

土壤-甘蔗作物系统中镉的生物有效性研究

王芳丽, 宋宁宁, 王瑞刚, 唐世荣*

(农业部环境保护科研监测所生态毒理与环境修复研究中心, 农业部(天津)产地环境与农产品安全重点开放实验室, 天津 300191)

摘要:采用田间调查及 ICP-MS 等技术手段结合, 在广西采集田间甘蔗和甘蔗根际土, 分别用乙酸(HAc)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、氯化镁($MgCl_2$) 3 种化学提取方法和梯度扩散薄膜技术(DGT)提取甘蔗根际土中有效态镉(Cd)含量, 研究其与甘蔗根、叶和茎中 Cd 含量之间的关系。简单相关分析表明, 4 种方法提取的有效态 Cd 含量都与甘蔗根和茎中 Cd 含量显著相关, 但 DGT 的相关性优于化学提取方法。综合土壤 pH、阳离子交换量(CEC)、有机质(OM%)和土壤颗粒组成等理化指标对土壤有效态 Cd 含量的影响, 运用多元统计分析, 确定两种主成分因子, 建立了多元回归模型。结果表明, DGT 技术模型融合了影响土壤 Cd 生物有效性的主要因子, 预测结果几乎不受本研究所选取的土壤基本理化指标影响, 因而是一种预测 Cd 生物有效性的较好方法。

关键词:镉(Cd); 生物有效性; 梯度扩散薄膜技术(DGT); 甘蔗; 广西

中图分类号: X171.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2012)05-0904-09

Cadmium Bioavailability in Soil-sugarcane System

WANG Fang-li, SONG Ning-ning, WANG Rui-gang, TANG Shi-rong*

(Centre for Research in Ecotoxicology and Environmental Remediation, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture; Key Laboratory of Production Environment and Agro-Product Safety of Ministry of Agriculture and Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Food Safety, Tianjin 300191, China)

Abstract: The relationships between cadmium(Cd) bioavailability in soils and Cd concentrations in the roots, leaves and unpolished stalks of sugarcane were studied based on field investigation and the ICP-MS technique. Sugarcane samples and rhizosphere soils around them at 18 sites in Guangxi Province of China were collected and the concentrations of Cd were determined on acetic acid(HAc), ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt(EDTA-2Na), magnesium chloride hexahydrate($MgCl_2$) extractions, and by diffusive gradients in thin films(DGT). Although simple linear regression analyses between concentrations of Cd in plants and those in soils measured using DGT and chemical extractions showed very good fits in both roots and unpolished stalks, the correlation coefficients of those obtained by DGT were higher than those based on chemical extractions. Multivariate analyses were used to assess the impact of pH, cation exchanged capacity(CEC), soil organic matter(OM%) and texture, two principal components were extracted and the linear regression models were established. These results indicated that the multiple linear regression of the DGT measurement quantitatively incorporates the main factors affecting the bioavailability of Cd in soils, predictions of the DGT model were hardly affected by the physical and chemical properties of soils chosen in this paper. The bioavailability of Cd in soils could be predicted more accurately by DGT than chemical extractions.

Keywords: cadmium(Cd); bioavailability; diffusive gradients in thin films(DGT); sugarcane; Guangxi

探寻土壤镉植物有效态含量监测技术一直是农业环境科研领域研究的热点, 但由于土壤镉植物有效态含量不仅与土壤理化性质相关, 还与种植的农作物

种类有密切关系^[1-2]。因此, 国际上土壤镉植物有效态提取方法缺乏统一的标准。

在各国土壤环境质量标准中, 土壤重金属总量作为评估土壤污染的重要指标得到广泛运用, 对一铅矿周围的土样研究发现土壤中 Pb 的总量与小萝卜叶子中 Pb 的含量具有很好的线性关系^[3], 但重金属总量并不能准确评估土壤重金属的潜在环境风险和人体健康风险^[4]。化学提取法包括单一提取法和连续提取法

收稿日期: 2011-12-14

基金项目: 农业部“948”项目(2010-Z12)

作者简介: 王芳丽(1986—), 女, 硕士研究生, 主要从事生态修复与重金属生物有效性研究。E-mail: flwang0603@163.com

* 通讯作者: 唐世荣 E-mail: aepishirongtang@gmail.com

两大类, 是分析土壤重金属生物有效性最常用的方法。单一提取法具有操作简单、迅速、成本低等优点, Rao 等^[5]总结了 1980 年至今研究人员采用的近 26 种提取剂提取的土壤重金属含量与植物重金属含量的关系, 结果表明中性盐(氯化钙、硝酸钠、硝酸铵等)提取剂较酸性及有机络合提取剂更能代表重金属植物有效态含量, Meers 等^[6]、Menzies 等^[7]、肖振林等^[8]的研究也有相似的结果。目前, 常用的连续提取方法有 Tessier 法^[9]、Forstner 法^[10]和 BCR 法^[11], 可以更准确地评价重金属不同形态的含量。但 Chomchoei 等^[12]的研究则表明化学提取法中重金属存在再分配和二次吸附现象, 从而影响了提取结果的准确性。Fischerova 等^[13]认为化学提取方法对人为因子的影响程度仍没有一个确定的量化值, 而且在采样和提取过程中对土壤环境造成冲击, 改变原有的性质, 使得重金属形态分配发生改变, 化学提取法提取的重金属含量未必能代表重金属的生物有效性。有关研究表明, 重金属生物有效性依赖于土壤溶液中的金属浓度, 且在金属吸收量和自由离子浓度^[14-15]或是非稳态金属浓度^[16]之间存在更好的相关性, 但在许多情况下, 络合态金属也能够对生物体吸收重金属表现出作用^[17]。刘宗平^[18]、王昌全等^[19]、陈俊等^[20]的研究表明, 可通过分析植株中的重金属含量、重金属的根际效应或可食部分的重金属含量来评价土壤被重金属污染的程度和衡量重金属生物有效性, 但是利用植物来评价, 不同植物种类之间差异性很大, 而且评价周期长。虽然在过去的几十年中, 研究者提出了化学总量预测法、化学提取法、自由离子活度法、植物指示法、微生物学评价法等分析土壤重金属有效态的方法, 并在有关研究中获得较好的效果^[21-24], 但是各种方法均存在一些缺点与不足。

