

刘小莲, 杜平, 陈娟, 等. 基于梯度扩散薄膜技术评估稻田土壤中镉的生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(12): 2429–2437.

LIU Xiao-lian, DU Ping, CHEN Juan, et al. Evaluation of cadmium bioavailability via diffusive gradients in thin film technology for agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(12): 2429–2437.

基于梯度扩散薄膜技术评估稻田土壤中镉的生物有效性

刘小莲^{1,2}, 杜平^{2*}, 陈娟², 任杰², 刘继东^{1,2}, 韩雷^{1,2}, 吴明红¹

(1.上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 2.中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要:为了给重金属污染农田土壤的安全性评估提供方法学指导,以稻田土壤-水稻体系为对象,通过比较化学提取法(土壤溶液法和 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 提取法)和梯度扩散薄膜技术(DGT)所提取的有效态镉(Cd)含量与水稻谷粒中Cd含量($0.06\sim 2.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的相关关系,阐述DGT是否能更准确评估Cd的生物有效性及其作用机理。结果表明,土壤Cd全量与谷粒中Cd含量、几种有效态Cd提取量均未显示出显著相关性,不能真实反映Cd的生物有效性。DGT提取的Cd含量与谷粒Cd含量的相关性系数($R^2_{\text{线性}}=0.89$ 和 $R^2_{\text{曲线}}=0.94$)高于土壤溶液法($R^2_{\text{线性}}=0.87$ 和 $R^2_{\text{曲线}}=0.92$)和 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 提取法($R^2_{\text{线性}}=0.80$ 和 $R^2_{\text{曲线}}=0.83$), R 值分析表明DGT技术模拟了根部吸收土壤Cd过程中土壤固-液释放补给动态过程。因此,与传统化学提取法相比,DGT技术能更好地预测Cd污染土壤($0.31\sim 10.64\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)中Cd的生物有效性。

关键词:水稻;镉(Cd);生物有效性;梯度扩散薄膜技术(DGT);化学提取法

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)12-2429-09 doi:10.11654/jaes.2017-0829

Evaluation of cadmium bioavailability via diffusive gradients in thin film technology for agricultural soils

LIU Xiao-lian^{1,2}, DU Ping^{2*}, CHEN Juan², REN Jie², LIU Ji-dong^{1,2}, HAN Lei^{1,2}, WU Ming-hong¹

(1.School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Risk assessment of heavy metal pollution is important in the study of soil environments, though there is no agreed-upon conclusion about assessment methods, until now. Assessment methods for the potential risk of cadmium-polluted agricultural soils urgently need to be confirmed. In this study, a soil-rice system was developed to compare the accuracy and feasibility of different methods, including diffusive gradients in thin film technology (DGT) and traditional chemical extraction methods. The mechanism of DGT for evaluating Cd bioavailability was also discussed. There were significantly positive relationships between Cd concentrations obtained by the three extraction procedures and Cd concentrations in rice grain ($0.06\sim 2.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). The correlation coefficients obtained by DGT ($R^2_{\text{Linear}}=0.89$ and $R^2_{\text{Curvilinear}}=0.94$) were much larger than those obtained by the soil solution method ($R^2_{\text{Linear}}=0.87$ and $R^2_{\text{Curvilinear}}=0.92$) and $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ extraction method ($R^2_{\text{Linear}}=0.80$ and $R^2_{\text{Curvilinear}}=0.83$). In addition, R values obtained using the 2D DIFS model showed that the solid-liquid dynamic process was rapid in bulk soils, and R experimental values indicated a sustained supply of cadmium from soil solid to liquid. In general, DGT showed a more scientific prediction of Cd bioavailability in paddy soils with long-range Cd concentrations ($0.31\sim 10.64\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). If in situ measurement prediction is successful, DGT will be a good prospect in standard settings for evaluating Cd contamination of paddy soils.

Keywords: rice; cadmium; bioavailability; DGT; chemical extraction

土壤污染影响农产品安全,污染土壤的生态风险评价与早期预警已经成为全球关注的重大问题之一。

重金属污染不仅危害生态环境,影响植物特别是农作物的生长和发育^[1-2],还可通过食物链侵入人体,破坏

收稿日期:2017-06-10 录用日期:2017-09-06

作者简介:刘小莲(1993—),女,江西上饶人,硕士研究生,主要从事土壤重金属有效性及土壤修复等研究。E-mail:15321563226@163.com

*通信作者:杜平 E-mail:duping@craes.org.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41501350)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41501350)

人体神经系统、免疫系统、骨骼系统等,严重危害到人类健康^[3-4]。土壤重金属对生物的毒害程度与重金属生物有效性密切相关,因此选择合理的有效性评价方法对于科学地评估重金属污染危害十分重要^[5-6]。

2016年5月,国务院正式发布《土壤污染防治行动计划》,其明确要求污染耕地土壤的防治策略为“安全利用”,而评估受污染土壤是否“安全”仍未有统一方法,因此在当前形势下建立科学合理的污染土壤安全性评估方法尤为重要。

目前,最常用的重金属生物有效性评价方法为化学提取法,大多数研究者都以单一提取剂提取的重金属含量作为有效态的参考指标^[7]。单一化学提取法具有操作简单迅速、成本低等优势,但提取过程中会发生重金属的再吸附和再分配问题^[8],而且缺乏对重金属在根部环境中动态变化的考虑^[9]。

梯度扩散薄膜技术(DGT)是基于传统化学提取法发展而来的一种新型化学提取技术,已运用于土壤、沉积物中重金属生物有效性和迁移特性的研究^[9],在水体和沉积物中已实现了阴离子和氧流量的高分辨率成像^[10]。相关研究表明,DGT在评价小麦、水稻等多种植物对重金属的吸收方面取得了较好的效果^[11-12],更为准确地预测了包括Cu、Zn、Pb、As等多种重金属生物有效性,模拟了植物对重金属的吸收^[13-15]。宋宁宁等^[16-17]利用DGT模拟黑麦草中Cd吸收、桑树叶片Pb的吸收,王芳丽等^[18]利用DGT模拟甘蔗中Cd的吸收均取得较好效果。国内做DGT很多,但真正可用的数据还远不能满足实际需要,多数研究主要针对室内盆栽实验,对于DGT实际应用效果的评估研究相当缺乏,大田采样策略研究更是非常罕见。

