

土壤外源钴对大麦根伸长的毒害及其预测模型

李金瓶, 王学东, 马虹, 马义兵

引用本文:

李金瓶, 王学东, 马虹, 等. 土壤外源钴对大麦根伸长的毒害及其预测模型[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(12): 2771-2778.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0685>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

土壤基本理化性质对外源镉蚯蚓慢性毒性的影响

刘海龙, 王玉军, 宣亮, 周东美, 宋吟玲

农业环境科学学报. 2016(2): 225-233 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.02.003>

镉砷在线蚓中的毒物-毒效动力学过程及定量模拟

李敏, 龚冰, 黄雪莹, 肖雪, 何尔凯, 仇荣亮

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1451-1459 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0209>

围垦对滨海稻田土壤 N_2O 还原潜力的影响

汪方圆, 张耀鸿, 饶旭东, 谢晴, 贾仲君

农业环境科学学报. 2020, 39(11): 2668-2674 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0533>

基于物种敏感性分布法预测茈对白菜毒害的生态风险阈值

杨肖松, 刘月仙, 解小凡, 张萌, 王伟

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2127-2134 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0235>

土壤中Cr(VI)和Cr(III)生态毒性的差异性研究

于修乐, 马义兵, 孙宗全, 李合莲, 李士伟, 韩雪梅

农业环境科学学报. 2018, 37(11): 2522-2531 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0946>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李金瓶, 王学东, 马虹, 等. 土壤外源钴对大麦根伸长的毒害及其预测模型[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(12): 2771–2778.

LI Jin-ping, WANG Xue-dong, MA Hong, et al. The effect of toxicity of soil supplemented with cobalt on barley root elongation and cobalt toxicity prediction models[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(12): 2771–2778.



开放科学 OSID

土壤外源钴对大麦根伸长的毒害及其预测模型

李金瓶¹, 王学东^{1*}, 马虹¹, 马义兵²

(1. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048; 2. 澳门科技大学澳门环境研究院, 澳门 999078)

摘要: 选取我国 11 种不同性质的农田土壤, 通过外源添加重金属钴(Co), 研究其对大麦(*Hordeum vulgare* L.) 根伸长的毒性阈值及土壤性质对 Co 毒性的影响。结果发现, Co 对大麦根伸长 10% 抑制效应(EC₁₀) 在 11 种土壤中的变化范围为 37.1~3 914 mg·kg⁻¹ 土(105.5 倍), 50% 抑制效应(EC₅₀) 的变化范围为 166.1~6 030 mg·kg⁻¹ 土(36.3 倍)。建立土壤性质与毒性阈值的回归方程, 结果表明土壤 pH 是影响土壤 Co 毒性阈值最重要的因子, 作为单因子时分别可以解释 77.6%、72% 的 EC₁₀ 和 EC₅₀ 的变异($P \leq 0.001$)。当在 EC₁₀ 预测模型中引入土壤 pH 和土壤黏粒(Clay) 双因子时, 可以解释 83.9% 的 EC₁₀ 的变异($P < 0.001$), EC₅₀ 预测模型中引入土壤 pH 和总碳(TC) 双因子时, 可以解释 86.1% 的 EC₅₀ 的变异($P < 0.001$)。将我国土壤中得到的 Co 毒性阈值预测模型和欧洲北美 10 种土壤的预测模型进行比较验证, 结果发现基于我国土壤得到的预测模型可以较为准确地预测欧洲北美土壤中 Co 的大麦根伸长毒性阈值, 但基于欧洲北美土壤的预测模型不能准确预测我国土壤中 Co 的毒性阈值。研究表明, 我国土壤性质对 Co 毒性有显著的影响, 基于土壤性质建立的预测模型可为土壤中 Co 生态风险评估提供参考依据。

关键词: 土壤; 钴; 毒害效应; 大麦; 回归模型

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)12-2771-08 doi:10.11654/jaes.2020-0685

The effect of toxicity of soil supplemented with cobalt on barley root elongation and cobalt toxicity prediction models

LI Jin-ping¹, WANG Xue-dong^{1*}, MA Hong¹, MA Yi-bing²

(1. College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. Macau Environmental Research Institute, Macau University of Science and Technology, Macau 999078, China)

Abstract: Barley (*Hordeum vulgare* L.) root elongation assays were performed in 11 Chinese agricultural soils to study the phytotoxicity of exogenously added cobalt (Co), and the effects of soil properties on the toxicity thresholds of barley root elongation to Co were investigated. The results showed that the Co concentrations that caused 10% inhibition (EC₁₀) of barley root elongation ranged from 37.1 to 3 914 mg·kg⁻¹, representing 105.5-fold variation among the 11 different soils. The concentrations for 50% inhibition (EC₅₀) ranged from 166.1 to 6 030 mg·kg⁻¹, representing 36.3-fold variation among soils. Regression relationships among soil properties and toxicity thresholds were established and revealed that soil pH was the most important factor in predicting Co toxicity thresholds, as pH was found to explain 77.6% and 72% of the variance in EC₁₀ and EC₅₀, respectively ($P \leq 0.001$). When incorporating pH and soil clay into the EC₁₀ predictive model, 83.9% of the variance in EC₁₀ could be predicted. Furthermore, 86.1% of the variance in EC₅₀ could be explained by incorporating pH and total carbon (TC) into the EC₅₀ predictive model ($P < 0.001$). The Co toxicity threshold predictive models obtained from Chinese soils and from European and North American soils were compared, and it was found that the predictive models based on Chinese soils could predict the Co toxicity thresholds in European and North American soils, but not vice versa. This study demonstrates that Co toxicity thresholds are greatly affected by soil properties and that predictive models based on soil properties can provide a basis for Co ecological risk assessments in soils.