近年来发展起来的梯度扩散薄膜法(DGT)是由 Bill Davison 和张昊等科研人员研制的用于研究土壤/沉积物重金属植物有效性以及金属从固相到液相的释放通量的另一个重要方法^[25]。DGT 同时考虑了土壤溶液中重金属含量和重金属在土壤固-液相的动态供应过程, 可有效模拟农作物对土壤重金属的吸收。DGT 已经用于研究土壤/沉积物中重金属的生物有效性或迁移特性, 在评价牧草、小麦、水稻、土豆等多种植物对重金属的吸收时取得了较好的效果^[26-29]。但已有研究多数集中于对牧草等植物根、茎吸收重金属的评价^[30-31], 且多应用于实验室和现场水体中金属离子的检测^[32-34], 将 DGT 技术应用于分析大田条件下土壤-农作物系统中重金属生物有效性的研究较少。因

此, 本研究在对广西省天然重金属污染土壤进行实地考察和采样分析的基础上, 分别采用 DGT 技术 (chelex100-DGT) 和 MgCl_2 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液、HAc 溶液 ($0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、EDTA-2Na ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液等化学方法评价 Cd 污染土壤中 Cd 的生物有效性, 并通过融合土壤基本理化性质(如 pH、CEC、有机质等)的影响, 建立多元回归预测模型, 确立适合于针对模式植物(台糖 25)吸收 Cd 特点的土壤 Cd 生物有效性的最佳分析方法, 为准确评定重金属 Cd 潜在的生态风险提供有力依据。

1 材料和方法

1.1 样品采集

以广西种植的典型能源作物台糖 25 为研究对象, 在台糖 25 收获期, 利用全球定位系统(GPS)定位, 沿环江流域采集 18 个点, 抖根法采集植物的相应根际土, 共采集土壤和植物样品各 72 个。

1.2 土壤和植物样品的前处理及化学分析

1.2.1 土壤

将采集的根际土壤风干后过 2 mm 筛混匀备用。测定不同土壤的基本理化性质及重金属含量。土壤中重金属全量采用微波消解法 (体积比为浓 HNO_3 : HClO_4 : $30\% \text{H}_2\text{O}_2 = 7:2:1$), 消煮至清澈, 转移入聚四氟乙烯容器于电热板上赶出剩余 HClO_4 , 用 2% 稀硝酸溶液洗入容量瓶中, 定容后转移到样品瓶中, 用 ICP-MS (美国 Agilent 公司 7500A) 测定 Cd 的含量。

1.2.2 植物

将收获的甘蔗分为地下部分(根)、地上可食部分(茎)和不可食部分(叶), 用自来水充分冲洗以去除粘附于植物样品上的泥土和污物, 然后再用去离子水冲洗, 滤纸吸干, 分别用不锈钢刀剁碎, 混匀后取 1/4 装入样品袋带回。103 °C 杀青 10 min, 然后 70 °C 烘干至衡重, 将植物样品粉碎过 1 mm 筛备用。采用微波消解仪(美国 CEM 公司, Mars:240/50)消化(体积比为浓 HNO_3 : $30\% \text{H}_2\text{O}_2 = 7:1$), ICP-MS (美国 Agilent 公司 7500A) 测定 Cd 含量, 方法检测限为 $0 \sim 400 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。消化以及测量过程中以 GBW10016(GSB-7)茶叶生物成分分析标准物质(北京恒元启天化工技术研究院)进行测量质量控制, 以保证测量准确度。

1.3 土壤中生物有效态 Cd 的测定方法

1.3.1 chelex100-DGT 法

称取过 2 mm 筛的风干土 200.00 g, 放入 400 mL 塑料容器中, 使土层厚度为 1.5 cm。添加超纯水使待

测土壤中持水量达到 60%,混匀,密封后放置 48 h。再次添加超纯水使土壤持水量达到 80%,混匀,使土壤呈黏糊状且表面光滑,密封后放置 24 h,使土壤达到平衡。将 DGT 装置(DGT Research Ltd., Lancaster, UK)用超纯水冲洗后,用少量待测土壤轻轻涂抹于 DGT 装置的窗口(滤膜处)表面,用手轻轻扭转将装置压入土壤表面,确保 DGT 装置和土壤接触良好,立即记录时间和环境温度,24 h 后迅速(几分钟内)取出 DGT 装置,用超纯水缓缓冲洗 DGT 装置,再用滤纸将装置表面的水分擦去。移去 DGT 盖帽,剥离滤纸和扩散相层,使结合相露出。取 1.5 mL 离心管,加入 0.8 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液,将结合相移入离心管中,使之完全浸没于硝酸溶液中,静置 24 h 待用。从离心管中取部分溶液,用超纯水稀释 10 倍后,用 ICP-MS 分析待测液。具体方法参考有关文献^[35-36]。按照公式计算土壤中重金属生物有效性含量^[37]。

结合相层富集的重金属量:

$$M = C_e(V_{\text{HNO}_3} + V_{\text{gel}})/f_e \quad (1)$$

式中: $C_e(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液中重金属浓度; V_{HNO_3} 为浸泡结合相的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液体积; V_{gel} 为结合相体积,一般为 0.15 mL; f_e 为每种金属的洗脱因子,一般为 0.8。