国际上基于土壤重金属有效性评价方法尚未建立统一环境质量安全标准。不同研究者研究的对象有较大的差异,所以这些评价方法还有待进一步验证。本研究通过同步采集重金属污染典型区域大田中土壤和水稻样品,分析对比总量法、传统化学提取法和DGT在预测水稻中Cd蓄积作用的效果,研究比较几种方法在不同污染浓度条件下的评估效果,阐述几种评估技术在稻田土壤污染防治工作中应用的可行性和前景,以期为稻田土壤Cd污染范围的划定及安全性评估提供方法学指导。

1 材料和方法

1.1 供试材料

试验用土壤、水稻均同步采自湖北省某污染区域

内的水稻田。根据前期调研结果,选取4个不同污染程度的地块采集样品,每个地块污染浓度分布较均匀,地块内采用网格法布点,采样点用GPS定位,采样点之间间隔100 m。每个样品按对角线法3点采集水稻样品、水稻根部土壤,并分别制成1个水稻混合样和1个土壤混合样,采样深度为0~20 cm。共计采样点31个,按S-1、S-2、S-3……S-31进行编号。样品采回后将土壤风干过2 mm筛,混匀,备用。植物样品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,籽粒用去离子水冲洗,用滤纸吸干,在105℃杀青20 min,70℃烘至恒重,去壳,用石英研钵磨碎,过100目筛后装入样品袋备用。

1.2 土壤物理化学性质

土壤pH测定:土壤风干后过1 mm筛,与蒸馏水按1:2.5比例混合搅拌,使用pH计(Mettler Toledo,瑞典)测定。土壤粒径测定:取风干土壤过1 mm筛,使用激光粒度分析仪(L-950,日本)分析测定。有机质:土壤风干后过0.15 mm筛,用C/N测定仪(Multi N/C 3100, Analytik Jena,德国)分析测定。阳离子交换量(CEC):参考文献[19]采用过醋酸铵提取法测得(pH=7.0)。

1.3 土壤和水稻Cd含量测定

土壤样品用体积比为3:2:2的HNO₃、HClO₄和HF进行消解,水稻谷粒用体积比为3:1的浓HNO₃与HClO₄进行消解(Mars:240/50, CEM, 美国),用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, Agilent 7500c, 美国)测定重金属含量。消解以及测定过程中以国家标准物质GBW076410、GBW07603进行质量控制。

1.4 DGT提取Cd含量测定

每个样品另取部分测最大含水量(MWHC),采用室内环刀法^[20]并进行简化,方法如下:称取过2 mm筛的风干土壤,放入折叠滤纸中,然后放置于盛有去离子水的烧杯中并使土壤表面高于烧杯中水表面,静置2 h;待吸水充分后倒去烧杯中水,搁置土壤及滤纸一段时间,直至滤纸表面水沥干,称重;随后将土壤置于烘箱烘干,再次称量,两次称量差重即为最大含水量。DGT装置(DGT Research Ltd., Lancaster, UK)按如下程序放置:①土壤的平衡。称取80 g(过2 mm筛)风干土壤放入100 mL塑料瓶中,加入最大含水量40%的超纯水搅拌均匀,盖上塑料盖,在25℃下平衡48 h,然后再次加超纯水至最大含水量的80%充分搅拌均匀,待土壤表面光滑且搅拌不费力时,在25℃下平衡24 h;②DGT的放置。取适量平衡后的土样填入塑

料瓶表面皿中,并保持一定厚度(8~10 mm),首先在 DGT 装置的窗口边缘抹上相应的土壤,然后将装置小心插入土壤,保持与土壤紧密接触但又不会挤压到凝胶膜。DGT 插好后在塑料表面皿上盖上塑料盖,留出缝隙,转移至自封袋中并加入少量超纯水,封住袋口的 3/4,在保持土壤水分含量的同时保证空气流通,准确多次记录自封袋内温度并求取平均值;③DGT 的回收和提取。24 h 后取出装置,先用去离子水冲洗表面直至清洁,拆开 DGT,取出吸附膜放入 2 mL 离心管中,加入 1 mL 1 mol·L⁻¹ HNO₃,静置、提取 24 h,提取液低温保存,适当稀释后用 ICP-MS 分析测定^[1],DGT 测定浓度计算详见文献[12,21]。

1.5 土壤溶液法、CaCl₂ 提取法 Cd 含量测定

DGT 测定后剩余土壤样品转移至 50 mL 塑料离心管中,以 3000 r·min⁻¹ 离心 20 min,取其上清液,经 0.45 μm 的滤膜过滤后用 ICP-MS 测定溶液中 Cd 含量^[21]。称取 3 g 风干后的土壤样品,加入 30 mL 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液,室温振荡 2 h,3000 r·min⁻¹ 离心 20 min,过 0.45 μm 滤膜后使用 ICP-MS 测定提取液中 Cd 含量^[22]。

1.6 数据分析

以上每个试验设置 3 个平行,结果取平均值,测定值若与平均值的偏差超过 3 倍标准差则舍弃。数据采用 Excel 分析、Origin 8.6 作图,采用线性拟合及曲线拟合分析数据。

2 结果与讨论

2.1 土壤及水稻中 Cd 污染蓄积状况

土壤理化性质(表 1):pH 范围为 4.86~7.17,除 S-1、S-9、S-19、S-20 点位 pH 分别为 7.09、7.17、7.04、7.07,呈弱碱性,其余土壤偏弱酸性。有机质(OM)含量范围为 1.41%~8.14%,S-6、S-8、S-18~S-30 点位土壤肥力很高,OM 在 4.33%~8.14%之间,特别是 S-19、S-20、S-23、S-27、S-31 土壤 OM 分别高达 7.62%、8.10%、8.14%、7.69%、7.15%。CEC 在 105.35~223.63 cmol·kg⁻¹ 之间。土壤颗粒组成为黏粒 0.7%~2.4%、粉粒 42.2%~86.9%、砂粒 10.7%~56.4%,除 S-8 土壤为砂质壤土,其余均为粉砂质壤土。