Keywords: soil; cobalt; phytotoxicity; barley; regression models

收稿日期: 2020-06-16 录用日期: 2020-08-11

作者简介: 李金瓶(1996—), 女, 江苏徐州人, 硕士研究生, 从事土壤重金属研究。E-mail: jinpingli1996@126.com

*通信作者: 王学东 E-mail: xdwang@cnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877496)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41877496)

钴(Co)是自然存在的元素,广泛存在于岩石、土壤、水和植被中。Co的用途广泛,被誉为战略金属,是生产高强度、耐高温、耐腐蚀合金的重要原料,也是石油工业催化剂的重要来源^[1-4]。Co能够参与维生素B₁₂的合成,对人体、动物、植物都有积极作用^[5]。我国土壤背景值全Co含量为0.01~93.9 mg·kg⁻¹,算术平均值和几何平均值分别为12.7 mg·kg⁻¹和11.7 mg·kg⁻¹,约95%的土壤全Co含量范围为4~31.2 mg·kg⁻¹,北方土壤较南方高,且变化范围小,大部分地区为12~35 mg·kg⁻¹^[6-7]。随着社会的发展,我国Co用量逐渐增加,从2004年的8 050~9 050 t上升为2016年的46 000 t^[8],Co的大量使用为环境带来了潜在风险^[9-10]。Co通过采矿冶炼、污水污泥以及肥料的使用等途径进入土壤^[11],土壤中过量的Co能够经迁移转化过程进入植物和人体,抑制植物生长,并对人的健康造成极大的损害^[12-13]。因此,土壤中Co风险评价及相关的基准阈值研究对Co污染防控至关重要。国外对Co生态风险研究起步较早,例如美国生态土壤筛选值(Eco-SSLs)中涵盖了Co对植物、鸟类和哺乳动物的筛选值,分别为13、120、230 mg·kg⁻¹,荷兰土壤环境质量标准中Co离子干预值为240 mg·kg⁻¹(土壤干质量)。但我国最新发布的《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)尚未涵盖Co元素。

土壤性质是影响重金属毒性和风险的重要因素,不同性质土壤通过吸附、沉淀、表面络合等作用会对重金属的生物有效性产生不同影响。据报道,Cu、Ni在我国不同性质土壤上对大麦的毒性阈值EC₁₀分别相差了14.3、89.6倍,EC₅₀相差16.9、52.5倍^[14-15]。Mico等^[16]针对欧洲北美土壤中Co的研究发现,10种不同性质土壤上(欧洲7种,北美3种)Co的大麦毒性阈值EC₁₀相差了19.62倍,EC₅₀相差了19.17倍。尽管我国在土壤Co的毒性评价方面也做了一些研究,但涉及的土壤类型较少^[17-19],尚不能建立有效的模型来评价和预测我国土壤中的Co风险。由于土壤性质的差异,欧盟建立的土壤风险评价模型并不适用于我国土壤^[14-15],因此,基于我国多种土壤类型开展土壤中Co毒性和风险评价工作,对制定我国土壤中Co的环境质量基准具有重要意义。

基于此,本研究选取全国范围内具有一定代表性的11种不同性质的土壤,通过外源添加重金属Co的毒性试验,探究不同性质土壤中Co对大麦的毒性阈值,并量化土壤性质对Co毒性的影响,以期建立不同性质土壤中Co毒性的评价模型,从而为土壤中Co的

生态风险评价及土壤基准制定提供参考。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集和制备

采集我国吉林公主岭、河北廊坊、海南海口等地区的11种理化性质不同的农田土壤,土壤pH值范围为4.93~8.86,有机碳(OC)为0.6%~4.28%,土壤黏粒(Clay)为10%~66%,有效阳离子交换量(eCEC)为6.36~28.7 cmol·kg⁻¹。采集的土壤样品风干后过2 mm筛备用。

在正式试验前,通过预试验确定8个Co浓度梯度,Co浓度设置因pH不同而有一定的差别。当土壤pH<7时,添加的外源Co浓度为0、50、100、200、400、800、1 600、3 200 mg·kg⁻¹土;pH>7时,添加的Co浓度为0、100、200、400、800、1 600、3 200、6 400 mg·kg⁻¹土。外源Co通过喷洒CoSO₄·7H₂O溶液的形式加入土壤中,保持100%持水量培养2 d^[20],风干后过2 mm筛备用。

1.2 土壤性质的测定

主要测定的土壤性质包括土壤pH、电导率、土壤总碳、无机碳、有机碳、土壤黏粒及其组成、铁铝锰氧化物、有效阳离子交换量等。参照Li等^[14]的测试方法,在水土比为5:1的条件下测量土壤pH和电导率^[21],有效阳离子交换量(eCEC)采用非缓冲的硫脲银方法测定^[22],总碳使用高温燃烧法测定,无机碳的含量使用Pressure-Calcimeter法测定^[23-24],有机碳含量为总碳与无机碳含量之差,通过沉降法测量土壤质地^[25],土壤中有效态铁、铝和锰的测定使用醋酸溶液浸提。11种土壤的基本理化性质如表1所示。

1.3 毒性测试

植物根伸长抑制试验参照ISO 11269-1-1993的标准方法。供试植物采用大麦(*Hordeum vulgare* L.),种子选取河南省农科院培育的驻大麦6号。取土样120 g装入高120 mm、直径42 mm的圆柱形聚乙烯培养杯中。预先采用从杯底向上入水法测得每个土壤的田间持水量,试验过程中用蒸馏水将土壤湿度调至测试土壤60%的田间持水量并培养7 d,每日称量培养杯质量,保持整个试验过程中土壤含水量恒定。将大麦种子用H₂O₂消毒,放置于带有滤纸的培养皿中,用蒸馏水没过种子静置36 h,待胚根2 mm长,将大麦种子胚根向下种植在培养杯中,大麦种子离土表1 cm以下。每个培养杯种植6粒种子,放入培养箱培养。培养条件为白天12~16 h(18~22 ℃),夜间8~12 h

表1 我国供试土壤的基本理化性质($n=11$)Table 1 Basic physical and chemical properties of test soils in China($n=11$)

