

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20200501002

马虹, 王学东, 李金瓶, 等. 土壤理化性质对外源六价铬植物毒性的影响[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(4): 224-232

Ma H, Wang X D, Li J P, et al. Influences of soil physicochemical properties on phytotoxicity of chromium(VI) in freshly spiked soils [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(4): 224-232 (in Chinese)

土壤理化性质对外源六价铬植物毒性的影响

马虹¹, 王学东^{1,*}, 李金瓶¹, 马义兵²

1. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048

2. 澳门科技大学澳门环境研究院, 澳门 999078

收稿日期: 2020-05-01

录用日期: 2020-06-16

摘要: 以我国 11 种具有代表性的土壤为研究对象, 通过外源添加 Cr(VI) 进行大麦根伸长毒性测试, 以了解土壤理化性质对 Cr(VI) 的大麦毒性阈值包括半数效应抑制浓度(EC_{50}) 和 10% 效应抑制浓度(EC_{10}) 的影响。结果表明, 土壤理化性质对 Cr(VI) 的植物毒性有显著影响, 通过对数-对数剂量效应模型和刺激效应模型预测 EC_{50} 值和 EC_{10} 值, 其变化范围分别为 8.27 ~ 241.34 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 2.87 ~ 124.65 $mg \cdot kg^{-1}$, 其最大值和最小值相差分别达到了 29.2 倍和 43.4 倍。相关分析结果表明, 铁、铝氧化物含量、pH 值和有机碳含量与 Cr(VI) 对大麦根伸长的毒性阈值相关关系显著 ($P < 0.05$), 其中, 铝氧化物含量和铁氧化物含量分别为控制 EC_{50} 和 EC_{10} 最重要的单一因子 ($R^2 = 0.448$, $R^2 = 0.429$), 其次为 pH 值和有机碳含量。基于相关性因子和 Cr(VI) 对大麦的毒性阈值建立了一元和多元线性回归方程, 最优方程可以分别解释 70.1% 的 EC_{50} 和 60.4% 的 EC_{10} 变异, 表明利用土壤理化性质建立的模型可以较好地预测土壤外源 Cr(VI) 对大麦的毒性阈值。

关键词: 六价铬; 土壤; 植物毒性; 理化性质; 阈值

文章编号: 1673-5897(2021)4-224-09

中图分类号: X171.5

文献标识码: A

Influences of Soil Physicochemical Properties on Phytotoxicity of Chromium(VI) in Freshly Spiked Soils

Ma Hong¹, Wang Xuedong^{1,*}, Li Jinping¹, Ma Yibing²

1. College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China

2. Macau Environmental Research Institute, Macau University of Science and Technology, Macau 999078, China

Received 1 May 2020

accepted 16 June 2020

Abstract: The influence of soil physicochemical properties on toxicity threshold (EC_x , $x=10, 50$, the effective concentration causing 10% and 50% inhibition) of added Cr(VI) to barley root elongation was investigated in 11 representative Chinese soils. The results indicated that the phytotoxicity of Cr(VI) was affected by soil physicochemical properties significantly. The toxicity thresholds (EC_{50} , EC_{10}), which were calculated by log-logistic curve and Hormetic dose-response model, ranged from 8.27 to 241.34 $mg \cdot kg^{-1}$ and from 2.87 to 124.65 $mg \cdot kg^{-1}$, respectively, representing 29.2- and 43.4-fold variation among soils. The results of correlation analysis showed that iron oxide

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41877496); 澳门特别行政区科学技术发展基金资助项目(档案编号: 0159/2019/A3)

第一作者: 马虹(1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为重金属生态毒理学, E-mail: mahonghh@126.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: xdwang@cnu.edu.cn

content, aluminum oxide content, pH value and organic carbon content were related to the toxicity threshold of Cr(VI) to barley root elongation significantly ($P<0.05$). Aluminum oxide content and iron oxide content were the most important predictors of toxicity thresholds ($R^2=0.448$, $R^2=0.429$). The unary and multiple regression equations between soil properties and toxicity threshold were developed. When incorporating iron oxide content, aluminum oxide content, pH value and organic carbon content into regression models, 70.1% variance of EC_{50} and 60.4% variance of EC_{10} can be explained respectively, which indicated that the toxicity thresholds of added Cr(VI) can be well predicted by the models based on the main soil physicochemical properties.

Keywords: hexavalent chromium; soil; phytotoxicity; physicochemical properties; threshold

铬(Cr)是人体必需的微量元素之一,正常人体内只含6~7 mg,微量的Cr在促进人体胰岛素、脂肪和蛋白质合成方面均起着重要作用,但一旦摄入过量,Cr会对人体产生巨大的危害^[1]。根据国际癌症研究机构(IARC)发布的清单,Cr已经被列为第一致癌物。目前,随着工业活动的增加,土壤Cr污染日益严重,Cr在土壤中主要以三价(Cr(III))和六价(Cr(VI))2种价态存在,而二者的毒性却有着显著差别,Cr(III)易于被土壤颗粒吸附,容易被土壤所固定,移动性和毒性都较小^[2],而Cr(VI)在土壤中能够以离子态存在,具有移动性大、毒性强和有效态含量高的特点,通常认为Cr(VI)毒性是Cr(III)的百倍。研究发现,Cr(VI)具有强致癌变、致畸变和致突变的作用,强烈地影响植物的生长发育,并且可能会通过食物链危害人体健康^[3-5]。因此,当前土壤中Cr(VI)毒性及其相关的控制标准研究备受关注。