如表 1 所示,土壤 Cd 含量范围为 0.31~10.64 mg·kg⁻¹,均值为 5.10 mg·kg⁻¹,远超过当地土壤 Cd 背景值 0.5 mg·kg⁻¹^[23],超标率达 87.1%。生长于土壤中的水稻谷粒也受到了一定污染,蓄积 Cd 含量范围为 0.06~2.16 mg·kg⁻¹,平均值高达 0.54 mg·kg⁻¹,超出食品安全国家标准(GB 2762—2012)规定的 0.2 mg·kg⁻¹,均值超标倍数为 1.7 倍,超标率达 48.4%。研究区域土壤部分 Cd 污染严重,水稻也受到一定影响,对当地人群健康构成潜在威胁(图 1)。

分析水稻对土壤 Cd 的富集情况发现,不同采样点水稻对土壤 Cd 富集系数(BCF)不一,BCF 值范围为 0.02~0.27(表 2)。根据表 2 中前人对土壤水稻及谷

表 1 土壤及水稻谷粒性质统计
Table 1 Statistics on the properties of soil and rice grain

样品数	pH	OM/%	土壤质地 /%			CEC/ cmol·kg ⁻¹	土壤 Cd		谷粒 Cd	
			黏粒	粉粒	砂粒		浓度/mg·kg ⁻¹	超标率/%	浓度/mg·kg ⁻¹	超标率/%
31	4.86~7.17	1.41~8.14	0.7~2.4	42.2~86.9	10.7~56.4	105.35~223.63	0.31~10.64	87.1	0.06~2.16	48.4

注:土壤 Cd 超标率以 1982 年黄石大冶地区土壤环境质量背景值^[23]为标准,谷粒超标率以食品安全国家标准(GB 2762—2012)为标准。

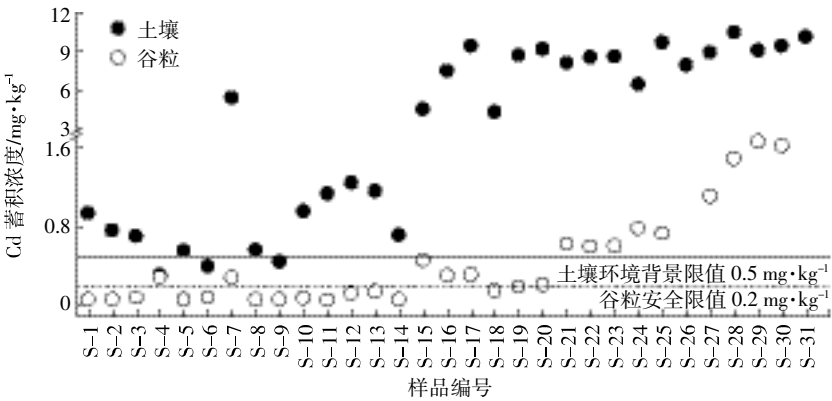


图 1 水稻谷粒对土壤中 Cd 的富集

Figure 1 The accumulation of Cd in rice

表 2 不同研究中土壤及水稻谷粒 Cd 含量统计
Table 2 Statistics of Cd concentration in soil and rice grain in different research

文章编号	文献来源	年份	土壤 Cd 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	谷粒 Cd 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	富集系数(BCF)
1(本研究)	—	2017	0.31~10.64	0.06~2.16	0.02~0.27
2 ^[24]	Soil & Environment	2006	1.0~9.0	0~7.90	—
3 ^[11]	Environmental Science & Technology	2008	0.24~6.90	0~0.15	0.043±0.030
4 ^[25]	Environmental Science & Technology	2012	0.16~1.16	0.18~1.07	—
5 ^[26]	Environmental Geochemistry and Health	2012	0~5.0	0~1.20	—
6 ^[27]	农业环境科学学报	2014	1.0~16.0	0~2.12	≤0.17
7 ^[28]	环境科学	2010	0~16.0	0~3.0	0.014~1.470
8 ^[29]	农业环境科学学报	2015	0~5.0	0~3.0	—
9 ^[30]	Journal of Integrative Agriculture	2015	0~0.60	0.02~0.81	0.300~1.112

粒富集情况研究所示,水稻对 Cd 的富集能力差异较大,BCF 值最低不足 0.02,最高可达 1.47。可见,受水稻富集差异影响,农田土壤中 Cd 浓度不能完全代表谷粒中 Cd 蓄积程度。

2.2 土壤 Cd 全量对稻田土壤的安全性评估

图 2 为土壤 Cd 全量与各提取态 Cd 的相关关系图。土壤 Cd 全量与 DGT、土壤溶液提取态、 CaCl_2 提取态 Cd 含量相关系数 R^2 分别为 0.52、0.33、0.26,未表现出明显相关性,表明土壤 Cd 全量不能很好地评估预测土壤 Cd 有效性。按照 Tessier 等^[31]重金属形态分布理论,土壤中重金属全量应包含水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物及硫化物结合态和残渣态。在各提取态中,易于迁移转化的水溶态、可交换态重金属易被植物吸收,碳酸盐结合态、部分铁锰氧化态及有机物结合态重金属在 pH 或氧化还原条件等变化时可被释放出来成为植物有效态^[32],而其他形态的重金属不易被植物吸收,因此利用土壤中的重金属总量评估植物 Cd 蓄积量较为困难。

图 3 中土壤 Cd 全量与谷粒 Cd 含量相关系数为 0.46,没有明显的相关性。土壤 Cd 全量反映的污染程度与谷粒 Cd 累积量并不存在一致性。部分点位土壤 Cd 全量较高,然而相应的水稻谷粒中积累的 Cd 含量并不高,如有点位土壤 Cd 全量值达到 $4.30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而对应的水稻谷粒 Cd 含量为 $0.15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,另有点位土壤 Cd 全量为 $4.52\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,对应的谷粒 Cd 含量却达到了 $0.46\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此,单一的土壤全量值并不能确切地表明土壤的污染状况,也不能通过全量预测植物对重金属的吸收情况。