地点 Location	土壤 种类 Soil type	酸碱 度 pH	电导率 EC/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	有效阳离子 交换量 eCEC/($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	总碳 Total C/%	有机碳 Org-C/%	无机碳 Inorg-C/%	总氮 Total N/%	黏粒含量 Clay/%	粉粒含量 Silu/%	砂粒含量 Sand/%	铝的氧化物 Al ₂ O ₃ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	铁的氧化物 Fe ₂ O ₃ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	锰的氧化物 Mn ₂ O ₃ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
海口	砖红壤	4.93	110.8	8.75	1.51	1.51	—	0.12	66	18	16	1 736	1 337	200
祁阳	红壤	5.31	74.1	7.47	0.87	0.87	—	0.09	46	35	19	1 326	1 146	294
重庆	紫色土	7.12	71.0	22.3	0.99	0.99	—	0.09	27	25	48	603	989	283
广州	水稻土	7.27	136.7	8.30	1.49	1.47	0.02	0.13	25	13	62	532	1 811	33
灵山	棕壤	7.48	92.5	22.6	4.79	4.28	0.51	0.37	20	21	59	1 304	1 697	267
公主岭	黑土	7.82	146.9	28.7	2.20	2.17	0.03	0.20	45	26	29	1 786	1 447	387
石家庄	褐土	8.19	302.0	11.7	1.46	1.00	0.46	0.11	21	22	57	734	826	222
杨凌	垆土	8.83	83.2	8.46	1.69	0.62	1.07	0.08	28	41	31	863	707	288
廊坊	潮土	8.84	5.7	6.36	0.89	0.60	0.29	0.06	10	4	86	291	537	74
郑州	潮土	8.86	108.7	8.50	1.59	1.57	0.02	0.07	16	14	70	482	581	121
张掖	灌漠土	8.86	151.8	8.08	1.95	1.02	0.93	0.10	20	24	56	674	1 980	233

(14~18 ℃), 土壤湿度为 65%~75% 的田间持水量。为防止植物营养匮乏, 加入浓度为 0.429 g CO(NH₂)₂·kg⁻¹ 土、0.263 g KH₂PO₄·kg⁻¹ 土、0.420 g KCl·kg⁻¹ 土的营养液, 大麦生长 4 d 后取出, 将大麦根系清洗干净后置于坐标纸上读取并记录大麦根长, 试验设置 3 个重复。

1.4 数据统计和处理

外源 Co 对大麦根伸长的毒害效应采用逻辑斯蒂克分布模型(Log-logistic distribution)进行拟合^[26], 方程如下:

$$Y = \frac{Y_0}{1 + e^{b(X-M)}}$$

式中: Y 表示以未进行外源添加为对照组的大麦相对根伸长, %; X 为 lg(外源添加 Co 含量)。 Y_0 、 b 、 M 为曲线拟合参数, M 为 lg EC₁₀、lg EC₅₀, EC₁₀ 和 EC₅₀ 分别为抑制大麦根伸长 10%、50% 时 Co 的浓度。通过这个方程可以获得 EC₁₀、EC₅₀ 以及 95% 的置信区间。

相关分析和回归分析采用 SPSS 21.0 软件, 绘图采用 OriginPro 8.5 软件。

2 结果与分析

2.1 外源 Co 对大麦根伸长的剂量-效应曲线和毒性阈值

在 11 种供试土壤中, 大麦相对根伸长和外源添加 Co 之间的关系用剂量-效应曲线(Log-logistic)拟合, 拟合的曲线和毒性阈值 EC₁₀ 和 EC₅₀ 见图 1 和表 2。其中, 湖南祁阳土壤中 Co 毒性阈值最小, EC₁₀ 为 37.1 mg·kg⁻¹ 土, EC₅₀ 为 166.1 mg·kg⁻¹ 土, 陕西杨凌土壤中

毒性阈值最大, EC₁₀ 为 3 914 mg·kg⁻¹ 土, EC₅₀ 为 6 030 mg·kg⁻¹ 土。EC₁₀ 和 EC₅₀ 极值分别变化了 105.5 倍和 36.3 倍, EC₅₀ 受土壤性质的影响较 EC₁₀ 小。当在土壤中添加低剂量 Co 时, 部分土壤中出现一定的刺激效应, 略微增加了大麦根伸长, 如重庆和张掖, 其中最大增加量为对照组的 113.84%, 但影响不显著, 因此未使用低剂量毒物刺激效应(Hormesis)曲线进行拟合。

2.2 土壤性质与毒性阈值的 Pearson 相关性及其回归模型

对土壤基本理化性质与大麦根伸长毒性阈值进行 Pearson 相关分析, 结果如表 3 所示。土壤 pH 值与

表2 土壤外源 Co 对大麦根伸长的毒性阈值($n=11$)Table 2 Toxicity thresholds measured by barley roots elongation for added Co($n=11$)

地点 Location	EC ₁₀ /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		EC ₅₀ /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		修订后的 相关系数 r_{adj}^2
	数值 Values	95% 置信区间 95% confidence intervals	数值 Values	95% 置信区间 95% confidence intervals	
海口	75.7	55.4~103.4	260.6	229.1~296.5	0.994
祁阳	37.1	23.9~57.5	166.1	136.2~202.7	0.997
重庆	390.6	295.1~517.2	869.0	775.7~973.6	0.988
广州	126.6	97.8~163.9	334.1	299.6~372.7	0.992
灵山	1 239	988~1 553	3 169	2 874~3 495	0.986
公主岭	1 033	729~1 463	2 587	2 256~2 967	0.966
石家庄	1 201	838~1 721	2 600	2 228~3 034	0.927
杨凌	3 914	2 107~7 272	6 030	5 291~6 872	0.689
廊坊	635.3	523.6~770.9	1 229	1 129~1 338	0.989
郑州	1 463	1 096~1 953	3 128	2 738~3 573	0.937
张掖	1 657	1 224~2 243	3 825	3 313~4 415	0.908

