

外源六价铬在土壤中的有效性及其小麦毒性效应

彭叶棉^{1, 2, 3}, 杨阳^{1, 2, 3}, 侯素霞⁴, 程鹏飞², 宋旭昕², 杨泽胜^{1, 3}, 刘同旭^{2, 5*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 广东省生态环境技术研究所/广东省农业环境综合治理重点实验室, 广东 广州 510650;
3. 中国科学院大学, 北京 100039; 4. 邢台职业技术学院资源与环境工程系, 河北 邢台 054000;
5. 华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心, 广东 广州 510650

摘要: 土壤中的铬(Cr)进入植物体内, 易对动植物以及人体健康造成危害, 而中国农田土壤中关于铬污染防治的研究较少。土壤环境中的铬主要以 Cr(III)、Cr(VI)两种化学价态存在, 而 Cr(VI)毒性远大于 Cr(III)。该研究在外源添加 Cr(VI)溶液的 6 种土壤上种植小麦 (*Triticum aestivum* L.), 探究其对土壤中重金属铬的富集作用及植物有效性。研究结果表明苗期的小麦富集的铬质量浓度达到约 200 mg·kg⁻¹ 时开始抑制小麦根的生长。几种土壤中小麦富集系数均随着外源铬含量的升高而下降, 导致该结果的原因为低铬处理下 (5 mg·kg⁻¹) 对小麦根长抑制较小, 此时铬的富集系数较高; 随着土壤中铬含量的增加, 各土壤中小麦根系的生长均受影响, 富集能力则逐渐降低。此外, 研究结果表明土壤提取态铬 (乙酸铵提取剂) 与小麦相对根伸长具有较好的相关性 ($R^2=0.741$, $P<0.01$)。相比土壤全量铬, 有效态铬更适宜作为有效性模型的预测因子。通过回归分析, 建立了基于提取态总铬含量、Cr(III)与 Cr(VI)的分配值预测相对生长量的有效性预测模型 ($R^2>0.75$, $P<0.001$)。受土壤理化性质的综合影响, 供试土壤中的重庆土壤有效态铬含量低、Cr(VI)占比低, 故在 6 种农田土壤中铬毒害最轻。土壤理化性质等参数对有效态 Cr(III)与 Cr(VI)含量的影响固然不可忽视, 但是直接测定提取态总铬和 Cr(VI)含量以建立生物有效性模型的方法更简便。

关键词: 土壤铬; Cr(VI); Cr(III); 有效态; 植物毒害

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2020.02.019

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2020) 02-0369-09

引用格式: 彭叶棉, 杨阳, 侯素霞, 程鹏飞, 宋旭昕, 杨泽胜, 刘同旭, 2020. 外源六价铬在土壤中的有效性及其小麦毒性效应 [J]. 生态环境学报, 29(2): 369-377.

PENG Yemian, YANG Yang, HOU Suxia, CHENG Pengfei, SONG Xuxin, YANG Zesheng, LIU Tongxu, 2020. The bioavailability of exogenous Cr(VI) in soils and its toxic effect on wheat [J]. Ecology and Environmental Sciences, 29(2): 369-377.

铬 (Cr) 因为熔点、沸点高, 硬度大, 抗腐蚀性强等特点而在中国高科技工业领域中占重要地位 (阳伦庄等, 2010)。铬同时也是土壤、沉积物和地下水中第二常见的金属污染物, 其广泛应用于电镀、制革、印染、造纸、纺织、化肥、农药制造等工业领域, 产生人为和自然释放铬污染的过程进而导致严重的环境问题 (Singh et al., 2013; Xia et al., 2019)。铬在土壤生态中会影响土壤酶、微生物等的活性, 提高了土壤生态的安全风险, 超量的铬还会对植物光合作用和营养吸收产生不利影响 (Cai et al., 2019)。此外, 植物中积累的铬通过食物链进入人体, 会导致皮炎、支气管炎、结核病等, 也增加了人类罹患癌症的风险。

铬的各种价态中, Cr(VI)和 Cr(III)是最常见、最稳定的形式。Cr(VI)是一种强氧化剂, 以四面体氧

化物的形式存在, 具有致癌性、诱变性和致畸性 (Choppala et al., 2013; Zhitkovich, 2011)。Cr(VI)在土壤中具有高流动性和植物毒性, 而 Cr(III)相对更稳定, 更容易被土壤颗粒固持, 且在环境中毒性较低 (Brown et al., 1999)。Cr(VI)对动物、人类和植物均为有害物质, 但 Cr(III)是动物和人体的重要组成成分, 而 Cr(III)是否为植物必需元素仍存在争议 (Gardea-Torresdey et al., 2005)。Sharma et al. (2003) 认为, 铬并非植物的必需元素, Cr(III)也不是植物必需的营养物质。此外, 已有研究表明, 外源 Cr(III)进入土壤环境后, 主要以 Cr(III)的形式存在, 而 Cr(VI)处理的土壤中, 大部分铬容易转化为 Cr(III) (Han et al., 2004; Chen et al., 2010)。毒性不同的 Cr(VI)和 Cr(III)在环境中的有效态含量也存在差异, 它们可以在土壤环境中相互转换, 这使

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFD0800404); 广东省重点领域研发计划项目 (2019B110207002)

作者简介: 彭叶棉 (1995 年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为土壤重金属有效性及模型研究。E-mail: 908488044@qq.com

*通信作者: 刘同旭 (1980 年生), 男, 研究员, 博士, 研究方向为微生物-矿物相互作用。E-mail: txliu@soil.gd.cn

收稿日期: 2019-12-27

得土壤-植物体系内铬有效性较难评估。中国目前农田土壤中铬污染的风险评估依然缺乏统一标准,因此建立适用于农田土壤的铬有效性评价模型具有重要意义。

大量关于铬在土壤-植物体系有效性的研究采用全量铬作为评价因子,但全量铬与土壤中的生物有效态铬含量具有较大差异,这些评估方法依然有待完善 (Muhammad et al., 2017)。McLaughlin et al. (2014) 的认为土壤中提取态的化学物质可作为生物积累或毒性的预测因子,其研究表明提取态铬与有效态铬具有很好的关联性。于是本研究以小麦 (*Triticum L.*) 根伸长为测试终点,以提取态铬及其价态分配作为模型参数,建立了区分 Cr(VI) 和 Cr(III) 毒性作用的预测模型。该研究可以补充中国土壤铬的植物毒性数据,也为建立农田土壤中铬的环境质量标准提供了依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试的 6 种典型农田土壤来自中国 6 个不同地区,土壤取样深度为 0—20 cm, 风干后研磨,过 0.15 mm 的尼龙筛。对土壤样品进行了 pH、阳离子交换能力 (CEC)、有机质、非晶质铁、锰、铝氧化物等性质的测定 (鲁如坤, 2000), 比表面积 (BET) 采用 BET 氮吸附法测定 (Wang et al., 2018)。土壤中全量铬的测定使用石墨炉消解法 ($\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$) (15:2:2, *V/V*) 对供试土壤样品进行消解处理 (Li et al., 2016), 植物样品用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (5:1, *V/V*) 溶液进行消解 (Yang et al., 2017)。采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES, Optima 8000, PerkinElmer, USA) 测定总铬含量, 使用紫外可见分光光度计 (TU-1950, 普析, 中国) 测量其中的 Cr(VI) 含量。供试土壤基本理化性质如表 1 所示。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of selected soils