近些年,关于土壤中金属形态、毒性及其影响因素和评价模型已有较多报道^[6-10],马义兵课题组以我国17种土壤为研究对象,系统研究了Cu、Zn和Ni对大麦、小白菜和西红柿的毒害并建立了阈值^[9-11],欧盟针对Cu、Zn、Co、Ni、Mo和Pb分别开展了其对植物、微生物和无脊椎动物的毒性和评价模型研究,这些研究对制定准确、全面的土壤环境质量标准提供了很好的数据支撑。由于金属元素自身理化性质差异等因素,很难用同样的土壤理化性质指标去描述不同元素的阈值。例如,我国目前正在实施的《土壤环境质量标准》(GB15618—2018)^[12]中,针对不同的元素标准值主要考虑了土壤pH值的影响,但一些元素如Cr、As与Cu、Zn、Ni等在土壤中的形态及价态变化方面差异较大,是否可以用土壤pH值这一单一指标来描述土壤理化性质对其阈值的影响还需大量的数据去验证。

目前,Cr(VI)的生物毒性数据积累得还很少,尽管Cr(VI)对小麦^[13]、蚯蚓^[14]和微生物念珠菌^[15]等的

毒性研究已有一些报道,但关于我国大范围内不同土壤性质条件下Cr(VI)毒性阈值及相关预测模型的研究还很缺乏。基于此,本研究拟对我国土壤进行大范围取样并开展植物毒性测试,以期能为土壤Cr污染的生态风险评估和修复提供依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

1.1.1 主要试剂和仪器

重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)为优级纯,双氧水(H_2O_2)、尿素($CO(NH_2)_2$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和氯化钾(KCl)均为分析纯,均购自北京化玻站生物分析技术有限公司。

Spectro Flame Modula 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(德国斯派克分析仪器公司),RTOP-800Y 智能人工气候箱(浙江托普云农科技股份有限公司),Thermo Scientific Orion 9863BN pH 微电极(美国赛默飞世尔科技公司)。

1.1.2 供试土壤和植物

根据土壤pH值和有机质含量分布的规律,选取了我国11个不同地区理化性质差异较大的0~20 cm耕作土层的土壤样品,采集地点包括海南海口、湖南祁阳、重庆、广东广州、北京灵山、吉林公主岭、河北石家庄、陕西杨凌、河北廊坊、甘肃张掖和河南郑州11个地区,具有广泛的代表性。土壤pH值变化范围在4.93~8.86,有机碳含量为0.6%~4.3%,阳离子交换量为6.36~28.7 mol·kg⁻¹,土壤样品的基本理化性质如表1所示。所有土样风干后均过2 mm的尼龙筛,备用。供试植物种子为河南省农业科学院培育的驻大麦6号。

1.2 实验方法

1.2.1 土壤样品的制备

根据土壤pH值和有机碳含量,选择了海南海口、河南郑州和北京灵山3种理化性质差异较大的

土壤进行大麦根伸长预实验,最终确定2组外源Cr(VI)添加浓度,分别为高添加组(包括海南海口和北京灵山2个土壤类型)和低添加组(其他剩余9种土壤),高添加组外源添加Cr(VI)浓度为0、8、16、32、64、128、256和512 mg·kg⁻¹;低添加组外源添加Cr(VI)浓度为0、1、2、4、8、16、32和64 mg·kg⁻¹,每组实验设3个重复。外源Cr(VI)以重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)的水溶液形式添加到土壤,添加量以纯Cr含量计算。具体添加方法为称取400 g土壤,按溶液/土壤质量比为1:20的比例向土壤中喷洒已配好的不同浓度Cr(VI)溶液,充分拌匀直到没有结块为止,静置一夜后加入去离子水至最大田间持水量,土壤培养2 d后风干、粉碎,然后过2 mm尼龙筛备用。

1.2.2 土壤理化性质的测定

测定的主要土壤理化性质包括pH值、电导率、有机碳含量、粘粒含量、阳离子交换量以及铁、铝和锰氧化物含量。其测定方法如下^[10]:使用pH计和微电极仪测量土壤pH值和电导率。总碳的测量为高温燃烧法,无机碳的含量采用Pressure-Calcimeter法测定,有机碳含量通过总碳减无机碳获得。土壤中有效态铁、铝和锰的浓度采用电感耦合等离子体质谱仪测定。土壤粘粒含量和阳离子交换量分别采用沉降法和非缓冲硫脲银法测定。

1.2.3 植物毒性测试

大麦根伸长毒性试验参照国际标准组织ISO

11269-1^[16]的方法,称取120 g土壤样品装入培养大麦根长的PVC圆筒管(底部留有透气小孔,底部直径4.2 cm,筒高12 cm),维持土壤60%的最大田间持水量于人工气候箱中平衡7 d,气候箱白天温度保持22℃,设定为14 h,夜间温度保持18℃,设定10 h,光照强度设定为24 000 lux·m⁻²。每天称重圆筒培养管,通过添加去离子水保持其60%的田间持水量。土壤培养7 d后,将已在培养皿中培育36 h的胚根根长<2 mm的大麦种子播种到土壤中,每个筒内6颗种子。5 d后,从筒内取出大麦并用清水冲洗干净,测量并记录大麦次根长的值然后求3个重复的平均值。最后计算不同Cr(VI)浓度处理下的相对根伸长(RE)(%),公式如下:

