

熊 孜, 赵会薇, 李菊梅, 等. 黄淮海平原小麦吸收镉与土壤可浸提镉间关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2275-2284.

XIONG Zi, ZHAO Hui-wei, LI Ju-mei, et al. The relationship between cadmium in wheat plant and cadmium extracted by EDTA and diluted acids in soil in Huanghuaihai Plain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12): 2275-2284.

黄淮海平原小麦吸收镉与土壤可浸提镉间关系研究

熊 孜¹, 赵会薇², 李菊梅^{1*}, 马义兵¹

(1. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 国家土壤肥力与肥料效益监测站网, 北京 100081; 2. 国家半干旱农业工程技术研究中心, 石家庄 050051)

摘 要: 土壤重金属镉浸提量与小麦吸收镉量关系是评价浸提方法以及土壤中镉有效性的的重要依据, 为了给黄淮海平原小麦产区土壤镉污染评价提供科技支撑。分别采用 $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 浸提土壤镉的方法对黄淮海平原 11 个不同地点大田土壤样品和 24 个小麦植株样品进行了测定, 并对 3 种不同浸提剂浸提的土壤有效态镉量间的相互关系, 及土壤浸提镉含量与小麦镉含量间的关系进行了探讨。结果表明: 不同浸提剂浸提的土壤 Cd 含量、全量间的相关关系均达极显著水平; 3 种浸提剂的 Cd 浸提率为 $58.7\% (0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3) > 53.2\% (0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}) > 25.9\% (0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl})$, 不同浸提剂浸提的土壤有效态 Cd 含量与小麦植株 Cd 含量的相关性顺序为 $r=0.74 (0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}) > r=0.64 (0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3) > r=0.49 (0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl})$; 在 pH 为 7.71~8.59 和土壤全 Cd 含量范围为 $0.107 \sim 0.212 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 条件下, 以 EDTA 浸提的土壤 Cd 含量及土壤 Cd 全量结合土壤 pH 值建立的方程可以较好地预测小麦籽粒 Cd 含量; 经推算, EDTA 浸提的土壤 Cd 和土壤 Cd 全量的安全临界值可分别为 $0.671 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词: 黄淮海平原; 小麦; 全 Cd; 可浸提 Cd

中图分类号: S512.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)12-2275-10 doi:10.11654/jaes.2016-0887

The relationship between cadmium in wheat plant and cadmium extracted by EDTA and diluted acids in soil in Huanghuaihai Plain

XIONG Zi¹, ZHAO Hui-wei², LI Ju-mei^{1*}, MA Yi-bing¹

(1. National Soil Fertility and Fertilizer Effects Long-term Monitoring Network, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. The Semi-arid Agriculture Science and Technology Research Center of China, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: The relationship between the concentrations of soil extractable cadmium (Cd) and Cd taken up by wheat plant is important to evaluate soil testing for extractability and availability of Cd in soil. In the present study, the concentrations of soil Cd extracted by $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$, as well as related to the concentration of Cd in wheat plant was investigated using 11 field soil samples and 24 wheat varieties collected from Huanghuaihai plain. The results showed that the percentage of extractable Cd to total Cd in soils was found in the order: $58.7\% (0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3) > 53.2\% (0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}) > 25.9\% (0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl})$. However, the correlations between the concentrations of soil Cd extracted by the 3 extractants themselves were significant. It was also found that the correlation coefficients (r) between soil Cd extracted by these extractants and Cd in wheat plant in the order: $r=0.74 (0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}) > r=0.64 (0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3) > r=0.49 (0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl})$, which indicated that chelating agents, such as EDTA, are better than diluted acids, such as HNO_3 or HCl , because most of soils in this area are calcareous soils. In the specific area where soil pH ranged from 7.71 to 8.59 and

收稿日期: 2016-07-05

基金项目: 河北省科技计划项目(15274008D); 公益性行业(环保)科研专项(201509032); 国家科技支撑项目(2015BAD05B01)

作者简介: 熊 孜(1991—), 女, 湖南湘潭人, 硕士研究生, 从事农田重金属风险评估及修复研究。E-mail: sunflowerxiongzi@sina.com

* 通信作者: 李菊梅 E-mail: lijumei@caas.cn

soil total Cd ranged from 0.107 to 0.212 mg·kg⁻¹, the regression equations of EDTA extractable Cd combined with the soil pH were developed and can be used to predict the concentrations of Cd in wheat plants very well although soil total Cd also worked well. According to the regression equations and the limits of Cd in wheat grains, the safety critical values of EDTA extractable and total Cd in soil were estimated as 0.671 mg·kg⁻¹ and 1.02 mg·kg⁻¹, respectively. These results are very helpful for risk assessment of Cd in soils and wheat grains in the main wheat producing area—Huanghuaihai Plain.

Keywords: Huanghuaihai Plain; wheat; total Cd; extractable Cd

土壤中镉的过量累积会影响农产品质量和人类健康,土壤镉污染已经成为全球广泛关注的问题^[1-3]。土壤中重金属的生物有效性及其风险主要取决于重金属有效态含量^[4],因此研究重金属有效态含量及其与植物吸收的关系,对于土壤重金属污染程度和农产品质量安全具有重要意义^[5-8]。目前,土壤镉有效态的浸提主要是通过浸提剂的离子交换、溶解和螯(络)合作用进行^[9]。已有研究表明,0.1 mol·L⁻¹ HCl 与植物 Cd 含量相关性较好,常用作植物吸收 Cd 的有效指标^[10-12];EDTA 作为一种强有机螯合剂,也被广泛用于评价土壤 Cd 的有效性及其可浸提性^[13-15]。以 0.01 mol·L⁻¹ HCl、0.05 mol·L⁻¹ EDTA 及 0.43 mol·L⁻¹ HNO₃ 作为土壤 Cd 浸提剂测定的土壤有效态 Cd 含量均能很好地预测不同品种水稻籽粒 Cd 含量,且可通过得出的 Cd 预测模型准确地评估某一水稻品种在某一 Cd 污染水平土壤上的适种性,其中又以 0.43 mol·L⁻¹ HNO₃ 作为浸提剂建立的 Cd 预测模型效果最优^[16]。但是,不同区域的土壤性质差异,可能导致不同浸提剂的适用性不同。

土壤镉安全阈值是保障农产品质量的重要指标^[17-18],而土壤-作物系统中 Cd 的剂量-效应关系是确定土壤及农产品中 Cd 阈值的关键。目前,关于土壤外源 Cd 污染和农田土壤及农产品中 Cd 安全阈值的研究,国内已进行了相关探索,但其依据的 Cd 剂量-效应关系主要建立在水培或短期盆栽试验基础上^[19-20],且相关研究表明^[21-22],短期盆栽试验往往比长期田间试验高估土壤重金属的生物有效性。在长期田间试验条件下,外源添加的重金属生物有效性会随着时间的增加而降低^[23],仅依据短期盆栽试验获得的土壤重金属剂量及植物效应关系与田间实际结果是有差别的。此外,现有的大量试验是在重金属中、高剂量水平下进行的,对于低剂量水平的研究很少。而今后污染农产品的土壤环境标准制定应加强在大田面积上、重金属元素低剂量水平下长期效应试验的研究^[24]。因此,针对大田重金属低剂量效应条件进行土壤-作物系统 Cd 剂量-效应关系研究非常必要。