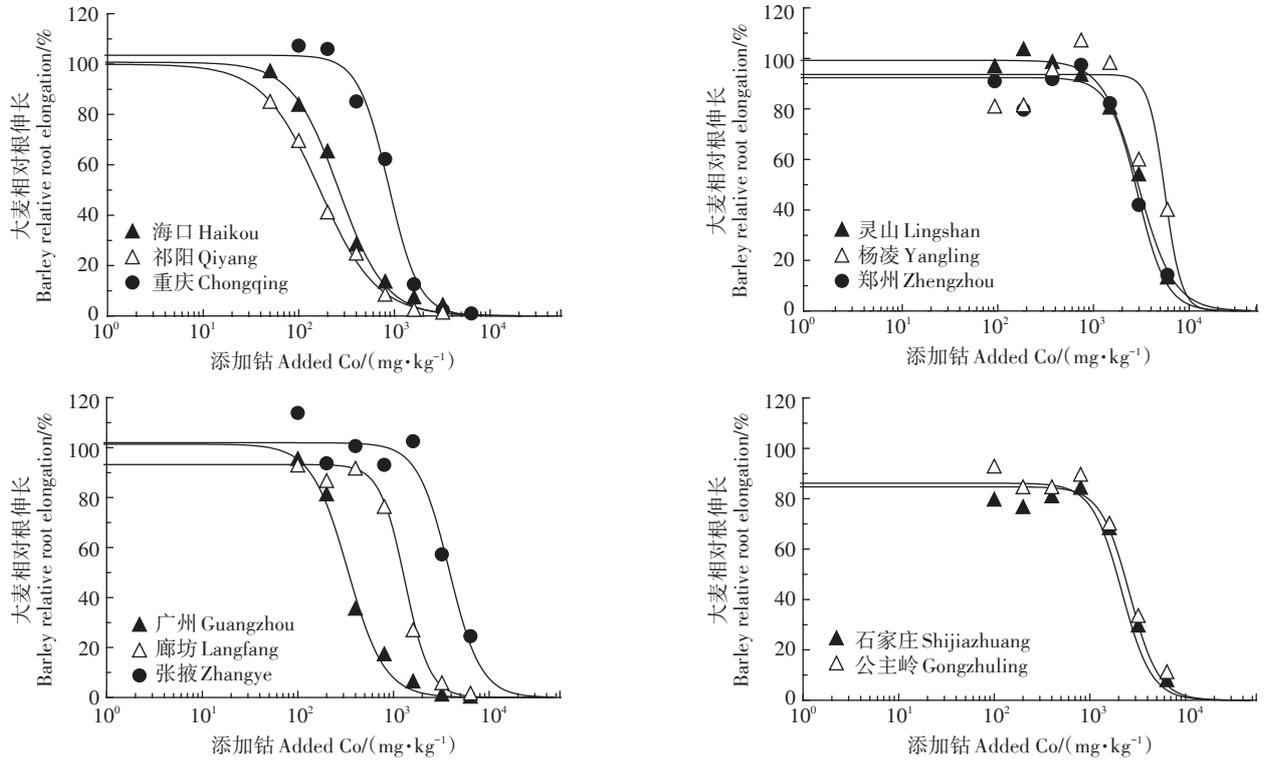


图1 添加Co对大麦根伸长的剂量-效应曲线

Figure 1 Dose-response curves of added Co concentrations for barley root elongation

表3 土壤性质与毒性阈值之间的Pearson相关系数

Table 3 Pearson correlation coefficient between soil properties and toxicity thresholds

	pH	lg EC ₁₀	lg EC ₅₀	lg TC	lg OC	lg EC	lg CEC	lg Clay	lg Silt	lg Sand	lg Al _{ox}	lg Fe _{ox}	lg Mn _{ox}	lg TN
pH	1.000	0.881***	0.848***	0.185	-0.203	-0.140	-0.041	-0.791***	-0.257	0.756***	-0.613**	-0.374	-0.149	-0.221
lg EC ₁₀		1.000	0.993***	0.465	-0.004	0.073	0.225	-0.543*	0.066	0.505	-0.245	-0.276	0.231	0.040
lg EC ₅₀			1.000	0.526*	0.065	0.129	0.261	-0.499	0.121	0.464	-0.164	-0.217	0.299	0.106
lg TC				1.000	0.795***	0.416	0.510	0.001	0.246	0.111	0.433	0.483	0.248	0.839***
lg OC					1.000	0.398	0.628**	0.200	0.095	0.009	0.496	0.550	0.113	0.877***
lg EC						1.000	0.312	0.464	0.671**	-0.259	0.500	0.495	0.305	0.405
lg CEC							1.000	0.233	0.349	-0.040	0.456	0.322	0.521	0.698**
lg Clay								1.000	0.618**	-0.936***	0.853***	0.452	0.444	0.285
lg Silt									1.000	-0.600	0.673**	0.344	0.748***	0.277
lg Sand										1.000	-0.811***	-0.244	-0.520	-0.105
lg Al _{ox}											1.000	0.520	0.659**	0.631**
lg Fe _{ox}												1.000	0.091	0.687**
lg Mn _{ox}													1.000	0.270
lg TN														1.000

注:***为在0.01水平上显著相关($P<0.01$);**为在0.05水平上显著相关($P<0.05$);*为在0.1水平上显著相关($P<0.1$).

Note:*** indicates significantly correlated at 0.01 level($P<0.01$);** indicates significantly correlated at 0.05 level($P<0.05$);* indicates significantly correlated at 0.1 level($P<0.1$).

毒性阈值(EC_{10} 、 EC_{50})具有显著的相关性,达到了0.01的显著水平, EC_{10} 与土壤黏粒(Clay)在0.1水平(双侧)上负相关, EC_{50} 与总碳(TC)在0.1水平(双侧)上正相关。

为进一步量化分析土壤性质对Co毒性阈值的影响,建立了土壤性质与Co毒性阈值之间的一元和多元回归方程(表4)。从方程1和方程4可以看出,土壤pH是影响Co毒性阈值的关键因子,其单因子回归

表4 Co的毒性阈值和土壤性质之间的简单和多元回归方程

Table 4 Simple and multiple linear regressions for Co toxicity thresholds and soil properties