$$RE = \frac{RE_t}{RE_c} \times 100$$

式中:RE_t为添加8个不同Cr(VI)浓度处理下大麦根伸长;RE_c为空白对照的大麦根伸长。

1.3 数据统计

(1)外源Cr(VI)对大麦根长毒性效应采用对数-对数剂量效应曲线(log-logistic)进行拟合^[17],计算公式如下:

$$Y = \frac{Y_0}{1 + e^{(b(X-M))}} \quad (1)$$

式中:Y表示大麦相对根伸长(%),X为土壤中添加Cr(VI)的浓度(mg·kg⁻¹);Y₀、b和M为曲线的拟合参

表1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soils

序号 No.	地点 Site	土壤类型 Soil type	pH (1:5)	EC /(μS· cm ⁻¹)	CEC /(mol· kg ⁻¹)	OC /%	Clay /%	Al _{ox} /(mg· kg ⁻¹)	Fe _{ox} /(mg· kg ⁻¹)	Mn _{ox} /(mg· kg ⁻¹)
1	海口 Haikou	砖红壤 Latosol	4.93	110.8	8.75	1.5	66	1 736	1 337	200
2	祁阳 Qiyang	红壤 Red earth	5.31	74.1	7.47	0.9	46	1 326	1 146	294
3	重庆 Chongqing	紫色土 Purplish soil	7.12	71	22.3	1.0	27	603	989	283
4	广州 Guangzhou	水稻土 Paddy soil	7.27	136.7	8.30	1.5	25	532	1 811	33
5	灵山 Lingshan	棕壤 Brown earth	7.48	92.5	22.6	4.3	20	1 304	1 697	267
6	公主岭 Gongzhuling	黑土 Black soil	7.82	146.9	28.7	2.2	45	1 786	1 447	387
7	石家庄 Shijiazhuang	褐土 Cinnamon soil	8.19	302	11.7	1.0	21	734	826	222
8	杨凌 Yangling	垆土 Loessial soil	8.83	83.2	8.46	0.6	27	863	707	288
9	廊坊 Langfang	潮土 Fluvo-aquic soil	8.84	5.70	6.36	0.6	10	291	537	74
10	张掖 Zhangye	灌漠土 Irrigated desert soil	8.86	151.8	8.08	1.0	20	674	1 980	233
11	郑州 Zhengzhou	潮土 Fluvo-aquic soil	8.86	108.7	8.50	1.6	16	482	581	121

注:pH中1:5表示pH在水土比1:5的条件下测量;EC为电导率;CEC为阳离子交换量;OC为有机碳含量;Clay为土壤粘粒含量;Al_{ox}为铝氧化物含量;Fe_{ox}为铁氧化物含量;Mn_{ox}为锰氧化物含量。

Note: The pH is measured in deionized water (soil:solution ratio is 1:5); EC is electrical conductivity; CEC is cation exchange capacity; OC is organic carbon content; Clay is clay content; Al_{ox} is alumina oxide content; Fe_{ox} is iron oxide content; Mn_{ox} is manganese oxide content.

数, M 为毒性阈值(EC_{10} 和 EC_{50}), EC_{50} 和 EC_{10} 分别表示大麦相对根长减少 50% 和 10% 时所对应的土壤 $Cr(VI)$ 浓度。毒性阈值越大则意味着 $Cr(VI)$ 的毒性越小。

(2) 大麦根长的低剂量刺激作用由低剂量毒物刺激效应(Hormesis)曲线拟合^[18], 计算公式如下:

$$Y = \frac{a + bX}{1 + \left[\frac{k}{100 - k} + \left(\frac{100}{100 - k} \right) \frac{bc}{a} \right] e^{d \ln(X/c)}} \quad (2)$$

式中: Y 表示大麦相对根伸长(%); x 为土壤中添加 $Cr(VI)$ 的浓度($mg \cdot kg^{-1}$)。 a 、 b 、 c 、 d 和 k 为拟合参数, 当 k 为 10 或 50 时, 参数 c 便为毒性阈值 EC_{10} 或 EC_{50} 的值。毒性阈值 EC_{10} 和 EC_{50} 可以通过该曲线拟合获得, 其 95% 的置信区间采用 Tablecurve 2D V 5.01 软件计算。

采用软件 SPSS 24.0 进行土壤性质与大麦毒性阈值的相关性及回归分析, 利用 Origin Pro 8.5 作图。

2 结果与分析 (Results and analysis)

2.1 $Cr(VI)$ 的剂量-效应关系和毒性阈值

通过 log-logistic 模型(式(1))对土壤 $Cr(VI)$ 浓度

与大麦毒性响应进行剂量-效应关系拟合和毒性阈值的预测, 结果如图 1 和表 2 所示。在个别土壤类型上(吉林公主岭、河北石家庄、陕西杨凌和河北廊坊)发现, 当添加低剂量的 $Cr(VI)$ 时, 对大麦根伸长产生刺激效应, 其中, 以石家庄和廊坊最为明显, 根伸长最大值分别达到了对照的 129.5% 和 122.5%, 因此, 这 4 种土壤的 $Cr(VI)$ 浓度与大麦毒性响应采用刺激效应曲线拟合(式(2)), 结果如图 1 和表 2 所示。由此可知, 随着外源 $Cr(VI)$ 添加量的增大, 大麦相对根伸长逐渐减小, 并且不同理化性质的土壤中 $Cr(VI)$ 对大麦根伸长的毒性阈值差异很大, 其 EC_{50} 值变化范围为 $8.27 \sim 241.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, EC_{10} 值为 $2.87 \sim 124.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, EC_{50} 和 EC_{10} 最大值和最小值分别差了 29.2 倍和 43.4 倍, 其中, EC_{50} 和 EC_{10} 最大的为海南的酸性土壤(pH 4.93), 最小的为郑州的碱性土(pH 8.86)。