DGT 测量通量:

$$F = M/(tA) \quad (2)$$

式中: t 为放置时间(s); A 为装置(膜)接触面积, $A = 2.54 \text{ cm}^2$ 。

DGT 富集的重金属浓度:

$$C_{\text{DGT}} = F \Delta g / D \quad (3)$$

式中: Δg 为扩散层的厚度(0.08 cm)和滤膜厚度(0.014 cm); D 为凝胶层中重金属的扩散系数,单位为 $\text{E-6}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.3.2 化学试剂提取法

1.3.2.1 $\text{MgCl}_2(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 提取法

准确称取 4 份过 20 目筛的土壤样品 1.0 g,置于 50 mL 塑料离心管中,取 MgCl_2 溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)15 mL (pH7)倒入样品中,20 °C 振荡提取 2 h,于离心机上 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min,取其上清液经滤膜(孔径为 $0.45 \mu\text{m}$)过滤后作为 ICP-MS 测定液。具体实验方法参考文献[9]。

1.3.2.2 HAc 溶液($0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)提取法

准确称取 4 份过 20 目筛的土壤样品 0.5 g,置于 50 mL 塑料离心管中,取 HAc 溶液($0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)20 mL (pH7)倒入样品中,20 °C 振荡提取 16 h,于离心机

上 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min,取其上清液经滤膜(孔径为 $0.45 \mu\text{m}$)过滤后作为 ICP-MS 测定液。具体实验方法参考文献[38]。

1.3.2.3 $\text{EDTA-2Na}(0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 提取法

准确称取 4 份过 20 目筛的土壤样品 5 g,置于 50 mL 塑料离心管中,取 EDTA-2Na 溶液($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)25 mL (pH7)倒入样品中,20 °C 振荡提取 2 h,于离心机上 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min,取其上清液经滤膜(孔径为 $0.45 \mu\text{m}$)过滤后作为 ICP-MS 测定液。具体实验方法参考文献[39]。

1.4 数据统计分析

运用 Excel 2003、SPSS18.0 对所得数据进行整理与分析,运用 Origin8.0 进行绘图。

2 结果

2.1 土壤理化性质和台糖 25 对 Cd 的富集

采样点用 GPS 定位,沿广西环江流域,分别在横向和纵向流域采集农田中甘蔗(台糖 25)样品,土壤理化性质如表 1 所示。土壤样品 pH 为 3.88~7.41,有机质含量为 1.62%~6.07%,CEC 为 13.19~16.17 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤颗粒组成为:粘粒 8.41%~38.14%、粉粒 10.71%~67.31%、沙粒 10.62%~70.84%。土壤中全量 Cd 的范围为 0.16~2.70 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,根据国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995),低于二级标准($0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的点共有 6 个,介于二级标准与三级标准($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)之间的点共有 10 个,高于三级标准的 2 个。

台糖 25 对 Cd 的富集如图 1 所示。台糖 25 各部分对 Cd 的富集能力大小为根>茎>叶。在土壤 pH 分别为 7.01、7.41、6.68,土壤 Cd 总量为 0.16、0.26、0.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,台糖 25 对 Cd 的富集能力表现为茎最低;在土壤 pH 分别为 4.62、3.94,土壤 Cd 总量为 0.48、0.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,台糖 25 对 Cd 的富集能力表现为茎最高。不同采样点台糖 25 可食部位(茎)对 Cd 的生物富集因子(BCFs)为 $(0.41 \pm 0.11) \text{E-2}$ 。

2.2 植株 Cd 含量与土壤有效态 Cd 含量的关系

利用各种分析方法提取的 Cd 含量如表 2 所示。DGT 技术提取的土壤有效态 Cd 含量平均值范围为 $(4.64 \pm 0.14) \sim (52.72 \pm 1.29) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。3 种化学提取剂提取的有效态 Cd 含量平均值范围为: $(0.02 \pm 0.01) \sim (0.36 \pm 0.10) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (EDTA-2Na)、 $(0.02 \pm 0.01) \sim (0.47 \pm 0.16) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (HAc 溶液)、 $(0.02 \pm 0.01) \sim (0.33 \pm 0.05) \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (MgCl_2 溶液),其提取能力排序为 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc} > 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA-2Na} > 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 。

表 1 土壤理化性质
Table 1 Selected soil characteristics

Soil	pH	OM/%	CEC/cm $\cdot$ kg $^{-1}$	Texture			Total Cd/mg $\cdot$ kg $^{-1}$
				clay/%	silt/%	sand/%	
1	7.01	4.07	15.10	18.45	10.71	70.84	0.16
2	4.07	2.99	14.10	20.89	22.14	56.97	0.84
3	5.93	3.56	14.75	28.97	16.90	54.13	0.22
4	7.41	5.84	16.17	16.93	17.17	65.90	0.26
5	3.86	2.55	13.19	36.72	20.14	43.14	2.70
6	5.84	6.07	14.21	29.17	13.93	56.90	0.24
7	4.62	5.62	14.26	8.41	67.31	24.28	0.48
8	5.49	5.04	14.34	35.71	13.93	50.36	0.47
9	5.94	3.03	15.12	23.93	54.68	21.39	0.30
10	6.73	3.91	16.10	25.59	35.72	38.69	0.78
11	6.78	2.97	16.10	30.07	35.87	34.06	0.36
12	6.62	4.55	15.13	18.83	42.34	38.83	0.85
13	3.94	4.49	14.31	21.97	23.93	54.10	0.30
14	3.88	1.62	14.47	21.84	20.71	57.45	0.67
15	6.68	2.84	14.77	15.02	25.08	59.90	0.30
16	4.60	4.68	15.03	15.29	31.48	53.23	0.38
17	6.19	5.70	14.30	38.14	51.24	10.62	0.61
18	5.52	4.72	14.89	18.10	16.41	65.49	1.25