黄淮海平原是我国重要的小麦主产区和商品粮基地^[25-26],地势平坦,土壤肥沃,生产条件较好,年降水量 400~900 mm。其中,河北、河南、山东等省小麦种植历史悠久,小麦品种丰富,播种面积广,产量高。2005—2014 年以来,3 省小麦种植面积占全国种植面积的 46.1%~47.7%,小麦产量占全国总产量的 55.0%~56.7%,能较好地代表黄淮海小麦品种类型和产量情况。王元仲等^[27]对 2003—2004 年河北省 13 个市(县)优势小麦产区土壤重金属进行监测,发现河北省优势小麦产区土壤 Cd 污染水平未超过国家土壤环境二级标准,适合发展优势小麦生产,但参照河北省土壤 Cd 本底值和国家土壤环境一级标准,Cd 在河北优势小麦产区存在一定程度的积累现象。朱桂芬等^[28]2009 年对河南新乡寺庄顶污灌区土壤及小麦籽粒中 Cd 含量进行监测,发现小麦籽粒 Cd 污染严重,平均含量为 2.55 mg·kg⁻¹,远超过《国家食品卫生标准》(GB 2715—2005);孙延斌等^[29]于 2011—2012 年对济南市居民主要膳食 Cd 含量进行监测,发现居民主要膳食 Cd 月平均暴露量为 8.83 μg·kg⁻¹ BW,未超过安全限值,通过膳食摄入 Cd 虽无明显风险,但小麦 Cd 贡献率较高,占 32.62%,仅次于水产品,需引起关注。目前国内现有研究大多是小范围、以土壤重金属全量作为评价依据,对单个省市农田的土壤和粮食 Cd 污染状况进行评价,缺少对粮食主产区土壤可浸提 Cd 与小麦吸 Cd 量间关系的大范围调查。

本文通过黄淮海平原大田试验采样调查,对 3 种不同浸提剂测定的有效态 Cd 含量与小麦吸收 Cd 含量之间的关系进行了研究,以期筛选与小麦籽粒吸收 Cd 量有较好相关性的浸提剂,通过以土壤有效态 Cd 含量和土壤 Cd 全量建立的作物籽粒 Cd 含量预测模型计算土壤 Cd 的安全临界值,为建立保证作物品质安全的土壤 Cd 污染评价标准提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

本研究参考《小麦优势区域布局规划(2008—

2015 年)》和《中华人民共和国多目标区域地球化学图集》,2015 年 7 月于黄淮海平原的河北、山东、河南选取 11 个地点采集 24 个小麦优势品种(包括重复种植品种),共计 40 组土壤-小麦籽粒点对点样品(表 1)。采样点分别为:河北省石家庄市赵县原种场(赵种场)、河北省石家庄市赵县原种场附近韩村(赵韩村)、河北省石家庄市高邑原种场(高邑)、山东省山东农业大学农场(山农)、山东省泰安市东平县彭集镇后周村(东平)、山东省济南市王辛村(王辛村)、山东省济南市历城区唐王镇颜家村小麦品种展示园(历城)、山东省德州试验站(德州)、河南省济源郑坪村(郑坪村)、河南

省济源三河村(三河村)、河南省济源试验站(济源)。

土壤样品均采自耕层 0~20 cm,经自然风干,研磨,分别过 2、1、0.25 mm 和 0.149 mm 尼龙筛,充分混匀并测定基本理化性质(表 2)。植株样品(仅采集地上部分,不包含根系)先用去离子水洗净,分离为茎叶、穗粒两部分,105 ℃杀青 20 min,70 ℃烘干。穗粒脱壳,舍去颖壳,保留籽粒。分别将茎叶、籽粒粉碎,过 0.25 mm 尼龙筛,测定 Cd 含量。

1.2 测定项目与方法

土壤 pH 采用电位法(玻璃电极)测定(水土比为 2.5:1),有机质采用重铬酸钾外加热法,CEC 采用非缓冲硫脲银法,全氮采用开氏法,碱解氮采用碱解扩散法,有效磷采用 0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃ 法(液土比为 20:1),有效钾采用火焰光度法(NH₄OAc 浸提,液土比为 10:1),电导率采用电导法(水土比为 5:1)^[30]。

土壤 Cd 全量采用硝酸-氢氟酸(3:1,V:V)混合酸消解(EPA3052 方法);土壤有效态 Cd 含量分别采用不同浸提剂(0.43 mol·L⁻¹ HNO₃^[31];0.1 mol·L⁻¹ HCl^[32];0.05 mol·L⁻¹ EDTA^[33])进行浸提。小麦籽粒 Cd 含量采用硝酸-过氧化氢(2:1,V:V)混合酸消解(GB/T 5009.17—2003 方法)。土壤及植株消煮液中 Cd 含量均采用 7700X ICP-MS 测定,分别以国家标准物质 GBW07427 (GSS-13)和 GBW10011 (GSB-2)为内标控制分析质量。

1.3 数据处理与分析

采用 Microsoft Excel 2010、Origin 8.5 及 SAS 9.0 软件对数据进行处理与分析。因调查区土壤 Cd 全量差异较大、分布不均(0.107~2.29 mg·kg⁻¹),Cd 超标土

表 1 采样地点及小麦品种名称
Table 1 Sampling sites and varieties of wheat

采样地点	品种个数	品种名称			
赵种场	4	小偃 101	婴泊 700	冀麦 518	石新 633
赵韩村	13	衡 4444	婴泊 700	农大 399	冀麦 518
		石农 086	冀优 5766	石麦 22	石新 633
		冀麦 585	石新 828	良星 66	科农 1006
		济麦 22			
高邑	4	衡 4444	冀麦 518	冀优 2018	石麦 21
山农	1	泰农 18			
东平	1	汶农 8 号			
王辛村	1	山农 15 ^a			
历城	3	山农 15	鲁原 502	潍麦 8	
德州	1	济麦 22 ^b			
郑坪村	3	周麦 16	矮抗 58	众麦 1 号	
三河村	2	豫教 5 号	周麦 27		
济源	3	周麦 16	矮抗 58	周麦 27	