编号 Number	回归方程 Regression equation	相关系数 r^2	修订后的相关系数 r^2_{adj}	均方根误差 RMSE(log)	F	P
1	$\lg EC_{10} = -0.302 + 0.4 \text{ pH}$	0.776	0.751	0.315	31.2	<0.001
2	$\lg EC_{10} = 4.834 - 1.486 \lg \text{Clay}$	0.295	0.216	0.560	3.76	0.084
3	$\lg EC_{10} = -3.015 + 0.548 \text{ pH} + 1.126 \lg \text{Clay}$	0.839	0.799	0.283	20.9	0.001
4	$\lg EC_{50} = 0.674 + 0.323 \text{ pH}$	0.720	0.689	0.295	23.1	0.001
5	$\lg EC_{50} = 2.857 + 1.357 \lg \text{TC}$	0.277	0.197	0.474	3.45	0.096
6	$\lg EC_{50} = 0.683 + 0.296 \text{ pH} + 0.987 \lg \text{TC}$	0.861	0.827	0.220	24.8	<0.001

方程分别解释 77.6%、72.0% 的 EC_{10} 和 EC_{50} 的变异, 土壤黏粒 (Clay) 可以解释 29.5% 的 EC_{10} 的变异 (方程 2), 总碳 (TC) 可以解释 27.7% 的 EC_{50} 的变异 (方程 5)。如方程 3 和方程 6 所示, 当引入双因子时, 回归方程对毒性阈值的预测能力显著提高。

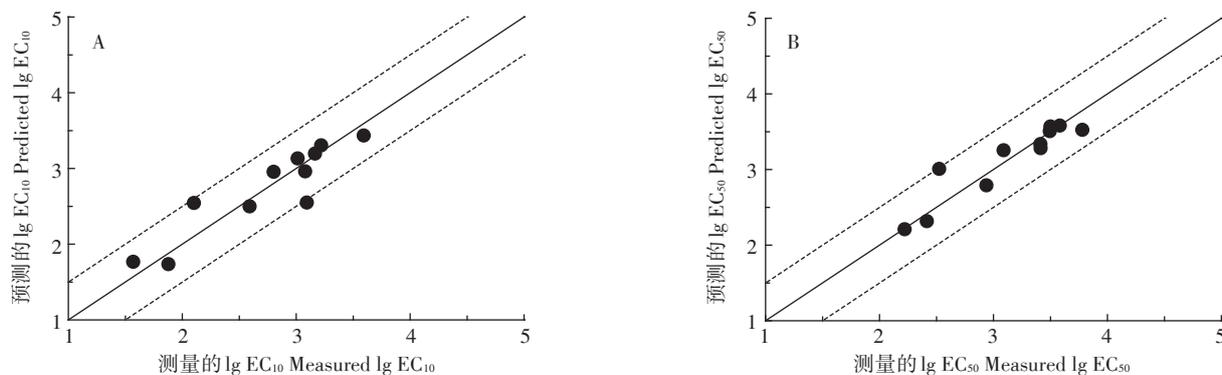
2.3 模型验证

将我国 11 种土壤性质代入拟合回归方程进行内部验证 (图 2), 大麦根伸长 Co 毒性阈值的测量值和预测值的误差小于 0.5 个数量级。近年来, 欧盟在建立重金属的生态风险评价基准方面做了大量的研究工作, 在 10 种 (欧洲 7 种、北美 3 种) 不同性质的土壤中添加 7 个 Co 浓度范围 (对照加 6 个 Co 剂量), 以研究土壤性质与大麦根伸长毒性阈值的关系, 研究土壤的 pH 范围为 4.30~7.53, 有机碳含量 (OC) 为 0.8%~5.3%, 土壤黏粒 (Clay) 为 1.0%~47.9%, 有效阳离子交换量 (eCEC) 为 1.7~28.89 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ [6]。将基于我国土壤得到的预测模型和欧盟研究的土壤预测模型进行相互比较验证。首先将欧洲、北美的土壤性质代入

本研究得到的土壤预测模型 ($\lg EC_{10} = -0.302 + 0.4 \text{ pH}$; $\lg EC_{50} = 0.674 + 0.323 \text{ pH}$), 得到对欧洲、北美土壤 Co 毒性阈值的预测值 (图 3A), 然后将本研究中我国 11 种土壤性质代入 Micó 等^[16]研究中的回归方程 ($\lg EC_{10} = 0.95 + 0.94 \lg \text{eCEC}$; $\lg EC_{50} = 1.34 + 1.02 \lg \text{eCEC}$), 得到欧洲、北美土壤预测模型对我国土壤 Co 毒性阈值的预测值 (图 3B), 结果表明, 基于我国土壤得到的大麦毒性阈值预测模型可以较好地预测欧洲、北美土壤中 Co 的毒性阈值, 如图 3A 所示, EC_{50} 测量值和预测值的误差均小于 0.5 个数量级, EC_{10} 测量值和预测值的误差有 50% 小于 0.5 个数量级, 50% 位于 0.5 和 1 个数量级之间, 但基于欧洲、北美土壤建立的预测模型不能准确预测我国土壤中 Co 的毒性阈值 (图 3B)。这表明, 基于我国土壤建立的 Co 预测模型具有更广泛的适用性。