2.2 影响土壤中 $Cr(VI)$ 毒性的土壤性质因子及其预测模型

利用 SPSS 24.0 软件分析了土壤理化性质(表 1)与 $Cr(VI)$ 对大麦根伸长毒性阈值(EC_{50} 和 EC_{10})(表

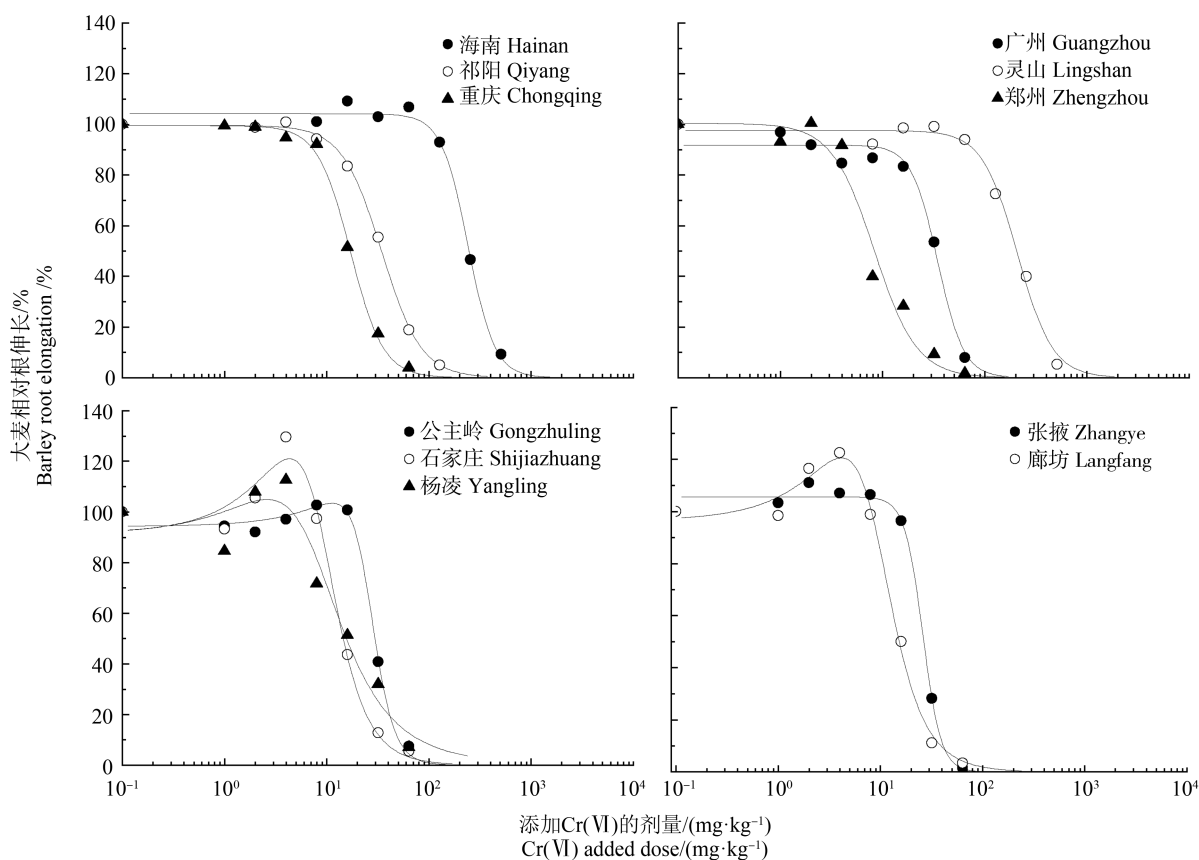


图1 11种土壤中 $Cr(VI)$ 对大麦根伸长的剂量-效应曲线

Fig. 1 Dose-response curve of $Cr(VI)$ to the barley root-growth in 11 soils

2)之间的 Pearson 相关关系,结果如表 3 所示。由表 3 可知,铁氧化物含量、铝氧化物含量、pH 值和有机碳含量与 EC_{50} 、 EC_{10} 显著相关($P<0.05$),其中,土壤 pH 值与 EC_{50} 和 EC_{10} 呈负相关关系,其相关系数分别为 -0.647 、 -0.577 ;而土壤有机碳含量和铁、铝氧化物含量分别与 EC_{50} 、 EC_{10} 呈显著正相关关系。土壤粘粒含量、电导率、阳离子交换量及锰氧化物含量与 Cr(VI)的毒性阈值相关不显著。

选择表 3 中具有相关关系的因子与大麦毒性阈值进行逐步线性回归,从而建立了一元和多元回归方程(表 4)。由表 4 可知,铝氧化物含量为控制 EC_{50} 值最重要的单一因子($R^2=0.448$, $P<0.05$),其次为土壤 pH 值和有机碳含量,二者共解释了 65.7% 的模

型变异,当进一步引入第 4 个因子铁氧化物含量时,模型变异系数由 65.7% 提升到了 70.1%。对于 EC_{10} 而言,铁、铝氧化物含量为最显著的影响因子,分别解释了 42.9%、42.4% 的变异,当方程逐步引入其他相关因子时,可以不断提高模型的预测能力,在引入 pH 值后,决定系数(R^2)从 0.429 增加到 0.604 (表 4 中方程 5~8)。