注:上标 a、b 分别代表该小麦品种有 2 个和 4 个种植重复。

表 2 供试土壤基本理化性质
Table 2 Soil properties from different wheat field

地点	pH	有机质/ g·kg ⁻¹	CEC/ cmol·kg ⁻¹	全氮/ g·kg ⁻¹	碱解氮/ mg·kg ⁻¹	有效磷/ mg·kg ⁻¹	有效钾/ mg·kg ⁻¹	EC/ μS·cm ⁻¹	Cd 全量/ mg·kg ⁻¹	HCl-Cd/ mg·kg ⁻¹	HNO ₃ -Cd/ mg·kg ⁻¹	EDTA-Cd/ mg·kg ⁻¹
赵种场	8.56	13.6	16.7	0.693	68.8	40.7	187	134	0.107	0.043	0.051	0.060
赵韩村	8.59	19.3	16.6	1.02	101	28.3	101	135	0.155	0.059	0.081	0.078
高邑	8.49	22.6	19.4	1.12	116	25.2	99.2	125	0.182	0.067	0.112	0.089
山农	8.32	23.1	16.2	1.02	93	33.8	111	188	0.156	0.070	0.087	0.088
东平	7.71	27.9	7.1	1.37	149	37.4	229	209	0.108	0.054	0.084	0.078
王辛村	7.98	21.5	15.3	1.16	111	67.7	174	120	0.173	0.048	0.092	0.086
历城	8.31	19	15.4	1.06	101	26.1	120	119	0.146	0.056	0.075	0.085
德州	8.31	22.7	6.14	1.34	127	105	192	230	0.212	0.078	0.144	0.092
郑坪村	7.95	17.7	16.1	0.836	94.1	84.8	106	199	0.801	0.213	0.562	0.307
三河村	8.10	16.7	17.6	0.853	97.6	88.8	110	205	1.111	0.314	0.810	0.629
济源	8.13	18.2	15.6	0.878	119	88.8	128	229	2.292	0.698	1.718	1.322

注:HCl-Cd、HNO₃-Cd、EDTA-Cd 分别代表 0.1 mol·L⁻¹ HCl、0.43 mol·L⁻¹ HNO₃、0.05 mol·L⁻¹ EDTA 浸提剂浸提的有效态 Cd 含量。下同。

壤($>0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的数据量明显少于 Cd 未超标土壤的数据量,故将数据分成两部分,即河北、山东的 32 组土壤-植株样品数据用于建立文中的各类方程,河南的 8 组土壤-植株样品数据用于方程的验证。同时,为进一步验证方程的可靠性,将“中国知网”近 10 年的文献数据带入方程进行验证,文献筛选原则为:(1)黄淮海平原小麦种植区;(2)文献能够提供土壤全 Cd (或 EDTA-Cd)-小麦 Cd 原始数据及相应的土壤理化性质;(3)土壤 pH 范围 ≥ 7.5 。

2 结果分析

2.1 采用不同浸提剂浸提的土壤 Cd 含量比较

不同浸提剂浸提 Cd 的能力用浸提量占土壤全量的百分数来表示。在土壤 Cd 含量为 $0.107 \sim 2.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,不同浸提剂浸提有效态 Cd 能力顺序一致,依次为 $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3 > 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA} > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ (图 1)。由图 1 可知,提高土壤全 Cd 含量可增加土壤浸提 Cd 量,但增加幅度不大。不同地点土壤 Cd 含量可大致分为 3 个区间,分别为 $0.107 \sim 0.212 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (低区间)、 $0.801 \sim 1.111 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (中区间)、 $2.292 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (高区间)。比较 3 种浸提剂在不同 Cd 含量区间上的浸提能力发现: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 浸提土壤 Cd 量在 3 个 Cd 含量区间所占百分比依次为 $18.6\% \sim 30.4\%$ 、 $26.7\% \sim 28.3\%$ 、 30.5% ; $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 浸提土壤 Cd 量在 3 个 Cd 含量区间所占百分比依次为 $48.3\% \sim 68.1\%$ 、 $70.1\% \sim 72.9\%$ 、 75.0% ; $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 浸提土壤 Cd 量在 3 个 Cd 含量区间所占百分比依次为 $47.6\% \sim 56.5\%$ 、 $54.4\% \sim 56.6\%$ 、 57.7% 。

2.2 不同浸提剂浸提的土壤 Cd 含量、全量间相互关系

2.2.1 土壤可浸提 Cd 与全量的相关性

可浸提 Cd 含量是土壤全 Cd 含量的一部分,与

全 Cd 含量关系密切(图 2)。3 种浸提 Cd 含量与土壤 Cd 全量之间均呈极显著相关,相关系数 r 达 0.70 以上。EDTA-Cd 与 Cd 全量相关关系最密切($r=0.85$), HCl-Cd 与全量相关系数最低($r=0.70$)。

2.2.2 不同浸提剂浸提的有效态 Cd 量间的相关性

不同浸提 Cd 含量相互之间呈显著或极显著线性相关(图 2),相关系数 r 达 0.69 以上。EDTA-Cd 与 HNO_3 -Cd 相关系数最高($r=0.76$),而与 HCl-Cd 的相关系数最低($r=0.69$), HNO_3 -Cd 与 HCl-Cd 的相关系数介于二者之间。

2.3 土壤可浸提 Cd 及全 Cd 与小麦 Cd 含量的关系

2.3.1 土壤可浸提 Cd 及全 Cd 与小麦地上部 Cd 含量的关系

小麦茎叶中 Cd 含量和植株地上部总吸 Cd 量都显著高于籽粒中 Cd 含量,不同小麦品种茎叶中 Cd 含量是籽粒中 Cd 的 3~5 倍(表 3)。由图 3 可知,土壤不同浸提 Cd 含量及土壤 Cd 全量与小麦地上部 Cd 吸收量(茎叶+籽粒)之间均呈显著正相关,其相关性的顺序为:土壤 Cd 全量与小麦地上部 Cd 吸收量的相关性($r=0.78$) $\approx$ EDTA-Cd 与小麦地上部 Cd 吸收量的相关性($r=0.74$) $>$ HNO_3 -Cd 与小麦地上部 Cd 吸收量的相关性($r=0.64$) $>$ HCl-Cd 与小麦地上部 Cd 吸收量的相关性($r=0.49$)。

2.3.2 土壤不同浸提 Cd 含量及全 Cd 与小麦不同器官 Cd 含量间的相关性

土壤不同浸提 Cd 含量及全量与小麦同一器官 Cd 含量间的相关性存在差异(图 4),土壤 EDTA-Cd 含量及土壤 Cd 全量与小麦吸收 Cd 含量关系密切,无论是与茎叶 Cd 还是籽粒 Cd 都达到极显著的线性相关关系;HCl-Cd 含量与小麦不同器官的吸 Cd 量间相关关系最差,仅与小麦茎叶 Cd 含量间达极显著线性相关,而与籽粒 Cd 间的相关性不显著;