2.3 DGT、土壤溶液和 CaCl_2 提取法对大田土壤安全性评估

图 4 为 DGT、土壤溶液和 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 提取

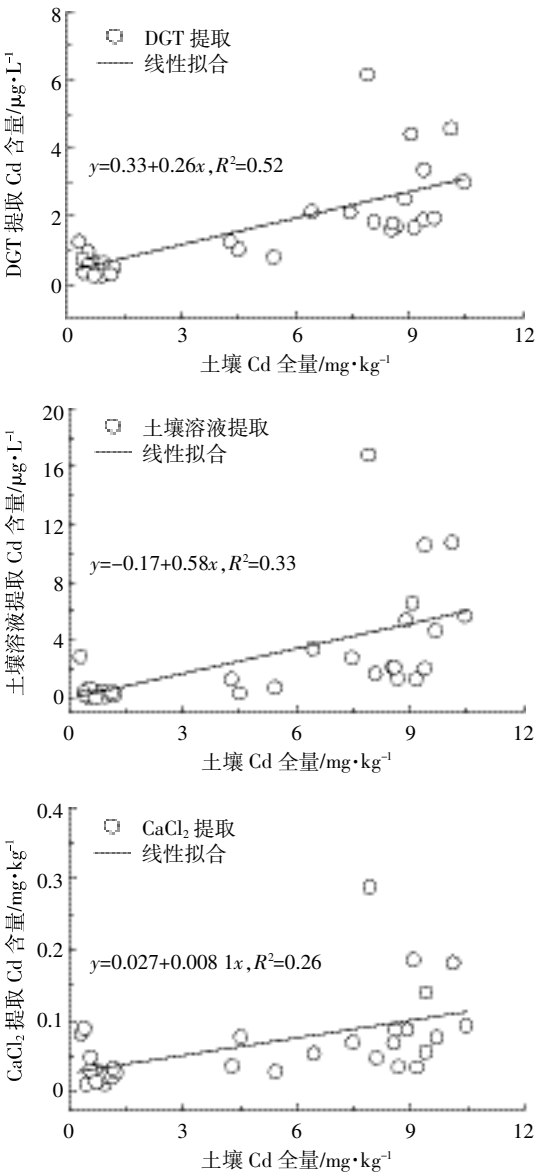


图 2 土壤 Cd 全量与 Cd 提取态相关关系

Figure 2 The relationships between the total Cd concentration and extractable Cd concentration

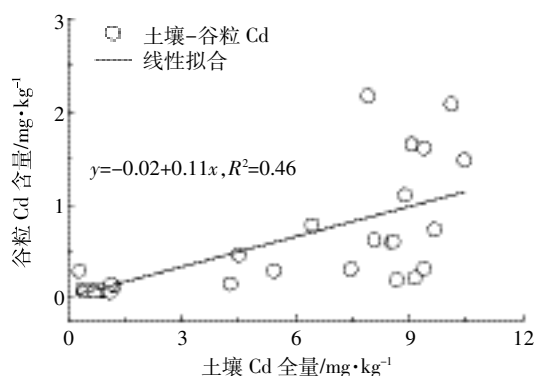


图3 土壤Cd全量与谷粒Cd含量相关关系

Figure 3 The relationships between the total Cd concentration and Cd accumulations in rice grain

Cd 含量与水稻谷粒积累 Cd 含量相关关系图,随着提取态 Cd 含量增大,谷粒 Cd 含量线性上升,3 种提取法提取量与谷粒 Cd 含量均显著相关,线性相关系数 R^2 分别为 0.89、0.87、0.80。DGT 提取的 Cd 含量与水稻谷粒 Cd 含量之间的相关性高于土壤溶液法和 CaCl_2 提取法。3 种方法预测效果都优于全量法,可见土壤 Cd 有效态含量比全量更能反映植物对 Cd 的积累,能更好地反映土壤的污染状况。

DGT 提取的有效态 Cd 含量与谷粒中 Cd 含量相关性优于土壤溶液和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 提取法,这与 Tian 等^[11]、宋宁宁等^[16]研究一致。相关研究表明, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 是评估土壤 Cd 生物有效性的有效提取