11 种土壤中 Cr(VI)对大麦根伸长毒性阈值实测值与预测值之间的相关关系如图 2 所示(表 4 中方程 4 和方程 8),结果表明,与实测值相比,除了廊坊土壤 EC_{10} 外,其他土壤 EC_{50} 和 EC_{10} 值均位于 2 倍预测值范围内,说明模型能够较为准确地预测 Cr(VI)对大麦的毒性。

表 2 不同土壤中 Cr(VI)对大麦根伸长的毒性阈值

Table 2 Toxicity thresholds for Cr(VI) added to soil measured by barley root elongation in the different soils ($mg \cdot kg^{-1}$)

地点 Site	10% 效应浓度值(EC_{10}) The 10% effect concentration (EC_{10})	95% 置信区间 95% confidence interval	半数效应浓度值(EC_{50}) The median effect concentration (EC_{50})	95% 置信区间 95% confidence interval
海口 Haikou	124.65	96.09 ~ 161.68	241.34	216.84 ~ 268.59
祁阳 Qiyang	12.89	11.04 ~ 15.05	34.46	32.29 ~ 36.77
重庆 Chongqing	7.54	6.068 ~ 9.37	17.04	15.49 ~ 18.74
广州 Guangzhou	18.03	10.64 ~ 30.55	34.50	28.5 ~ 41.76
灵山 Lingshan	86.87	62.09 ~ 121.55	208.48	179.09 ~ 242.68
公主岭* Gongzhuling*	21.15	16.71 ~ 25.59	30.43	27.20 ~ 33.65
石家庄* Shijiazhuang*	10.07	4.17 ~ 12.39	15.38	11.16 ~ 19.57
杨凌* Yangling*	7.97	1.3 ~ 14.65	17.36	6.38 ~ 28.34
廊坊* Langfang*	9.80	7.85 ~ 11.64	15.68	12.93 ~ 18.31
张掖 Zhangye	16.52	12.97 ~ 21.04	25.97	23.38 ~ 28.85
郑州 Zhengzhou	2.87	1.34 ~ 6.17	8.27	5.74 ~ 11.91

注: EC_{10} 与 EC_{50} 分别为大麦根伸长减少 10%、50% 时土壤中添加 Cr(VI)的剂量; * 表示土壤低剂量 Cr(VI)对大麦根伸长产生刺激效应,与对照组有显著性差异($P<0.05$)。

Note: EC_{10} and EC_{50} represent the doses of Cr(VI) added to the soil when the barley root elongation is reduced by 10% and 50% compared to the control, respectively; * represents Hormesis effect for barley root elongation in the soils in low dose Cr(VI) group, compared to the control ($P<0.05$).

表 3 土壤 Cr(VI) 毒性阈值与土壤性质的 Pearson 相关系数 ($n=11$)

Table 3 Pearson correlation coefficients between the toxicity threshold of Cr(VI) and the soil properties ($n=11$)

毒性阈值 Toxicity threshold	pH	EC	CEC	OC	Clay	Al_{ox}	Fe_{ox}	Mn_{ox}
$lgEC_{50}$	-0.647^*	0.130	0.227	0.594^*	0.514	0.669^*	0.621^*	0.157
$lgEC_{10}$	-0.577^*	0.131	0.246	0.551^*	0.493	0.652^*	0.655^*	0.146

注: EC 为电导率; CEC 为阳离子交换量; OC 为有机碳含量; Clay 为土壤粘粒含量; Al_{ox} 为铝氧化物含量; Fe_{ox} 为铁氧化物含量; Mn_{ox} 为锰氧化物含量; * 表示 $P<0.05$ 。

Note: EC is electrical conductivity; CEC is cation exchange capacity; OC is organic carbon content; Clay is clay content; Al_{ox} is alumina oxide content; Fe_{ox} is iron oxide content; Mn_{ox} is manganese oxide content; * represents $P<0.05$.

表 4 不同性质土壤中 Cr(VI) 毒性阈值的预测模型 ($n=11$)
Table 4 Predicted models of the Cr(VI) toxicity threshold of soils with different properties ($n=11$)

序号 No.	回归方程 Regression equations	决定系数(R^2) Determination coefficient (R^2)	显著水平(P) Significant level (P)
1	$\lg EC_{50}=1.237Al_{ox}-2.106$	0.448	*
2	$\lg EC_{50}=0.819Al_{ox}-1.939pH+0.804$	0.536	*
3	$\lg EC_{50}=0.928OC-2.909pH+3.945$	0.657	**
4	$\lg EC_{50}=0.63OC-2.277pH+0.219Al_{ox}+0.515Fe_{ox}-1.222$	0.701	*
5	$\lg EC_{10}=1.542Fe_{ox}-3.483$	0.429	*
6	$\lg EC_{10}=1.225Al_{ox}-2.366$	0.424	*
7	$\lg EC_{10}=1.02Fe_{ox}+0.801Al_{ox}-4.23$	0.561	*
8	$\lg EC_{10}=0.999Fe_{ox}+0.512Al_{ox}-1.381pH-2.118$	0.604	*

注: P 为回归方程中系数的显著性水平, *0.05 水平显著, **0.01 水平显著。
Note: P is significant level of coefficient in the regression equation, * significant at 0.05 level, ** significant at 0.01 level.