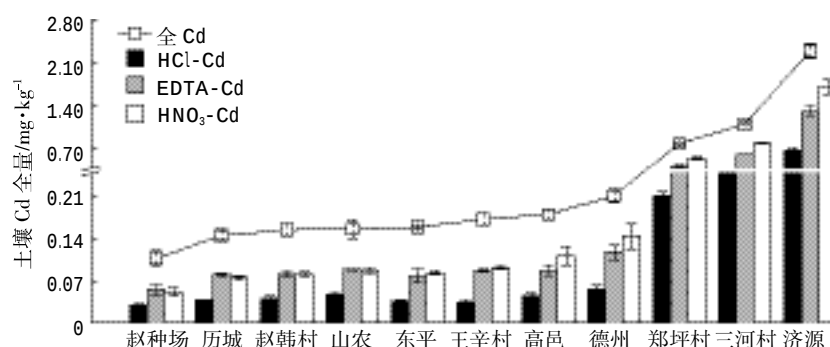


图 1 不同地点土壤 Cd 全量及有效态 Cd 含量

Figure 1 Concentrations of total and extractable Cd in soils at different sites

HNO_3 -Cd 含量与小麦吸收 Cd 之间的关系介于二者之间,与小麦茎叶 Cd 含量及籽粒 Cd 间分别呈极显著和显著相关。

2.4 小麦籽粒 Cd 含量预测方程建立及土壤 Cd 临界含量确定

2.4.1 小麦籽粒 Cd 含量预测方程建立

分析研究表明,土壤 EDTA-Cd 含量及全 Cd 与小麦籽粒中 Cd 含量间的相关性最好,均达到极显著

水平。将土壤 EDTA-Cd 含量及全 Cd 结合土壤主要基本理化性质与含量进行回归分析,并以《国家粮食卫生标准》GB 2715—2005 中所规定的小麦 Cd 含量 $<0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 来计算,回归方程及土壤临界含量列于表 4。可以看出,土壤 EDTA-Cd 含量可控制方程 71.8%的变异,土壤 Cd 全量可控制方程 71.9%的变异,当引入土壤 pH 后方程预测能力可分别提高到 75.5%(方程 2)和 75.9%(方程 5),但同时引入 pH、阳

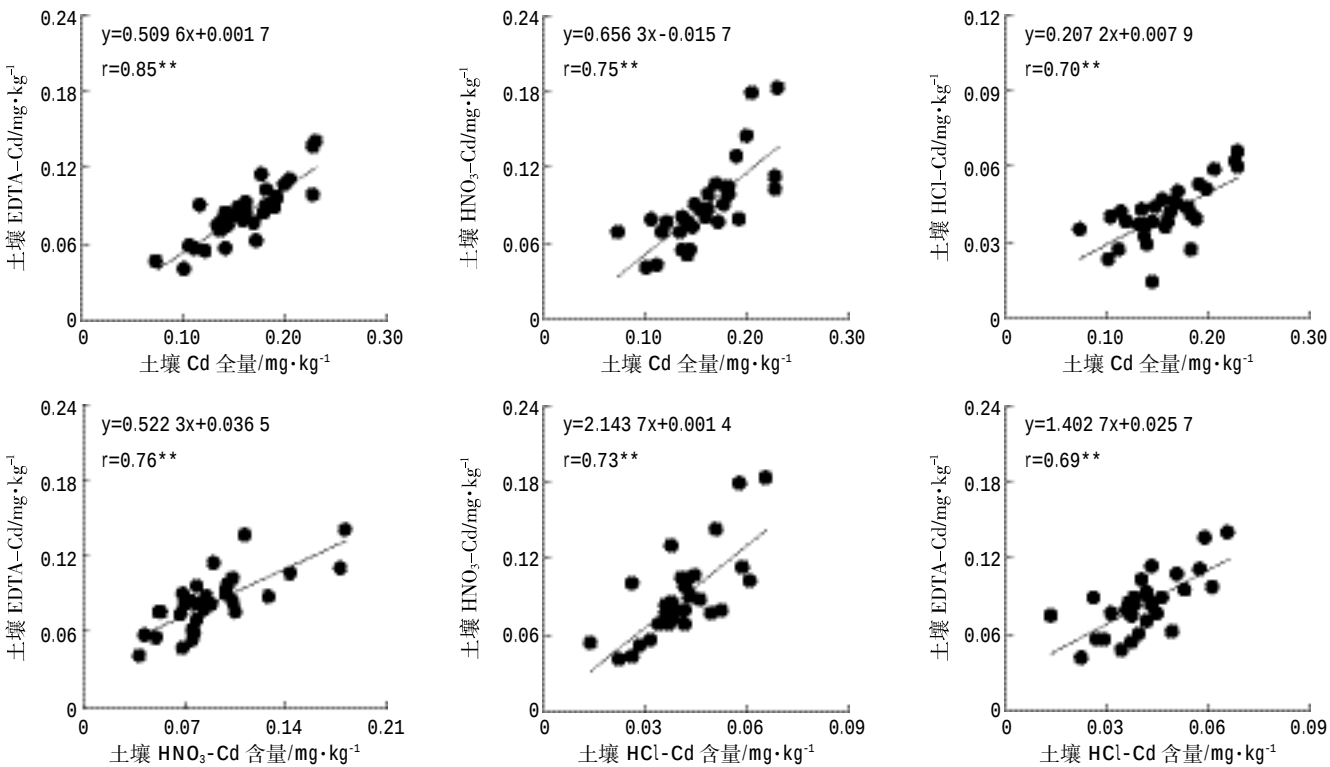


图 2 土壤 Cd 含量之间的相互关系
Figure 2 Relationship between different extractable Cd and total Cd in soil

表 3 不同地点小麦不同部位镉含量及比值
Table 3 Ratio and concentrations of Cd in stem and leaves and grains in wheat

地点	茎叶 Cd 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		籽粒 Cd 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		茎叶/籽粒	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值
赵种场	0.016~0.048	0.034	0.006~0.011	0.009	2.96~4.39	3.64
历城	0.053~0.073	0.062	0.011~0.019	0.015	3.82~5.25	4.36
赵韩村	0.022~0.082	0.056	0.007~0.022	0.014	2.55~5.57	3.97
山农	0.062~0.067	0.065	0.021~0.026	0.024	2.38~3.19	2.74
东平	0.048~0.056	0.052	0.016~0.018	0.017	2.67~3.50	3.11
王辛村	0.075~0.088	0.082	0.019~0.025	0.022	3.59~3.97	3.78
高邑	0.035~0.092	0.060	0.011~0.021	0.016	3.04~5.23	3.76
德州	0.064~0.856	0.077	0.015~0.021	0.018	3.92~4.76	4.31
郑坪村	0.278~0.324	0.307	0.059~0.069	0.065	4.69~4.80	4.73
三河村	0.350~0.378	0.364	0.080~0.083	0.082	4.35~4.56	4.45
济源	0.513~0.681	0.577	0.119~0.151	0.132	4.26~4.50	4.36

