

高 慧, 宋 静, 吕明超, 等. DGT 和化学提取法评价贵州赫章土法炼锌区污染土壤中镉的植物吸收有效性[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10): 1992–1999.

GAO Hui, SONG Jing, LÜ Ming-chao, et al. Evaluation of cadmium phytoavailability in soils from a zinc smelting area in Hezhang County, Guizhou Province, using diffusive gradients in thin films and conventional chemical extractions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10): 1992–1999.

DGT 和化学提取法评价贵州赫章土法炼锌区污染土壤中镉的植物吸收有效性

高 慧^{1,2}, 宋 静^{1,2*}, 吕明超^{1,2}, 张 厦^{1,2}, 张 强^{3,4}, 刘灵飞³, 龙 健³

(1.中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.贵州师范大学, 贵阳 550001; 4.贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550000)

摘 要:以马铃薯、白菜和玉米为典型作物,以贵州省赫章县“土法炼锌”冶炼区重金属复合污染土壤为供试土壤,通过盆栽试验比较了五种传统化学提取剂(HNO_3 、DTPA、LMWOAs、HCl 和 CaCl_2)和梯度扩散薄膜技术(diffusive gradients in thin films, DGT)对土壤 Cd 的植物吸收有效性影响。研究结果表明:“土法炼锌”影响区土壤总体呈碱性;马铃薯与白菜可食部位对供试土壤 Cd 的富集系数基本相同,而玉米籽粒对供试土壤 Cd 的富集系数远小于块茎类和叶菜类,马铃薯、白菜和玉米的富集系数平均值分别为 0.105 3、0.105 8 和 0.007 9;一元线性与二元回归表明 DGT 测定土壤有效 Cd 含量与作物可食部分 Cd 含量相关系数大于五种传统化学提取剂;五种提取态中, CaCl_2 提取态测定有效态 Cd 也可较好预测马铃薯和白菜可食部分 Cd 含量(R_{adj}^2 分别为 0.805 和 0.808), HNO_3 提取态测定有效态 Cd 也可较好预测三种作物可食部分 Cd 含量(R_{adj}^2 分别为 0.822、0.874 和 0.764)。在本实验条件下, DGT 技术评价“土法炼锌”冶炼区土壤镉植物吸收有效性效果优于五种化学提取态,但考虑不同作物类型,土壤 pH 因素以及操作的简单快捷性, CaCl_2 提取态和 HNO_3 提取态也可成为预测重金属冶炼区复合污染碱性土壤 Cd 的植物吸收有效性的方法。

关键词:化学提取剂;梯度扩散薄膜技术;复合污染;镉;植物有效性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)10-1992-08 doi:10.11654/jaes.2017-0473

Evaluation of cadmium phytoavailability in soils from a zinc smelting area in Hezhang County, Guizhou Province, using diffusive gradients in thin films and conventional chemical extractions

GAO Hui^{1,2}, SONG Jing^{1,2*}, LÜ Ming-chao^{1,2}, ZHANG Sha^{1,2}, ZHANG Qiang^{3,4}, LIU Ling-fei³, LONG Jian³

(1.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 4.Guizhou Academy of Environmental Science and Design, Guiyang 550000, China)

Abstract: This study aimed to investigate Cd phytoavailability by comparing diffusive gradients in thin films (DGT) with five conventional chemical extractants (HNO_3 , DTPA, LMWOAs, HCl, and CaCl_2). Twenty types of calcareous soil contaminated by mining were collected from Guizhou Province, and three tropical crops (potato, cabbage, and maize) were selected for a pot experiment. The results show that (1) the soils had been polluted by zinc smelting; (2) the bioconcentration factors of potato and cabbage were very similar and that of maize was considerably lower than those of potato and cabbage, with average values for potato, cabbage, and maize of 0.105 3, 0.105 8, and 0.007 9, respectively; (3) simple and multiple linear regression analysis shows that concentrations determined by DGT were more highly correlated with the Cd concentrations in the edible parts of the three crops than were the concentrations in the five chemical extracts, and were unaf-

收稿日期:2017-03-31 录用日期:2017-06-09

作者简介:高 慧(1992—),女,安徽霍邱人,硕士研究生,从事农田土壤重金属环境基准研究。E-mail:hgaio@issas.ac.cn

*通信作者:宋 静 E-mail:jingsong@issas.ac.cn

基金项目:国家环境保护公益性行业科研专项(201409042);贵州省科技厅联合基金项目(黔科合 LH 字[2015]7781 号)

Project supported: National Environmental Protection Public Welfare Industry Targeted Research Fund (201409042); The Science and Technology Cooperation Plan of Guizhou Province ([2015]7781)

affected by soil physical and chemical properties; (4) CaCl_2 -extractable concentrations showed a good relationship with the Cd concentrations in the edible parts of potato and cabbage, and HNO_3 extraction also showed a significant relationship with the Cd concentrations in the edible parts of the three crops. The present study verifies that the DGT technique may be superior to conventional extraction methods for evaluating Cd phytoavailability in field-contaminated calcareous soils, but CaCl_2 and HNO_3 extractions can be selected for assessing phytoavailability when taking into account the crop species, pollution level, cost, and the simplicity of the extractions.