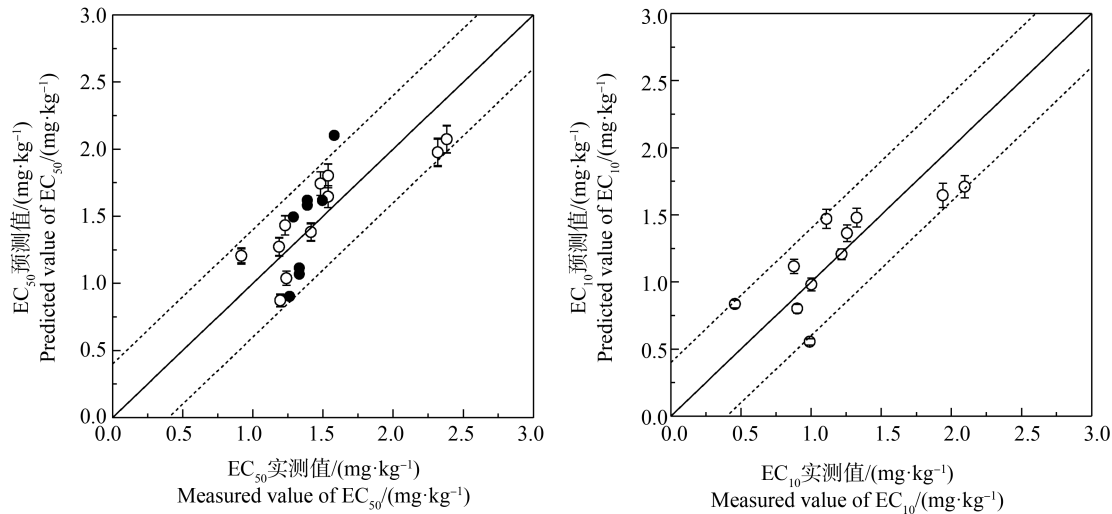


图 2 土壤中 Cr(VI) 毒性阈值实测值和预测值之间的相关关系
注: 实线代表 1 : 1 的回归线, 虚线代表 2 倍的预测区间; 空心点为本实验数据, 实心点为文献[4]的土壤数据。
Fig. 2 Relationship between the measured toxicity threshold of Cr(VI) and the predicted value in soils
Note: The solid lines indicate 1 : 1 regression lines, and the dotted lines indicate double prediction intervals; the hollow points represent the data from this experiment, and the solid points are obtained as the soil data from literature [4].

3 讨论 (Discussion)

3.1 土壤中六价铬的植物毒性

本实验利用植物根伸长为评价终点测试了 Cr(VI)对大麦的毒性。作为一种标准测试方法,植物根伸长已被广泛用于 Cu、Ni、Co 和 Mo 等元素的毒性评价,其毒性数据也被应用于相关标准的制定^[6-10]。大麦对 Cr(VI)毒害的响应研究也表明,其根长比其他部分更敏感。例如,王晓南等^[19]通过土壤中 Cr(VI)对 8 种植物的毒性试验研究发现,植物根伸长对 Cr(VI)的敏感性显著高于种子发芽。

本研究得出了 11 种土壤中 Cr(VI)对大麦毒性的阈值 EC_{50} 和 EC_{10} ,这和以往在相似性质的土壤中得出的 Cr(VI)对大麦毒性的结果类似。例如,付平南等^[4]采用相似的方法测试了我国 8 种土壤中 Cr(VI)对大麦毒性效应,得出的 EC_{50} 和 EC_{10} 的范围分别为 8.0 ~ 126.6 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 1.7 ~ 75.1 $mg \cdot kg^{-1}$,最大值和最小值分别相差 15.8 倍和 44.2 倍。彭叶棉等^[13]以小麦为供试植物研究 6 种不同土壤中外源 Cr(VI)的毒性,得出的毒性阈值 EC_{50} 为 18.5 ~ 137.5 $mg \cdot kg^{-1}$, EC_{10} 为 10.4 ~ 80.8 $mg \cdot kg^{-1}$,最大值和最

小值分别相差 7.4 倍和 7.8 倍。但相比付平南等^[4]和彭叶棉等^[13]的结果,本实验得出的阈值范围变化更大,11 种土壤中毒性阈值 EC_{50} 和 EC_{10} 分别相差了 29.2 倍和 43.4 倍,这主要和本研究涉及到的土壤样品多,土壤理化性质差异大有关。

3.2 土壤性质对 Cr(VI)植物毒性的影响

研究结果表明,土壤理化性质对大麦 Cr(VI)毒性影响显著,铁、铝氧化物含量、pH 值和土壤有机碳含量是影响土壤 Cr(VI)对大麦毒性的最重要因子。其中,铁、铝氧化物含量影响最为明显,这与 Cu、Zn 和 Ni 等元素明显不同,其主要原因是土壤中 Cr 的吸附-解吸在很大程度上受铁、铝氧化物的影响。土壤中的铁、铝氧化物通常带有丰富的正电荷,而 Cr(VI)在土壤中以阴离子形式存在^[15],因此,在铁、铝氧化物含量较高的土壤对 Cr(VI)的吸附能力也很强,从而会导致 Cr(VI)的生物有效性降低,毒性减小,而 Cu、Zn 和 Ni 在土壤中以阳离子存在,其毒性主要受土壤 pH 值、CEC 等影响。以往研究也表明,铁氧化物会改变 Cr 在土壤中的赋存形态,使其向更稳定的铁锰结合态转变,从而降低 Cr 在环境中的迁移性,减少植物对 Cr(VI)的吸收^[20-22]。