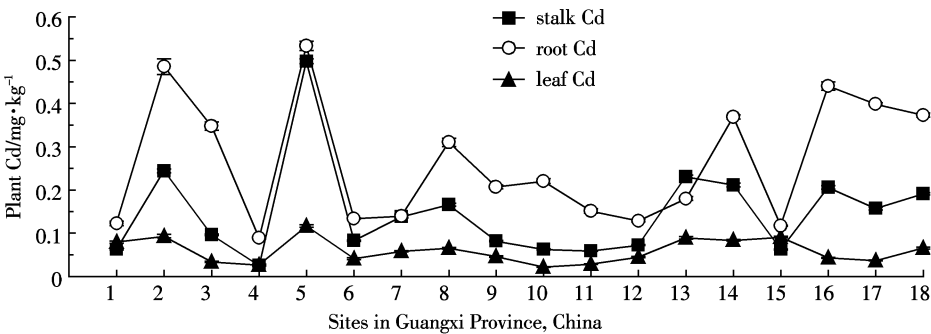


图 1 台糖 25 植株各部位对 Cd 的富集
Figure1 The accumulation of Cd to sugarcane

甘蔗植株不同部位 Cd 含量与土壤有效态 Cd 含量之间关系见图 2 至图 4。简单相关分析结果表明(表 3),在 $\alpha<0.05$ 水平下,台糖 25(根、茎和叶)中 Cd 含量分别与 4 种分析方法提取的土壤有效态 Cd 含量显著相关;在 $\alpha<0.01$ 水平下,台糖 25 根和茎中 Cd 含量分别与 4 种分析方法提取的土壤有效态 Cd 含量极显著相关,叶中 Cd 含量与 DGT、EDTA-2Na 提取剂和 $MgCl_2$ 提取剂提取的有效态 Cd 含量之间极显著相关,但与 HAc 溶液提取的有效态 Cd 含量无显著相关关系。从台糖 25 中 Cd 含量与土壤有效态 Cd 含量之间相关系数看,台糖 25 根、茎和叶中 Cd 含量与 4 种分析方法提取的有效态 Cd 含量之间的相关性大小为:EDTA-2Na>chelex100-DGT> $MgCl_2$ >HAc(根);

chelex100-DGT>EDTA-2Na> $MgCl_2$ >HAc(茎);
chelex100-DGT> $MgCl_2$ >EDTA-2Na>HAc(叶)。从台糖 25 各部位 Cd 含量与各种分析方法提取的 Cd 含量相关系数来看,呈现以下规律:茎>根>叶。

由于当地台糖 25 主要用来制糖少量用做能源底料,在实际应用中,对台糖 25 可食部分中 Cd 含量的监测尤为重要,本研究中以台糖 25 茎代表可食部分,可见 4 种分析方法提取的有效态 Cd 含量都与台糖 25 可食部分中 Cd 含量极显著相关,但 DGT 分析法相关系数较其他 3 种分析法高。

2.3 土壤理化指标对植物从土壤中吸收 Cd 的影响
运用主成分分析法研究土壤理化指标 pH、OM 含量、CEC 和土壤粘粒含量与台糖茎中 Cd 含量之间

表 2 各种分析方法提取获得的 Cd 有效态含量和标准差

采样点	chelex100-DGT/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		EDTA-2Na/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		HAc/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		MgCl ₂ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	
	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差
1	11.67	0.10	0.02	0.01	0.04	0.02	0.02	0.01
2	24.75	0.39	0.13	0.02	0.13	0.03	0.19	0.08
3	14.84	0.32	0.08	0.03	0.05	0.02	0.04	0.01
4	4.64	0.14	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01
5	52.72	1.29	0.36	0.10	0.47	0.16	0.33	0.05
6	8.86	0.09	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
7	12.32	0.19	0.06	0.02	0.08	0.01	0.03	0.01
8	22.94	0.50	0.18	0.06	0.02	0	0.12	0.02
9	14.66	0.22	0.08	0.01	0.11	0.01	0.07	0.01
10	6.31	0.19	0.03	0.01	0.20	0.05	0.04	0.01
11	10.75	0.30	0.04	0.01	0.20	0.05	0.04	0
12	12.53	0.19	0.05	0.01	0.15	0.03	0.06	0.02
13	25.77	0.17	0.07	0.02	0.08	0.02	0.05	0.01
14	22.63	0.54	0.14	0.03	0.04	0.02	0.05	0.01
15	9.89	0.22	0.03	0.01	0.05	0.02	0.05	0.02
16	20.64	0.07	0.09	0.03	0.11	0.10	0.09	0.04
17	15.58	0.21	0.06	0.02	0.14	0.02	0.04	0.01
18	18.14	0.27	0.18	0.27	0.14	0.01	0.07	0.02