Keywords: chemical extraction; diffusive gradients in thin films technique; soils with multiple contaminants; cadmium; phytoavailability

环境保护部和国土资源部 2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示:全国土壤污染物总超标率为 16.1%,污染类型以无机型为主,而无机污染物中以 Cd 超标比例最大,为 7%。贵州省位于我国西南成矿带,矿产资源丰富,土壤重金属背景值偏高。另一方面,贵州金属矿藏开采冶炼历史悠久,如毕节市赫章县有三百多年的“土法炼锌”历史,金属矿区和冶炼区周边土壤重金属复合污染严重,并且农产品 Cd 超标问题较为突出^[1-2]。《土壤污染防治行动计划》(土十条)提出实施农用地分类管理,轻度和中度污染的进行安全利用,重度污染的实行严格管控。因此,在赫章县“土法炼锌”影响区开展土壤 Cd 植物吸收有效性评价具有典型性和示范性。

影响土壤重金属迁移性与植物吸收有效性的关键在于重金属的赋存形态而非重金属总量^[3],土壤重金属植物吸收有效性评价方法是环境科学领域的研究热点之一。传统化学提取法由于测定方便、迅速、成本低而被广泛采用^[4],常用提取剂包括 HNO_3 、DTPA、 NH_4Ac 、 CaCl_2 等。然而化学提取法受所使用的化学提取剂、土壤理化性质等因素影响^[5],同一提取剂对不同土壤和不同作物评价效果具有差异性,不同提取剂针对同一土壤或作物可能会得到相反的结论^[6]。

梯度扩散薄膜技术(diffusive gradients in thin films, DGT)由英国科学家 Davison 和张昊于 1994 年发明^[7],近十几年来发展迅速,广泛应用于土壤、水、沉积物等多种环境介质中的金属、非金属以及营养元素等有效含量的评价^[8]。然而,DGT 用于评价土壤重金属植物吸收有效性的效果仍存在不确定性。罗军等^[9]研究表明 DGT 相对传统单一提取剂能较好模拟植物吸收土壤重金属的过程,但也有研究表明,DGT 测定的有效态重金属含量与植物吸收之间并不存在较好的相关性^[10-11]。目前,DGT 技术评价土壤重金属植物吸收有效性,研究对象主要为外源添加单一重金属污染土壤^[12]或外源添加复合重金属污染土壤,且研究作物类型单一^[13-14],主要为小麦、玉米和水稻等禾本科作物,针对历史复合污染土壤研究较少。依据外源添加

重金属进行污染土壤的植物吸收有效性表征,土壤重金属不仅具有较高的植物吸收有效性,同时还会降低土壤 pH 等因素对土壤中重金属植物吸收有效性影响的敏感程度,不能模拟自然污染土壤中的复杂情况。因此,DGT 用于评价土壤重金属植物吸收有效性的适用范围有待进一步研究。

本文在贵州毕节赫章县“土法炼锌”影响区采集典型土壤^[15],以块茎类(马铃薯)、叶菜类(白菜)和禾本科(玉米)的可食部分为研究对象,选取五种单一化学提取剂和 DGT 为植物吸收有效性评价方法,以期为农用地环境风险评价以及土壤环境基准的制定积累基础数据,为该地区实施污染农用地的安全利用和风险管控,保障农产品安全提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试土壤

供试土壤采自贵州省赫章县“土法炼锌”影响区 0~20 cm 表层农田土壤,采集时种植作物为玉米,共 20 种土壤(土样编号为 1-20),属黄壤、石灰土、黄棕壤和紫色土四种土壤类型,每种类型土壤各 5 个样品。将采集的土壤自然风干,去除杂物,过筛备用。测定土壤基本理化性质及重金属含量,理化性质分析参考《土壤农业化学分析方法》,重金属全量测定参考 GB/T 171318—1997。理化性质及重金属全量见表 1。受碱性粉尘以及当地农民施加石灰的影响,20 种土壤绝大多数为碱性土壤,pH 范围在 6.12~7.88 之间,有机质、粘粒、阳离子交换量以及重金属总量变异较大。有机质最小值为 $42.41 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,最大值为 $210.72 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;粘粒含量最小值为 28.60%,最大值为 68.50%;阳离子交换量范围 $12.84 \sim 35.93 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。供试土壤重金属污染严重,其中重金属 Cd、Zn、Pb 和 Cu 全量分别高达 64.70、36 756、6153、684 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.1.2 供试作物

分别选取块茎类(威芋 3 号-马铃薯)、叶菜类(优选极早快菜-中国白菜)以及禾本科作物(鲁三 3 号-

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of historically contaminated soils