3 讨论

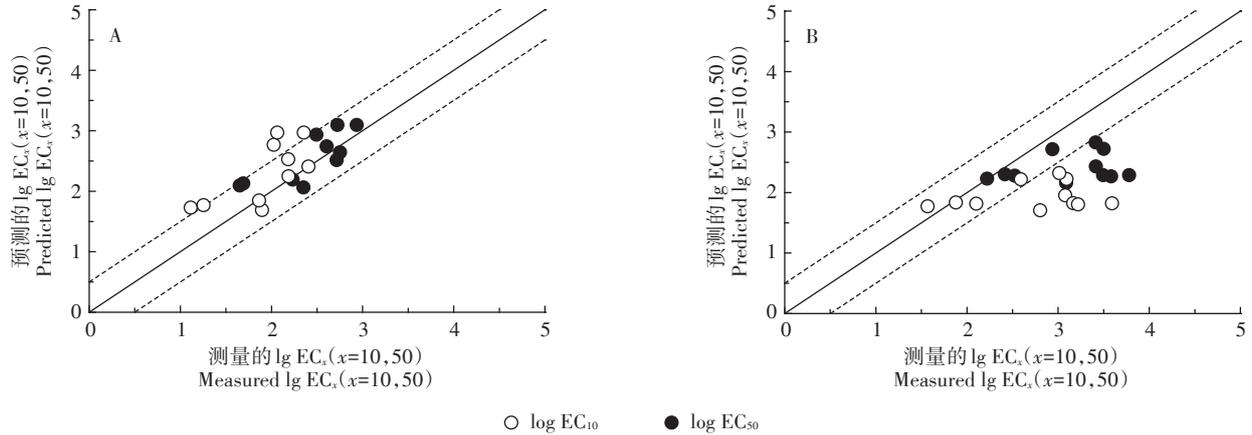
不同性质土壤毒性测试中, Co 对大麦根伸长的



A 采用基于土壤 pH 和 Clay 建立的 EC_{10} 的预测方程 (表 4 中的方程 3), B 采用基于土壤 pH 和 TC 建立的 EC_{50} 的预测方程 (表 4 中的方程 6), 实线为 1:1 线 (预测值=测量值), 虚线为 0.5 个数量级误差

(A) From Equation 3 in Table 4 based on soil pH and Clay to predict EC_{10} ; and (B) From Equation 6 in Table 4 based on soil pH and TC to predict EC_{50} . The solid line indicates the 1:1 line (predicted=measured) and the dashed line represents the 0.5 orders of magnitude difference between predicted and measured values

图 2 大麦根长的 EC_x ($x=10, 50$) 测量值与预测值的关系Figure 2 The relationships between EC_x ($x=10, 50$) measured and predicted values for barley root elongation



A: 基于我国土壤建立的预测方程,用于预测欧洲、北美土壤(表4中的方程1和4);B: Micó et al. (2006) 文章中基于欧洲、北美土壤建立的预测方程,用于预测我国土壤($\lg EC_{10}=0.95+0.94 \lg eCEC$; $\lg EC_{50}=1.34+1.02 \lg eCEC$);实线为1:1线(预测值=测量值),虚线为0.5个数量级误差
 A: Prediction equations based on Chinese soils in this study, used to predict European and North America soils (Equation 1 and 4 in Table 4); B: Prediction equations based on European and North America soils in the study of C. Micó, used to predict Chinese soils ($\lg EC_{10}=0.95+0.94 \lg eCEC$; $\lg EC_{50}=1.34+1.02 \lg eCEC$); The solid line indicates the 1:1 line (predicted=measured) and the dashed line represents the 0.5 orders of magnitude difference between predicted and measured values

图3 大麦根长的 $EC_x(x=10, 50)$ 测量值与预测值的关系

Figure 3 The relationships between $EC_x(x=10, 50)$ measured and predicted values for barley root elongation

毒性阈值 EC_{10} 的最大值是最小值的 105.5 倍, EC_{50} 的最大值是最小值的 36.3 倍, Micó 等^[16]在欧洲、北美土壤中对 Co 的研究结果表明, EC_{10} 、 EC_{50} 最大值分别是最小值的 19.62 倍和 19.18 倍, 揭示我国土壤中 Co 对大麦的毒性阈值变化范围远大于欧洲、北美。与利用我国土壤对 Cu、Ni 大麦毒性的研究^[14-15]相比, Co 的 EC_{10} 变化范围更大, EC_{50} 的变化介于 Cu、Ni 之间。这表明土壤性质对 Co 的大麦毒性阈值有很大的影响, 建立基于我国土壤性质与 Co 毒性阈值之间的预测模型至关重要。本研究参照国际标准方法进行毒性测试, 得到我国不同土壤中 Co 的大麦毒性数据, 同时, 基于土壤性质建立毒性阈值预测模型, 在一定程度上可以减少大量试验所耗费的人力、物力和财力, 也为 Co 相关标准的制定和土壤中重金属的环境风险评价提供一定的参考依据。

本研究发现土壤 pH 是不同性质的土壤中 Co 大麦毒性阈值的关键影响因子, 随着土壤 pH 值的增大, 毒性阈值增大。蔡祖聪等^[27]对 57 个不同性质的土壤样品进行大样本统计分析, 结果显示随着土壤 pH 的增大, 土壤中活性 Co 下降, 这与本研究结果相似。据报道, 土壤 pH 也是影响我国不同性质的土壤中 Cu、Zn、Ni 毒性阈值最为重要的因子^[28-30]。这可能是因为当 pH 较低时, 一些固相盐类溶解度增加, 从而导致对重金属的吸附减少, 同时随着 H^+ 增多, H^+ 竞争土壤吸附位点的能力增强, 重金属从土壤固相中解吸下来的

量增加。另一方面, 土壤 pH 对矿物和有机质表面的活性有一定的影响, 随着 pH 值下降, 吸附界面的负电荷减少, 降低了对重金属的吸附能力^[31-33], 从而影响了重金属的毒性。

土壤 pH 值是本研究中大麦毒性阈值的主要影响因子, 而欧洲、北美土壤中 Co 的大麦毒性阈值主要受有效阳离子交换量 (eCEC) 影响^[16], 这和本研究不同。对比本试验和欧洲、北美土壤的理化性质发现, 欧洲、北美土壤的有效阳离子交换量 (eCEC) 变化范围为 1.7~28.9 $cmol \cdot kg^{-1}$ (17 倍), 远大于本试验 11 种土壤的 eCEC 变化范围 (6.36~28.7 $cmol \cdot kg^{-1}$, 4.51 倍)。因为多个土壤性质具有自相关性, 因此和阈值最相关的影响因素可能取决于性质变化较大的土壤性质。欧洲、北美 10 种土壤的理化性质^[16]相关性分析结果表明, 土壤有效阳离子交换量 (eCEC) 与 pH、可交换钙 (Exch-Ca)、黏粒含量 (Clay%)、砂粒含量 (Sand%) 和粉粒含量 (Silt%) 均有显著的相关性 ($P < 0.05$), 这可能也是有效阳离子交换量 eCEC 能够预测欧洲、北美不同性质土壤的毒性阈值的原因, 同样, 我国 11 种土壤 pH 与黏粒含量 (Clay%)、沙粒含量 (Sand%) 和铝氧化物 (Al_x) 也具有显著的相关性 ($P < 0.05$)。