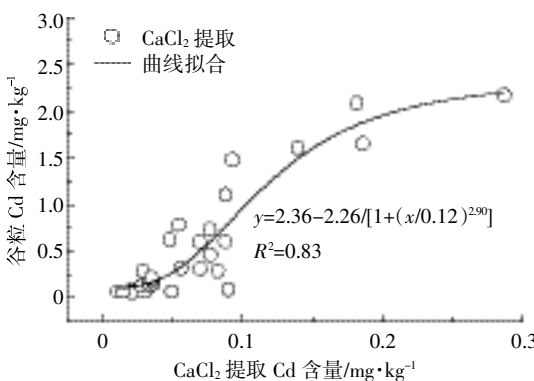
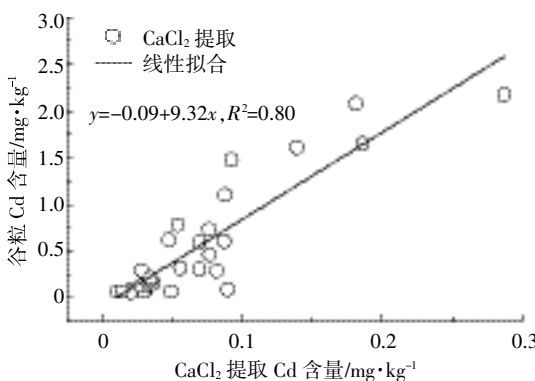
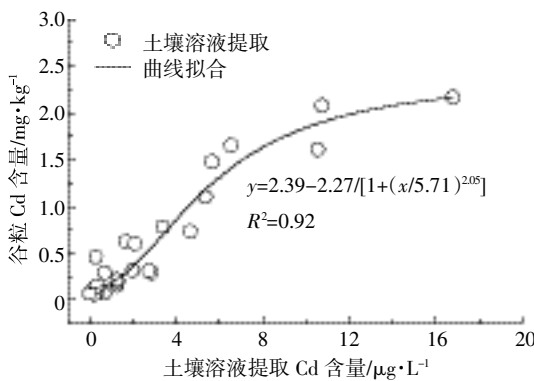
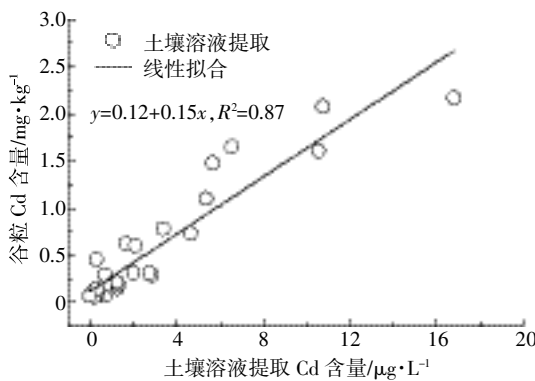
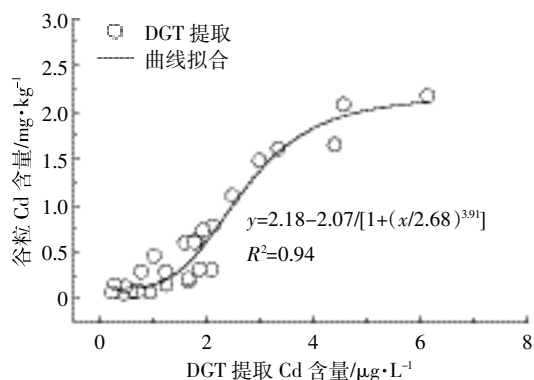
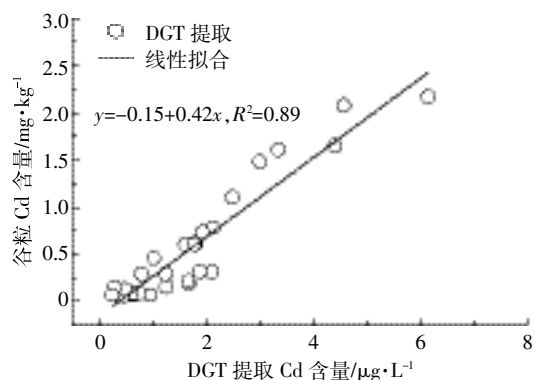
图4 水稻谷粒Cd含量与DGT、 CaCl_2 、土壤溶液提取态Cd相关关系

Figure 4 The relationships between Cd concentration in rice grain and extractable Cd in soil

剂,提取的金属含量与植物体内中 Cd 含量存在较好相关性,且适用性广,在某种程度上是评估土壤 Cd 有效性的较好方法^[33-35]。而土壤中 Cd 的赋存形态还包括碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物及硫化物结合态和残渣态^[31],土壤 pH 值、氧化还原环境都可影响土壤 Cd 有效态,如在 pH 降低时碳酸盐结合态可转化为交换态,在还原条件下铁锰氧化物结合态易发生解吸,在碱性及氧化条件下,有机物及硫化物结合态可转化至活性状态^[32,36-37]。CaCl₂ 提取环境为中性,较适用于 pH<7 的酸性土壤^[15],无法将潜在可利用的有效态提取出来,因而可能会低估重金属有效态。土壤溶液中部分重金属形态可供给植物吸收利用,另外还有不能被植物利用的惰性形态,同时土壤溶液也难以提取出潜在可利用态,有较大局限性^[38]。DGT 检测结果包含了土壤颗粒物释放以及土壤溶液中的多种形态,但不包括土壤溶液中胶体和惰性络合物^[9],因此,DGT 检测的有效态 Cd 比土壤溶液和 CaCl₂ 提取的 Cd 更接近于植物可利用态含量,与谷粒 Cd 含量的相关性优于另外两种提取法。

将 DGT、土壤溶液和 CaCl₂ 法提取 Cd 含量与谷粒 Cd 含量进行曲线拟合,得到更好的相关关系曲线,相关系数 R^2 分别达 0.94、0.92、0.83,优于线性拟合(图 4)。随着 Cd 有效态浓度的提高,谷粒 Cd 含量呈上升趋势,最初增长速率随着 Cd 浓度升高而增大,当达到一定浓度时(DGT-Cd 达 $2.34 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CaCl₂-Cd 达 $0.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、土壤溶液-Cd 达 $3.40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,此时谷粒 Cd 分别为 0.88、0.80、 $0.71 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),增长速率开始逐渐降低,呈两端平缓,中段快速增长的形式。Nolan 等^[12]、Sonmez 等^[39]研究认为,金属的吸收模式是(植物内化能力)由植物从土壤到根部的运输和从根部到地上部的转运控制,谷粒 Cd 含量最初上升较缓,后期趋于平稳状态,可能是水稻的内化作用主导植物吸收。Kim 等^[40]认为,Cd²⁺通过与 Ca²⁺、Mg²⁺竞争离子通道而进入到水稻根系内,当有效态 Cd 浓度较低时,Cd²⁺与 Ca²⁺、Mg²⁺竞争处于劣势而不能被根系有效吸收,致使谷粒 Cd 含量增长较缓。当 Cd 有效态浓度较高时,Cd²⁺具有竞争优势,为有效吸收,此时水稻的吸收不再受离子竞争限制,转而由土壤过程中有效态 Cd 浓度控制,因此曲线中段谷粒 Cd 含量随有效态 Cd 浓度增加而快速增长。后期谷粒 Cd 浓度上升速度减缓,可能是高浓度 Cd 污染对植物产生毒害,抑制 Cd 的转运而减少谷粒对 Cd 的累积。张路等^[27]认为,随 Cd 胁迫程度增加,为避免地上部受到更多毒害,