土壤编号	pH	有机质/g·kg ⁻¹	CEC/cmole·kg ⁻¹	粘粒含量/%	Cd 含量/mg·kg ⁻¹	全 N/g·kg ⁻¹	全 P/g·kg ⁻¹	全 K/g·kg ⁻¹
1	7.73	42.55	35.93	68.50	8.73	2.33	1.34	7.81
2	7.75	61.74	26.82	59.30	9.14	2.23	1.12	7.87
3	7.86	68.80	22.13	55.20	9.93	2.16	1.02	7.56
4	7.88	72.69	18.09	30.80	10.30	2.14	0.76	7.35
5	7.85	87.35	12.84	28.60	11.00	2.04	0.70	5.37
6	7.45	52.90	25.21	66.90	2.14	2.49	1.17	10.39
7	7.62	82.52	23.32	44.80	17.30	2.45	1.39	7.91
8	7.68	120.18	20.51	36.60	34.20	2.78	1.46	7.27
9	7.84	140.76	16.50	52.90	47.50	2.69	1.38	5.78
10	7.78	210.72	22.63	47.60	60.20	3.55	1.39	6.78
11	7.81	55.51	24.00	61.90	6.24	2.27	1.81	5.37
12	7.74	55.24	24.48	57.90	7.29	1.83	1.81	5.18
13	7.79	52.75	23.20	53.80	8.11	1.62	1.69	6.38
14	7.69	48.43	20.69	44.30	9.79	1.41	1.34	6.33
15	7.41	45.37	20.29	31.50	10.70	1.31	1.32	6.71
16	7.80	42.41	19.93	44.20	4.12	1.62	0.96	8.35
17	7.76	42.99	20.80	48.80	14.70	1.85	1.07	11.13
18	7.64	54.21	20.94	51.50	32.90	2.00	1.32	14.51
19	7.27	64.17	22.59	31.00	51.00	2.17	1.60	16.02
20	6.12	66.83	23.08	33.80	64.70	2.22	1.80	17.53
变异系数(CV%)	5.0	56.0	20.0	25.0	92.3	23.1	23.9	40.6

玉米),作物块茎和种子均由贵州省农业科学院提供。

1.2 盆栽试验

将采集的土壤风干过 2 mm 筛,20 种土壤分别称取 4.5 kg 装入直径 30 cm、高 25 cm 的 PVC 塑料花盆,分别施入 1.607 g 尿素,1.188 g 氯化钾和 1.438 g 磷酸二氢钾作为底肥与土壤混匀。每个处理设置 3 个重复。作物生长期间保持土壤湿度为田间持水量的 60%~70%。小麦和玉米播种时撒入 4~5 颗种子,马铃薯放入 2~3 个块茎,并在表层再覆一层薄土。待作物出苗后,每盆只留长势良好一株。盆栽试验于 2014 年 5 月至 2014 年 12 月在南京中山植物园温室中进行。待马铃薯、白菜、玉米成熟后,将马铃薯可食部分用自来水洗净,去离子水分别冲洗 3 遍,去皮,放入烘箱 70 ℃烘至恒重。白菜叶片用自来水、去离子水分别冲洗 3 遍后于 105 ℃烘箱中杀青 20 min,而后改为 70 ℃烘至恒重。将玉米籽粒用自来水洗净,去离子水分别冲洗 3 遍,放入烘箱 70 ℃烘至恒重。

1.3 植物吸收有效性测试方法

1.3.1 DGT 测定

DGT 装置购自南京维申环保科技有限公司,主

要测试步骤包括:①调整土壤平衡及水分,恒温放置 24 h;② DGT 装置放置;③ DGT 提取及测定。整个过程在南京大学环境学院超净实验台进行,提取液低温保存并上机测定(ICP-MS),具体测试内容以及计算公式参考 Zhang 等^[3]。

1.3.2 化学提取法

基于 Romkens 等^[16]提出重金属库(Pool)的概念,可以将近几十年发展的土壤重金属的化学提取态以及其他方法或技术纳入其中(图 1)。从非活性库、总化学反应活性库以及直接有效库分别选取 0.43 mol·L⁻¹ HNO₃、0.1 mol·L⁻¹ HCl、DTPA、小分子有机酸(LMWOAs)以及 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 五种提取剂。提取液移至 15 mL 离心管加入硝酸保存,用 ICP-MS 或 ICP-AES 测定。具体提取步骤及方法参见表 2。

1.3.3 作物可食部分镉测定

将烘干的马铃薯、白菜、玉米可食部分别用不锈钢植物粉碎机粉碎,再用 HNO₃-HClO₄ 湿灰化消解,同时做试剂对照,消解液加硝酸处理,低温保存。用 ICP-MS 测定消解液中镉含量,仪器检出限为 0.003 μg·L⁻¹。

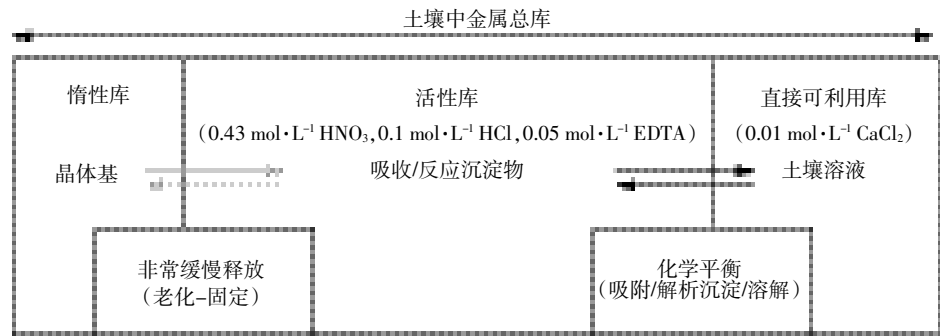


图 1 土壤重金属的不同库分布^[16]