除铁、铝氧化物含量外,本研究还发现,土壤 pH 值和有机碳含量也是影响土壤中 Cr 生物有效性和毒性的重要因素。相关分析表明,土壤 pH 值和 Cr(VI)毒性阈值呈显著负相关。尽管 pH 值也影响 Cu、Zn 和 Ni 等重金属毒性阈值^[23],但影响规律与 Cr(VI)相反。pH 值主要通过影响 Cr 的氧化还原来影响其植物毒性。据报道,在酸性土壤条件下, Cr(VI)较易发生还原反应而形成 Cr(III)沉淀;在碱性条件下, Cr(III)又容易转化为 Cr(VI),同时 Cr(VI)还原为 Cr(III)过程的反应速率随着 pH 值的降低而增加^[24-25],而土壤中 Cr(VI)的毒性要强于 Cr(III),因此, Cr 在 pH 值较高的土壤中的毒性要强于低 pH 值土壤。Martí 等^[26]的研究表明,在 pH 为 8.0 的碱性土壤条件下, Cr(VI)对植物的 EC_{50} 为 $13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而在 pH 为 5.8 的酸性土壤中 EC_{50} 高达 $153 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤有机碳含量则主要通过干预 Cr 的氧化还原反应与改变土壤对 Cr(VI)吸附能力来影响 Cr(VI)的植物毒性。一方面有机碳作为电子供体可以将 Cr(VI)还原为 Cr(III),从而导致价态发生变化^[27],另一方面土壤中有机碳含量越高,对 Cr(VI)的吸附能力也越强,更容易将 Cr 固定于土壤中^[28]。因此,土壤有机碳含量越高, Cr 对大麦的毒性越低,其

他研究中也发现类似的规律,如 Chen 等^[29]基于 XANES 光谱评估 Cr(VI)的植物毒性,发现有机质含量高的土壤中, Cr(VI)被完全还原为 Cr(III);Choppala 等^[30]的研究表明,通过增加有机碳可以增强污染土壤中土壤颗粒对 Cr 的吸附,从而减轻土壤中 Cr 的生物毒性。

3.3 Cr(VI)植物毒性与土壤性质的回归模型

本研究建立了土壤外源 Cr(VI)对大麦毒性阈值的一元和多元线性回归模型。为了验证模型准确性,利用本研究建立的回归模型预测了付平南等^[4]在 8 种性质不同的土壤中得到的 Cr(VI)对大麦的毒性阈值,其研究涉及的 pH 值和有机碳含量分别从 6.0 到 8.1、0.1% 到 1.9%。由于付平南等^[4]的研究中没有铁、铝氧化物含量数据,所以只代入表 4 中的方程 3,结果表明,本研究的回归方程能够较好地预测土壤外源 Cr(VI)的植物毒性阈值($R^2 = 0.724$, $P < 0.05$),除 1 个点稍大于 2 倍范围,其他的预测值均在 2 倍阈值范围之内(图 2)。

尽管模型能较好地预测土壤 Cr(VI)对大麦毒性阈值,但同类似土壤条件下得出的 Cu、Ni 模型相比, Cr 最优模型体现了影响因子多、解释的变化程度相对较小的特点,表明土壤中 Cr(VI)植物毒性是一个多因素影响的、综合和复杂的过程,今后的研究还需进一步了解 Cr 在土壤的吸附解吸、氧化还原、沉淀和溶解等机制,掌握其在土壤的迁移转化和植物毒性规律。

通讯作者简介:王学东(1978—),男,博士,副教授,主要研究方向为土壤污染物的形态、毒理和风险评估。

参考文献 (References):

- [1] 何俊昱. 土壤六价铬的污染特性/生物可给性及风险评估[D]. 杭州: 浙江大学, 2015: 3-4
He J Y. Pollution characteristics, bioavailability and risk assessment of hexavalent chromium in soil [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015: 3-4 (in Chinese)
- [2] 王丹, 魏威, 王松山, 等. 铜/铬单一及复合污染对小白菜种子萌发及根长的生态毒性[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2010, 38(12): 63-68
Wang D, Wei W, Wang S S, et al. Single and combined toxicity of chromium and copper to seed germination and root elongation of pakchoi (*Brassica chinensis*) in soils [J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2010, 38(12): 63-68 (in Chinese)
- [3] 梁峰, 杨绍贵, 孙成, 等. 六价铬对黄颡鱼仔鱼和稚鱼