编号 Number	CQ	SC	HN	SX	HB	XJ
采样点 Sampling site	重庆市 Chungking	四川省射洪市 Shehong, Sichuan	河南省新乡市 Xinxiang, Henan	陕西省长武市 Changwu, Shaanxi	河北省保定市 Baoding, Hebei	新疆维吾尔自治区 乌鲁木齐市 Urumqi, Sinkiang
pH	6.40	8.09	8.35	8.25	8.21	8.17
CEC/($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	24.25	19.89	10.10	10.54	9.50	10.59
有机质 Organic matter/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	17.0	11.60	12.18	14.60	7.90	14.22
黏粒 Clay/%	17.94	15.58	11.09	15.12	14.35	18.98
非晶质铁 Amorphous Fe oxide/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2.95	1.36	0.93	0.52	1.25	0.59
非晶质锰 Amorphous Mn oxide/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.27	0.48	0.28	0.35	0.33	0.38
非晶质铝 Amorphous Al oxide/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.57	0.67	0.47	0.70	0.73	0.62
比表面积 BET/($\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)	17.59	16.61	3.34	9.57	11.95	16.06
Cr 背景值 Total-Cr/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	60.15	56.47	51.0	63.34	54.46	39.92

n=3. The same below

1.2 试验设计

1.2.1 污染土壤的制备

外源添加一定量 Cr(VI) 污染液到盛装土壤的培养器皿中, 混合均匀, 配制成不同质量浓度的铬污染土 (编号如表 2 所示), 每个处理 3 个重复。保持持水量 (70%±5%), 老化平衡 1 个月后进行小麦根伸长测试, 并测定污染土壤的提取态总铬和 Cr(VI) 含量 (备注: Cr(III) 含量等于总铬含量减去 Cr(VI) 含量)。提取态铬的测定使用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4OAc (pH=5) 进行化学提取 (Yu et al., 2002)。

表 2 不同处理水平污染土壤的 Cr 质量比

Table 2 Chromium concentration of polluted soils with different treatment levels

Treatment	CK	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
ω /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0	5	10	20	30	50	100	175

1.2.2 小麦根伸长测试

试验所用小麦种子由刘志勇研究员提供 (中国科学院遗传与发育生物学研究所, 北京)。小麦种子催芽后移植到塑料花盆中, 埋入土壤约 1 cm 深处, 定期浇水, 5 d 后采样。试验在恒温培养室内进行, 生长条件为白天 22 °C, 夜间 18 °C。采集完植物样品后采集盆栽中污染土壤, 及时测定提取态总铬和 Cr(VI) 含量、全量 Cr。用去离子水清洗小麦根系, 测定根长。整株样品杀青后 (105 °C, 30 min) 置于烘箱中 (70 °C) 干燥, 至恒重。测定样品干重后粉碎过 0.5 mm 尼龙筛, 储存于干燥处。植物样品重金属含量测定前用 HCl-HNO₃ 溶液 (3:1, *V/V*) 进行微波消煮 (黎森等, 2019)。

1.3 数据分析

1.3.1 富集系数

本研究采用外源法计算生物富集系数 (BCF), 暨植物样品中金属含量与土壤中金属含量扣除背

景值后的比值(代允超等, 2018)。计算方程式为:

$$F = \frac{C_{\text{plant}} - C_{\text{plant-CK}}}{C_{\text{soil}} - C_{\text{soil-CK}}} \quad (1)$$

式中, F ——外源法生物富集系数; C_{plant} ——添加铬处理的小麦中铬质量比, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $C_{\text{plant-CK}}$ ——对照处理的小麦中铬质量比, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_{soil} ——添加铬处理的土壤中铬质量比, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $C_{\text{soil-CK}}$ ——对照处理土壤中铬质量比, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

6种土壤不同处理下富集水平如图1所示。

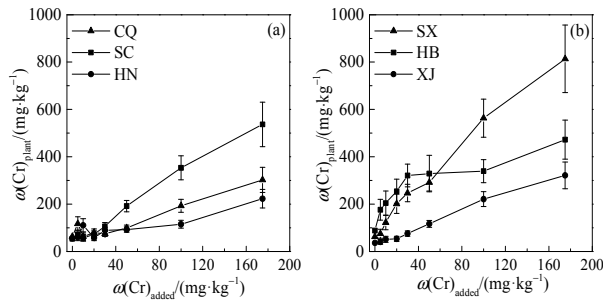


图1 不同土壤中小麦的铬含量
Fig. 1 The Cr content of wheat in different soils

1.3.2 毒性阈值

参考 ISO 11269 的小麦根伸长实验方法, 计算小麦相对根长(ISO 11269, 2012)。然后用 Oringin 9.0 软件中的 Growth-Dose-Resp 方程拟合剂量-效应关系, 并绘制剂量效应曲线图。拟合方程如下:

$$Y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + 10^{(\log X_0 - X)P}} \quad (2)$$

式中 Y 代表相对根伸长, X 代表外源铬的质量浓度。 X_0 、 A_1 、 A_2 均为拟合所得参数。 EC_{10} 、 EC_{20} 和 EC_{50} 分别为小麦根伸长产生 10%、20% 和 50% 抑制效应时对应的 Cr 质量比。