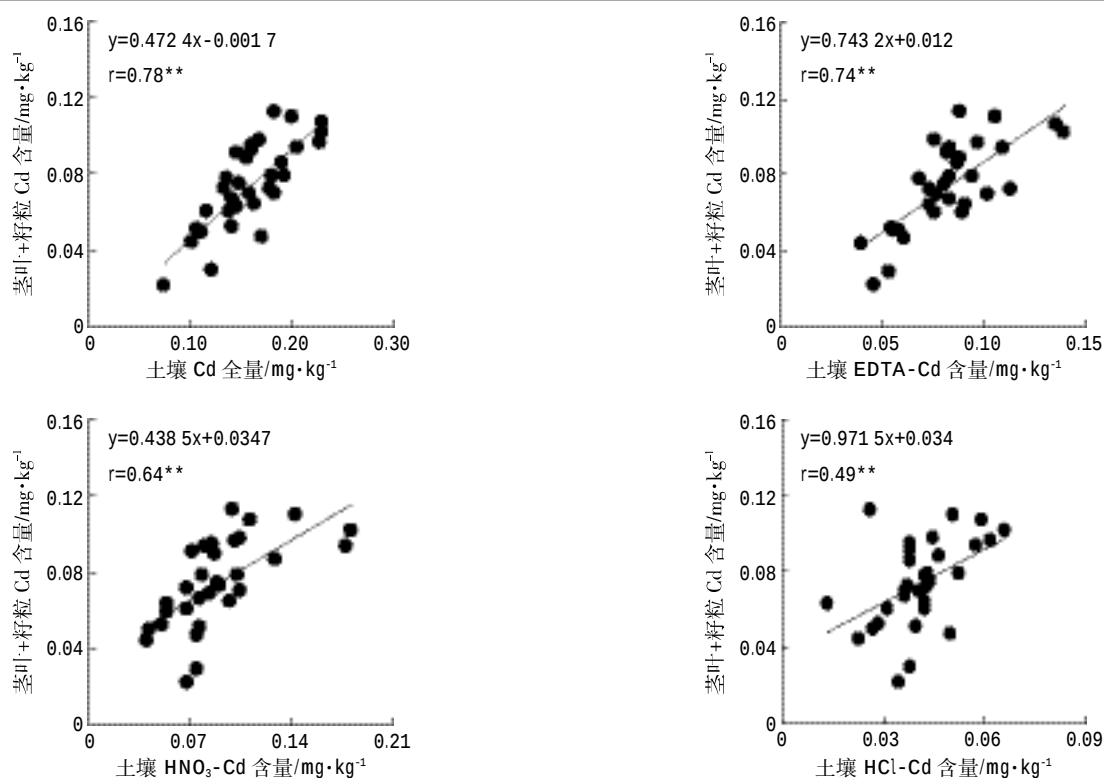


图3 土壤不同浸提Cd含量(EDTA-Cd、HNO₃-Cd和HCl-Cd)及全量与小麦地上部Cd含量的相关性

Figure 3 Relationship between the concentrations of Cd in wheat (stem+leaves+grains) and different extractable Cd (EDTA-Cd, HNO₃-Cd and HCl-Cd) or total Cd in soil

离子交换量(CEC)、有机质(OM)等则对提高方程的预测能力不明显。

2.4.2 小麦籽粒Cd含量预测方程验证

将济源8组土壤-植株样品数据带入籽粒Cd预测方程2和方程5中(图5),可以发现当土壤Cd全量达到0.760~1.13 mg·kg⁻¹时,方程2和方程5预测的Cd含量与实测的Cd含量间一致性较好,预测值均在方程的2倍标准误差范围内,但随着土壤Cd含量的进一步提高,方程2和方程5的预测能力开始下降。当土壤Cd含量达到2.10~2.53 mg·kg⁻¹时,由全量Cd结合pH在低Cd土壤含量(0.107~0.212 mg·kg⁻¹)下建立的方程已经难以准确预测小麦籽粒Cd含量,相对而言,由EDTA-Cd结合pH在同等条件下建立的方程仍能较好地预测小麦籽粒Cd含量,但也开始与实测值出现偏离。

由于本次调查采样时间和点位有限,为了进一步验证方程的准确性,将已在“中国知网”发表的相关文献数据带入方程,但由于文献可用资料有限,方程2所需数据缺乏,因此仅将筛选出的刘克等^[34]7种小麦产区土壤(pH>7.5, 0.106 mg·kg⁻¹<Cd<1.15 mg·kg⁻¹)-小麦数据和赵鲁等^[35]土壤(7.7<pH<8, 0.211 mg·kg⁻¹<

Cd<2.01 mg·kg⁻¹)-小麦数据带入籽粒Cd含量预测方程5中进行验证(图6),发现以方程预测的籽粒Cd含量与实测籽粒Cd含量存在一定差异。

2.4.3 土壤Cd临界含量确定

综上所述,在pH≥7.5、土壤Cd含量范围为0.107~2.292 mg·kg⁻¹条件下,方程2和方程5可以较好地预测小麦籽粒Cd含量,推荐以方程2和方程5计算出的土壤Cd含量0.671 mg·kg⁻¹和1.02 mg·kg⁻¹分别作为土壤EDTA-Cd和全Cd的临界含量。

3 讨论

本研究中HCl(0.1 mol·L⁻¹)、HNO₃(0.43 mol·L⁻¹)、EDTA(0.05 mol·L⁻¹)对土壤有效Cd的浸提率分别为26.1%、60.0%和53.2%,均与土壤Cd全量呈极显著相关关系,其中土壤EDTA-Cd含量与全Cd含量相关系数最高(r=0.85)。该结果与易磊等^[36]在潮土上得出EDTA(0.05 mol·L⁻¹)浸提量为42%的浸提结果相近,但比李发生等^[13]在河南潮土上得出的93.3%浸提率低,可能与李发生等添加重金属到土壤后未经老化而直接测定有关。