Figure 1 Different pools of heavy metals in soils

表 2 5 种化学提取剂的操作程序

Table 2 Procedures for Five Chemical Extraction Methods Adopted in this study

提取剂	提取过程
HNO ₃	称取 3.0 g 过 10 目筛的土壤至 100 mL 离心管中,加入 30 mL 0.43 mol·L ⁻¹ HNO ₃ ,室温下振荡 2 h ^[17]
HCl	称取 5.0 g 过 10 目筛的土壤至 100 mL 的离心管中,加入 25 mL 0.1 mol·L ⁻¹ HCl,室温下振荡 2 h ^[18]
DTPA	称取 5.0 g 过 10 目筛的土壤至 100 mL 的离心管中,加入 25 mL DTPA 提取剂,其中 DTPA 提取剂为:0.005 mol·L ⁻¹ DTPA,0.01 mol·L ⁻¹ CaCl ₂ ,0.1 mol·L ⁻¹ TEA(三乙醇胺)混合液。室温下振荡 2 h(GB/T 23739—2009)
LMWOA ₅	称取 3.0 g 过 10 目筛的土壤至 100 mL 离心管中,加入 30 mL LMWOA ₅ 提取剂。其中 LMWOA ₅ 为醋酸:乳酸:柠檬酸:苹果酸:甲酸(摩尔比)=4:2:1:1:1 的混合液。室温下振荡 16 h ^[19]
CaCl ₂	称取 3.0 g 过 10 目筛的土壤于 100 mL 离心管,加入 30 mL 0.01 mol·L ⁻¹ CaCl ₂ ,室温下振荡 2 h ^[20]

1.4 分析质量控制及数据处理

消解和测定过程中马铃薯、白菜、玉米分别以胡萝卜(GSB-25)、甘兰(GSB-5)和玉米(GSB-3)为成分分析标准物质。采用 10%的样品重复,插入 5%的成分分析标准物质,以及 5%的上机标准溶液进行实验室质量控制,保证数据质量。运用 Excel 2013 进行数据统计分析,运用 OriginPro 9.0 绘制图表。

2 结果与讨论

2.1 作物对重金属镉富集特征

三种作物可食部分 Cd 含量情况如图 2 所示。马

铃薯可食部分 Cd 含量为 0.49~11.76 mg·kg⁻¹;白菜可食部分 Cd 含量为 0.29~57.79 mg·kg⁻¹,平均值为 4.04 mg·kg⁻¹;玉米可食部分 Cd 含量为 0.02~1.34 mg·kg⁻¹,平均值为 0.18 mg·kg⁻¹。为了进一步比较三种作物对重金属 Cd 的吸收和累积特性,引入作物可食部分富集系数作为重金属 Cd 在蔬菜体内累积能力大小的评价指标。根据富集系数计算公式(可食部分富集系数=作物可食部分重金属含量/土壤重金属总量),得到马铃薯可食部分富集系数在 0.035 3~0.253 3 之间,白菜可食部分富集系数为 0.035 3~0.893 2,而玉米可食部分富集系数在 0.001 6~0.023 9 之间;三种作物可

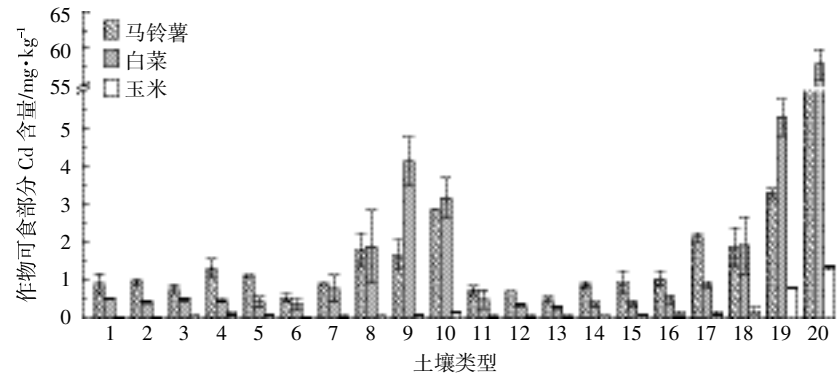


图 2 不同作物可食部分 Cd 含量

Figure 2 Cd concentration in different crops of edible parts

食部分富集系数几何均值分别为 0.105 3、0.105 8 和 0.007 9, 即马铃薯和白菜可食部分对土壤重金属 Cd 富集能力相当。而顾燕青等^[21]研究表明叶菜类对 Cd 的富集能力大于块茎类, 可能是由于选择的作物品种不同所造成的差异。