水稻将更多的 Cd 固定于根系,减少其向地上部的转运。如图 5 所示,Cd 从茎叶向谷粒中的转运系数(TF)^[41-42],其在茎叶中 Cd 浓度较高时普遍偏低,均低于 0.2。茎叶中的 Cd 含量未见饱和趋势,即根系转运至茎叶未受影响,可能是谷粒积累 Cd 的关键过程——从木质部转运至韧皮部进入谷粒的转运受到破坏^[43-44],以致减少谷粒中 Cd 积累量。在土壤 Cd 污染浓度范围较宽时,曲线拟合比直线拟合预测 Cd 有效性效果更优,更符合水稻对土壤 Cd 的吸收转运过程。

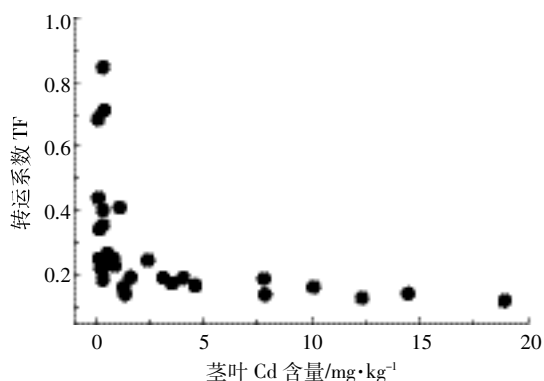


图5 水稻茎叶向谷粒中的转移系数与茎叶 Cd 含量关系
Figure 5 The relationship between the translocation factors from rice leaf to grain and Cd concentration in rice

2.4 DGT 预测大田土壤 Cd 生物有效性的机理

本文 DGT 提取 Cd 浓度表达的是测量期间 DGT 与土壤界面的平均浓度(C_{DGT}),DGT 对土壤固-液相的动态模拟特点可通过计算 R 值,明确地判断在 DGT 测量期间颗粒物向土壤溶液的释放程度:

$$R = C_{\text{DGT}} / C_{\text{solu}}$$

式中: C_{solu} 为土壤溶液的总浓度(Bulk concentration), $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; C_{DGT} 为 DGT 测定浓度; R 可以用来描述当土壤溶液中的金属被转移或消耗时土壤颗粒物补充金属的能力($0 < R < 1$)。

颗粒物补充金属的能力分为单扩散型(颗粒物无金属补给时 R 值达到最小值,为 R_{diff})、部分持续型以及完全持续型。当 R 值处于 R_{diff} 与 0.95 之间时,DGT 界面金属的消耗得到部分持续补给,高于 0.95 则得到完全持续地补给^[9]。本实验利用 2D DIFS 模型^[45-46]模拟出 DGT 在提取过程的 R_{diff} 值,模型模拟的 R 值变化如图 6 所示,当放置时间高于 20 h 后, R 值大小趋于稳定,表明此时土壤固相对液相补给已达到平衡,得到 R_{diff} 值为 0.07。实验所得 R 值均高于 0.3,约一半土壤样品的 R 值高于 0.95,属于完全持续补给型,其

余土壤为部分持续补给型, 总体补给较为充分。Ernstberger 等^[46-47]研究表明, pH、土壤有机质含量较高的情况下, 土壤颗粒吸附重金属的量较为丰富, 具有较强的向溶液中补给的能力。本研究发现 pH、有机质含量相对较高的土壤样品, R 值较高, 显示了较强的从土壤固态向液态补给的能力。而 pH 较低、土质为粉砂质的土壤样品, R 值较小(0.32~0.67), 土壤补给能力较弱, 与 Zhang 等^[48]研究结论一致。Ernstberger 等^[47]利用 DGT 在冲积潜育土上放置不同反应时间(4 h 到 19.5 d), 得到 Cu、Cd、Ni 和 Zn 随时间变化的 R 值, 发现在 100 h 以内 Cd 的 R 值变化在 0.4~0.6 之间, 由 DIFS 模型计算出 Cd 的反应时间 T_c 值约为 13 min。Ernstberger 等^[46]又在其他 5 种不同的土壤中开展类似的实验, 实验结果表明 DIFS 模型得出 Cd 的反应时间 T_c 比较短(<8 min), 说明重金属 Cd 在土壤中的供给速率较迅速。

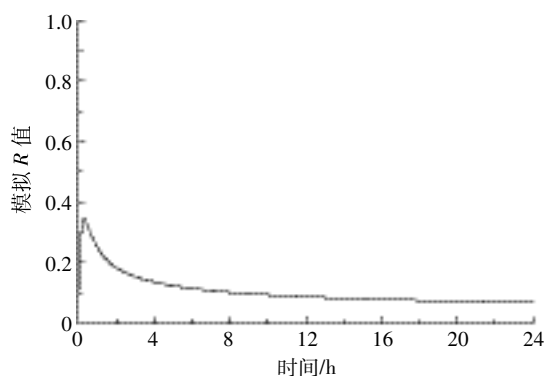


图 6 2D DIFS 软件模拟 R 值随时间的变化关系

Figure 6 Average R stimulated by 2D DIFS changes vs. time

由于 Cd 易于从颗粒物释放, 对土壤溶液存在快速且较充分的补给, 这一过程对水稻吸收 Cd 的影响不可忽略, DGT 用于土壤重金属有效性的测定原理及环境, 非常接近根部对土壤重金属的吸收过程, 能够模拟根部吸收 Cd 时根部附近 Cd 浓度下降引起的颗粒物向土壤溶液的释放过程, 因此较传统化学提取法更好地反映了土壤重金属污染状况, 更准确地预测了水稻籽粒中 Cd 的积累。

3 结论

(1) 土壤 Cd 全量与 DGT、土壤溶液和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取 Cd、谷粒 Cd 含量之间无显著线性相关关系, 说明单一的土壤全量值不能确切地表明土壤的污染状况, 总量法不能准确评估土壤重金属 Cd 有效