1.3.3 分配系数

Cr(III)、Cr(VI) 的生物有效性共同作用于土壤-植物体系, 为了区分其影响, 根据式(3)、(4) 计算 Cr(III) 与 Cr(VI) 在提取态总铬中的分配比值。

$$P_3 = \frac{\text{Extracted-Cr(III)}}{\text{Extracted-Cr}} \quad (3)$$

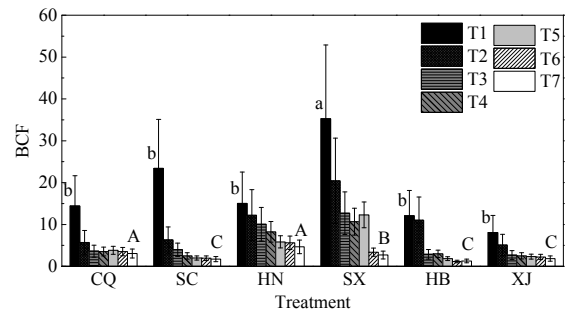
$$P_6 = \frac{\text{Extracted-Cr(VI)}}{\text{Extracted-Cr}} \quad (4)$$

试验所有数据均采用 Microsoft Office Excel 2010 进行数据统计, IBM SPSS statistics 20 进行统计分析, Oringin 9.0 进行作图。

2 结果与分析

2.1 不同土壤中小麦对铬的富集

如图1所示, 在 5—175 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内, 各处理的质量浓度越高, 土壤上种植的小麦富集的铬含量也越高。其中, 陕西土壤种植小麦铬含量最高可达 813.76 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 相同处理下 ($T_7=175 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 重庆和河南仅为 302.41 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 222.87 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由图2可知, 所有处理下, 小麦富集系数均大于1, 相同处理下的各土壤之间富集系数存在差异。土壤铬质量分数在 5—175 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内时, 所有土壤上小麦富集系数均随着外源铬含量的升高而降低, 直至小麦根系停止生长。 T_7 处理下6种土壤之间富集差异显著, 重庆、河南土壤富集因子较高, 而 T_1 处理下, 陕西、四川土壤富集因子高于重庆等土壤。



不同小写字母表示 T_1 处理下土壤间差异显著 ($P < 0.05$), 不同大写字母表示 T_7 处理下土壤间差异显著 ($P < 0.05$)

The different lowercase letters indicate significant difference at the 5% level among different soils in T_1 treatment, and the different capital letters indicate significant difference in T_7 treatment

图2 不同处理下6种土壤中富集系数的变化

Fig. 2 Variation of BCF (biological concentration factor) in six soils among different treatments

2.2 基于根伸长的土壤 Cr 小麦毒性阈值

重金属与小麦的根直接接触可产生毒害作用, 而可以通过小麦根伸长来评价(赵淑婷等, 2018)。根据图3可知, 随着土壤中铬的质量浓度的升高, 小麦根的相对根伸长(%)逐渐降低。河南、陕西和河北土壤在 T_2 、 T_3 处理水平下(质量浓度: 10—20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 开始出现抑制根长现象, 重庆和新疆土壤在 T_4 — T_5 处理水平下(质量浓度: 30—50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 才开始抑制根长。富集含量达到约 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时所有处理土壤种植的小麦根长均下降。根据小麦根长的数据利用剂量效应曲线拟合求得不同土壤中铬对小麦的毒性阈值 (EC_{10} 、 EC_{20} 、 EC_{50}), 见表2。试验结果表明, 不同土壤间的毒性阈值差异显著。根据表3所示, 四川、河南、陕西以及河北土壤的 EC_{50} 毒性阈值 (18.48—55.60 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 显

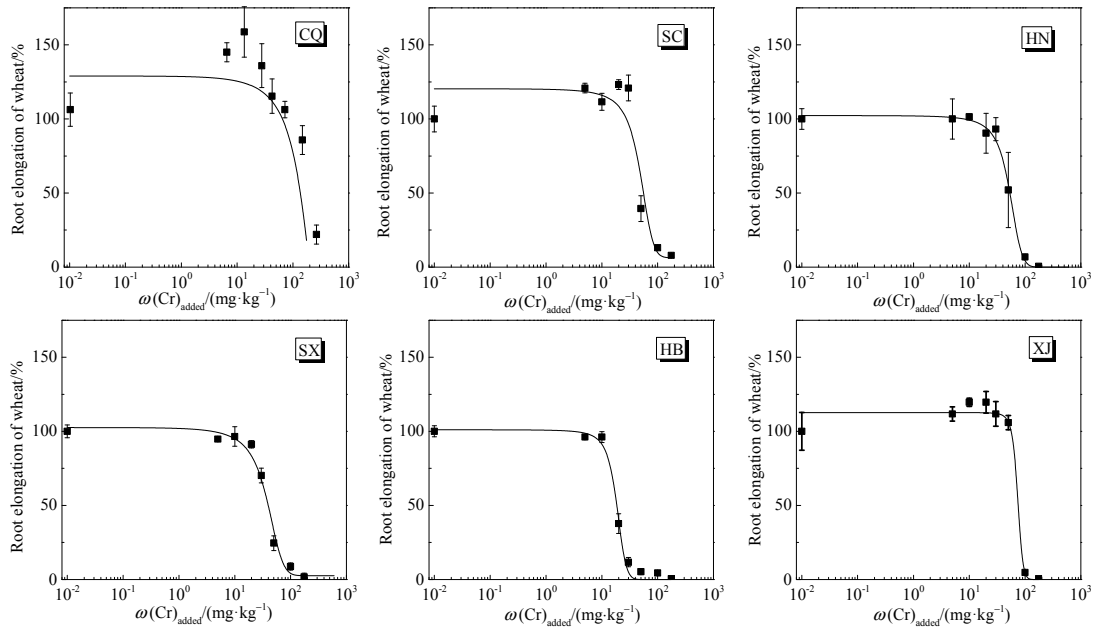


图3 6种土壤种的小麦相对根伸长
Fig. 3 Root elongation of wheat in six soils

表3 土壤铬的毒性阈值 (EC₁₀、EC₂₀、EC₅₀) 及其 95%置信区间
Table 3 Toxicity thresholds (EC₁₀, EC₂₀, EC₅₀) and the 95% confidence interval of Cr in soil

Sample	Soil	EC ₁₀ / (mg·kg ⁻¹)	EC ₂₀ / (mg·kg ⁻¹)	EC ₅₀ / (mg·kg ⁻¹)	R ²
CQ	重庆	80.8	95.4	135.7	0.74
	Chungking	(25.0–163.4) ^c	(35.0–169.2) ^a	(84.0–179.2) ^a	
SC	四川	34.2	39.9	55.6	0.87
	Sichuan	(23.3–48.6) ^b	(28.6–53.1) ^a	(42.4–66.5) ^c	
HN	河南	25.2	34.2	53.2	0.99
	Henan	(23.2–43.6) ^d	(31.9–51.0) ^b	(50.0–67.1) ^c	
SX	陕西	14.7	22.3	39.5	0.98
	Shaanxi	(12.2–28.1) ^d	(21.6–34.2) ^b	(33.9–50.1) ^d	
HB	河北	10.4	13.2	18.5	0.99
	Hebei	(0–20.2) ^d	(0.1–21.8) ^b	(12.2–26.8) ^c	
XJ	新疆	62.1	65.8	75.3	0.99
	Sinkiang	(50.1–68.4) ^a	(54.6–71.2) ^a	(64.5–74.0) ^b	