2.2 传统提取剂方法测定的土壤有效态 Cd 含量

不同提取方法测定土壤有效态 Cd 含量见表 3。该地区污染土壤 Cd 总化学反应活性库($0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 提取态)范围在 $1.48 \sim 44.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 直接有效库($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 提取态)在 $0.001 3 \sim 4.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与该地区土壤污染特征研究报道一致^[19]。HCl 提取态 Cd 含量范围在 $0.24 \sim 40.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, DTPA 提取态 Cd 含量范围在 $0.62 \sim 27.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, LMWOAs 提取态 Cd 含量范围在 $0.0026 \sim 7.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。五种提取态测定土壤有效态 Cd 含量依次为: $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{DTPA} > \text{LMWOAs} > \text{CaCl}_2$ 。提取结果的差异是提取剂的化学性质以及所提取的重金属形态不同所致^[22]。硝酸是强酸, HNO_3 提取土壤中的重金属通常以破坏土壤基质的方式释放出重金属元素, 包括吸附在土壤有机质、无定形 Fe/Al/Mn 氧化物以及粘粒表面的总浓度, 被认为是土壤中总可吸附态重金属含量^[17], 因此提取量最大, 占全量重金属的比例最高(66%)。研究发现 $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 提取的重金属含量与胃肠吸收模拟实验(SBET)结果之间存在 1:1 的关系^[23], 在本研究“土法炼锌”导致的污染土壤中, 若供试土壤 $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 提取的 Cd 浓度同样与 SBET 结果相似, 那么暴露在该地区的人群存在较大的健康风险。 CaCl_2 属于中性盐, 是土壤背景电解质的主要组成部分, 主要通过 Ca^{2+} 交换释放靠静电作用弱吸附的重金属以及和 Cl 络合的重金属, 对土壤的结构破坏较小, 提取土壤中可交换态 Cd^[24], 因此在本研究中提取率最低。

2.3 作物可食部分 Cd 与土壤有效态 Cd 含量的关系

土壤中生物有效态的重金属与作物从该土壤中富集的重金属之间的线性相关程度通常被用来评价植物吸收有效性方法的优劣^[25]。本文将三种作物可食部分 Cd 含量与 6 种评价方法测定的土壤有效态 Cd 进行一元线性回归, 结果如表 4 所示。由决定系数可知, 6 种方法所测的土壤有效态 Cd 与作物可食部分均表现出显著正相关性($P < 0.001$)。对比一元线性预测模型, DGT 技术测定 Cd 含量与作物可食部分 Cd 含量之间的线性相关性优于其他 5 种提取态, 尤其是对于玉米籽粒, Cd 在作物体内迁移传输距离较远的

表 3 供试土壤 Cd 反应活性库和直接有效库含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 3 Reactive and directly available metal in test soil samples

指标	HNO_3	HCl	DTPA	CaCl_2	LMWOAs
平均值	13.58	7.36	5.66	0.28	0.56
最小值	1.485 1	0.237 8	0.618 3	0.001 3	0.002 6
中位数	7.73	3.11	3.45	0.02	0.04
90%分位值	35.41	29.26	15.91	0.24	2.06
最大值	44.37	40.55	27.33	4.81	7.35

表 4 DGT 和不同提取态 Cd 浓度与作物可食部分

Cd 含量一元模型

Table 4 Soil-plant simple regression models for Cd based on DGT Cd and chemical extraction Cd concentration in soils

作物种类	回归方程	R_{adj}^{2**}
$\lg[\text{Cd}_{\text{potato}}]=$	$0.673 \ 9 \lg[\text{HNO}_3\text{-Cd}] - 0.546 \ 1$	0.656
	$0.451 \ 6 \lg[\text{HCl-Cd}] - 0.131 \ 1$	0.616
	$0.701 \ 1 \ lg[\text{DTPA-Cd}] - 0.296 \ 8$	0.714
	$0.311 \ 8 \ lg[\text{LMWOAs-Cd}] + 0.496 \ 4$	0.757
	$0.346 \ 2 \ lg[\text{CaCl}_2\text{-Cd}] - 0.687 \ 7$	0.805
	$0.380 \ 9 \ lg[\text{DGT-Cd}] - 0.022 \ 8$	0.880
$\lg[\text{Cd}_{\text{cabbage}}]=$	$1.231 \ 3 \ lg[\text{HNO}_3\text{-Cd}] - 1.225 \ 5$	0.681
	$0.764 \ 6 \ lg[\text{HCl-Cd}] - 0.435$	0.616
	$1.238 \ 4 \ lg[\text{DTPA-Cd}] - 0.745 \ 4$	0.690
	$0.311 \ 8 \ lg[\text{LMWOAs-Cd}] + 0.496 \ 4$	0.723
	$0.622 \ 7 \ lg[\text{CaCl}_2\text{-Cd}] + 1.012 \ 5$	0.808
	$0.679 \ 7 \ lg[\text{DGT-Cd}] - 0.263 \ 6$	0.870
$\lg[\text{Cd}_{\text{maize}}]=$	$0.818 \ 5 \ lg[\text{HNO}_3\text{-Cd}] - 1.855 \ 7$	0.512
	$0.622 \ 5 \ lg[\text{HCl-Cd}] - 1.392 \ 1$	0.641
	$0.914 \ 9 \ lg[\text{DTPA-Cd}] - 1.589 \ 4$	0.654
	$0.404 \ 6 \ lg[\text{LMWOAs-Cd}] - 0.557 \ 1$	0.684
	$0.434 \ 3 \ lg[\text{CaCl}_2\text{-Cd}] - 0.333 \ 9$	0.676
	$0.679 \ 7 \ lg[\text{DGT-Cd}] - 0.263 \ 6$	0.813

