中金属元素生物可给性的研究发现,本研究中 Cd 的生物可给性范围与 Zhuang 等<sup>[26]</sup>以及 Liu 等<sup>[27]</sup>的研究结果相近,明显高于 Liu 等<sup>[2]</sup>的分析结果; Mn 在胃阶段的生物可给性范围与 Erdemir 等<sup>[28]</sup>的研究结果相近; Zn 在胃阶段的生物可给性范围与 Liu 等<sup>[7]</sup>的分析结果相近,但是在小肠阶段的生物可给性却明显高于该研究的结果。出现这些差异的原因可能与供试作物品种和元素含量不同有关。

本研究发现,3 种元素在胃阶段的生物可给性都明显高于小肠阶段的生物可给性,这与前期对小麦<sup>[7]</sup>和蔬菜<sup>[29]</sup>中 Cd、Mn 以及 Zn 的生物可给性分析结果一致。杨居荣等<sup>[30]</sup>的研究表明, Cd 在小麦籽粒中主要以蛋白结合态存在,其中与球蛋白和谷蛋白结合比例最高。在模拟胃消化阶段,酸性环境和胃蛋白酶有助于蛋白质分解和 Cd 的溶出。而在小肠消化阶段,随着 pH 值升

高,溶出的 Cd、Mn 以及 Zn 等元素易与蛋白质分解产生的含硫氨基酸以及谷胱甘肽等结合,这些络合物在碱性环境中会形成不溶性沉淀,吸附在食糜上,从而导致金属元素在小肠阶段的生物可给性降低<sup>[31-32]</sup>。本研究发现,喷施 Mn 肥和 Zn 肥对小麦籽粒 Mn 和 Zn 的生物可给性有相同的影响规律。以胃阶段为例,单独喷施 Mn 肥使小麦籽粒 Mn 和 Zn 的生物可给性逐步降低,而单独喷施 Zn 肥和 Mn、Zn 肥复配处理下 Mn 和 Zn 的生物可给性则呈现升高趋势。相关性分析也表明,小麦 Mn 和 Zn 在胃部和小肠的生物可给性呈现显著或极显著的相关性,相关系数分别为 0.739 ( $P < 0.05$ ) 和 0.899 ( $P < 0.01$ )。Wei 等<sup>[33]</sup>的研究发现,喷施 Zn 肥可有效降低水稻籽粒中植酸含量,进而有效提高 Zn 的生物可给性。本研究的部分结果与此一致。不同喷施处理对小麦 Cd 的生物可给性也有不同影响,其作用机理可能与小麦籽粒中矿质元素、植酸以及含硫氨基酸变化有关<sup>[34]</sup>,具体原因有待进一步研究。

#### 4 结论

(1) 喷施  $\text{MnSO}_4$  和  $\text{ZnSO}_4$  显著降低小麦籽粒 Cd 含量, Zn 肥和 Mn、Zn 肥复配处理的降 Cd 作用显著优于 Mn 肥处理,最大降低率可达 47.45%; Mn 肥的单一和复配处理显著提高小麦 Mn 含量,中高水平 Zn 肥处理和高水平 Mn、Zn 肥复配处理显著提高小麦 Zn 含量。

(2) 小麦 Cd、Mn 和 Zn 在胃阶段的生物可给性明显高于小肠阶段;喷施高浓度  $\text{ZnSO}_4$  显著降低小麦 Cd 在胃阶段的生物可给性,显著提高 Zn 在胃阶段的生物可给性;喷施高浓度  $\text{MnSO}_4$  显著提高小麦 Mn 和 Zn 在小肠阶段的生物可给性,而高浓度 Mn 和 Zn 肥复配处理则显著降低其可给性。

(3) 食用 Cd 污染小麦摄入 Cd 的量超过基于每日耐受量的上限值,通过喷施  $\text{ZnSO}_4$ 、高浓度  $\text{MnSO}_4$  或中高浓度 Mn 和 Zn 肥可显著减少人体 Cd 摄入量,使其低于上限值,最大降低率达 42.86%;喷施  $\text{MnSO}_4$  可以有效提高小麦 Mn 的膳食摄入量,满足人体膳食 Mn 摄入的部分需要;食用喷施  $\text{MnSO}_4$  和  $\text{ZnSO}_4$  处理的小麦可满足膳食 Zn 摄入的需要,其中喷施高浓度  $\text{MnSO}_4$  处理效果最优。

(4) 喷施高浓度  $\text{MnSO}_4$  可显著降低小麦 Cd 含量和人体 Cd 摄入量,显著提高小麦 Mn 含量以及 Mn 和 Zn 的生物可给性,从而显著提高人体 Mn 和 Zn 的摄入