为进一步建立适用范围更广的 Co 毒性预测模型, 将基于我国 11 种土壤和欧洲、北美 10 种土壤^[16]的所有毒性阈值和土壤性质进行 Pearson 相关分析, 结果表明, 毒性阈值与土壤 pH 和有效阳离子交换量

(eCEC)均有显著的相关性($P<0.05$),在此基础上建立了普遍适用的回归方程($\lg EC_{10}=0.057+0.326 \text{ pH}+0.263 \lg \text{ CEC}, r^2=0.863, P<0.001$; $\lg EC_{50}=0.414+0.3 \text{ pH}+0.344 \lg \text{ CEC}, r^2=0.811, P<0.001$),基于此方程,我国11种土壤和欧洲、北美10种土壤的毒性阈值测量值和预测值如图4所示,分别可以解释本试验土壤和欧洲、北美土壤82.4%和58.7%的 EC_{10} 的变异,79.0%和74.7%的 EC_{50} 的变异。较分别基于我国和欧洲、北美土壤得到的预测模型相比,该方程覆盖的土壤性质范围更广,可为建立世界土壤范围内的土壤Co风险评价模型提供参考。

4 结论与展望

(1)土壤性质对Co的大麦毒性阈值影响显著,在选取的我国11种不同性质的农田土壤中, EC_{10} 、 EC_{50} 最大值分别为最小值的105.5倍和36.3倍。

(2)土壤pH是影响不同性质土壤中Co毒性阈值的关键因子,基于土壤性质与大麦根伸长毒性阈值的回归方程可较为准确地预测不同性质的土壤中Co对大麦的毒性,这为土壤中Co的生态风险评价和相关标准的制定提供了一定的参考依据。

(3)利用欧洲、北美土壤进行模型验证,基于我国11种土壤建立的Co大麦毒性阈值预测模型可以较为准确地预测欧洲、北美土壤的毒性阈值。

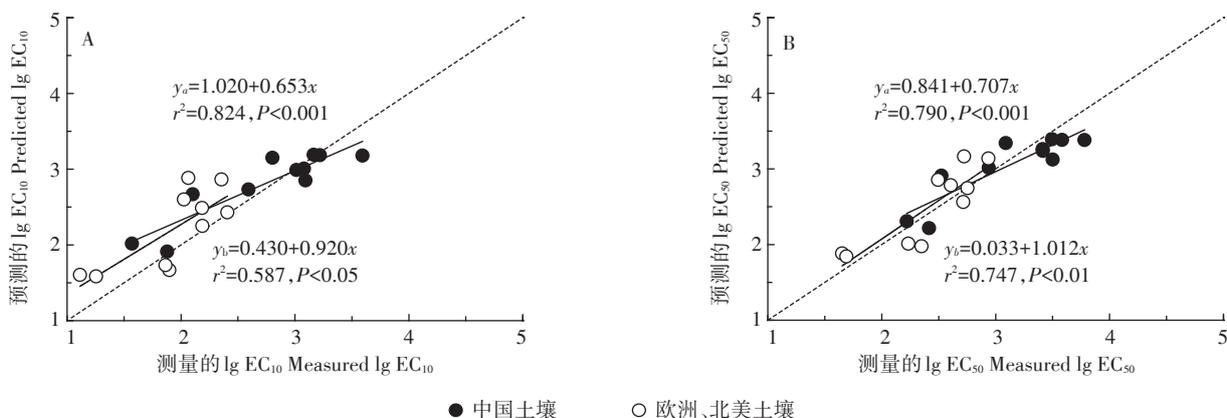
本研究以外源添加重金属试验研究了Co对大麦的毒性,但在田间实际操作中,重金属污染是一个长

期过程,会发生老化作用,因此后续试验还需进一步通过老化、淋洗等试验矫正实验室添加Co的毒性数据。另外,重金属生态风险保护基准阈值还需要多个物种毒性试验数据,然后利用物种敏感性分布等方法进行确定,因此接下来还需进一步试验,取得Co对多个物种的毒性数据。

参考文献:

- [1] Lock K, Schampelaere K A C D, Because S, et al. Development and validation of an acute biotic ligand model (BLM) predicting cobalt toxicity in soil to the potworm *Enchytraeus albidus*[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2006, 38:1924-1932.
- [2] Jalali M, Majeri M, Najafi S. Kinetic release and fractionation of cobalt in some calcareous soils[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 204:131-141.
- [3] Woodward G L, Peacock C L, Otero-Fariña A, et al. A universal uptake mechanism for cobalt (II) on soil constituents: Ferrihydrite, kaolinite, humic acid, and organo-mineral composites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 238:270-291.
- [4] Lange B, Pourret O, Meerts P, et al. Copper and cobalt mobility in soil and accumulation in a metallophyte as influenced by experimental manipulation of soil chemical factors[J]. *Chemosphere*, 2016, 146:75-84.
- [5] Gál J, Hursthouse A, Tatner P, et al. Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: Data review and research gaps to support risk assessment[J]. *Environment International*, 2008, 34(6):821-838.
- [6] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990.