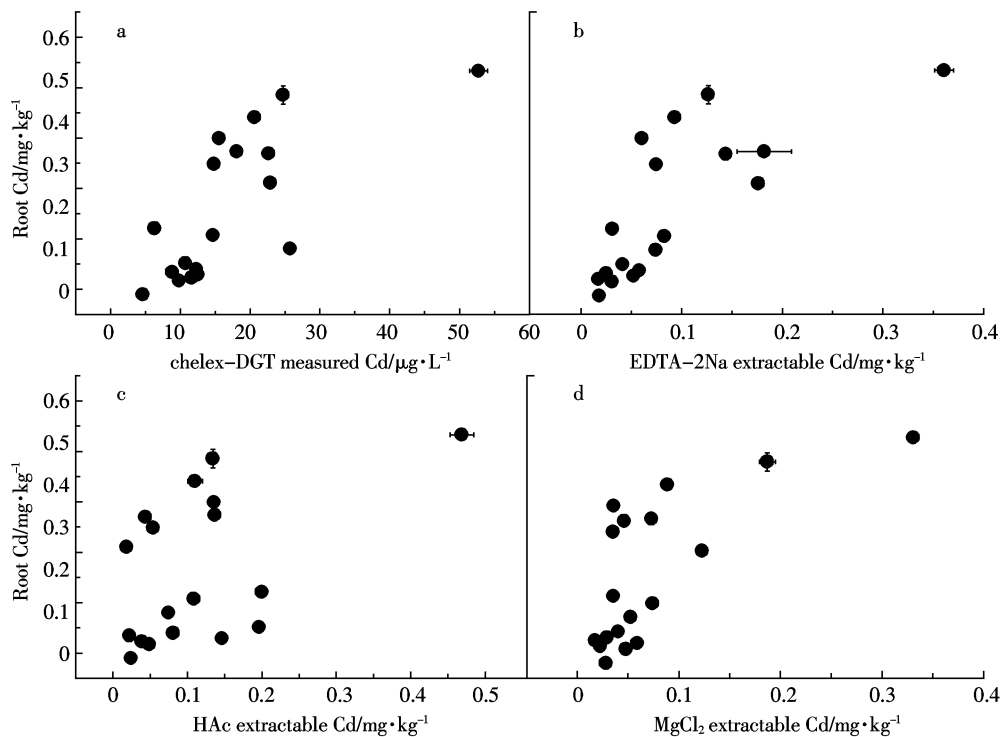


图 2 甘蔗根中 Cd 含量与土壤中 Cd 有效态含量之间的关系

Figure 2 The relationships between Cd concentrations in sugarcane roots and labile Cd in soils

相关性，设特征值数值为 1，主成分得分方差大于 1 的因子被保留，这些指标被提取为两种主成分因子，第一主成分和第二主成分的方差百分比分别为 46.81%和 25.12%，与土壤 pH、OM、CEC 和土壤粘粒组成的载荷值分别为 0.89、0.40、0.90、-0.33 和 0.27、0.42、-0.14、0.86。表明第一主成分与土壤 pH 和 CEC

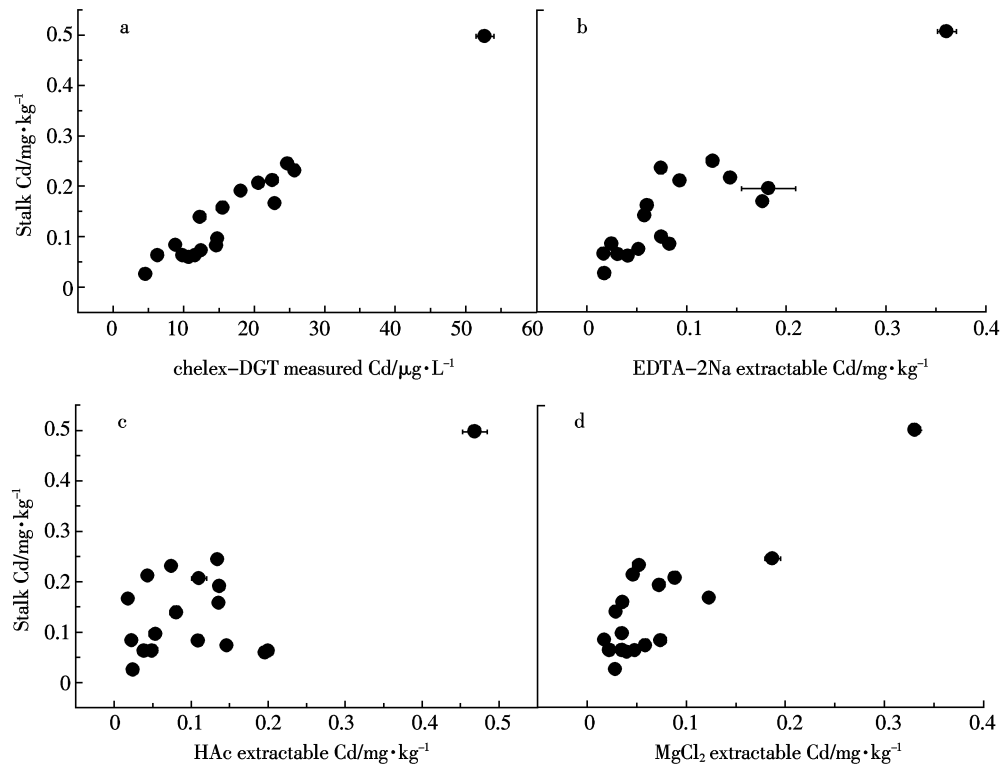


图 3 甘蔗茎中 Cd 含量与土壤中 Cd 有效态含量之间的关系

Figure 3 The relationships between Cd concentrations in sugarcane stalks and labile Cd in soils