量,因此该处理是降低人体Cd摄入而提高Mn和Zn吸收的最佳处理。

#### 参考文献:

- [1] Rizwan M, Ali S, Abbas T, et al. Cadmium minimization in wheat: A critical review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 130: 43-53.
- [2] Liu B L, Ai S W, Zhang W Y, et al. Assessment of the bioavailability, bioaccessibility and transfer of heavy metals in the soil-grain-human systems near a mining and smelting area in NW China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609(17): 822-829.
- [3] 陈兆进, 李英军, 邵洋, 等. 新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果[J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2889-2897.  
CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, et al. Bacterial community composition in cadmium-contaminated soils in Xinxiang City and its ability to reduce cadmium bioaccumulation in pak choi (*Brassica chinensis* L.)[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2889-2897.
- [4] 周相玉, 冯文强, 秦鱼生, 等. 镁、锰、活性炭和石灰及其交互作用对小麦镉吸收的影响[J]. *生态学报*, 2013, 33(14): 4289-4296.  
ZHOU Xiang-yu, FENG Wen-qiang, QIN Yu-sheng, et al. Effects of magnesium, manganese, activated carbon and lime and their interactions on cadmium uptake by wheat[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33(14): 4289-4296.
- [5] Saifullah, Javed H, Naeem A, et al. Timing of foliar Zn application plays a vital role in minimizing Cd accumulation in wheat[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2016, 23(16): 16432-16439.
- [6] Sun S, Zhou X F, Li Y W, et al. Use of dietary components to reduce bioaccessibility and bioavailability of cadmium in rice[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(14): 4166-4175.
- [7] Liu B L, Ai S W, Naeem S, et al. Metal bioaccessibility in a wastewater irrigated soil-wheat system and associated human health risks: Implications for regional thresholds[J]. *Ecological Indicators*, 2018: 305-311.
- [8] Lv Q, He Q, Wu Y, et al. Investigating the bioaccessibility and bioavailability of cadmium in a cooked rice food matrix by using an 11-day rapid Caco-2/HT-29 co-culture cell model combined with an in vitro digestion model[J]. *Biological Trace Element Research*, 2019, 190(2): 336-348.
- [9] Zhuang P, Li Y W, Zou B, et al. Oral bioaccessibility and human exposure assessment of cadmium and lead in market vegetables in the Pearl River Delta, South China[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2016, 23: 24402-24410.
- [10] Cai X L, Chen X C, Yin N Y, et al. Estimation of the bioaccessibility and bioavailability of Fe, Mn, Cu, and Zn in Chinese vegetables using the in vitro digestion/Caco-2 cell model: The influence of gut microbiota[J]. *Food & Function*, 2017, 8: 4592-4600.
- [11] Wei Y Y, Zheng X M, Shohag M J I, et al. Bioaccessibility and human exposure assessment of cadmium and arsenic in pakchoi genotypes grown in co-contaminated soils[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(9): 977.
- [12] 王林, 谷朋磊, 李然, 等. 喷施锌肥对油菜镉锌生物可给性的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(6): 442-450.  
WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, et al. Effect of foliar zinc application on bioaccessibility of cadmium and zinc in pakchoi[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6): 442-450.
- [13] Wang L, Li R, Yan X X, et al. Pivotal role for root cell wall polysaccharides in cultivar-dependent cadmium accumulation in *Brassica chinensis* L.[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 194: 110369.
- [14] Ruby M V, Davls A, Link T E, et al. Development of an *in vitro* screening test to evaluate the *in vivo* bioaccessibility of ingested mine-waste lead[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(13): 2870-2877.
- [15] Fu J, Cui Y S. In vitro digestion/Caco-2 cell model to estimate cadmium and lead bioaccessibility/ bioavailability in two vegetables: The influence of cooking and additives[J]. *Food & Chemical Toxicology*, 2013, 59(9): 215-221.
- [16] 国家卫生计生委疾病预防控制局. 中国居民营养与慢性病状况报告(2015年)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2015: 68-70.  
National Health and Family Planning Commission Disease Prevention and Control Bureau. Report on the status of nutrition and chronic diseases of Chinese residents(2015)[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2015: 68-70.
- [17] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality[EB/OL]. 4th Edition. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/9789241548151\\_ch12.pdf?ua=1](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/9789241548151_ch12.pdf?ua=1), 2017, 327.
- [18] 邵慧, 郭建, 尚艳娥. 中国居民膳食中镉摄入量调查与分析[J]. *粮食科技与经济*, 2014, 39(3): 43-45.  
SHAO Hui, GUO Jian, SHANG Yan-e. Investigation and analysis of cadmium intake in Chinese residents diet[J]. *Grain Science and Technology and Economy*, 2014, 39(3): 43-45.
- [19] 吕文, 周玲. 锰元素体内平衡的营养状况[J]. *国外医学(医学地理分册)*, 2007, 111(1): 36-38.  
LÜ Wen, ZHOU Ling. The balanced nutritional status of manganese[J]. *Foreign Medical Sciences (Section of Medgeography)*, 2007, 111(1): 36-38.
- [20] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量(2013版)[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 78-79.  
Chinese Nutrition Society. Dietary reference intakes(2013)[M]. Beijing: Science Press, 2014: 78-79.
- [21] 王志宏, 翟凤英, 何宇纳, 等. 中国居民膳食锌元素的摄入状况及变化趋势[J]. *卫生研究*, 2006, 35(4): 485-486.  
WANG Zhi-hong, ZHAI Feng-ying, HE Yu-na, et al. The intake status and change trend of zinc in diet of Chinese residents[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2006, 35(4): 485-486.
- [22] Clemens S, Aarts M G M, Thomine S, et al. Plant science: The key to preventing slow cadmium poisoning[J]. *Trends in Plant Science*, 2013, 18(2): 92-99.
- [23] Sarwar N, Saifullah, Malhi S S, et al. Role of mineral nutrition in minimizing cadmium accumulation by plants[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2010, 90(6): 925-937.
- [24] 闫秀秀, 徐应明, 王林, 等. 喷施不同形态锰肥对叶用油菜镉累积及亚细胞分布的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(8): 1872-