- 的急性毒性效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(9): 1665-1669
- Liang F, Yang S G, Sun C, et al. The acute toxicity of hexavalent chromium on *Pelteobagrus fulvidraco* fry and fingerling [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(9): 1665-1669 (in Chinese)
- [4] 付平南, 贡晓飞, 罗丽韵, 等. 不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(5): 2398-2405
- Fu P N, Gong X F, Luo L Y, et al. Toxicity of chromium to root growth of barley as affected by chromium speciation and soil properties [J]. Environmental Science, 2020, 41(5): 2398-2405 (in Chinese)
- [5] 于修乐, 马义兵, 孙宗全, 等. 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, 2018, 37(11): 2522-2531
- Yu X L, Ma Y B, Sun Z Q, et al. Study on ecotoxicity differences of Cr(VI) and Cr(III) in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(11): 2522-2531 (in Chinese)
- [6] 李宁, 郭雪雁, 陈世宝, 等. 基于大麦根伸长测定土壤 Pb 毒性阈值、淋洗因子及其预测模型[J]. 应用生态学报, 2015, 26(7): 2177-2182
- Li N, Guo X Y, Chen S B, et al. Toxicity thresholds and predicted model of Pb added to soils with various properties and its leaching factors as determined by barley root-elongation test [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2015, 26(7): 2177-2182 (in Chinese)
- [7] 赵淑婷, 孙在金, 林祥龙, 等. 不同性质土壤中锑对小麦根伸长的毒性阈值及预测模型[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(1): 380-385
- Zhao S T, Sun Z J, Lin X L, et al. Toxicity threshold of antimony to wheat root elongation in the different soils and its prediction model [J]. Journal of Safety and Environment, 2018, 18(1): 380-385 (in Chinese)
- [8] Li H F, Gray C, Mico C, et al. Phytotoxicity and bioavailability of cobalt to plants in a range of soils [J]. Chemosphere, 2009, 75(7): 979-986
- [9] Li B, Zhang H T, Ma Y B, et al. Relationships between soil properties and toxicity of copper and nickel to bok choy and tomato in Chinese soils [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(10): 2372-2378
- [10] Zhang X Q, Wei D P, Ma Y B, et al. The importance of soil solution chemistry to nickel toxicity on barley root elongation [J]. Chemical Speciation and Bioavailability, 2013, 25(3): 152-164
- [11] 王小庆, 韦东普, 黄占斌, 等. 物种敏感性分布在土壤中镍生态阈值建立中的应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1): 92-98
- Wang X Q, Wei D P, Huang Z B, et al. Application of species sensitivity distribution in deriving of ecological thresholds for nickel in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(1): 92-98 (in Chinese)
- [12] 中华人民共和国生态环境部. GB15618—2018 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国环境出版社, 2018
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. GB15618—2018 Environmental Quality Standard for Soils [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018 (in Chinese)
- [13] 彭叶棉, 杨阳, 侯素霞, 等. 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, 2020, 29(2): 369-377
- Peng Y M, Yang Y, Hou S X, et al. The bioavailability of exogenous Cr(VI) in soils and its toxic effect on wheat [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2020, 29(2): 369-377 (in Chinese)
- [14] Sivakumar S, Subbhuraam C V. Toxicity of chromium(III) and chromium(VI) to the earthworm *Eisenia fetida* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2005, 62: 93-98
- [15] Lin X L, Sun Z J, Zhao L, et al. Toxicity of exogenous hexavalent chromium to soil-dwelling springtail *Folsomia candida* in relation to soil properties and aging time [J]. Chemosphere, 2019, 224: 734-742
- [16] International Organization for Standardization. ISO 11269-1: Soil Quality—Determination of the Effects of Pollutants on Soil Flora—Part 1: Method for the Measurement of Inhibition of Root Growth [S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2012
- [17] Haanstra L, Doelman P, Oude Voshaar J H. The use of sigmoidal dose response curves in soil ecotoxicological research [J]. Plant and Soil, 1985, 84(2): 293-297
- [18] Schabenberger O, Tharp B E, Kells J J, et al. Statistical tests for hormesis and effective dosages in herbicide dose response [J]. Agronomy Journal, 1999, 91(4): 713-721
- [19] 王晓南, 刘征涛, 王婉华, 等. 重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 3155-3161
- Wang X N, Liu Z T, Wang W H, et al. Ecotoxicological effect and soil environmental criteria of the heavy metal chromium(VI) [J]. Environmental Science, 2014, 35(8): 3155-3161 (in Chinese)
- [20] Ding C F, Li X G, Zhang T L, et al. Phytotoxicity and accumulation of chromium in carrot plants and the derivation of soil thresholds for Chinese soils [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 108: 179-186
- [21] 王婉玉. 典型铁氧化物对 CPS 还原稳定化修复 Cr(VI)

- 污染土壤的影响机制[D]. 重庆: 重庆大学, 2017: 1-3
- Wang W Y. Mechanism of the effect of iron oxides on the reductive remediation of Cr(VI)-contaminated soil with calcium polysulfide [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017: 1-3 (in Chinese)
- [22] 陈云, 于永鲜, 张金利, 等. 铁氧化物改性黏土对 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 905-911
- Chen Y, Yu Y X, Zhang J L, et al. Adsorption of Cr(VI) by iron oxide-modified clay [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(5): 905-911 (in Chinese)
- [23] Warne M St. J, Heemsbergen D, Stevens D, et al. Modeling the toxicity of copper and zinc salts to wheat in 14 soils [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(4): 786-792
- [24] Amin A S, Kassem M A. Chromium speciation in environmental samples using a solid phase spectrophotometric method [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 96: 541-547
- [25] Shahid M, Shamshad S, Rafiq M, et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review [J]. Chemosphere, 2017, 178: 513-533
- [26] Martí E, Sierra J, Caliz J, et al. Ecotoxicity of Cr, Cd and Pb on two Mediterranean soils [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2013, 64: 377-387
- [27] Ashraf A, Bibi I, Niazi N K, et al. Chromium(VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions [J]. International Journal of Phytoremediation, 2017, 19(7): 605-613
- [28] 李菁乔, 张文静, 秦运琦, 等. 铬在土壤中环境行为及修复研究进展[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(12): 36-42
- Li J Q, Zhang W J, Qin Y Q, et al. Research progress on environmental behavior and remediation of chromium in soils [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2019, 47(12): 36-42 (in Chinese)
- [29] Chen C P, Juang K W, Lin T H, et al. Assessing the phytotoxicity of chromium in Cr(VI)-spiked soils by Cr speciation using XANES and resin extractable Cr(III) and Cr(VI) [J]. Plant Soil, 2010, 334: 299-309
- [30] Choppala G, Kunhikrishnan A, Seshadri B, et al. Comparative sorption of chromium species as influenced by pH, surface charge and organic matter content in contaminated soils [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 184: 255-260 ◆