不同小写字母表示不同土壤间毒性阈值差异显著 (P<0.05)

The different lowercase letters indicate significant different at the 5% level of toxicity thresholds among different soil

著低于重庆和新疆土壤 (75.27—135.66 mg·kg⁻¹)。

2.3 土壤中的提取态铬与外源铬添加量的关系

根据图4所示结果, 定量外源铬进入土壤中老化平衡一段时间后, 不同土壤间可提取态铬含量差异较大。随着铬质量浓度的升高, 提取态总铬含量升高, 在 T7, 四川、陕西、河北土壤提取态总铬质量分数分别为 64.63、81.77、78.90 mg·kg⁻¹, 而重庆土壤仅为 24.01 mg·kg⁻¹。

2.4 不同形态铬的有效性及其预测模型

2.4.1 有效性差异

对实测的全量铬、提取态总铬、提取态 Cr(VI)

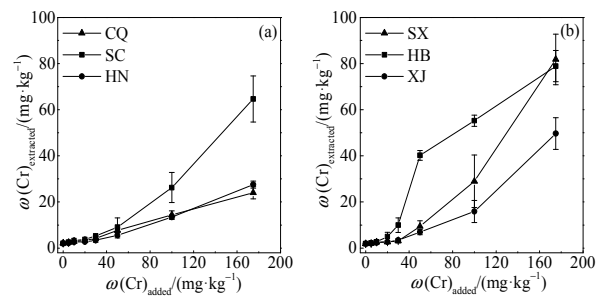
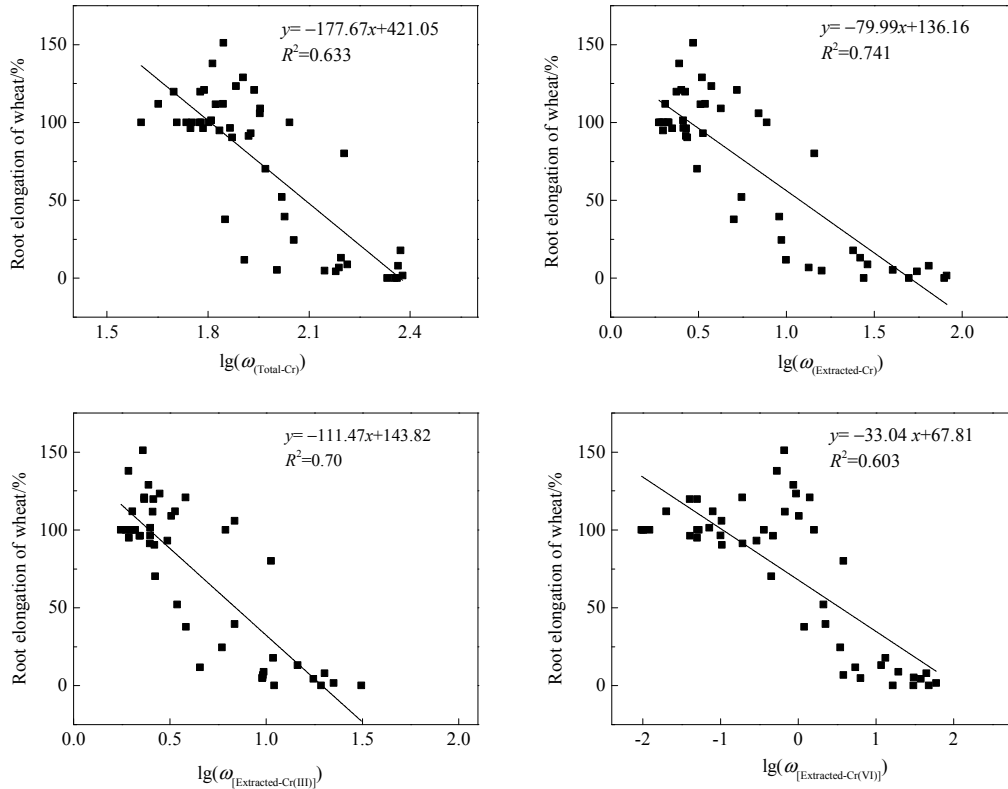


图4 种植小麦后不同处理下实测土壤提取态总铬含量
Fig. 4 The content of Cr_{extracted} (extracted-Cr) in different Cr_{added} (Cr-treated) soils after planting wheat

与 Cr(III)含量分别进行了测定, 并利用相关性分析比较不同形态的铬的有效性。对数化处理分析植物毒性与重金属含量, 可提高数据间方差变异的同质性 (Liang et al., 2013)。因此, 以相对根伸长作为其植物有效性的测试终点, 与上述不同形态铬含量 (对数化处理) 进行相关性分析, 见图5。统计分析的结果表明, 对数化处理后土壤中不同形态的铬含量与小麦相对根伸长相关关系均显著。提取态总铬与根伸长相关性要好于全量铬 (R²_{Extracted-Cr}=0.741, R²_{Total-Cr}=0.633)。Cr(VI)与 Cr(III)与相对根长相关性均显著 (R²_{Extracted-Cr(VI)}=0.603, R²_{Extracted-Cr(III)}=0.70), 但二者显著性均低于提取态总铬。分析其原因可能为提取态总铬更能反应 Cr(VI)与 Cr(III)两种毒性的共同作用。

2.4.2 预测模型

为区分 Cr(VI)与 Cr(III)各自的毒性作用, 将对



$P < 0.01$, $n = 3$. The same below

图 5 不同形态铬含量与小麦根伸长的相关关系

Fig. 5 Relationship between Relationship between Cr(VI)/Cr(III) content and relative root elongation of wheat

表 4 以小麦根伸长为测试终点的有效性预测模型

Table 4 Predicted models with relative root elongation of wheat as the end point of test

Number	模型 Model	R^2	P	n
1	$RR = -67.725 \lg(E-Cr) - 28.451 P_6 + 133.596$	0.75	<0.001	48
2	$RR = -67.725 \lg(E-Cr) + 28.451 P_3 + 105.145$	0.75	<0.001	48