性, 也难以预测土壤 Cd 被水稻吸收蓄积程度。

(2) DGT 检测结果与水稻 Cd 含量相关关系优于土壤溶液法和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取法, 说明 DGT 技术评估土壤 Cd 生物有效性具有更好的效果。DGT 技术模拟了根部吸收土壤 Cd 过程中土壤固-液释放补给动态过程, 较其他方法更科学地预测水稻 Cd 的蓄积, 是评估大田土壤 Cd 生物有效性的较好方法。在土壤 Cd 污染浓度较严重的情况下, DGT 检测结果与稻谷蓄积含量相关关系的曲线拟合结果优于线性拟合, Cd 有效性预测应考虑水稻体内 Cd 的内化转运特点。

(3) 本研究使用 DGT 技术评估野外采集稻田土壤生物有效性, 野外取样后在实验室进行测定, 与原位测定存在一定差异。DGT 技术操作简便, 易于携带, 在评估土壤重金属有效性方面具有广阔前景, 若实现原位检测可为农田土壤污染程度的评估和污染范围的划定提供帮助。

参考文献:

- [1] 冉 烈, 李会合. 土壤镉污染现状及危害研究进展[J]. 重庆文理学院学报(自然科学版), 2011, 30(4): 69-73.
RAN Lie, LI Hui-he. The pollution present situation and research progress of cadmium in soil[J]. *Journal of Chongqing University of Arts and Sciences(Natural Science Edition)*, 2011, 30(4): 69-73.
- [2] Li F L, Yuan J, Sheng G D. Altered transfer of heavy metals from soil to Chinese cabbage with film mulching[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 77(1): 1-6.
- [3] 张 英, 周长民. 重金属铅污染对人体的危害[J]. 辽宁化工, 2007, 36(6): 395-397.
ZHANG Ying, ZHOU Chang-min. Hazards of Pb pollution to health[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2007, 36(6): 395-397.
- [4] 赵云杰, 马智杰, 张晓霞, 等. 土壤-植物系统中重金属迁移性的影响因素及其生物有效性评价方法[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2015, 13(3): 177-183.
ZHAO Yun-jie, MA Zhi-jie, ZHANG Xiao-xia, et al. Influencing factors of heavy metal mobility and evaluating methods of heavy metal bioavailability in soil-plant system[J]. *Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research*, 2015, 13(3): 177-183.
- [5] McLaughlin M J, Smolders E, Degryse F, et al. Dealing with contaminated sites: Chapter 8 Uptake of metals from soil into vegetables[M]. Springer Netherlands, 2011: 325-367.
- [6] Rafiq M T, Aziz R, Yang X, et al. Phytoavailability of cadmium(Cd) to Pak choi(*Brassica chinensis* L.) grown in Chinese soils: A model to evaluate the impact of soil Cd pollution on potential dietary toxicity[J]. *Plos One*, 2014, 9(11): 1-9.
- [7] 陈飞霞, 魏世强. 土壤中有效态重金属的化学试剂提取法研究进展[J]. 干旱环境监测, 2006, 20(3): 153-158.

- CHEN Fei-xia, WEI Shi-qiang. Study of chemical extraction of heavy metals in soil[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2006, 20(3):153-158.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Guan D X, Williams P N, Luo J. Novel precipitated zirconia-based DGT technique for high-resolution imaging of oxyanions in waters and sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(6):3653-3661.
- [11] Tian Y, Wang X R, 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.
- [12] Nolan A L, Zhang H, McLaughlin M J. Prediction of zinc, cadmium, lead and copper availability to wheat in contaminated soils using diffusive gradients in thin films, extraction and isotopic dilution technique[J]. *Journal of Environment Quality*, 2005, 34(2):496-507.
- [13] Tandy S, Mundus S, Yngvesson J. The use of DGT for prediction of plant available copper, zinc and phosphorus in agricultural soils[J]. *Plant and Soil*, 2011, 34(6):167-180.
- [14] 张 茜, 张宇峰, 王晓蓉, 等. 化学提取法与梯度扩散薄膜技术提取太湖沉积物中有效砷的比较[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(7):1398-1403.
- ZHANG Qian, ZHANG Yu-feng, WANG Xiao-rong, et al. Comparison of sequential chemical extraction procedure and DGT technique to measure effective arsenic in sediment of Lake Taihu, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(7):1398-1403.
- [15] 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 co-polluted soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7):1279-1287.
- [16] 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.
- [17] 宋宁宁, 王芳丽. 基于梯度薄膜扩散技术的广西环江流域桑田土壤中铅的生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7):1317-1323.
- SONG Ning-ning, WANG Fang-li. Assessment of lead bioavailability by diffusive gradients in thin films (DGT) in mulberry fields of Guangxi Huanjiang River Basin, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(7):1317-1323.
- [18] 王芳丽, 宋宁宁, 王瑞刚, 等. 土壤-甘蔗作物系统中镉的生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(5):904-912.
- WANG Fang-li, SONG Ning-ning, WANG Rui-gang, et al. Cadmium bioavailability in soil-sugarcane system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(5):904-912.
- [19] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000:12-24.
- LU Ru-kun. The analysis method of soil agricultural chemistry [M]. Beijing:China Agricultural and Technology Press, 2000:12-24.
- [20] 袁娜娜. 室内环刀法测定土壤田间持水量[J]. 中国新技术新产品, 2014, 5(9):184.
- YUAN Na-na. Determination of soil field capacity with indoor ring shear testing[J]. *China New Technologies and Products*, 2014, 5(9):184.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 王华东, 朱耀明, 曾连茂, 等. 黄石大冶地区土壤重金属的背景值研究[J]. 华中师院学报(自然科学版), 1982, 1(1):96-107.
- WANG Hua-dong, ZHU Yao-ming, ZENG Lian-mao, et al. A study of the background value of the heavy metal ion in the soil of Huangshi-Daye area[J]. *Journal of Central China Normal University(Natural Science)*, 1982, 1(1):96-107.
- [24] Kibria M G, Osman K T, Ahmed M J. Cadmium and lead uptake by rice (*Oryza sativa* L.) grown in three different textured soils[J]. *Soil & Environment*, 2006, 25(2):70-77.
- [25] Williams P N, Zhang H, Davison W, et al. Evaluation of in situ DGT measurements for predicting the concentration of Cd in Chinese field-cultivated rice: Impact of soil Cd:Zn ratios [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15):8009-8016.
- [26] Han C, Wu L, Tan W, et al. Cadmium distribution in rice plants grown in three different soils after application of pig manure with added cadmium[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(4):481-492.
- [27] 张 路, 张锡洲, 李廷轩, 等. Cd 胁迫对水稻亲本材料 Cd 吸收分配的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(12):2288-2295.
- ZHANG Lu, ZHANG Xi-zhou, LI Ting-xuan, et al. Effects of cadmium stress on uptake and distribution of cadmium in different rice varieties [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(12):2288-2295.
- [28] 张红振, 骆永明, 章海波, 等. 水稻、小麦籽粒砷、镉、铅富集系数分布特征及规律[J]. 环境科学, 2010, 31(2):488-495.
- ZHANG Hong-zhen, LUO Yong-ming, ZHANG Hai-bo, et al. Characterizing the plant uptake factor of As, Cd and Pb for rice and wheat cereal[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(2):488-495.