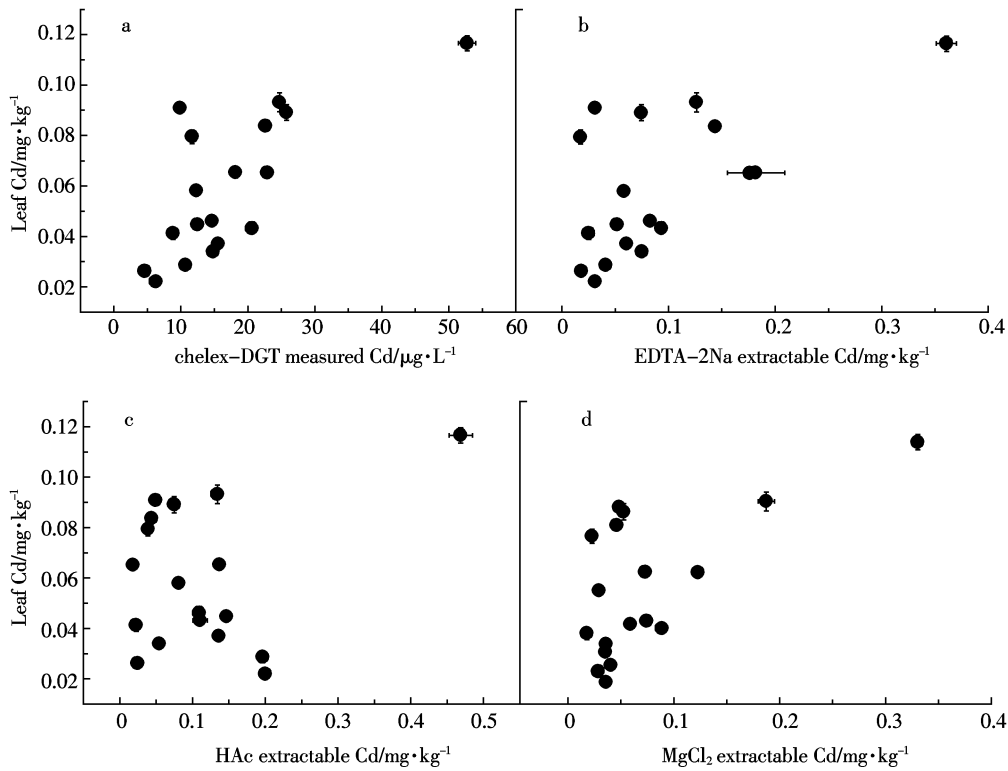


图 4 甘蔗叶中 Cd 含量与土壤中 Cd 有效态含量之间的关系

Figure 4 The relationships between Cd concentrations in sugarcane leaves and labile Cd in soils

表 3 台糖 25 中 Cd 含量与 4 种分析方法提取的 Cd 有效态含量的相关系数($n=72$)

Table 3 Correlation coefficients obtained from linear regressions of plots between accumulations in sugarcane and different measurements of Cd

台糖 25(Cd)	chelex100-DGT	EDTA-2Na	HAc	MgCl ₂
根	0.73**	0.75**	0.61**	0.69**
茎	0.97**	0.90**	0.67**	0.86**
叶	0.73**	0.61**	0.49*	0.63**

注:* 和 ** 分别代表双尾检验 $\alpha<0.05$ 和 $\alpha<0.01$ 显著水平。

相关程度较高,本文定义为代表土壤中影响重金属生物有效性的“无机指标”(I);第二主成分则与OM和土壤粘粒组成之间相关程度较高,本文定义为代表土壤中影响重金属生物有效性的“有机指标”(O)。

运用逐步回归分析法分别探讨两种主成分对 4 种分析方法提取的土壤有效态 Cd 含量与台糖 25 可食部分中 Cd 含量(stalk-Cd)之间关系的影响,并建立多元回归模型。两种主成分因子、4 种分析方法提取的土壤有效态 Cd 含量都分别与台糖 25 可食部分中 Cd 的含量呈极显著回归关系,从决定系数大小看,DGT>HAc=EDTA-2Na>MgCl₂。DGT 多元回归模型(方程 1)考虑了两种主成分因子的影响,3 种化学方法提取的有效态 Cd 多元回归模型(方程 2~4)则主要考虑第一主成分因子的影响。

$$\text{stalk-Cd}=0.01\text{chelex100-DGT-Cd}-0.30(\text{I})-0.42(\text{O})-0.24 \quad (R^2=0.97^{***}) \quad (1)$$

$$\text{stalk-Cd}=0.28\text{HAc-Cd}-0.90(\text{I})+0.12 \quad (R^2=0.94^{***}) \quad (2)$$

$$\text{stalk-Cd}=0.50\text{EDTA-2Na-Cd}-0.07(\text{I})+0.10 \quad (R^2=0.94^{***}) \quad (3)$$

$$\text{stalk-Cd}=0.48\text{MgCl}_2\text{-Cd}-0.08(\text{I})+0.11 \quad (R^2=0.93^{***}) \quad (4)$$

3 讨论

3 种化学试剂按提取 Cd 的能力大小排序为HAc>EDTA-2Na>MgCl₂。这与章明奎等^[40]、Amit 等^[2]研究结果一致,主要与提取剂的提取能力有关。HAc 溶液属于弱酸性缓冲液,提取的主要为交换态和水溶态重金属,对土壤的结构破坏较小,应该是最接近本研究中土壤本身状态的提取剂。MgCl₂ 属于中性盐溶液,提取的主要为可交换态重金属,虽然对土壤的结构破坏也较小,但其较低的提取量、盐浓度大造成的较高的本底值使得测定困难^[41]。而 EDTA-2Na 属于螯合剂,