Lg(E-Cr) 表示对数字化处理后的提取态总铬

Lg(E-Cr) represents the logarithm of Extracted-Cr

数字化处理后的提取态总铬、Cr(III)与 Cr(VI)在提取态总铬中的分配比值与相对根伸长进行回归分析。得到以小麦根伸长为测试终点的有效性预测模型，见表 4。 $\lg(\omega_{\text{Extracted-Cr}})$ 简写为 $\lg(E-Cr)$ ， P_3 、 P_6 见式 (3)、(4)。提取态总铬与小麦相对根伸长呈显著负相关，而提取态 Cr(VI)与 Cr(III)在提取态总铬中的比值则分别呈负相关和正相关。预测模型决定系数均为 0.75，当 RR 为 50% 时的提取态总铬含量暨提取态预测的 EC_{50} 值。提取态总铬含量代表的有效态 Cr 对植物毒性起主导作用，同时 Cr(VI)与 Cr(III)分配比的影响也不可忽视。

2.5 土壤中提取态 Cr(VI)与 Cr(III)的分配

如图 6 所示，提取态 Cr(VI)与 Cr(III)在土壤中的分配会随着外源铬含量的增加发生变化。在 0—

20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内，土壤中的提取态 Cr(VI)与 Cr(III)含量变化较小，土壤 Cr(VI)含量极低 ($< 1.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)，而 Cr(III)含量略高于 Cr(VI) (1.76—3.83 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。在 T7 处理水平下，土壤提取态 Cr(VI)含量可达 13.16—59.36 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，而 Cr(III)含量为 10.85—31.18 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，总体略低于 Cr(VI)。

土壤间提取态 Cr(VI)与 Cr(III)分配比变化情况存在差异，在 T7 处理水平下，重庆土壤的提取态 Cr(III)和 Cr(VI)含量分别为 10.85、13.16 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ；陕西土壤 Cr(III)和 Cr(VI)含量分别为 22.41、59.36 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，河北土壤的提取态 Cr(III)和 Cr(VI)含量分别为 31.17、47.72 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3 讨论

3.1 土壤中铬的植物富集能力及毒性效应

Cr 是植物的有毒和非必需元素，但 Cr 进入植物体内的初期阶段，铬的吸收需要与许多无机元素竞争以快速进入植物系统，再与根细胞液泡中的物质螯合而降低植物毒害 (Shanker et al., 2005)。在植物体系中，Cr 具有抑制其他无机元素的吸收，改变叶绿体结构使得小麦光合作用受损等作用，这些作用抑制了植物生长及代谢功能 (Sharma et al., 1995)。本研究结果表明，在低质量浓度的铬污染

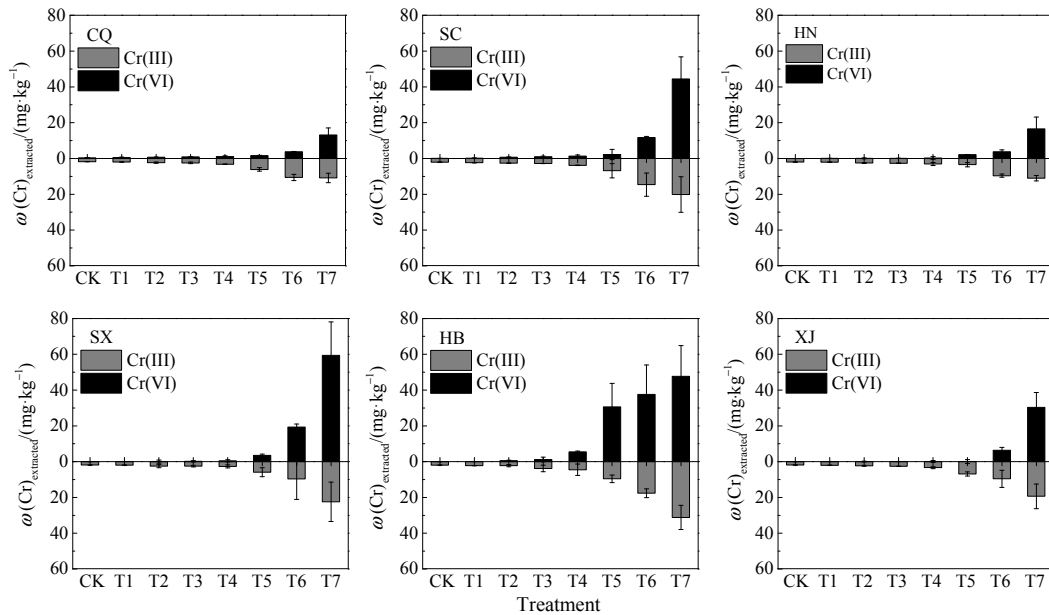


图6 不同形态铬的含量与小麦根伸长的相关关系

Fig. 6 Relationship between Cr(VI)/Cr(III) content and wheat relative root elongation

下,小麦根伸长抑制不明显,对铬的富集系数较高。但随着土壤中铬含量的增加,富集系数逐渐降低。这符合上述Cr进入植物的机制,土壤中Cr质量浓度较低时,Cr快速被植物吸收,由于植物自身抗毒害机制使得其毒性较小;但随着其质量浓度的升高,植物吸收的铬含量积累过多使得生长代谢等功能受损,同时也降低了铬摄取,从而对铬的富集含量也逐渐降低。

López-Luna et al. (2009)的研究表明在 $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的Cr(VI)下,小麦地上部分和地下部分富集含量分别为 20.65 、 $26.24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而本研究结果表明在质量浓度为 $175 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的Cr(VI)处理下,土壤为生长介质的小麦富集含量在 222.87 — $813.76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。这与López-Luna et al. (2009)的研究结果略有不同,小麦品种、土壤种类以及污染平衡时间的差异可能是导致该结果的原因。不同植物在同一土壤上富集铬含量也存在差异,已有研究报道了黑麦草(*Lolium perenne* L.)、高丹草(*Sorghum bicolor* (L.) Moench×*S. Sudanense* (Piper) Stapf)、狼尾草(*Pennisetum alopecuroides* (L.) Spreng)在土壤中,外源污染为 100 — $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的条件下,最高富集含量大致分别为 4541 、 400 、 $1090 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (乔云蕾等,2016)。

本研究的结果表明不同土壤间的毒性阈值、富集能力均差异显著,导致这些差异的原因可能为土壤的物理化学性质影响了植物对污染物的摄取,进而左右了污染物的毒性效应。Mishra et al. (1995)、Srivastava et al. (1994)的研究报道过土壤作为植物