注: $n=20$; ** 表示回归模型系数 $P < 0.001$ 。

情况下, DGT 仍表现出较好的预测效果($R_{\text{adj}}^2=0.813$)。姚羽等^[26]采用外源添加铅镉复合污染及盆栽试验的方式, 研究 DGT 和传统化学方法评价土壤镉植物吸收有效性, 表明 DGT 明显优于传统化学方法, 陈静等^[27]亦得出相同结论。本研究中“土法炼锌”冶炼区污染土壤, DGT 测定 Cd 含量与作物可食部分 Cd 相关性高于相对化学提取态, 表明历史污染土壤状态下, DGT 技术预测土壤直接有效态 Cd 仍具有一定优势。本实验条件下, 对于块茎类马铃薯和叶菜类白菜作物可食部分而言, CaCl_2 提取态也表现出较好的预测效果(R_{adj}^2 分别为 0.805, 0.808), 因此在单因素条件下, 考虑到成本及操作快捷, CaCl_2 提取态可成为预测铅锌冶

炼区重金属复合污染碱性土壤 Cd 块茎类和叶菜类植物吸收有效性的方法。

2.4 土壤理化性质对土壤有效态 Cd 和作物可食部分 Cd 的影响

为了进一步探究理化性质对 DGT 和化学提取态与 Cd 在作物可食部分相关性的影响,本文采用多元逐步线性回归研究土壤理化性质与 DGT、化学提取态与三种典型作物可食部分 Cd 含量之间的关系,并建立多元逐步回归模型。对三种作物可食部分 Cd 含量与 pH、OM、clay、CEC 和土壤 Zn 含量进行相关性分析,结果表明作物可食部分 Cd 只与土壤 pH 存在极显著相关性(-0.904^{**} 、 -0.921^{**} 和 -0.902^{**}),因此 OM、clay、CEC 与 Zn 并未纳入预测模型。多元回归模型中,DGT 技术和 HNO_3 、DTPA、LMWOAs、HCl、 CaCl_2 提取的有效态 Cd 含量分别表示为 DGT-Cd、 $\text{HNO}_3\text{-Cd}$ 、DTPA-Cd、LMWOAs-Cd、HCl-Cd、 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$;马铃薯、白菜、玉米可食部分 Cd 含量表示为 $\text{Cd}_{\text{potato}}$ 、 $\text{Cd}_{\text{cabbage}}$ 和 Cd_{maize} 。据此建立的二元线性回归模型见表 5。对比表 4 和表 5,基于 DGT 提取态 Cd 的土壤-作物多元回归模型预测效果基本不变(三种作物 R_{adj}^2 无明显改变),表明 pH 和 OM 对 DGT 测定的 Cd 含

量和作物可食部分 Cd 含量之间的相关性没有影响。研究表明 DGT 技术是基于动力学原理来评价重金属植物吸收有效性的,是模拟生物扰动情况下重金属从固相到液相释放的动力学过程,更能真实地反映土壤中重金属的迁移特征和植物吸收有效性,可以包容土壤理化性质的影响^[28]。Tian 等^[9]和宋宁宁等^[13]用多因子分析发现 DGT 技术可包含一些公认的影响生物可利用性的因素,如 pH、有机物含量、阳离子交换容量等。

二元线性回归分析结果表明,对于 HNO_3 、HCl、DTPA 和 LMWOAs 四种提取剂,考虑土壤 pH 因素后,模型预测效果得到进一步提高(如 HNO_3 ,马铃薯预测模型 R_{adj}^2 从 0.656 提高至 0.879),表明土壤 pH 和 Cd 活性库影响着直接有效态 Cd 浓度,其中 pH 是影响 Cd 有效性最强烈的因素。诸多研究表明^[14],土壤 pH 是影响重金属吸附解吸的重要因素,pH 增加来自 H^+ 吸附竞争减少,土壤中重金属吸附量增加,从而活性库中重金属含量减少。这与本研究中 pH 与作物可食部分为负相关关系表现一致。相对其他四种提取剂,考虑土壤 pH 因素后,对 CaCl_2 模型预测能力提高并不明显(马铃薯 R_{adj}^2 从 0.805 提高至 0.813,白菜 R_{adj}^2 从 0.808 提高至 0.824,玉米 R_{adj}^2 从 0.676 提高至 0.687),表明 CaCl_2 提取考虑了土壤 pH 因素,pH 对 CaCl_2 提取的有效 Cd 和作物可食部分 Cd 含量相关性影响并不明显。考虑土壤 pH 因素后,五种化学提取剂中 HNO_3 提取的有效态 Cd 与作物可食部分 Cd 含量相关性最高(马铃薯、白菜和玉米可食部分预测模型 R_{adj}^2 分别为 0.822、0.874 和 0.764)。虽然 R_{adj}^2 低于 DGT 技术,但就其操作简单快捷而言,可成为预测重金属冶炼区复合污染碱性土壤 Cd 的植物吸收有效性的方法。

3 结论

(a)一元线性回归结果表明,在单因素条件下,综合预测效果、成本及操作快捷性,DGT 技术和 CaCl_2 提取(对块茎类和叶菜类)可成为预测重金属冶炼区复合污染碱性土壤 Cd 植物吸收有效性的方法。

(b)二元线性回归结果表明,在考虑土壤 pH 条件下,综合预测效果与操作简单快捷性,DGT 技术和 HNO_3 提取可成为预测重金属冶炼区复合污染碱性土壤 Cd 的植物吸收有效性的方法,在土壤-作物重金属迁移预测模型和推导农田土壤环境基准方面具有