本文对土壤不同浸提Cd含量及全Cd与小麦Cd

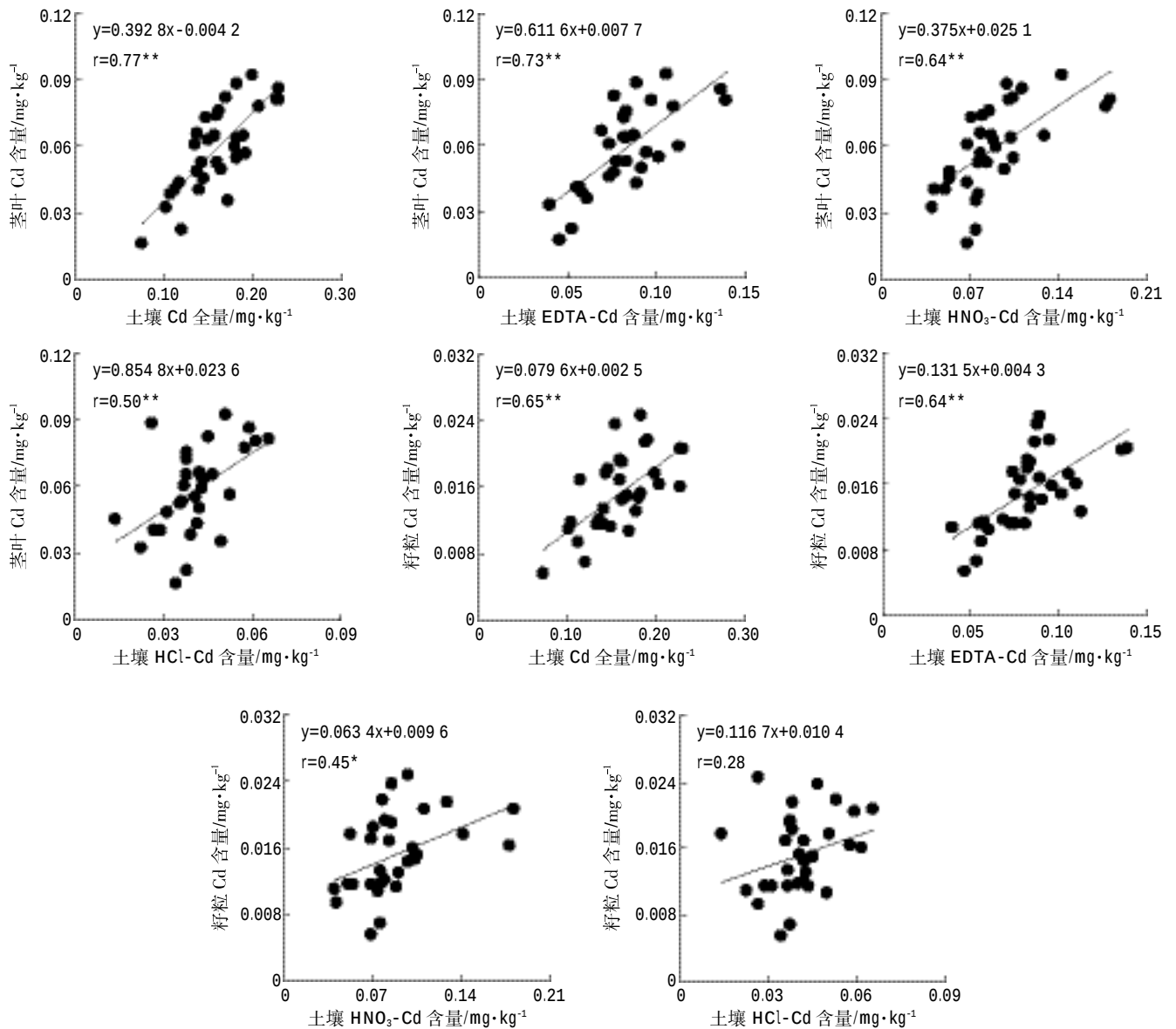


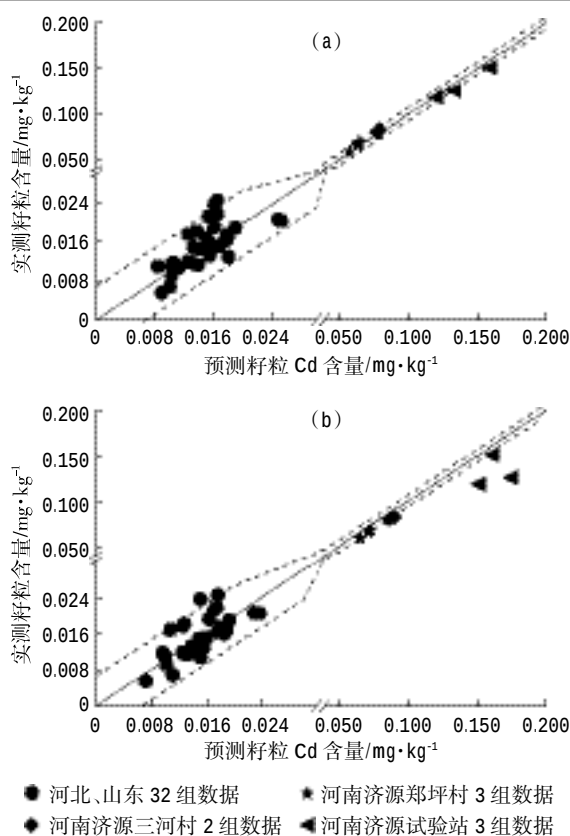
图 4 土壤不同浸提 Cd 含量(EDTA-Cd、HNO₃-Cd 和 HCl-Cd)及总量与小麦不同器官中 Cd 含量的相关性
Figure 4 Relationship between the Cd contents in different organs of wheat and different extractable Cd (EDTA-Cd, HNO₃-Cd and HCl-Cd) or total Cd in soil

表 4 小麦籽粒镉预测方程和土壤 Cd 的临界含量(mg·kg⁻¹)

Table 4 Regression equations for wheat grain cadmium and critical concentrations in soils(mg·kg⁻¹)

编号	预测方程(n=32)	r	P	临界含量/mg·kg ⁻¹
1	lgC _{grain} =0.865lgC _{EDTA-soil} -0.891	0.718	<0.01	—
2	lgC _{grain} = -0.140pH+0.772lgC _{EDTA-soil} +0.184	0.755	<0.01	0.671
3	lgC _{grain} = -0.161pH+0.107lgCEC+0.817lgC _{EDTA-soil} +0.286	0.761	<0.01	—
4	lgC _{grain} =0.966lgC _{T-soil} -1.06	0.719	<0.01	—
5	lgC _{grain} = -0.146pH+0.863lgC _{T-soil} +0.089	0.759	<0.01	1.02
6	lgC _{grain} = -0.167pH+0.103lgCEC+0.910lgC _{T-soil} +0.183	0.765	<0.01	—
7	lgC _{grain} = -0.166pH+0.002lgOM+0.103lgCEC+0.909lgC _{T-soil} +0.176	0.768	<0.01	—

注:表中方程 1~3 和 4~7 分别是利用土壤 EDTA-Cd 和土壤全 Cd 结合主要土壤理化性质进行多元回归分析所得的籽粒 Cd 含量预测方程;临界含量是指在 pH=7.5 条件下土壤 Cd 的临界含量。



(a)、(b)分别代表利用土壤 EDTA-Cd 和全 Cd 结合土壤 pH 进行回归分析所得的籽粒 Cd 含量预测方程在高浓度下的验证结果;图中虚线表示预测方程的 2 倍标准误差区间。下同。

图 5 预测 Cd 含量与实测 Cd 含量的关系

Figure 5 Relationship between predicted and measured Cd

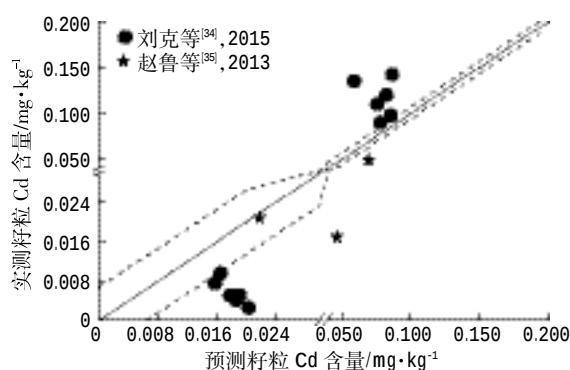


图 6 预测 Cd 总量与文献中实测 Cd 总量的关系

Figure 6 Relationship between predicted total Cd and measured Cd in literature

含量的相关系数(r)进行比较,发现土壤全 Cd 含量与小麦 Cd 含量的相关系数与 EDTA-Cd 和小麦 Cd 含量间的相关系数差别甚微,但均依次高于 HNO_3 -Cd 与小麦 Cd 含量的相关系数、 HCl -Cd 与小麦 Cd 含量的相关系数(图 4)。土壤全量与小麦吸收有很好的相关性,说明这些供试土壤中镉的来源比较相似。相关

研究表明^[37-38],总量难以真实反映 Cd 在土壤中的生物可利用性和表征其污染危害性,且土壤全 Cd 含量与小麦 Cd 含量的相关系数与 EDTA-Cd 和小麦 Cd 含量的相关系数相差很小,土壤有效 Cd 浓度能够直接反映植物吸收与生态危害状况^[4]。此外,当土壤性质差异比较大、土壤中镉来源不同(比如来自污水和矿渣)时,土壤可浸提镉(如 EDTA-Cd)是较好的指标,因为 EDTA 可以消除高背景以及矿物中无效态镉对植物有效性的影响。所以在评价土壤重金属污染状况和确定土壤临界含量时,综合考虑土壤重金属总量和生物有效性更好^[39-40]。