的生长介质,对植物摄取铬含量具有显著影响,其试验证明植物在土壤和沙土培养下对铬的富集含量显然不同。毒性阈值 EC_{50} 被广泛认为在评价土壤的毒性阈值时具有良好的稳定性(Smolder et al., 2009; 宋文恩等,2014)。Lin et al. (2019)的研究基于跳虫(*Folsomia candida*)活性为测试终点报道了铬在对土壤中生物体的毒性阈值。其中老化22 d(与本实验平衡时间相近)的河南和重庆土壤 EC_{50} 分别为 22 、 $41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,这与本研究中重庆土壤具有高毒性阈值的结果相近,少许差异可能是小麦根长与跳虫的物种敏感性差异所导致(丁枫华等,2018)。不同土壤中,同一测试终点评价得到的毒性效应差异较大(于修乐等,2018),而 EC_{50} 值越低,该土壤Cr污染敏感性则越强,该类型土壤上生长的植物则更易遭受Cr污染的毒害。研究结果中,四川、河南、陕西以及河北土壤的 EC_{50} (18.48 — $55.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)显著低于重庆和新疆土壤(75.27 — $135.66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),重庆、新疆土壤上植物铬毒害的影响较小。

3.2 铬有效性预测模型及价态分配

McLaughlin (2001)、Ma et al. (2006)的研究表明相同含量的重金属在理化性质不同的土壤中的老化一段时间后,其有效态含量变化不同。在农田污染治理的实际应用中,用全量计算毒性阈值的方法准确性仍存在争议,Ahmad et al. (2015)曾在其研究中表示用重金属全量来衡量毒性效应的方法并不恰当,而化学提取态的含量变化一定程度上可以代表有效态含量变化(Paula et al., 2015)。Ding

et al. (2014) 利用提取态铬含量, 建立了基于胡萝卜为毒性测试终点的铬预测模型, 而肖文丹(2014) 则在 2014 年建立了基于白菜、水稻为测试终点的铬预测模型。本研究也将提取态铬作为重要的预测因子, 却未直接将土壤理化性质作为模型预测因子, 因为考虑到土壤理化性质影响提取态总铬含量, 不适宜将其与提取态总铬含量同时作为预测因子。本研究基于实测的提取态总铬含量及其价态分配, 建立了新的预测模型, 可以根据实测提取态含量预测植物毒性。模型以小麦相对根长作为因变量, 自变量为提取态总铬含量、Cr(VI)与 Cr(III)占总铬比值。相比前人的研究, 该模型在实际应用中减少了需要测定的 pH 值、阳离子交换量、有机质含量等土壤理化性质参数。Cr(VI)与 Cr(III)分别与小麦相对根伸长呈现正相关和负相关。这是因为在提取态总铬恒定的情况下, Cr(VI)含量越多则 Cr(III)含量相对少, 毒性效应越强, 而 Cr(III)含量相对多时, 毒性较小。价态分配的结果表明高 Cr 污染下, 陕西土壤 P_6 高于重庆土壤, 河北土壤 P_6 与重庆相近, 但陕西、河北土壤 Cr(III)和 Cr(VI)含量均显著高于重庆土壤。显然, 重庆土壤上的植物铬毒害要低于陕西河北土壤, 且重庆土壤具有高毒性阈值, 同处理下毒性阈值越高越不容易受重金属毒害。

提取态铬价态分布的差异也是导致土壤间毒性差异的重要原因, 因为 Cr(VI)和 Cr(III)在土壤中分别被吸附固定且可以同时发生氧化还原过程。这些过程受到 pH 值、有机质含量、阳离子交换能力、铁锰氧化物含量等多种理化性质的共同影响 (Dhal et al., 2013)。比如, Cr(VI)在土壤矿物中的滞留量与土壤中磷、铁含量相关 (Gu et al., 2017), 而高含量的铁氧化物和铝氧化物会促进 Cr(VI)吸附过程 (Jiang, 2008; Pérez et al., 2014)。pH 低的土壤中 Cr(VI)更容易被吸附固定, 且 Cr(VI)更容易还原成 Cr(III) (Yang et al., 2019)。有机质丰富的土壤中 Cr(VI)倾向于转化为 Cr(III) (Banks et al., 2006), 而锰氧化物则会促进 Cr(III)氧化成 Cr(VI) (Stepniewska et al., 2004)。土壤理化性质对 Cr(III)的固定也有不同影响, 其中, CEC 含量高的土壤对 Cr(III)的吸附更强 (Cao et al., 2011), 而低 pH 值的土壤中 Cr(III)吸附能力远远弱于 Cr(VI)。综上所述, 土壤间铬毒性差异是由多种土壤理化性质综合作用所致。重庆土壤由于低 pH 值、高有机质含量等理化性质因素导致 Cr(VI)含量低, 在 6 种土壤中铬毒害最轻。如何区分各种土壤理化性质具体作用力度或贡献度是本研究的尚未解决的科学问题, 这也是评估铬在土壤污染中危害的重要部分。在后续

的研究中, 我们将重点关注该问题。

4 结论

(1) 在 5—175 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 土壤铬质量浓度范围内, 小麦铬富集系数随着土壤铬含量的增加而降低。不同土壤上小麦铬富集系数以及毒性作用差异较大, 而当小麦富集含量在高于 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 各土壤上小麦正常生长代谢均受到抑制。土壤理化性质的差异会导致有效态 Cr(VI)、Cr(III)含量差异, 从而影响小麦对铬的吸收积累, 导致小麦铬毒性效应不同。

(2) 提取态铬比土壤全量铬更适宜预测铬的有效性, 而 Cr(VI)与 Cr(III)的毒害效应需要进行区分。于是, 本研究基于提取态铬含量及其价态分配建立了可以预测铬有效性的模型。相比利用各种土壤基本理化性质为因子的预测模型, 该模型直接用提取态实测值, 具有预测因子测定简便, 测定参数少等优势。

(3) Cr(VI)毒性远远高于 Cr(III), 而土壤中铬的价态分布受土壤理化性质影响, 故导致了铬毒性效应的差异。低 pH 值使得 Cr(VI)更容易被吸附, 高有机质使得 Cr(VI)易还原成 Cr(III), 故 pH 值低且有机质含量高的重庆土壤在 6 种农田土壤中铬毒害最轻。

参考文献:

- PAULA A, CLARISSE M, MÁRCIA F, et al., 2015. Sewage sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits versus limiting factors [J]. *Waste Management*, 40: 44-52.
- BANKS M K, SCHWAB A P, HENDERSON C, 2006. Leaching and reduction of Cr in soil as affected by soil organic content and plants [J]. *Chemosphere*, 62(2): 255-264.
- BROWN G E, FOSTER A L, OSTERGREN J D, 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7): 3388-3395.
- CAI M M, HU C X, WANG X, et al., 2019. Selenium induces changes of rhizosphere bacterial characteristics and enzyme activities affecting Cr/selenium uptake by pak choi (*Brassica campestris* L. ssp. *Chinensis makino*) in Cr contaminated soil [J]. *Environmental Pollution*, 249: 716-727.
- CAO X H, GUO J, MAO J, et al., 2011. Adsorption and mobility of Cr(III)-organic acid complexes in soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3): 1533-1538.
- CHEN C P, JUANG K W, LIN T H, et al., 2010. Assessing the phytotoxicity of Cr in Cr(VI)-spiked soils by Cr speciation using XANES and resin extractable Cr(III) and Cr(VI) [J]. *Plant and Soil*, 334: 299-309.
- CHOPPALA G, BOLAN N S, LAMB D, et al., 2013. Sorption and mobility of Cr species in a range of soil types [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224: 1699.
- DING C F, LI X G, ZHANG T L, et al., 2014. Phytotoxicity and accumulation of chromium in carrot plants and the derivation of soil thresholds for Chinese soils [J]. *Ecotoxicology and Environmental*

- Safety, 108: 179-186.
- DHAL B, THATOI H, DAS N, PANDEY B, 2013. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 250-251: 272-291.
- GARDEA-TORRESDEY J L, ROSA G, PERALTA-VIDEA JR, et al., 2005. Differential Uptake and Transport of Trivalent and Hexavalent Cr by Tumbleweed (*Salsola kali*) [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 48: 225-232.
- GESTEL C A M V, BORGMAN E, VERWEIJ R A, et al., 2011. The influence of soil properties on the toxicity of molybdenum to three species of soil invertebrates [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(1): 1-9.
- GU X Y, XIE J Y, WANG X R, et al., 2017. A simple model to predict chromate partitioning in selected soils from China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 322(Part B): 421-429.
- HAN F X, SU Y, SRIDHAR B B, et al., 2004. Distribution, transformation and bioavailability of trivalent and hexavalent Cr in contaminated soil [J]. *Plant and Soil*, 265: 243-252.
- ISO 11269, 2012. Soil Quality-Determination of the effects of pollutants on soil flora-Part 1: Method for the measurement of inhibition of root growth [S]. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- AHMAD J Z, MOHSEN S, LI L Y, 2015. A risk assessment index for bioavailability of metals in sediments: Anzali International Wetland case study [J]. *Environmental Earth Sciences*, 73(5): 2115-2116.
- JIANG J, XU R K, WANG Y, et al., 2008. The mechanism of chromate sorption by three variable charge soils [J]. *Chemosphere*, 71(8): 1469-1475.
- LI X H, ZHOU Q X, SUN X Y, et al., 2016. Effects of cadmium on uptake and translocation of nutrient elements in different welsh onion (*Allium fistulosum* L.) cultivars [J]. *Food Chemistry*, 194: 101-110.
- LIANG Z F, DING Q, WEI D P, et al., 2013. Major controlling factors and predictions for cadmium transfer from the soil into spinach plants [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 93: 180-185.
- LIN X L, SUN Z, ZHAO L, et al., 2019. Toxicity of exogenous hexavalent Cr to soil-dwelling springtail *Folsomia candida* in relation to soil properties and aging time [J]. *Chemosphere*, 224: 734-742.
- LÓPEZ-LUNA J, GONZALEZ-CHAVEZ M C, ESPARZA-GARCIA F J, et al., 2009. Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent Chromium, using wheat, oat and sorghum plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3): 829-834.
- MA Y B, LOMBI E, NOLAN A L, et al., 2006. Short-term natural attenuation of copper in soils: effects of time, temperature and soil characteristics [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(3): 652-658.
- MCLAUGHLIN M J, 2001. Ageing of metals in soils changes bioavailability [J]. *Environmental Risk Assessment*, 4: 1-6.
- MCLAUGHLIN M J, LANNOR, 2014. Use of "Bioavailability" as a term in ecotoxicology [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 10(1): 138-140.
- MISHRA S, SINGH V, SRIVASTAVA S, et al., 1995. Studies on uptake of trivalent and hexavalent chromium by maize (*Zea mays*) [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 33(5): 393-397.
- PÉREZ C, ANTELO J, FIOLOS, et al., 2014. Modeling oxyanion adsorption on ferrallic soil, part 2: Chromate, selenate, molybdate, and arsenate adsorption [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(10): 2217-2224.
- MUHAMMAD S, SALIHA S, MARINA R, et al., 2017. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review [J]. *Chemosphere*, 178: 513-533.
- SHANKER A K, CERVANTESB C, LOZA-TAVERAC H, et al., 2005. Chromium toxicity in plants [J]. *Environment International*, 31(5): 739-753.
- SHARMA D C, CHATTERJEE C, SHARMA C P, 1995. Chromium accumulation and its effects on wheat (*Triticum aestivum* L. cv. HD 2204) metabolism [J]. *Plant Science*, 111(2): 154-151.
- SHARMA D C, SHARMA C P, TRIPATHI R D, 2003. Phytotoxic lesions of Cr in maize [J]. *Chemosphere*, 51(1): 63-68.
- SINGH H P, MAHAJAN P, KAUR S, et al., 2013. Cr toxicity and tolerance in plants [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 11(3): 229-254.
- SMOLDERS E, OORTS K, SPRANG P V, et al., 2009. Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(8): 1633-42
- SRIVASTAVA M M, JUNEJA A, DASS S, et al., 1994. Studies on uptake of trivalent and hexavalent chromium in onion (*Allium cepa*) [J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 6(2): 27-30.
- STEPNIEWSKA Z, BUCIOR K, BENNICELLI R P, 2004. The effects of MnO₂ on sorption and oxidation of Cr(III) by soils [J]. *Geoderma*, 122(2-4): 291-296.
- WANG Y, CHENG P F, LI F B, et al., 2018. Variable charges of a red soil from different depths: acid-base buffer capacity and surface complexation model [J]. *Applied Clay Science*, 159: 107-115.
- XIA S P, SONG Z L, JEYAKUMAR P, et al., 2019. A critical review on bioremediation technologies for Cr(VI)-contaminated soils and wastewater [J]. *Environmental Science and Technology*, 49(12): 1027-1078.
- YANG Y, LIU Z, HUANG Y, et al., 2017. Effects of Cd on Uptake of P in Potato Grown in Sierozems [J]. *Soil and Sediment Contamination: An International journal*, 26(3): 323-335.
- YANG Y, PENG Y M, YANG Z S, et al., 2019. The Kinetics of Aging and Reducing Processes of Cr(VI) in Two Soils [J]. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 103(1): 82-89.
- YU S, HE Z L, HUANG C Y, et al., 2002. Adsorption-desorption behavior of copper at contaminated levels in red soils from China [J]. *Journal of Environmental Quality*, 31(4): 1129-1136.
- ZHITKOVICH A, 2011. Cr in drinking water: sources, metabolism and cancer risks [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 24(10): 1617-1629.
- 代允超, 吕亚敏, 吕家珑, 等, 2018. 土壤性质对小白菜吸收铬(Cr)的影响及预测模型研究[J]. *农业机械学报*, 49(1): 244-250.
- DAI Y C, LV Y M, LV J L, 2018. Influence of Soil Properties on Chromium Uptake of *Brassia chinensis* and Its Prediction Models [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 49(1): 244-250.
- 丁枫华, 刘术新, 罗丹, 等, 2011. 23种常见作物对镉毒害的敏感性差异[J]. *环境科学*, 32(1): 277-283.
- DING F H, LIU S X, LUO D, et al., 2011. Different sensitivity of 23 common crop species to cadmium toxicity [J]. *Environmental Science*, 32(1): 277-283.
- 黎森, 王敦球, 于焕云, 2019. 铅-砷交互作用影响小白菜生长及铅砷积累的效应研究[J]. *生态环境学报*, 28(1): 170-180.
- LI S, WANG D Q, YU H Y, 2019. Effect of Pb and As interaction on