- 1881.
- YAN Xiu-xiu, XU Ying-ming, WANG Lin, et al. Effect of foliar application of different manganese fertilizers on cadmium accumulation and subcellular distribution in pakchoi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8):1872-1881.
- [25] 索炎炎, 吴士文, 朱骏杰, 等. 叶面喷施锌肥对不同镉水平下水稻产量及元素含量的影响[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2012, 38(4):449-458.
- SUO Yan-yan, WU Shi-wen, ZHU Jun-jie, et al. Effects of foliar Zn application on rice yield and element contents under different Cd levels[J]. *Journal of Zhejiang University(Agri & Life Sci)*, 2012, 38(4):449-458.
- [26] Zhuang P, Zhang C S, Li Y W, et al. Assessment of influences of cooking on cadmium and arsenic bioaccessibility in rice, using an *in vitro* physiologically-based extraction test[J]. *Food Chemistry*, 2016, 213:206-214.
- [27] Liu K L, Zheng J B, Chen F S. Effects of washing, soaking and domestic cooking on cadmium, arsenic and lead bioaccessibilities in rice[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2018, 98(10):3829-3835.
- [28] Erdemir U S, Gucer S. Assessment of *in vitro* bioaccessibility of manganese in wheat flour by ICP-MS and on-line coupled with HPLC[J]. *Journal of Cereal Science*, 2016, 69:199-206.
- [29] Intawongse M, Dean J R. Use of the physiologically-based extraction test to assess the oral bioaccessibility of metals in vegetable plants grown in contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(1):60-72.
- [30] 杨居荣, 何孟常, 查燕, 等. 稻、麦籽实中Cd的结合形态[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(5):404-408.
- YANG Ju-rong, HE Meng-chang, ZHA Yan, et al. Binding forms of Cd in the rice and wheat seeds[J]. *China Environmental Science*, 2000, 20(5):404-408.
- [31] Campbell P G C, Giguère A, Bonneris E, et al. Cadmium-handling strategies in two chronically exposed indigenous freshwater organisms: The yellow perch (*Perca flavescens*) and the floater mollusc (*Pyganodon grandis*)[J]. *Aquatic Toxicology*, 2005, 72(1/2):83-97.
- [32] Aziz R, Rafiq M T, Li T Q, et al. Uptake of cadmium by rice grown on contaminated soils and its bioavailability/toxicity in human cell lines (Caco-2/HL-7702)[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2015, 63(13):3599-3608.
- [33] Wei Y Y, Shohag M J I, Yang X E. Biofortification and bioavailability of rice grain zinc as affected by different forms of foliar zinc fertilization[J]. *PLoS One*, 2012, 7(9):e45428.
- [34] He W L, Shohag M J I, Wei Y Y, et al. Iron concentration, bioavailability, and nutritional quality of polished rice affected by different forms of foliar iron fertilizer[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4):4122-4126.