为了验证在土壤 Cd 含量较低条件下建立的方程对小麦籽粒 Cd 的预测性,将河南采样点数据代入对应方程进行检验(图 5),发现当河南土壤 Cd 全量不超过 $1.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,由土壤 EDTA-Cd 和土壤全量 Cd 结合 pH 在低 Cd 土壤含量($0.107 \sim 0.212 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)下建立的方程能较好地预测小麦籽粒 Cd 含量。但以方程 5 预测的籽粒 Cd 含量与刘克等^[34]和赵鲁等^[35]实测籽粒 Cd 含量之间可能存在一定差异(图 6)。这除了可能与刘克、赵鲁等试验方式为盆栽、Cd 为外源添加等因素有关外,还可能与所选用的小麦品种单一有关,因为籽粒中重金属含量的多少不仅与小麦从土壤中的吸收量有关,还与小麦品种将重金属从茎叶转移到籽粒的转移系数有关^[41-42]。

4 结论

(1)在本文所选用的 3 种浸提剂中,EDTA-Cd 与植物吸收有很好的相关性,说明 EDTA-Cd 可以作为判定土壤 Cd 有效性的指标。

(2)利用 EDTA-Cd 或土壤全 Cd 结合土壤 pH 能够较好地预测小麦籽粒的镉吸收情况。

(3)土壤 EDTA-Cd 和土壤全 Cd 的限量值分别为 $0.671 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{pH}=7.5$, 土壤 Cd 含量为 $0.107 \sim 2.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 条件下)。

参考文献:

- [1] Omarova A, Phillips C J. A meta-analysis of literature data relating to the relationships between cadmium intake and toxicity indicators in humans[J]. *Environmental Research*, 2007, 103(3): 432-440.
 - [2] Satarug S, Garrett S H, Sens M A, et al. Cadmium, environmental exposure, and health outcomes[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(2): 182-190.
 - [3] 罗 丽. 论土壤环境的保护、改善与风险防控[J]. *北京理工大学学报*, 2015, 17(6): 124-128.
- LUO Li. On the protection, improvement and risk prevention of soil[J].

- Journal of Beijing Institute of Technology (Social Sciences Edition), 2015, 17(6):124-128.
- [4] 陈怀满, 郑春荣, 周东美, 等. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 79-134.
- CHEN Huai-man, ZHENG Chun-rong, ZHOU Dong-mei, et al. Behavior of chemicals in soils and its relation to environment quality[M]. Beijing: Science Press, 2002: 79-134.
- [5] 周国华. 土壤重金属生物有效性研究进展[J]. 物化与化探, 2014, 38(6):1097-1106.
- ZHOU Guo-hua. Recent progress in the study of heavy metal bioavailability in soil[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2014, 38(6):1097-1106.
- [6] 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 metal in soils[J]. Soil and Environmental Sciences, 2002, 11(3):245-247.
- [7] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 长江三角洲地区土壤重金属生物有效性的研究: 以江苏昆山市为例[J]. 土壤学报, 2008, 45(2):240-248.
- ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, LI Jiang-tao, et al. Bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze River delta: A case study of Kunshan City in Jiangsu Province[J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(2):240-248.
- [8] 林亲铁, 朱伟浩, 陈志良, 等. 土壤重金属的形态分析及生物有效性研究进展[J]. 广东工业大学学报, 2013, 30(2):113-118.
- LI Qin-tie, ZHU Wei-hao, CHEN Zhi-liang, et al. Progress in species and bioavailability of heavy metals in soil[J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2013, 30(2):113-118.
- [9] 夏家淇. 土壤环境质量标准详解[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996:11-12.
- XIA Jia-qi. Detailed soil environmental quality standards[M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1996:11-12.
- [10] 汪丙国, 靳孟贵, 郝汉舟, 等. 盐酸提取条件下土壤重金属元素的释放特征[J]. 地质科技情报, 2010, 29(4):117-123.
- WANG Bing-guo, JIN Meng-gui, HAO Han-zhou, et al. Release characteristics of soil heavy metals under HCl extraction[J]. Geological Science and Technology Information, 2010, 29(4):117-123.
- [11] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有效态 Cd、Cu、Zn、Pb 提取剂的选择[J]. 农业环境保护, 1994, 13(6):246-251.
- HE Jian-qun, XU Jia-lin, YANG Ju-rong, et al. Study of the extractants for available Cd, Cu, Zn and Pb in soil[J]. Agro-environmental Protection, 1994, 13(6):246-251.
- [12] 尹君, 张毅功, 肖崇彬. 土壤中有效态镉测定方法探讨[J]. 河北农业大学学报, 1993, 16(4):37-40.
- YIN Jun, ZHANG Yi-gong, XIAO Chong-bin. The study of analyzing available cadmium in soil[J]. Journal of Hebei Agricultural University, 1993, 16(4):37-40.
- [13] 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.
- [14] Manouchehri N, Besancon S, Bermond A. Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 559(1):105-112.
- [15] 梁振飞, 韦东普, 王卫, 等. 不同淋洗剂对不同性质污染土壤中镉的浸提效率比较[J]. 土壤通报, 2015, 36(5):1114-1120.
- LIANG Zhen-fei, WEI Dong-pu, WANG Wei, et al. Comparison of extraction efficiency for cadmium by different extractants in different kinds of contaminated soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2015, 36(5):1114-1120.
- [16] Römken P F A M, Guo H Y, Chu C L, et al. Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(8):2435-2444.
- [17] 李志博, 骆永明, 宋静, 等. 基于稻米摄入风险的稻田土壤镉临界值研究: 个案研究[J]. 土壤学报, 2008, 45(1):77-81.
- LI Zhi-bo, LUO Yong-ming, SONG Jing, et al. Critical values for Cd in paddy field based on Cd risk of rice consumption: A case study[J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(1):77-81.
- [18] 彭华, 戴金鹏, 纪雄辉, 等. 稻田土壤与稻米中的镉含量关系初探[J]. 湖南农业科学, 2013(7):68-72.
- PENG Hua, DAI Jin-peng, JI Xiong-hui, et al. Correlation between cadmium content in paddy soil and in rice[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2013(7):68-72.
- [19] 郑春荣, 孙兆海, 周东美, 等. 土壤 Pb、Cd 污染的植物效应 II: Cd 污染对水稻生长和 Cd 含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(5):872-876.
- ZHENG Chun-rong, SUN Zhao-hai, ZHOU Dong-mei, et al. Plant responses to soil lead and cadmium pollution: II. Effects of soil cadmium pollution on wetland rice growth and its uptake of cadmium[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(5):872-876.
- [20] 王宏康. “土壤环境质量标准”编制进展[J]. 重庆环境科学, 1996, 18(1):20-24.
- WANG Hong-kang. Advances of the stimulation of environmental quality standards in soil[J]. Chongqing Environmental Science, 1996, 18(1):20-24.
- [21] Lock K, Janssen C R. Influence of aging on copper bioavailability in soil[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(5):1162-1166.
- [22] Ma Y B, Lombi E, Nolan A L, et al. Short-term natural attenuation of copper in soils: Effects of time, temperature, and soil characteristics[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(3):652-658.
- [23] 黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 等. 田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究[J]. 环境科学, 2012, 33(4):1369-1375.
- HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, et al. Toxicity and accumulation of copper and nickel in wheat plants cropped on alkaline and acidic field soils[J]. Environmental Science, 2012, 33(4):1369-1375.
- [24] 孟凡乔, 史雅娟, 吴文良. 我国无污染农产品重(类)金属元素土壤环境质量标准的制定与研究进展[J]. 农业环境保护, 2000, 19(6):356-359.
- MENG Fan-qiao, SHI Ya-juan, WU Wen-liang. Development of soil environmental quality standards of heavy metal for non-polluted agricultural products in China[J]. Agro-environmental Protection, 2000, 19