提取的主要为交换态和水溶态及络合态金属,对重金属离子的螯合较强,但也使一些不能为植物所利用的重金属离子被提取出来^[42]。

运用各种分析方法提取出来的有效态重金属可以预测土壤中重金属的生物有效性,表示元素的有效态同植物对重金属的吸收相关,而不是表示萃取剂所萃取的有效态就是植物所吸收的那一部分。而且,各种分析方法除了提取能力外,提取量与植物吸收累积量还需有良好的相关性,这是本文中筛选土壤有效态 Cd 评价方法的目的是主要的检验方法。从台糖 25 各部位 Cd 含量与各种分析方法提取的 Cd 含量相关系数来看,呈现以下规律:茎>根>叶。Tian 等研究则表明,水稻根与糙米中 Cd 含量与各分析方法提取的 Cd 含量相关系数接近,而在本研究中甘蔗属于糖料作物,它吸取的养料除了供自身生长消耗外,多余的部分就贮存起来,而且大多贮藏在根部,甘蔗的叶子和梢头要积聚充分的水分,以供叶的蒸腾作用所需,大量水分冲淡了梢头的糖分,造成不同部位成分含量差距;对于不同类型土壤,各提取剂提取的重金属土壤有效态含量与作物吸收的相关性不同^[24,43];对于同一类型土壤,还与种植的农作物种类有关^[2]。

以本研究中所选取测定的土壤理化指标(pH、有机质、机械组成、CEC 等)为参数,进行主成分因子分析,提取出两种主成分因子;以提取出的两种主成分因子和 4 种分析方法提取的有效态 Cd 含量为参数,分别进行逐次回归分析,建立了多元回归预测模型,结果表明,DGT 预测模型中,各参数都与甘蔗可食部分中 Cd 呈极显著回归关系,而 3 种化学方法的预测模型中,只有第一主成分参数即 pH 和 CEC 与甘蔗可食部分中 Cd 呈极显著回归关系。因而可以明确,3 种化学方法提取的有效态 Cd 含量均受土壤理化性质的影响,DGT 提取的有效态 Cd 含量几乎不受土壤基本理化性质的影响。

4 种分析方法提取的 Cd 有效态含量虽然与台糖 25 各部位 Cd 含量大多呈极显著相关,但 DGT 分析法相关系数较其他 3 种分析法高。由于当地台糖 25 主要用来制糖,少量用做能源底料,在实际应用中,对台糖 25 可食部分中 Cd 含量的监测尤为重要,本研究中以台糖 25 茎代表可食部分,可见,4 种分析方法提取的有效态 Cd 含量都与台糖 25 可食部分中 Cd 含量极显著相关,但 DGT 分析法相关系数较其他 3 种分析法高,因此 DGT 分析法是一种预测土壤 Cd 生物有效性的较好方法。

4 结论

(1)简单相关分析表明,DGT 技术和 3 种化学提取方法提取的土壤有效态 Cd 含量与台糖 25 根、茎和叶中 Cd 含量之间关系的相关性大小依次为:EDTA-2Na>chelex100-DGT>MgCl₂>HAc(根);chelex100-DGT>EDTA-2Na>MgCl₂>HAc(茎);chelex100-DGT>MgCl₂>EDTA-2Na>HAc(叶)。

(2)台糖 25 根、茎、叶中 Cd 含量与 4 种分析方法提取的土壤有效态 Cd 含量相关性显著或极显著。从相关系数来看,台糖 25 各部位 Cd 含量与各分析方法提取的 Cd 含量存在以下规律:茎>根>叶。

(3)主成分分析结果表明,土壤 pH、有机质含量、CEC 和土壤粘粒含量等理化指标被提取为两种主成分因子,pH 和 CEC 与第一主成分的相关程度较高,有机质含量和土壤粘粒含量与第二主成分的相关程度较高;逐次回归分析表明,两种主成分因子和 DGT 技术提取的土壤有效态 Cd 含量、第一主成分因子和 3 种化学分析法提取的土壤有效态 Cd 含量都分别与台糖 25 可食部分中 Cd 的含量呈极显著相关,从决定系数大小看,DGT>HAc=EDTA-2Na>MgCl₂。

(4)根据建立的多元回归预测模型,DGT 多元预测模型中融合了土壤 pH、CEC、有机质和土壤质地等影响土壤有效态 Cd 含量的土壤理化指标参数,DGT 技术的测定结果几乎不受本研究所选取的土壤基本理化指标的影响,而 3 种化学分析方法的多元预测模型中则只包含了 pH 和 CEC 这两个参数,没有考虑到土壤质地和有机质对土壤有效态 Cd 含量的影响。因此,DGT 分析法是一种预测甘蔗田土壤 Cd 生物有效性的较好方法。

参考文献:

- [1] Feng M, Shan X, Zhang S, 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(2):231-240.
- [2] Gupta A K, Sinha S. Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(1):144-150.
- [3] Dvairs A, Ruby M V, Begstrom P D. Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Moninaa, Mining Distriet[J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26:461-468.
- [4] Sauvé S, Hendershot W, Alien H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal Burden, and organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000(34): 1125-1131.
- [5] Rao C, Sahuquillo A, Lopez Sanchez J. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2008, 189(1):291-333.
- [6] Meers E, Samson R, Tack F M G, et al. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2007, 60(3): 385-396.
- [7] Menzies N W, Donn M J, Kopittke P M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(1):121-130.
- [8] 肖振林, 王 果, 黄瑞卿, 等. 酸性土壤中有态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2):795-800.
- [9] XIAO Zhen-lin, WANG Guo, HUANG Rui-qing, et al. Extraction method for available cadmium in acid soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):795-800.
- [9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [10] Fomtnr U. Metal pollution in aquatic environment[J]. *Science Edition*, 1981.
- [11] Davidson C M, Thomas R P, Mcvey S E, et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 291(3):277.
- [12] Chomchoei R, Shiowatana J, Pongsakul P. Continuous-flow system for reduction of metal readsorption during sequential extraction of soil[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 472(1-2):147-159.
- [13] Fischerova Z, Szakova J, et al. The application of diffusive gradient technique (DGT) for assessment of changes in Cd, Pb, and Zn mobility in rhizosphere[J]. *Plant, Soil and Environment*, 2005, 51(12):532-538.
- [14] Slaveykova V I, Wilkinson K J. Physicochemical aspects of lead bioaccumulation by *Chlorella vulgaris*[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(5):969-975.
- [15] 赵 磊, 崔岩山, 杜 心, 等. 利用道南膜技术(DMT)研究土壤中重金属自由离子浓度[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11):1565-1569.
- [15] ZHAO Lei, CUI Yan-shan, DU Xin, et al. Study on free ion concentrations of heavy metals in soils by Donnan Membrane Technique[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(11):1565-1569.
- [16] Mylon S E, Twining B S, Fisher N S, et al. Relating the speciation of Cd, Cu, and Pb in two Connecticut rivers with their uptake in algae[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(7):1261-1267.
- [17] Lee D Y, Fortin C, Campbell P G C. Influence of chloride on silver uptake by two green algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* and *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *Ecotoxicology and Pollution Science*, 2004, 23(4): 1012-1018.
- [18] 刘宗平. 环境重金属污染物的生物有效性[J]. 生态学报, 2005, 25(2):273-278.
- [18] LIU Zong-ping. The bioactivity of environment heavy metal pollutants in the vicinity of non-ferrous metal smelters[J]. *Acta Ecologica Sinica*,