- [29] 郑宏艳, 姚秀荣, 侯彦林, 等. 中国土壤模式-作物系统重金属生物富集模型建立[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(2): 257-265.
ZHENG Hong-yan, YAO Xiu-rong, HOU Yan-lin, et al. Establishment of heavy metal bioaccumulation model of soil pattern-crop system in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(2): 257-265.
- [30] Song W E, Chen S B, Liu J F, et al. Variation of Cd concentration in various rice cultivars and derivation of cadmium toxicity thresholds for paddy soil by species-sensitivity distribution[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2015, 14(9): 1845-1854.
- [31] 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.
- [32] 刘爱菊, 王洪海, 刘家弟, 等. 孝妇河水体沉积物中重金属的污染及形态分布特征[J]. 环境化学, 2010, 29(5): 875-879.
LIU Ai-ju, WANG Hong-hai, LIU Jia-di, et al. Characteristic of contamination and speciation of heavy metals in sediment of Xiaofu River in the Zibo Section[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(5): 875-879.
- [33] 熊礼明, 鲁如坤. 土壤有效 Cd 浸提剂对 Cd 的浸提机制[J]. 环境化学, 1992, 11(3): 41-47.
XIONG Li-ming, LU Ru-kun. Extracting mechanism of chemical extractants for available cadmium in soils[J]. *Environmental Chemistry*, 1992, 11(3): 41-47.
- [34] Menzies N W, Donn M J, Kopittke P M, et al. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 14(5): 121-130.
- [35] 任静华, 马宏瑞, 王晓蓉, 等. 太湖沉积物中镉的赋存形态及其与河蚬体内富集的关系[J]. 湖泊科学, 2011, 23(3): 321-324.
REN Jing-hua, MA Hong-rui, WANG Xiao-rong, et al. Speciation of Cd and its relationship with the bioaccumulation of *Corbicula fluminea* in the sediments of Lake Taihu[J]. *Journal of Lake Science*, 2011, 23(3): 321-324.
- [36] 方利平, 章明奎, 陈美娜, 等. 长三角和珠三角农业土壤中铅、铜、镉的化学形态与转化[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(4): 39-41.
FANG Li-ping, ZHANG Ming-kui, CHEN Mei-na, et al. Chemical forms and transformations of Pb, Cu and Cd in agricultural soils of Changjiang and Zhujiang deltas[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2007, 15(4): 39-41.
- [37] Xian X, 邵孝候, 侯文华, 译. pH 对污染土壤中 Cd、Zn 和 Pb 的化学形态及植物有效性的影响[J]. 土壤学进展, 1991(3): 34-37.
Xian X, SHAO Xiao-hou, HOU Wen-hua, translate. The effect of pH on chemical forms and phytoavailability of Cd, Zn and Pb in contaminated soil, and influence in the plant[J]. *Journal of Soil Science Progress*, 1991(3): 34-37.
- [38] Luo J, Zhang H, Zhao F J, et al. Distinguishing diffusional and plant control of Cd and Ni uptake by hyperaccumulator and nonhyperaccumulator plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 4(4): 6636-6641.
- [39] Sonmez O, Pierzynski G M. Assessment of zinc phytoavailability by diffusive gradients in thin films[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2005, 24(4): 934-941.
- [40] Kim Y Y, Yang Y Y, Lee Y. Pb and Cd uptake in rice roots[J]. *Physiologia Plantarum*, 2002, 116(3): 368-372.
- [41] 蔡秋玲, 林大松, 王 果, 等. 不同类型水稻镉富集与转运能力的差异分析[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1028-1033.
CAI Qiu-ling, LIN Da-song, WANG Guo, et al. Differences in cadmium accumulation and transfer capacity among different types of rice cultivars [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6): 1028-1033.
- [42] 宋文恩, 陈世宝, 唐杰伟. 稻田生态系统中镉污染及环境风险管理[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(9): 1669-1678.
SONG Wen-en, CHEN Shi-bao, TANG Jie-wei. Cadmium pollution and its environmental risk management in rice ecosystem[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(9): 1669-1678.
- [43] Grant C A, Buckley W T, Bailey L D, et al. Cadmium accumulation in crops[J]. *Canadian Journal of Plant Science*, 1998, 78(1): 1-17.
- [44] Uraguchi S, Mori S, Kuramata M, et al. Root-to-shoot Cd translocation via the xylem is the major process determining shoot and grain cadmium accumulation in rice[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2009, 60(9): 2677-2688.
- [45] Lehto N J, Sochaczewski Ł, Davison W, et al. Quantitative assessment of soil parameter (K_d and T_c) estimation using DGT measurements and the 2D DIFS model[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(4): 795-801.
- [46] Ernstberger H, Zhang H, Tye A, et al. Desorption kinetics of Cd, Zn, and Ni measured in soils by DGT[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(6): 1591-1597.
- [47] Ernstberger H, Davison W, Zhang H, et al. Measurement and dynamic modeling of trace metal mobilization in soils using DGT and DIFS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(3): 349-354.
- [48] Zhang H, Davison W, Tye A M, et al. Kinetics of zinc and cadmium release in freshly contaminated soils[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(3): 664-670.