- (6):356-359.
- [25] 郭淑敏, 马 帅, 陈印军. 中国粮食主产区主要粮食作物比较优势与发展对策研究[J]. 中国农学通报, 2006, 22(1):391-396.
GUO Shu-min, MA Shuai, CHEN Yin-jun. The study of comparative advantage and countermeasures of main grain production in the main grain production area in China[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2006, 22(1):391-396.
- [26] 吕晓欢, 冯 晶, 蔺瑞明, 等. 2009—2010 年河南、河北、山东 3 省小麦区试品种(系)的亲缘系数分析[J]. 麦类作物学报, 2013, 33(3):455-460.
LÜ Xiao-huan, FENG Jing, LIN Rui-ming, et al. Analysis on coefficient of parentage of wheat varieties in the regional trials of Henan, Hebei and Shandong in 2009—2010[J]. Journal of Triticeae Crops, 2013, 33(3):455-460.
- [27] 王元仲, 李冬梅, 高云凤. 河北省优势小麦产区土壤重金属污染水平调查研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊):192-195.
WANG Yuan-zhong, LI Dong-mei, GAO Yun-feng. Investigation on heavy metal pollution level in soil of dominant wheat areas in Hebei Province[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, 24(Suppl):192-195.
- [28] 朱桂芬, 张春燕, 王建玲, 等. 新乡市寺庄顶污灌区土壤及小麦重金属污染特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2):263-268.
ZHU Gui-fen, ZHANG Chun-yan, WANG Jian-ling, et al. Investigation of heavy metal pollution in soil and wheat grains in sewage-irrigated area in Sizhuangding, Xinxing City[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(2):263-268.
- [29] 孙延斌, 孙 婷, 黄淑香, 等. 济南市居民主要膳食镉含量监测及暴露评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(3):284-287.
SUN Yan-bin, SUN Ting, HUANG Shu-xiang, et al. Surveillance on cadmium contents and dietary exposure assessment in Jinan[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2014, 26(3):284-287.
- [30] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999:30-33, 178-183.
BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1999:30-33, 178-183.
- [31] Houba V J G, Van Der Lee J J, Novozamsky I. Soil and plant analysis [M]// Part 1: Soil analysis procedures. Wageningen: Wageningen University, 1997.
- [32] Nelson J L, Boawn L C, Viets J F G. A method for assessing Zn status of soils using acid extractable Zn and "titratable alkalinity" values[J]. Soil Science, 1959, 88(5):275-283.
- [33] Tiwari R C, Kumar B M. A suitable extractant for assessing plant-available copper in different soils(peaty, red and alluvial)[J]. Plant and Soil, 1982, 68(1):131-134.
- [34] 刘 克, 和文祥, 张 红, 等. 镉在小麦各部位的富集和转运及籽粒镉含量的预测模型[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8):1441-1448.
LIU Ke, HE Wen-xiang, ZHANG Hong, et al. Cadmium accumulation and translocation in wheat and grain Cd prediction[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(8):1441-1448.
- [35] 赵 鲁, 李旭军, 刘安辉, 等. 大豆和小麦对土壤中镉的吸收与富集研究[J]. 中国土壤与肥料, 2013(5):66-70.
ZHAO Lu, LI Xu-jun, LIU An-hui, et al. Uptake and accumulation characteristics of cadmium by soybean and wheat in soil[J]. Soils and Fertilizers Sciences in China, 2013(5):66-70.
- [36] 易 磊, 张增强, 沈 锋, 等. 浸提条件和浸提剂类型对土壤重金属浸提效率的影响[J]. 西北农业学报, 2012, 21(1):156-160.
YI Lei, ZHANG Zeng-qiang, SHEN Feng, et al. Impact of different extraction conditions and different extracts on heavy metals from several typical soils[J]. Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica, 2012, 21(1):156-160.
- [37] 贾相岳. 土壤中重金属 Cd 含量与叶类蔬菜中 Cd 含量的相关性[J]. 山西农业科学, 2016, 44(5):625-628.
JIA Xiang-yue. Study on correlation of the cadmium content between soil and leafy vegetables[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2016, 44(5):625-628.
- [38] 朱志勇, 郝玉芬, 吴金芝, 等. 镉胁迫对不同小麦品种幼苗生长以及 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 吸收和积累的影响[J]. 水土保持学报, 2011, 25(2):209-213.
ZHU Zhi-yong, HAO Yu-fen, WU Jin-zhi, et al. Effects of Cd^{2+} stress on the seedling growth, Cd^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} uptake of different wheat cultivars[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25(2):209-213.
- [39] 张远蓉, 王 帅, 郭宏平, 等. 农地土壤重金属安全性评价指标体系研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(6):1432-1435.
ZHANG Yuan-rong, WANG Shuai, GUO Hong-ping, et al. Study on evaluation index system of agricultural soil heavy metal safety[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2009, 40(6):1432-1435.
- [40] 徐友宁, 张江华, 柯海玲, 等. 某金矿区农田土壤镉污染及其环境效应[J]. 中国地质, 2013, 40(2):636-643.
XU You-ning, ZHANG Jiang-hua, KE Hai-ling, et al. Cd contamination of farmland soil in a gold mining area and its environmental effects [J]. Geology in China, 2013, 40(2):636-643.
- [41] 李惠英, 田魁祥, 赵欣胜. 不同小麦品系耐镉能力对比研究[J]. 农业系统科学与综合研究, 2001, 17(4):279-282.
LI Hui-ying, TIAN Kui-xiang, ZHAO Xin-sheng. The comparison of tolerant abilities to cadmium among 18 winter wheat varieties in North China[J]. System Sciences and Comprehensive Studies in Agriculture, 2001, 17(4):279-282.
- [42] 蔡保松, 曹林奎. 镉对小麦生长发育的影响及其基因型间差异[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2003, 31(1):62-66.
CAI Bao-song, CAO Lin-kui. Effect of cadmium on growth and the tolerance among wheat genotype[J]. Journal of Northwest Science Technology University of Agricultural and Forestry(Nature Science Editor), 2003, 31(1):62-66.