表 5 基于 DGT 与化学提取态 Cd 的土壤-作物多元回归模型
Table 5 Soil-plant multiple regression model for Cd based on DGT Cd and chemical extraction Cd concentration in soils

作物类型	回归方程	R_{adj}^{2**}
$\lg[\text{Cd}_{\text{potato}}]=$	$0.36*\lg[\text{DGT-Cd}]-0.07\text{pH}+0.54$	0.880
	$0.53*\lg[\text{HNO}_3\text{-Cd}]-0.36\text{pH}+2.34$	0.822
	$0.33*\lg[\text{HCl-Cd}]-0.31\text{pH}+2.28$	0.703
	$0.55*\lg[\text{DTPA-Cd}]-0.29\text{pH}+1.98$	0.796
	$0.30*\lg[\text{CaCl}_2\text{-Cd}]-0.14\text{pH}+1.71$	0.813
	$0.26*\lg[\text{LMWOAs-Cd}]-0.21\text{pH}+2.05$	0.789
$\lg[\text{Cd}_{\text{cabbage}}]=$	$0.59*\lg[\text{DGT-Cd}]-0.26\text{pH}+1.74$	0.880
	$0.94*\lg[\text{HNO}_3\text{-Cd}]-0.71\text{pH}+4.45$	0.874
	$0.50*\lg[\text{HCl-Cd}]-0.69\text{pH}+4.99$	0.686
	$0.92*\lg[\text{DTPA-Cd}]-0.61\text{pH}+4.12$	0.811
	$0.51*\lg[\text{CaCl}_2\text{-Cd}]-0.37\text{pH}+3.61$	0.824
	$0.41*\lg[\text{LMWOAs-Cd}]-0.51\text{pH}+4.34$	0.788
$\lg[\text{Cd}_{\text{maize}}]=$	$0.46*\lg[\text{DGT-Cd}]-0.10\text{pH}-0.42$	0.810
	$0.61*\lg[\text{HNO}_3\text{-Cd}]-0.51\text{pH}+2.14$	0.764
	$0.48*\lg[\text{HCl-Cd}]-0.37\text{pH}+1.51$	0.706
	$0.71*\lg[\text{DTPA-Cd}]-0.38\text{pH}+1.46$	0.729
	$0.36*\lg[\text{CaCl}_2\text{-Cd}]-0.25\text{pH}+1.42$	0.687
	$0.33*\lg[\text{LMWOAs-Cd}]-0.29\text{pH}+1.59$	0.710

注: $n=20$; ** 表示回归模型系数 $P<0.001$ 。

应用前景。

参考文献:

- [1] 李仲根, 冯新斌, 闭向阳, 等. 贵州省某土法炼锌点土壤重金属污染现状[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 897-901.
LI Zhong-gen, FENG Xin-bin, BI Xiang-yang, et al. Present situation of soil heavy metals contamination in an artisanal zinc-smelting zone of Guizhou, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(5): 897-901.
- [2] 闭向阳, 杨元根, 冯新斌, 等. 土法炼锌导致 Cd 对土壤-农作物系统污染的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 828-833.
BI Xiang-yang, YANG Yuan-gen, FENG Xin-bin, et al. Cadmium contamination in the soil-crop system induced by local zinc smelting activities in Hezhang county, Guizhou Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4): 828-833.
- [3] 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 & Technology*, 2001, 35(12): 2602-2607.
- [4] Sorianodisla J M, Speir T W, Gómez I, et al. Evaluation of different extraction methods for the assessment of heavy metal bioavailability in various soils[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, 213(1): 471-483.
- [5] 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): 147-159.
- [6] 王进进. 薄膜扩散梯度技术在土壤砷生物有效性评价中的应用研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
WANG Jin-jin. Assessment of diffusion gradients in thin films technique in measurement of the arsenic bioavailability in soils[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.
- [7] Davison W, Zhang H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, 367(6463): 546-548.
- [8] Davison W, Zhang H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) back to basics[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 9(1): 1-13.
- [9] 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 & Technology*, 2008, 42(20): 7649-7654.
- [10] Cornu J Y, Denaix L. Prediction of zinc and cadmium phytoavailability within a contaminated agricultural site using DGT[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 3(3): 61-64.
- [11] Nowack B, Koehler S, Schulin R. Use of diffusive gradients in thin films (DGT) in undisturbed field soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(4): 1133-1138.
- [12] 袁也, 姚羽, 王超, 等. 利用原位技术对比传统方法研究土壤镉的生物有效性[J]. 环境科技, 2016, 29(5): 11-17.
YUAN Ye, YAO Yu, WANG Chao, et al. Comparative study on cadmium bioavailability in polluted soils between in situ technique and traditional methods[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 29(5): 11-17.
- [13] 宋宁宁, 王芳丽, 沈跃, 等. 梯度薄膜扩散技术(DGT)与传统化学方法评估黑麦草吸收 Cd 的对比[J]. 环境化学, 2012, 31(12): 1960-1967.
SONG Ning-ning, WANG Fang-li, SHEN Yue, et al. Comparison of the method of diffusive gradients in thin films with traditional chemical extraction techniques for evaluating cadmium bioavailability in ryegrass[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(12): 1960-1967.
- [14] 胡宁静, 骆永明, 宋静, 等. 长江三角洲地区典型土壤对铅的吸附及其与有机质、pH 和温度的关系[J]. 土壤学报, 2010, 44(2): 437-443.
HU Ning-jing, LUO Yong-ming, SONG Jing, et al. Influences of soil organic matter, pH and temperature on Pb sorption by four soils in Yangtze river delta[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 44(2): 437-443.
- [15] 朱恒亮, 刘鸿雁, 龙家寰, 等. 贵州省典型污染区土壤重金属的污染特征分析[J]. 地球与环境, 2014, 42(4): 505-512.
ZHU Heng-liang, LIU Hong-yan, LONG Jia-huan, et al. Pollution characteristics of heavy metals in soils in typical contaminated areas, Guizhou Province[J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(4): 505-512.
- [16] Römkens P F, Guo H Y, Chu C L, et al. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: Chemical extraction and solid-solution partitioning[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2009, 9(3): 216-228.
- [17] Houba V J G, Novozamsky I, Lee J J. Soil testing and plant analysis in western Europe[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1992, 23(17-20): 2029-2051.
- [18] Kubová J, Matús P, Bujdos M, et al. Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands[J]. *Talanta*, 2008, 75(4): 1110-1122.
- [19] 敖子强, 林文杰, 严重玲, 等. 土法炼锌区土壤重金属形态及其转化[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 564-569.
AO Zi-qiang, LIN Wen-jie, YAN Chong-ling, et al. Speciation and transformation of heavy metals in the indigenous zinc smelting area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 564-569.
- [20] Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, et al. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31(9/10): 1299-1396.
- [21] 顾燕青, 顾优丽, 白倩, 等. 杭州市菜地蔬菜对土壤重金属的富集特性研究[J]. 农业资源与环境学报, 2015(4): 401-410.
GU Yan-qing, GU You-li, BAI Qian, et al. Heavy metals accumulation characteristics of vegetables in Hangzhou City, China[J]. *Agro-Environment and Development*, 2015(4): 401-410.
- [22] 胡星明, 袁新松, 王丽平, 等. 磷肥和稻草对土壤重金属形态、微生物活性和植物有效性的影响[J]. 环境科学研究, 2012, 25(1): 77-82.
HU Xing-ming, YUAN Xin-song, WANG Li-ping, et al. Effects of phosphate fertilizer and rice straw on soil heavy metal fraction, microbial activity and phytoavailability[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(1): 77-82.
- [23] Rodrigues S M, Cruz N, Coelho C, et al. Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: Chemical availability as the central concept[J].