- the growth and As and Pb accumulation of *Brassica campestris* L. [J]. Ecology and Environmental Sciences, 28(1): 170-180.
- 鲁如坤, 2000. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社.
- LU R K, 2000. The analytic method of soil and agricultural chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press.
- 乔云蕾, 2016. 几种植物对土壤重金属镉、铬污染的修复潜力研究[D]. 杭州: 浙江师范大学.
- QIAO Y L, 2016. Study on Remedial of Cd and Cr Contamination in Soil by Several Plants [D]. Hangzhou: Zhejiang Normal University.
- 宋文恩, 陈世宝, 2014. 基于水稻根伸长的不同土壤中镉(Cd)毒性阈值(EC_x)及预测模型[J]. 中国农业科学, 47(17): 3434-3443.
- SONG W E, CHEN S B, 2014. The Toxicity Thresholds (EC_x) of Cadmium (Cd) to Rice Cultivars as Determined by Root-Elongation Tests in Soils and Its Predicted Models [J]. Scientia Agricultura Sinica, 47(17): 3434-3443.
- 肖文丹, 2014. 典型土壤中铬迁移转化规律和污染诊断指标[D]. 杭州: 浙江大学.
- XIAO W D, 2014. Transformation and Movement Characterization and Diagnostic Index of Chromium Pollution in Representative Chinese Soils [D]. Hangzhou: Zhejiang University.
- 阳伦庄, 邬建辉, 2010. 铬的资源、用途与提取技术研究现状与展望[J]. 铁合金 (6): 42-48.
- YANG L Z, WU J H, 2010. Resources, uses, extraction technology research status of chrome and prospect [J]. Ferro-Alloys (6): 42-48.
- 于修乐, 马义兵, 孙宗全, 等, 2018. 土壤中 Cr(VI)和 Cr(III)生态毒性的差异性研究[J]. 农业环境科学学报, 11(10): 2522-2531.
- YU X L, MA Y B, SUN Z Q, et al., 2018. Study on ecotoxicity differences of Cr(VI) and Cr(III) in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 11(10): 2522-2531.
- 赵淑婷, 孙在金, 林祥龙, 等, 2018. 不同性质土壤中镉对小麦根伸长的毒性阈值及预测模型[J]. 安全与环境学报, 18(1): 380-385.
- ZHAO S T, SUN Z J, LIN X L, et al., 2018. Toxicity threshold of antimony to wheat root elongation in the different soils and its prediction model [J]. Journal of Safety and Environment, 18(1): 380-385.

The Bioavailability of Exogenous Cr(VI) in Soils and Its Toxic Effect on Wheat

PENG Yemian^{1,2,3}, YANG Yang^{1,2,3}, HOU Suxia⁴, CHENG Pengfei², SONG Xuxin²,
YANG Zesheng^{1,3}, LIU Tongxu^{2,5*}

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, Guangdong Institute of Eco-environmental Science & Technology, Guangzhou 510650, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

4. Department of Resource and Environmental Engineering, Xingtai Polytechnic College, Xingtai 054000, China

5. National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Guangzhou 510650, China

Abstract: The transport of chromium (Cr) from soil to plant can cause harm to animal, plant, and human health. However, few studies focus on Cr pollution control of farmland soil in China. Chromium in soil environment mainly exists in Cr(III) and Cr(VI) whereas Cr(VI) toxicity is much greater than Cr(III). In this study, wheat was grown in six types soils with exogenous Cr(VI) solution to investigate the bioaccumulation and bioavailability of Cr. The results showed that Cr inhibited root elongation when the Cr content in wheat reached about 200 mg·kg⁻¹ in seedling stage, and the bioaccumulation factor of wheat decreased with Cr concentration, probably because in the low concentration (5 mg·kg⁻¹), root elongation of wheat is less inhibited, while Cr bioaccumulation factor were relatively high. The growth of wheat root in each soil is affected by the increase of Cr contents, and the bioaccumulation capacity is gradually reduced. Meantime, the bioavailability of Cr in soil was studied using wheat root elongation as the end point of test. The results showed that extracted Cr (ammonium acetate) in soil was significantly correlated with the relative root elongation of wheat ($R^2=0.741$, $P<0.0001$). Compared with total Cr content in soil, effective Cr is more suitable as a predictor of the bioavailability model. A bioavailability prediction model was established by regression analysis to predict the relative root elongation based on the extracted Cr content and the ratio of Cr(VI) or Cr(III) to the total Cr ($R^2>0.75$, $P<0.001$). The extracted Cr content and Cr(VI) proportion of the soil in Chongqing was relative low, and the Cr toxicity was the least among six soils. While the effect of physical and chemical properties of soil on the available Cr(III) and Cr(VI) content cannot be ignored, the bioavailability model could easily conducted by direct determination of extracted Cr and Cr(VI).

Key words: soil chromium; Cr(VI); Cr(III); bioavailability; plant toxicity