China National Environmental Monitoring Centre. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science



A. 采用基于我国和欧洲、北美土壤建立的 EC_{10} 的预测方程($\lg EC_{10}=0.057+0.326 \text{ pH}+0.263 \lg \text{ CEC}$), B. 采用基于我国和欧洲、北美土壤建立的 EC_{50} 的预测方程($\lg EC_{50}=0.414+0.3 \text{ pH}+0.344 \lg \text{ CEC}$)。 y_1 代表中国土壤, y_2 代表欧洲、北美土壤, 虚线为1:1线(预测值=测量值)

A. The model to predict EC_{10} based on Chinese and European and North America soils ($\lg EC_{10}=0.057+0.326 \text{ pH}+0.263 \lg \text{ CEC}$); and B. The model to predict EC_{50} based on Chinese and European and North America soils ($\lg EC_{50}=0.414+0.3 \text{ pH}+0.344 \lg \text{ CEC}$). y_1 represents Chinese soils, and y_2 represents European and North America soils, the dashed line indicates the 1:1 line(predicted=measured)

图4 大麦根长的 $EC_x(x=10, 50)$ 测量值与预测值的关系

Figure 4 The relationships between $EC_x(x=10, 50)$ measured and predicted values for barley root elongation

- Press, 1990.
- [7] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995:81-83.
WANG Yun, WEI Fu-sheng. Soil environmental element chemistry [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995:81-83.
- [8] 罗泽娇, 夏梦帆, 黄唯怡. 钴在土壤和植物系统中的迁移转化行为及其毒性[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(2):81-90.
LUO Ze-jiao, XIA Meng-fan, HUANG Wei-yi. The migration and transformation of cobalt in soil-plant system and its toxicity[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(2):81-90.
- [9] Leyssens L, Vinck B, Straeten C V D, et al. Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects[J]. *Toxicology*, 2017, 387:43-56.
- [10] Li H F, Gray C, Mico C, et al. Phytotoxicity and bioavailability of cobalt to plants in a range of soils[J]. *Chemosphere*, 2009, 75:979-986.
- [11] Senesi G S, Baldassarre G, Senesi N, et al. Trace element input into soils by anthropogenic activities and implications for human health[J]. *Chemosphere*, 1999, 39:343-377.
- [12] Chatterjee J, Chatterjee C. Management of phytotoxicity of cobalt in tomato by chemical measures[J]. *Plant Science*, 2003, 164(5):793-801.
- [13] Lwalaba J L W, Louis L T, Zvobgo G, et al. Physiological and molecular mechanisms of cobalt and copper interaction in causing phyto-toxicity to two barley genotypes differing in Co tolerance[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 187:1-10.
- [14] Li B, Ma Y B, McLaughlin M J, et al. Influences of soil properties and leaching on copper toxicity to barley root elongation[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(4):835-842.
- [15] Li B, Zhang H T, Ma Y B, et al. Influences of soil properties and leaching on nickel toxicity to barley root elongation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, 74:459-466.
- [16] Micó C, Li H F, Zhao F J, et al. Use of Co speciation and soil properties to explain variation in Co toxicity to root growth of barley (*Hordeum vulgare* L.) in different soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156:883-890.
- [17] 胡欣欣. 土壤钴、镍向植物的转移及毒害效应的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2010.
HU Xin-xin. Study on the transfer characteristic of cobalt and nickel from soils to plants and their toxicity to plants[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2010.
- [18] 席冬梅, 邓卫东, 毛华明, 等. 土壤理化性质对土壤-饲用植物系统钴、铁和硒含量的影响[J]. 河南农业科学, 2005, 5(18):53-55, 66.
XI Dong-mei, DENG Wei-dong, MAO Hua-ming, et al. Effect of soil physicochemical characteristics on the contents of Co, Fe and Se in system of soil and forage plant[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2005, 5(18):53-55, 66.
- [19] Luo D, Zheng H F, Chen Y H, et al. Transfer characteristics of cobalt from soil to crops in the suburban areas of Fujian Province, Southeast China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91:2248-2253.
- [20] Zhang X Q, Wang X D, Wei D P, et al. The influence of soil solution properties on phytotoxicity of soil soluble copper in a wide range of soils[J]. *Geoderma*, 2013, 211-212:1-7.
- [21] Rayment G E, Higginson F R. Ion-exchange properties[M]//Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods, Melbourne: Inkata Press, 1992:137-194.
- [22] Pleysier J L, Juo A S R. A single-extraction method using silver-thiourea for measuring exchangeable cations and effective CEC in soils with variable charges[J]. *Soil Science*, 1980, 129:205-211.
- [23] Sherrod L A, Dunn G, Peterson G A, et al. Inorganic carbon analysis by modified pressure - calcimeter method[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66:299-305.
- [24] Matejovic I. Determination of carbon and nitrogen in samples of various soils by the dry combustion[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1997, 28:1499-1511.
- [25] Bowman G M, Hutka J. Soil physical measurement and interpretation for land evaluation[M]. Collingwood: CSIRO Publishing, 2002:224-239.
- [26] Schabenberger O, Tharp B E, Kells J J, et al. Statistical tests for hormesis and effective dosages in herbicide dose response[J]. *Agronomy Journal*, 1999, 91(4):713-721.
- [27] 蔡祖聪, 刘铮. 影响土壤中钴活性的因素[J]. 环境科学学报, 1994, 14(2):184-190.
CAI Zu-cong, LIU Zheng. Factors related to extractable cobalt in soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1994, 14(2):184-190.
- [28] 陈世宝, 林蕾, 魏威, 等. 基于不同测试终点的土壤锌毒性阈值及预测模型[J]. 中国环境科学, 2013, 33(5):922-930.
CHEN Shi-bao, LIN Lei, WEI Wei, et al. Comparative study of Zn-toxicity thresholds in 16 Chinese soils as determined by different bio-assay endpoints and its predicted models[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(5):922-930.
- [29] Wan Y N, Jiang B, Wei D P, et al. Ecological criteria for zinc in Chinese soil as affected by soil properties[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 194:1-7.
- [30] Jiang B, Ma Y B, Zhu G Y, et al. Prediction of soil copper phytotoxicity to barley root elongation by an EDTA extraction method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389.
- [31] 杨远, 邓良基. 四川省水稻土中主要重金属对水稻籽粒的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊):174-177.
YANG Yuan, DENG Liang-ji. Effects of heavy metals in the paddy soil in Sichuan Province on rice grain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(Suppl):174-177.
- [32] 张晓晴. 土壤中水溶态铜镍的植物毒害及其预测模型[D]. 北京: 中国矿业大学, 2012.
ZHANG Xiao-qing. The phytotoxicity and concentration prediction models of soluble Cu and Ni[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2012.
- [33] Gerritse R G, Driel W V. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1984, 13:197-204.