- Environmental Pollution*, 2013, 183(4):234-242.
- [24] Houba V J G, Novozamsky I, Lexmond Th M, et al. Applicability of 0.01 M CaCl_2 as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1990, 21(19/20):2281-2290.
- [25] Soriano-disla J M, Speir T W, Gómez I, et al. Evaluation of different extraction methods for the assessment of heavy metal bioavailability in various soils[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, 213(1):471-483.
- [26] 姚 羽, 孙 琴, 丁士明, 等. 基于薄膜扩散梯度技术的复合污染土壤镉的生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7):1279-1287.
- YAO Yu, SUN Qin, DING Shi-ming, et al. Diffusive gradients in thin films (DGT) technique for evaluation of cadmium bioavailability in heavy metal copolluted soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7):1279-1287.
- [27] 陈 静, 孙 琴, 姚 羽, 等. DGT 和传统化学法比较研究复合污染土壤中 Cd 的生物有效性[J]. 环境科学研究, 2014, 27(10):1172-1179.
- CHEN Jing, SUN Qin, YAO Yu, et al. Comparison of DGT technique with traditional methods for evaluating cadmium bioavailability in soils with combined pollution[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(10):1172-1179.
- [28] 罗 军, 王晓蓉, 张 昊, 等. 梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用 I:工作原理、特性与在土壤中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2):205-213.
- LUO Jun, WANG Xiao-rong, ZHANG Hao, et al. Theory and application of diffusive gradients in thin films in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2):205-213.



医疗废物管理与污染控制技术(第二版)

史昕龙、赵由才 主编

本书全面系统地总结了国内外医疗垃圾处理方面的管理、处理技术等, 内容包括医疗废物概述, 医疗废物的管理, 医疗废物的收集、贮存和运输, 医疗废物污染控制技术及发展趋势, 医疗废物焚烧处理技术, 医疗废物非焚烧处理技术等。

※书号:9787122281784

※定 价:68.0 元

※开本:16

※出版日期:2017 年 3 月



固体废物预处理与分选技术(第二版)

边炳鑫、张鸿波、赵由才 主编

本书全面论述固体废物处理和分选的原理与技术, 具体内容包括固体废物的分类、收集与管理, 固体废物的压实、破碎、筛分、分选、固体废物的稳定化/固化及典型固体废弃物的资源化处理等内容。

※书号:9787122275332

※定 价:85.0 元

※开本:16

※出版日期:2017 年 3 月

如需更多图书信息, 请登录 www.cip.com.cn

服务电话:010-64518888, 64518800(销售中心)

网上购书可登录化学工业出版社天猫旗舰店: <http://hxgycbs.tmall.com>

邮购地址:(100011)北京市东城区青年湖南街 13 号 化学工业出版社

如要出版新著, 请与编辑联系, 联系电话:010-64519525。