- 2005, 25(2):273-278.
- [19] 王昌全, 代天飞, 李 冰, 等. 稻麦轮作下水稻土重金属形态特征及其生物有效性[J]. 生态学报, 2007, 27(3):889-897.
- WANG Chang-quan, DAI Tian-fei, LI Bing, et al. The speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soils under the rice-wheat cultivation rotation[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(3):889-897.
- [20] 陈 俊, 范文宏, 孙如梦, 等. 新河污灌区土壤中重金属的形态分布和生物有效性研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5):831-837.
- CHEN Jun, FAN Wen-hong, SUN Ru-meng, et al. Bioavailability and species distribution of heavy metals in sewage-irrigated soil from Xin-he[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(5):831-837.
- [21] Bhogal A, Nicholson F A, Chambers B J, et al. Effects of past sewage sludge additions on heavy metal availability in light textured soils: Implications for crop yields and metal uptakes[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 121(3):413-423.
- [22] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 337(1-3):175-182.
- [23] Shoko I, Chisato T. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts[J]. *Environment International*, 2005, 31(4):603-608.
- [24] Wang W S, Shan X Q, Wen B, et al. Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(5):523-530.
- [25] Harper M P, Davison W, Zhang H, et al. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(16):2757-2770.
- [26] Zhang H, Zhao F J, Sun B, et al. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(12):2602-2607.
- [27] Duque'ne L, Vandenhoove H, Tack F, et al. Diffusive gradient in thin FILMS (DGT) compared with soil solution and labile uranium fraction for predicting uranium bioavailability to ryegrass[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010, 101(2):140-147.
- [28] Pérez A L, Anderson K A. DGT estimates cadmium accumulation in wheat and potato from phosphate fertilizer applications[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(18):5096-5103.
- [29] Tian Y, Wang X, Luo J, et al. Evaluation of holistic approaches to predicting the concentrations of metals in field-cultivated rice [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(20):7649-7654.
- [30] Degryse F, Smolders E, Zhang H, et al. Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: A review of experimental data and interpretation by modeling[J]. *Environmental Chemistry*, 2009(6):192-218.
- [31] Zhao F J, Rooney C P, Zhang H, et al. Comparison of soil solution speciation and diffusive gradients in thin-films measurement as an indicator of copper bioavailability to plants[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(3):733-742.
- [32] Sonmez O, Pierzynski G M. Assessment of zinc phytoavailability by diffusive gradients in thin films[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(4):934-941.
- [33] Li W, Zhao H, Teasdale P R, et al. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2002, 52(1):31-41.
- [34] Li W, Zhao H, Teasdale P R, et al. Preparation and characterisation of a poly(acrylamidoglycolic acid-co-acrylamide) hydrogel for selective binding of Cu and application to diffusive gradients in thin films measurements[J]. *Polymer*, 2002, 43(17):4803-4809.
- [35] Campbell K M, Root R O, Day P A, et al. A Gel probe equilibrium sampler for measuring arsenic porewater profiles and sorption gradients in sediments: I. Laboratory development[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(2):497-503.
- [36] Fitz W J, Wenzel W W, Zhang H, et al. Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and monitoring of phytoremoval efficiency[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(21):5008-5014.
- [37] Zhang H, Davison W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(19):3391-3400.
- [38] Pueyo M, Mateu J, Rigol A, et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(2):330-341.
- [39] Smith C J, Hopmans P, Cook F J. Accumulation of Cr, Pb, Cu, Ni, Zn and Cd in soil following irrigation with untreated urban effluents in Australia[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 94(3):317-323.
- [40] 章明奎, 方利平, 周 翠. 污染土壤重金属的生物有效性和移动性评价: 四种方法比较[J]. 应用生态学报, 2006, 17(8):1501-1504.
- ZHANG Ming-kui, FANG Li-ping, ZHOU Cui. Evaluation of heavy metals bioavailability and mobility in polluted soils: A comparison of four methods[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(8):1501-1504.
- [41] Speir T W, Schaik A P Van, Percival H J, et al. Heavy metals in soil, plants and groundwater following HIGH-RATE sewage sludge application to land[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 150(1-4):319-358.
- [42] 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]. 土壤与环境, 2002, 11(3):245-247.
- LIU Yu-rong, DANG Zhi, SHANG Ai-an, et al. Comparing several extractants for extracting bioavailable part of heavy metals in soils[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(3):245-247.
- [43] 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.
- LI Fa-sheng, HAN Mei, XIONG Dai-qun, et al. Efficiency of some extractants for available heavy metals from several typical soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(6):704-706.